

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5811003号
(P5811003)

(45) 発行日 平成27年11月11日(2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.		F I
C O 8 B 16/00	(2006.01)	C O 8 B 16/00
C O 8 L 1/00	(2006.01)	C O 8 L 1/00
C O 8 L 101/00	(2006.01)	C O 8 L 101/00
D 2 1 H 11/18	(2006.01)	D 2 1 H 11/18

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-73770 (P2012-73770)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成24年3月28日 (2012. 3. 28)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2013-203859 (P2013-203859A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成26年8月25日 (2014. 8. 25)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	瀧澤 啓信
			千葉県佐倉市坂戸631番地D I C株式会
			社 総合研究所内
		(72) 発明者	原田 友昭
			千葉県佐倉市坂戸631番地D I C株式会
			社 総合研究所内
		(72) 発明者	原田 哲哉
			千葉県佐倉市坂戸631番地D I C株式会
			社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繭状セルロース凝集体、繭状セルロース凝集体含有セルロースナノフィラー、該セルロースナノフィラー含有樹脂組成物及び樹脂成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

直径が平均 0 . 1 ~ 1 0 μ mであって、セルロースナノファイバーを繭状に凝集して得られる繭状セルロース凝集体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の繭状セルロース凝集体を含有することを特徴とするセルロースナノフィラー。

【請求項 3】

さらにセルロースナノファイバーを含有する、請求項 2 に記載のセルロースナノフィラー。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載のセルロースナノフィラーと、樹脂を含有することを特徴とする、セルロースナノフィラー含有樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のセルロースナノフィラー含有樹脂組成物を成形して得られることを特徴とする、セルロースナノフィラー含有樹脂成形体。

【請求項 6】

セルロースナノファイバーに摩擦を与えることで凝集させ、繭状セルロース凝集体を得る工程を有することを特徴とする、繭状セルロース凝集体の製造方法。

【請求項 7】

セルロースを解繊してセルロースナノファイバーを得る工程と、セルロースナノファイバーに摩擦を与えることで凝集させ、繭状セルロース凝集体を得る工程とを有する、請求項 7 に記載の繭状セルロース凝集体の製造方法。

【請求項 8】

樹脂中でセルロースナノファイバーに摩擦を与えて凝集させ、繭状セルロース凝集体を得る工程を有する、請求項 6 または 7 に記載の繭状セルロース凝集体の製造方法。

【請求項 9】

セルロースを解繊樹脂中で解繊してセルロースナノファイバーを得る工程を有する、請求項 7 または 8 に記載の繭状セルロース凝集体の製造方法。

【請求項 10】

上記解繊樹脂が、ポリエステル系樹脂である、請求項 9 に記載の繭状セルロース凝集体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースナノファイバーを繭状に凝集して得られる繭状セルロース凝集体、及び各種樹脂へ複合化することができる高機能フィラーとしての繭状セルロース凝集体含有セルロースナノフィラー、および該セルロースナノフィラーを含有する樹脂組成物及び樹脂成形体、及びセルロースナノフィラーの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年開発されたセルロースナノファイバーは、植物由来の天然原料ナノフィラーであり、低比重かつ高強度な樹脂用複合材料として注目されている。

水酸基を多く持つセルロースをナノレベルまで微細化した、セルロースナノファイバーを得るには、水中で解繊を行うか、樹脂に大量の水を混合して解繊するか（特許文献 1 参照）、有機溶剤中でセルロースを微細化する（特許文献 2 参照）ことで、得ることができる。しかし、この解繊セルロースナノファイバーは、そのナノサイズの大きさから非常に嵩高く、また親水性が高いことから、各種樹脂へと配合する際に、少量を配合しただけでも樹脂組成物の粘度が上昇してしまうため、配合可能量が非常に少量であり、樹脂の機械物性を改善するにはまだ十分であるとは言えなかった。

そこで、セルロースナノファイバーより樹脂に配合しやすく、なおかつ配合した樹脂組成物の機械物性値が優れるような、新規ナノフィラーの確立が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2005 - 42283

【特許文献 2】特開 2009 - 261993

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明では、配合した樹脂組成物の機械物性値が優れ、なおかつ樹脂に配合しやすい新規ナノフィラー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】

【0005】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、セルロースナノファイバーを繭状に凝集させた繭状セルロース凝集体、及び該繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーを提供することで、上記課題が解決できることを見出した。

【0006】

すなわち本発明は、セルロースナノファイバーを繭状に凝集して得られる繭状セルロース凝集体、及び該繭状セルロース凝集体を含有することを特徴とするセルロースナノフィラ

10

20

30

40

50

ー及びその製造方法を提供することで、上記課題を解決するものである。

【0007】

また、繭状セルロース凝集体と、さらにセルロースナノファイバーを含有するセルロースナノファイバー組成物、及び該セルロースナノファイバー組成物含有セルロースナノフィラーを提供するものである。

【0008】

さらに、上記セルロースナノフィラーと、成形用樹脂を含有することを特徴とする、セルロースナノフィラー含有樹脂組成物、及びその成形体を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、セルロースナノファイバーを繭状に凝集させた、繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーを含有する樹脂組成物が、成形体としたときに破壊靱性値などの機械物性に優れることを見出した。また、セルロースナノファイバーを繭状に凝集させた、繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーを樹脂と複合して組成物とすると、比較的低粘度でセルロースナノファイバーより樹脂に配合しやすく、成形樹脂用フィラーとして優れていることを見出した。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】製造例1で得られた、セルロースナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られた、繭状セルロース凝集体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例1で得られた、繭状セルロース凝集体の走査型電子顕微鏡写真の拡大図である。

【図4】セルロースパウダー（日本製紙ケミカル社製 KCフロック W 50GK）の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。断面は平滑であり、空隙は観察できない。

【図5】実施例1で得られた、繭状セルロース凝集体の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。断面には空隙が見られ、セルロースナノファイバーが凝集した構造であることがわかる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下において、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の記載は本発明の実施形態の一例であり、本記載に限定されるものではない。

【0012】

〔セルロースナノフィラー〕

本発明におけるセルロースナノフィラーとは、セルロースナノファイバーを繭状に凝集して得られる、繭状セルロース凝集体を含有することを特徴とするセルロースナノフィラーである。繭状セルロース凝集体とは、セルロースナノファイバーに摩擦力を与えることでピリング化した、繭状に凝集した不定形の粒子状セルロースである。

【0013】

〔セルロースナノファイバー〕

セルロースナノファイバーとは、セルロースの径が短軸方向にナノサイズ、具体的には5nm～1000nmであるセルロースの微細繊維である。一般的には、セルロース繊維含有材料をリファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、特開2005-42283号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。また、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））を利用して製造することもできる。さらに、市販品を利用することも可能である。セルロース繊維含有材料は、植物（例えば木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農作物残廃物、布、パルプ、再生パルプ、古紙）、動物（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物等を起源とする

10

20

30

40

50

ものが知れているが、本発明ではそのいずれも使用できる。好ましくは植物又は微生物由来のセルロース繊維であり、より好ましくは植物由来のセルロース繊維である。

【 0 0 1 4 】

また、ミクロフィブリル化セルロースは、アルカリ溶液（例；水酸化アルカリ金属水溶液、アンモニア水）処理されたものであってもよい。さらに、ミクロフィブリル化セルロースは、セルロース繊維含有材料を必要に応じてリファイナー等によりアルカリ溶液処理を効率よく行える形状（例えば、粉体、繊維状、シート状等）とした後、アルカリ溶液処理し、この処理物をミクロフィブリル化セルロースの製造に使用される公知の解繊又は微細化技術、一般的には高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び／又は叩解することによって得られるものであってもよい。

10

【 0 0 1 5 】

また、微細化材料としてのセルロースとして、セルロースを破碎し一定の粒径分布を有したセルロース粉末を用いても良く、日本製紙ケミカル社製のＫＣフロック、旭化成ケミカルズ社製のセオラス、ＦＭＣ社製のアピセルなどが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、市販されているミクロフィブリル化セルロースを用いても良く、例えばセリッシュ（ダイセルファインケム株式会社）等があげられる。

【 0 0 1 7 】

〔セルロースナノファイバーの製造方法〕

本発明において、セルロースナノファイバーの製造方法は、上に記したように公知慣用の方法で製造すればよいが、セルロースを解繊樹脂中で解繊してセルロースナノファイバーを得る方法が、その後製造する繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーと、樹脂との親和性に優れるため好ましい。具体的には、ポリエステル系樹脂、ビニル樹脂、変性エポキシ樹脂である。

20

【 0 0 1 8 】

〔ポリエステル系樹脂〕

本発明におけるポリエステル系樹脂とは、下記一般式（１）で表される１種若しくは２種以上のポリオールと、下記一般式（２）で表される１種若しくは２種以上のポリカルボン酸とを反応させて得られる、ポリエステル樹脂である。

A - (OH) m ··· (1)

30

〔式中、Aは酸素原子を含んでも良い炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ環芳香族基を表す。mは２～４の整数を表す。〕

B - (COOH) n ··· (2)

〔式中、Bは炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ環芳香族基を表す。nは２～４の整数を表す。〕

【 0 0 1 9 】

一般式（１）で表されるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、２－エチル－１，４－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ヘプタンジオール、水素化ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドの付加物、１，２，３，４－テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、１，３－プロパンジオール、１，２－シクロヘキサングリコール、１，

40

50

3 - シクロヘキサングリコ - ル、1, 4 - シクロヘキサングリコ - ル、1, 4 - シクロヘキサンジメタノ - ル、パラキシレングリコ - ル、ピシクロヘキシル - 4, 4' - ジオ - ル、2, 6 - デカリングリコ - ル、2, 7 - デカリングリコ - ル、エチレングリコ - ル、カーボネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0020】

一般式(2)で表されるポリカルボン酸としては、不飽和二塩基酸およびその無水物があり、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロルマレイン酸及びこれらのエステル等があり、ハロゲン化無水マレイン酸等、アコニット酸などの、 - 不飽和二塩基酸やジヒドロムコン酸等の、 - 不飽和二塩基酸が挙げられる。

10

また、飽和二塩基酸およびその無水物として、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等があり、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、1, 1 - シクロブタンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、コハク酸無水物、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12 - ドデカン2酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等が挙げられる。

20

【0021】

なお、上記のポリオールとポリカルボン酸に加えて、実質的にその特性を損なわない程度に1価アルコール、1価カルボン酸、およびヒドロキシカルボン酸を用いても良い。

1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2 - ブタノール、3 - ブタノール、n - アミルアルコール、n - ヘキサノール、イソヘキサノール、n - ヘプタノール、イソヘプタノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、イソオクタノール、n - ノナノール、イソノナノール、n - デカノール、イソデカノール、イソウンデカノール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、トリデシルアルコール、ベンジルアルコールステアリルアルコール等が挙げられ、これらを1種または2種以上を用いても良い。

30

1価カルボン酸としては、安息香酸、ヘプタン酸、ノナン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリル酸等が挙げられ、これらを1種または2種以上を用いても良い。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、2 - ヒドロキシ - n - 酪酸、2 - ヒドロキシカプロン酸、2 - ヒドロキシ3, 3 - ジメチル酪酸、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸、2 - ヒドロキシイソカプロン酸、p - ヒドロキシ安息香酸挙げられ、これらを1種または2種以上を用いても良い。

40

【0022】

また、本発明におけるポリエステル系樹脂としては、上記ポリエステル樹脂を変性して得られる変性ポリエステル樹脂を用いても良い。変性ポリエステル樹脂としては、ウレタン変性ポリエステル、アクリル変性ポリエステル、エポキシ変性ポリエステル、シリコン変性ポリエステルなどが挙げられる。

【0023】

また、本発明におけるポリエステル系樹脂としては、直鎖状でもよく、多分岐状ポリエステルを用いてもかまわない。

【0024】

本発明におけるポリエステル系樹脂は、エステル基濃度が6.0 mmol/g以上であ

50

ることが好ましい。より好ましくは $6.0 \sim 14 \text{ mmol/g}$ 、更に好ましくは $6.0 \sim 20 \text{ mmol/g}$ 、特に好ましくは $6.0 \sim 30 \text{ mmol/g}$ である。

また、エステル基濃度が 6.0 mmol/g 以上かつ酸価が 10 KOHmg/g 以上であると、好ましい。

より好ましくは酸価 $10 \sim 100 \text{ KOHmg/g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 200 \text{ KOHmg/g}$ 、特に好ましくは $10 \sim 300 \text{ KOHmg/g}$ である。

また、エステル基濃度が 6.0 mmol/g 以上かつ水酸基価が 10 以上であると、好ましい。

より好ましくは水酸基価 $10 \sim 500 \text{ KOHmg/g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 800 \text{ KOHmg/g}$ 、特に好ましくは $10 \sim 1000 \text{ KOHmg/g}$ である。

10

また、本発明におけるポリエステル系樹脂は、エステル基濃度が 6.0 mmol/g 以上で、酸価が 10 KOHmg/g 以上かつ水酸基価が 10 KOHmg/g 以上であると、特に好ましい。

【0025】

本発明において、前記ポリエステル系樹脂は単独で用いても良いが、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

【0026】

〔ビニル樹脂〕

本発明におけるビニル樹脂とは、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体であり、ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステル誘導体、ビニルエステル誘導体、マレイン酸ジエステル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、スチレン誘導体、ビニルエーテル誘導体、ビニルケトン誘導体、オレフィン誘導体、マレイミド誘導体、(メタ)アクリロニトリルが好適に挙げられる。ビニル樹脂としては、その中でも特に(メタ)アクリル酸エステル誘導体を重合して得られる(メタ)アクリル樹脂が特に好ましい。

20

【0027】

以下、これらのビニルモノマーの好ましい例について説明する。(メタ)アクリル酸エステル誘導体の例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 *t*-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 *t*-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸アセトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸 3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸 2-フェニルビニル、(メタ)アクリル酸 1-プロペニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸 2-アリロキシエチル、(メタ)アクリル酸プロパルギル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸-フェノキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル

30

40

50

酸トリフロロエチル、(メタ)アクリル酸オクタフロロペンチル、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸トリブromoフェニル、(メタ)アクリル酸トリブromoフェニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸 - - ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0028】

ビニルエステル誘導体の例としては、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0029】

マレイン酸ジエステル誘導体の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、およびマレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

10

フマル酸ジエステル誘導体の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、およびフマル酸ジブチルなどが挙げられる。

イタコン酸ジエステル誘導体の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、およびイタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0030】

(メタ)アクリルアミド誘導体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - プロピル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N - n - ブチルアクリル(メタ)アミド、N - t - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N - (2 - メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、N - フェニル(メタ)アクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド、N - ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、ビニル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジアリル(メタ)アクリルアミド、N - アリル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

20

【0031】

スチレン誘導体の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブモスチレン、クロロメチルスチレン、および - メチルスチレンなどが挙げられる。

30

【0032】

ビニルエーテル誘導体の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルおよびフェニルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0033】

ビニルケトン誘導体の例としては、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどが挙げられる。

40

【0034】

オレフィン誘導体の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

【0035】

マレイミド誘導体の例としては、マレイミド、ブチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミドなどが挙げられる。

【0036】

そのほかにも、(メタ)アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基(例えば、ビニルピリジン、N - ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなど)、N - ビニルホルム

50

アミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルイミダゾール、ビニルカプロラク톤等も使用できる。

【 0 0 3 7 】

〔官能基〕

本発明におけるビニル樹脂は、官能基を有することがこのましい。これは、希釈樹脂との相互作用により機械特性など成形体の物性を向上させることが可能となるからである。官能基としては、具体的にはハロゲン基（フッ素、塩素）、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シラノール基、シアノ基等が挙げられ、これらを複数種有していてもかまわない。

【 0 0 3 8 】

前記ビニル樹脂は、前記ビニルモノマーを重合開始剤の存在下、反応容器中で加熱、必要により熟成することにより得ることが出来る。反応条件としては例えば、重合開始剤及び溶媒によって異なるが、反応温度が30～150、好ましくは60～120である。重合は、非反応性溶剤の存在下で行っても差し支えない。

【 0 0 3 9 】

前記重合開始剤としては、例えばt - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニトリル等アゾ化合物などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記非反応性溶剤としては、例えばヘキサン、ミネラルスピリット等脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で使用しても、複数種類併用してもかまわない。

【 0 0 4 1 】

本発明において、前記ビニル樹脂は単独で用いても良いが、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

また、本発明のビニル樹脂は、直鎖型ポリマーであっても分岐型ポリマーであってもよく、分岐型ポリマーの場合くし型でも星型でもかまわない。

【 0 0 4 2 】

〔分子量〕

本発明で使用するビニル樹脂の分子量は、数平均分子量が3000以下であることが好ましい。詳細な理由は不明であるが、数平均分子量が3000以下であれば、セルロース繊維への親和性が高まるためではないかと予想される。

【 0 0 4 3 】

〔酸価〕

本発明におけるビニル樹脂の数平均分子量が3000以下のとき、酸価が30 KOH mg / g 以上60 KOH mg / g 未満であるとより好ましい。

【 0 0 4 4 】

〔水酸基価〕

本発明におけるビニル樹脂の数平均分子量が3000以下のとき、水酸基価が30 KOH mg / g 以上であると好ましく、50 KOH mg / g 以上であるとより好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明におけるビニル樹脂の数平均分子量が3000以下のとき、酸価が30 KOH mg / g 以上60 KOH mg / g 未満且つ水酸基価が30 KOH mg / g 以上であると特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

〔変性エポキシ樹脂〕

本発明における変性エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有し、水酸基価が100mg KOH/g以上である変性エポキシ樹脂である。

該変性エポキシ樹脂(A)は、エポキシ樹脂(B)とカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C)とを反応させることで得ることができる。

【0047】

〔エポキシ樹脂(B)〕

本発明で用いるエポキシ樹脂(B)は、分子内にエポキシ基を有する化合物であって、後述するカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C)と反応して、水酸基価が100mg KOH/g以上である変性エポキシ樹脂(A)を生成するものであればよく、その構造等に特に制限はない。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノニルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、t-ブチルカテコール型エポキシ樹脂等の多価エポキシ樹脂等が挙げられ、更に1価のエポキシ樹脂としては、ブタノール等の脂肪族アルコール、炭素数11~12の脂肪族アルコール、フェノール、p-エチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ターシャリブチルフェノール、s-ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の1価カルボキシル基とエピハロヒドリンとの縮合物等が挙げられ、グリシジルアミンとしては、ジアミノジフェニルメタンとエピハロヒドリンとの縮合物等、多価脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、大豆油、ヒマシ油等の植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられ、多価アルキレングリコール型エポキシ樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、エリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、トリメチロールプロパンとエピハロヒドリンとの縮合物等、更には特開2005-239928号公報記載の水性エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは1種類で用いても、2種類以上を併用しても良い。

【0048】

前記エポキシ樹脂(B)は、必要に応じて有機溶剤や非反応性希釈剤等を加えて液状化・低粘度化したものであっても、よい

【0049】

〔カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C)〕

本発明におけるカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C)は、上記エポキシ樹脂(A)と反応して水酸基価が100mg KOH/g以上である変性エポキシ樹脂(A)を生成するものであればよく、カルボキシル基を有する化合物(C1)と、アミノ基を有する化合物(C2)と、カルボキシル基及びアミノ基を有する化合物(C3)のいずれか1種以上を用いることができる。

また、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C)においてさらに水酸基を有するカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C4)は、エポキシ化合物(B)と反応した際に変性エポキシ樹脂(A)に高い水酸基価を付与できるため、特に好ましい。

【0050】

〔カルボキシル基を有する化合物(C1)〕

本発明におけるカルボキシル基を有する化合物(C1)とは、カルボキシル基を一つ以上有する化合物である。カルボキシル基を一つ有する化合物として、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、イソプロピル酸、イソステアリン酸、ネオデカン酸、などの脂肪酸、安息香酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、フェニル酢酸、4-イソプロピル安息香酸、2-フェニルプロパン酸、2-フェニルアクリル酸、3-フェニルプロパン酸、ケイ被酸などの芳香族カルボン酸等が挙げられる。カルボキシル基を二つ以上有する化合物として、具体的には、コハク酸、ア

ジピン酸、テレフタレート酸、イソフタル酸、ピロメリット酸などのカルボン酸類、及びこれらの無水物を挙げることができる。さらに、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロルマレイン酸及びこれらのエステル等があり、ハロゲン化無水マレイン酸等、アコニット酸などの、 α -不飽和二塩基酸やジヒドロムコン酸等の、 β -不飽和二塩基酸が挙げられる。また、飽和二塩基酸およびその無水物として、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等があり、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、コハク酸無水物、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン2酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

【0051】

〔アミノ基を有する化合物(C2)〕

本発明におけるアミノ基を有する化合物(C2)とは、アミノ基を一つ以上有する化合物である。具体的には、アミノ基を一つ有する化合物として、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N,N-ジメチル-2-プロパンアミン、アニリン、トルイジン、2-アミノアントラセンなどをあげることができる。2つ以上のアミノ基を有する化合物としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-シクロヘキシルメタンジアミン、ノルボルナンジアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、キシリレンジアミンなどをあげることができる。

【0052】

〔カルボキシル基及びアミノ基を有する化合物(C3)〕

本発明におけるカルボキシル基及びアミノ基を有する化合物(C3)とは、カルボキシル基とアミノ基を一つずつ以上有する化合物である。代表的にはアミノ酸が挙げられ、さらに水酸基を有しても構わない。具体的には、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスオアラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、アミノラク酸、テアニン、トリコロミン酸、カイニン酸等が挙げられる。

【0053】

〔さらに水酸基を有する、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C4)〕

さらに水酸基を有する、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物(C4)とは、カルボキシル基またはアミノ基を有し、さらに水酸基を一つ以上有する化合物である。具体的には、グリコール酸、グリセリン酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシラク酸、リンゴ酸、2,3-ジヒドロキシブタン二酸、クエン酸、イソクエン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ヒドロキシフェニルプロパン酸、マンデル酸、ベンジル酸、ヒドロキシメチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、ヒドロキシプロピルアミンなどが挙げられる。

【0054】

〔変性エポキシ樹脂の製造〕

本発明における水酸基価が100mg KOH/g以上である変性エポキシ樹脂は、エポキ

10

20

30

40

50

シ樹脂（Ｂ）のエポキシ基とカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｃ）のカルボキシル基又はアミノ基を反応させることで得ることができる。水酸基価が100mg KOH/gより少ない場合、セルロースとの親和性が低くなることから、セルロースナノファイバーへの解繊は進みにくいため、好ましくない。エポキシ基とカルボキシル基又はアミノ基の反応比は、水酸基価が100mg KOH/g以上生じ、かつ所望のエポキシ基量が残るように任意に設定すればよい。

【0055】

変性エポキシ樹脂中のエポキシ基量は一分子あたり0.3個以上が好ましく、0.5個以上がさらに好ましく、1個以上が最も好ましい。

【0056】

変性エポキシ樹脂の製造は、無溶媒もしくは溶媒中で行うことができる。好ましくは、脱溶剤が必要ない無溶媒での反応が好ましい。

使用する重合溶媒は特に制限はない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ブチルセロソルブ、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸イソブチル等が挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用しても良いし、混合して使用しても良い。

【0057】

また、反応触媒としてルイス酸触媒やルイス塩基触媒を使用しても良い。

具体的には、三フッ化ホウ素、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノピリジン、ピリジン、8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

【0058】

反応温度は、室温～200の間が好ましい。

【0059】

〔解繊樹脂中でのセルロースの微細化〕

本発明において、セルロースナノファイバーは解繊樹脂中で微細化することができる。セルロースの微細化は、解繊樹脂中にセルロースを添加し、機械的に箭断力を与えることにより行うことができる。箭断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダー、2本ロール等の公知の混練機等を用い剪断力を与えることができる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも安定した剪断力を得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。

【0060】

上記手法により、セルロースはセルロースナノファイバー化する。本発明の微細化方法では、例えば、長軸方向に100nm～100000nm、短軸方向に5nm～1000nmに微細化することが可能である。

【0061】

〔繭状セルロース凝集体〕

本発明における繭状セルロース凝集体は、セルロースナノファイバーに摩擦を与えることで、セルロースナノファイバーを凝集させ、繭状のピリングとすることで得ることができる、粒子状物である。本繭状セルロース凝集体は、セルロースナノファイバーを脱水したときや疎水性の溶剤や樹脂に配合したときに生じる、繊維が単純に圧着してなる粗大な凝集物とは根本的に異なる。繊維が単純に圧着してなる粗大なセルロースナノファイバーの凝集物は、セルロースナノファイバーの全体がランダムなフェルト状に集まった状態であり、樹脂に混練することはもちろん、水や親水溶媒中であっても分散することはできない。

10

20

30

40

50

繭状セルロース凝集体の形状は不定形ではあるが、円錐・紡錘・球形であることが多い。繭状セルロース凝集体の直径は、平均で $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ ある。本発明の繭状セルロース凝集体は、セルロースナノファイバーを繭状のピリングとしたことから、水や親水性溶媒だけでなく、樹脂へも好適に分散が可能である。

また、繭状セルロース凝集体とセルロースナノファイバーの両方を含有するものをセルロースナノファイバー組成物とする。セルロースナノファイバーを凝集して得られることから、繭状セルロース凝集体の一部は髭状に伸びたセルロースナノファイバーを有していてもよい。また、髭状に伸びたセルロースナノファイバーを介して、他の繭状セルロース凝集体と連結していてもよい。

10

【0062】

繭状セルロース凝集体は、セルロースナノファイバーが凝集して得られるマイクロオーダーの粒子状物であり、セルロースを破砕して得られるセルロース微粒子とは異なる。WO2008/084854号公報では、銅アンモニア溶液で溶解させたセルロースを凝固させることで得られるセルロース微粒子について記載されているが、着色剤用途として用いられているのみであり、樹脂強度を強化するフィラーとしては使用されていない。繭状セルロース凝集体は、ナノサイズの繊維から構成されることから、セルロース微粒子よりも樹脂組成物となった時に機械物性値を向上させることが可能である。また、セルロースナノファイバーよりも体積が小さいため、樹脂組成物に配合する際の粘度が抑えられ、より多くのフィラーを配合することが可能であり、樹脂組成物の強度を向上させることが可能である。

20

【0063】

〔繭状セルロース凝集体の製造方法〕

本発明における繭状セルロース凝集体は、セルロースナノファイバーに摩擦を与えることで、セルロースナノファイバーを凝集させ、繭状のピリングとすることで得ることができる。セルロースナノファイバーに摩擦を与える方法としては、繊維に摩擦を与えることができれば、公知慣用の方法でよく、ドライの状態または水系溶媒中で摩擦を与えればよい。具体的には、各種ニーダー、各種ミキサー、各種ミル、各種ホモジナイザー、ディゾルバー、グラインダー、各種押出機等、分散・攪拌・混練に用いられる機器などが挙げられる。好ましくは、樹脂(A)中でセルロースナノファイバーに対し高いシェアをかけて磨砕する方法であり、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、パンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダー、2本ロール等の公知の混練機等を用いることができる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも安定したシェアを得られる観点から、加圧ニーダーを用いることが好ましい。

30

【0064】

繭状セルロース凝集体を樹脂(A)内で製造する場合、セルロースナノファイバーと樹脂の比率は樹脂とセルロースの比率は任意に変更が可能である。樹脂(A)中で繭状セルロース凝集体を製造するには、樹脂中のセルロース濃度がある程度高いほうがよりシェアがかかるため凝集体を形成する効果があげられる。また、樹脂の比率がある一定量存在する方が、その後希釈用樹脂と複合化し樹脂組成物とする際に、希釈用樹脂との親和性に優れるため、好ましい。セルロースナノファイバーと樹脂(A)との合計に対するセルロースナノファイバーの比率は10質量% - 90質量%、好ましくは30質量% - 70質量%、より好ましくは40質量% - 60質量%となる事が好ましい。繭状セルロース凝集体が形成されたかどうかは、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)、光学顕微鏡等で観察することによって確認することができる。

40

【0065】

繭状セルロース凝集体を樹脂(A)内で製造する場合、セルロースナノファイバーを樹脂中に投入して摩耗抵抗を与えてもよいし、樹脂(A)中でセルロースを解繊してナノファイバー化し、そのまま摩耗抵抗を与えて繭状セルロース凝集体としてもよい。工程の簡略化や成形用樹脂との親和性の点から、樹脂(A)中でセルロースを解繊してナノファイ

50

バー化し、そのまま摩擦抵抗を与えて繭状セルロース凝集体とする方法が好ましい。

【0066】

〔樹脂(A)〕

セルロースナノファイバーへ摩擦を与えるときに使用する樹脂(A)としては、上述の解繊樹脂と同じ樹脂を使用することができる。具体的には、ポリエステル系樹脂、ビニル樹脂、変性エポキシ樹脂である。上記解繊樹脂と樹脂(A)は同一であってもよく、異なってもよい。解繊樹脂中でセルロースナノファイバーを製造したのちに、異なる樹脂(A)を添加し、摩擦を与えて繭状セルロース凝集体としてもよい。

【0067】

〔成形用樹脂〕

本発明におけるセルロースナノフィラーは、成形用樹脂に配合して樹脂強化用フィラーとして用いることができる。

本発明の成形用樹脂としては、セルロースナノフィラーと複合化できるものであれば特に制限無く、モノマーであってもオリゴマーであってもポリマーであってもかまわず、ポリマーはホモポリマーであってもコポリマーであってもかまわない。また、これらは一種類でも複数種類を組み合わせ使用してもかまわない。ポリマーの場合、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれも使用することができる。

【0068】

熱可塑性樹脂とは、加熱により熔融成形を行う樹脂を言う。その具体例としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂、アクリロニトリル-スチレン(AS)樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、酢酸セルロース樹脂、アイオノマー樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリケトン樹脂、液晶ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、シジジオタクチックポリスチレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上を併用して用いることができる。

【0069】

熱硬化性樹脂とは、加熱または光・紫外線、放射線や触媒などの手段によって硬化される際に実質的に不溶かつ不融性に変化し得る特性を持った樹脂である。その具体例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリル(テレ)フタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は1種または2種以上を併用して用いることができる。また、本発明の樹脂の主成分が熱可塑性樹脂の場合、熱可塑性樹脂の特性を損なわない範囲で少量の熱硬化性樹脂を添加することや、逆に主成分が熱硬化性樹脂の場合に熱硬化性樹脂の特性を損なわない範囲で少量の熱可塑性樹脂やアクリル、スチレン等のモノマーを添加することも可能である。

【0070】

また、本発明の成形用樹脂は、硬化剤を含有することもできる。

エポキシ系樹脂の場合、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸ヒドラジド、酸無水物、ポリメルカプタン、ポリフェノールなど、量論的反応を行う化合物と、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩のように触媒的に作用する化合物がある。量論的反応を行う化合物を用いる場合には、硬化促進剤、例えば各種アミン類、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩、ホスフィンなどを配合する場合がある。

10

20

30

40

50

ビニルエステル樹脂とポリエステル樹脂の場合、硬化剤として各種の有機過酸化物を配合してもよい。常温で硬化させる場合の有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、等が挙げられ、ナフテン酸コバルト等の金属石鹸類等の硬化促進剤と共に用いられる。加熱して硬化させる場合の有機過酸化物としては t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ビス-4- t -ブチルシクロヘキサジカーボネート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート等が挙げられる。これらの化合物は単独又は2種以上を併用してもよい。

【0071】

本発明の効果が損なわれない範囲であれば、成形用樹脂には従来公知の各種添加剤を含有しても良く、例えば、加水分解防止剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、無機フィラー、有機フィラー等をあげることができる。

【0072】

〔樹脂組成物〕

本発明における樹脂組成物とは、上述の繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーと樹脂とを含有する組成物である。この時、樹脂としては上記成形用樹脂を用いることが好ましい。また、セルロースを解繊する際に使用した解繊樹脂をそのまま成形用樹脂として用いて樹脂組成物としてもよいし、セルロースナノファイバーに摩擦を与える際に使用した樹脂（A）をそのまま成形用樹脂として用いて樹脂組成物としてもよい。解繊樹脂または樹脂（A）に、さらに成形用樹脂を添加してもよく、成形用樹脂を2種類以上使用してもかまわない。

セルロースをセルロースナノファイバーへと解繊する際に使用する解繊用樹脂を含有した状態でさらに摩擦力を与え、繭状セルロース凝集体を製造し、そこにさらに成形用樹脂を配合した、繭状セルロース凝集体、セルロースナノファイバー、解繊用樹脂及び成形用樹脂を含有する樹脂組成物が、脱水や洗浄、乾燥や溶媒置換といった工程を使用することなく高濃度にセルロースナノフィラーを含有した樹脂組成物が得られることから、特に好ましい。

【0073】

本発明の効果が損なわれない範囲であれば、本発明の樹脂組成物には従来公知の各種添加剤を含有しても良く、例えば、硬化剤、加水分解防止剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、無機フィラー、有機フィラー等をあげることができる。

【0074】

〔成形方法〕

本発明の樹脂組成物に係る成形体を成形する方法については、特に限定されない。板状の製品を製造するのであれば、押し出し成形法が一般的であるが、平面プレスによっても可能である。この他、異形押し出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、真空成形法、射出成形法等を用いることが可能である。またフィルム状の製品を製造するのであれば、熔融押出法その他、溶液キャスト法を用いることができ、熔融成形方法を用いる場合、インフレーションフィルム成形、キャスト成形、押出ラミネーション成形、カレンダー成形、シート成形、繊維成形、ブロー成形、射出成形、回転成形、被覆成形等が挙げられる。また、活性エネルギー線で硬化する樹脂の場合、活性エネルギー線を用いた各種硬化方法を用いて成形体を製造する事ができる。

【0075】

〔用途〕

本発明における樹脂組成物は、各種用途に好適に利用できる。例えば、自動車部品、航空機部品、電子・電気部品、建築材料、容器・包装部材、生活用品、スポーツ・レジャー

10

20

30

40

50

用品等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。

【実施例】

【0076】

以下、本発明の態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部および％は特に明記がない場合重量換算である。

【0077】

〔ポリエステル系樹脂合成方法〕

〔合成例1〕 ポリエステル系樹脂1の製造

窒素ガス導入管、還流コンデンサ、攪拌機を備えた2Lのガラス製フラスコにジエチレングリコール758.2部(7.14mol、仕込みモル比0.53)、アジピン酸652.6部(4.47mol、仕込みモル比0.33)、無水マレイン酸183.9部(1.88mol、仕込みモル比0.14)を仕込み、窒素気流下に、加熱を開始した。内温200にて、常法にて脱水縮合反応を行った。酸価が13KOHmg/gになったところで、直ちに150まで冷却し、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを仕込み原料重量に対し100ppm添加した。さらに室温まで冷却し樹脂1を得た。

【0078】

〔エステル基濃度の計算方法〕

エステル基濃度は下記計算式(1)により求めた。

【0079】

エステル基濃度(mmol/g) = 生成エステル基量(mol) / [仕込みモノマー量(wt) - 生成水量(wt)] × 1000 ……(1)

【0080】

ポリエステル系樹脂1のエステル基濃度の計算方法を更に詳しく説明する。生成エステル基量は、仕込みモノマーの全量がエステル化反応するものとして計算した。

生成エステル基量 = アジピン酸 4.47mol × 2 + 無水マレイン酸 1.88mol × 2 = 12.70mol

次に、生成水量もエステル基と同様に仕込みモノマーの全量がエステル化反応するものとして計算した。

生成水量 = (アジピン酸 4.47mol × 2 + 無水マレイン酸 1.88mol) × 18.02 = 194.98

上記によりポリエステル系樹脂1のエステル基濃度は下記計算式(2)により求められる。

エステル基濃度(mmol/g) = 12.70 mol / [1594.70 - 194.98] × 1000 = 9.1 ……(2)

【0081】

〔水酸基価の測定〕

末端水酸基価、酸価は、¹³C-NMRスペクトルにおける、末端構造およびエステル結合に由来する各ピークの面積比から求めた。測定装置は、日本電子製JNM-LA300を用い、試料の10wt%重クロロホルム溶液に緩和試薬としてCr(acac)₃ 10mgを加え、ゲートデカップリング法による¹³C-NMRの定量測定を行なった。積算は4000回行なった。ポリエステル系樹脂1の酸価は12(KOHmg/g)、水酸基価は89(KOHmg/g)であった。

【0082】

〔セルロースナノファイバーの製造〕

〔製造例1〕

ポリエステル系樹脂1を600重量部、日本製紙ケミカル社製のセルロースパウダー製品「KCフロック W-50GK」400重量部を、株式会社モリヤマ製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)を用いて60rpmで600分間加圧混練を行ってセルロースナノファイバーの製造を行った。得られたポリエステル系樹脂1とセルロースナノファイバーの組成物を、セルロースが0.1質量%の濃度となるようにアセトンに懸濁し、特殊機

械工業（株）製TKホモミキサーA型を用いて15000rpm20分間分散処理を行い、ガラス上に広げてアセトンを乾燥し、走査型電子顕微鏡にて、セルロース繊維の短軸方向の長さが1000nmより細く解れているものが存在することを確認した。

【0083】

〔繭状セルロース凝集体含有セルロースナノフィラーの製造 1〕

（実施例 1）

上記製造例1において、ポリエステル系樹脂1を600重量部、日本製紙ケミカル社製のセルロースパウダー製品「KCフロック W-50GK」400重量部を、株式会社モリヤマ製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）を用いて60rpmで600分間加圧混練を行って得られたポリエステル系樹脂1とセルロースナノフィラーの混練物に対し、さらに60rpm、600分間加圧混練を行い、繭状セルロース凝集体含有セルロースナノフィラーの製造を行った。得られたセルロースナノフィラーとポリエステル樹脂1との組成物に対し、セルロースが0.1質量%の濃度となるようにアセトンに懸濁し、特殊機械工業（株）製TKホモミキサーA型を用いて15000rpm20分間分散処理を行い、ガラス上に広げてアセトンを乾燥し、走査型電子顕微鏡にてセルロース状態を確認した。セルロースの状態の判定は、微細化されたセルロース繊維の短軸方向の長さが1000nmより細く解れているものが存在し、かつその微細化されたセルロース繊維が寄り集まって作られた直径0.1μm～4μm程度の範囲にある、平均直径約1μmの繭状のセルロース凝集体が形成されている事を走査型電子顕微鏡の観察において行った。

【0084】

（実施例2） セルロースナノフィラー含有成形体の破壊靱性

〔成形体の製造〕

実施例1で得られたセルロースナノフィラーとポリエステル樹脂1との組成物を以下に示す成形方法を用いて試験片を作製し、破壊靱性値を測定した。

〔成形方法〕

以下、試験板の成形方法について説明する。DIC（株）製エポキシ樹脂 EPICLON850を79.4重量部に対し、実施例1で得られたセルロースナノフィラーとポリエステル樹脂1との組成物1.5重量部を加えホモミキサー（プライミックス社製）にて分散攪拌した。次にIPDA（イソホロンジアミン）を18.1重量部加え、攪拌機で均一になるまで攪拌した。更に真空チャンバーにて脱気を行い、型に注いで110℃で30分加熱し硬化させ、厚み6mmの注型成形板を得た。

〔試験片制作方法〕

この注型成形板より、ASTM D-5045（3点曲げ試験片（SENB））に規定される試験片（今回の試験片高さW=12.7mm、奥行きB=6mm ノッチと予亀裂の大きさa=0.45～0.55W）をN=8で作製した。

〔破壊靱性試験〕

ASTM D-5045に準拠し、スパン50.8mm、ヘッドスピード10mm/minの条件で3点曲げ試験を実施し、所定の方法から荷重-変位曲線が線形内であることを確認の上、破壊靱性値を算出し、結果を表1に示した。

【0085】

（比較例 1） セルロースナノファイバー含有成形体の破壊靱性

製造例1で得られたポリエステル系樹脂1とセルロースナノファイバーの組成物を用いて、実施例2と同様の条件の成形方法を用いて試験片を作製し、破壊靱性値の測定を行い、結果を表1に示した。

【0086】

（比較例 2） セルロースナノフィラー非含有成形体の破壊靱性その1

DIC（株）製エポキシ樹脂 EPICLON850を80.2重量部に対し、ポリエステル系樹脂1を1.5重量部加え、ホモミキサー（プライミックス社製）にて分散攪拌した。次にIPDA（イソホロンジアミン）を18.3重量部加え、ホモミキサーで均一になるまで攪拌した。更に真空チャンバーにて脱気を行い、型に注いで110℃で30分

加熱し硬化させ、厚み 6 mm の注型成形板を得た。

得られた注型成形版に対し、実施例 2 での破壊靱性試験を同様に行い、結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 7 】

(比較例 3) セルロースナノフィラー非含有成形体の破壊靱性その 2

D I C (株) 製エポキシ樹脂 E P I C L O N 8 5 0 を 8 0 . 2 重量部に対し、I P D A (イソホロンジアミン) を 1 8 . 3 重量部加え、ホモミキサー (プライミックス社製) で均一になるまでホモミキサーした。更に真空チャンバーにて脱気を行い、型に注いで 1 1 0 で 3 0 分加熱し硬化させ、厚み 6 mm の注型成形板を得た。

得られた注型成形版に対し、実施例 2 での破壊靱性試験を同様に行い、結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

表1

	破壊靱性値 (MPa・√m)
実施例2	0. 800
比較例1	0. 718
比較例2	0. 562
比較例3	0. 558

10

20

【 0 0 8 9 】

(実施例 3) セルロースナノフィラー含有樹脂組成物粘度の測定

D I C (株) 製エポキシ樹脂 E P I C L O N 8 5 0 を 7 9 . 4 重量部に対し、実施例 1 で得られたセルロースナノフィラーとポリエステル樹脂 1 との組成物 1 . 5 重量部を加え、ホモミキサー (プライミックス社製) にて分散攪拌して粘度を測定した。粘度は B R O O K F I E L D 社製、R / S - C P S 型回転粘度計を用いて、測定温度 2 5 、コーンスピンドル R C 3 - 5 0 - 2 を用いて測定し、結果を表 2 に示した。

(比較例 4) セルロースナノファイバー含有樹脂組成物粘度の測定

D I C (株) 製エポキシ樹脂 E P I C L O N 8 5 0 を 7 9 . 4 重量部に対し、製造例 1 で得られたポリエステル系樹脂 1 とセルロースナノファイバーの組成物 1 . 5 重量部を加え、ホモミキサー (プライミックス社製) にて分散攪拌して粘度を実施例 3 と同様の条件で測定し、結果を表 2 に示した。

(参考例 1) セルロースナノフィラー非含有樹脂粘度の測定

D I C (株) 製エポキシ樹脂 E P I C L O N 8 5 0 を 8 0 . 2 重量部に対し、ポリエステル系樹脂 1 を 1 . 5 重量部加え、ホモミキサー (プライミックス社製) にて分散攪拌して粘度を実施例 3 と同様の条件で粘度測定し、結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

表2

	粘度10Hz (Pa・sec)
実施例3	0.56
比較例4	2.19
参考例1	0.42

30

40

【産業上の利用可能性】

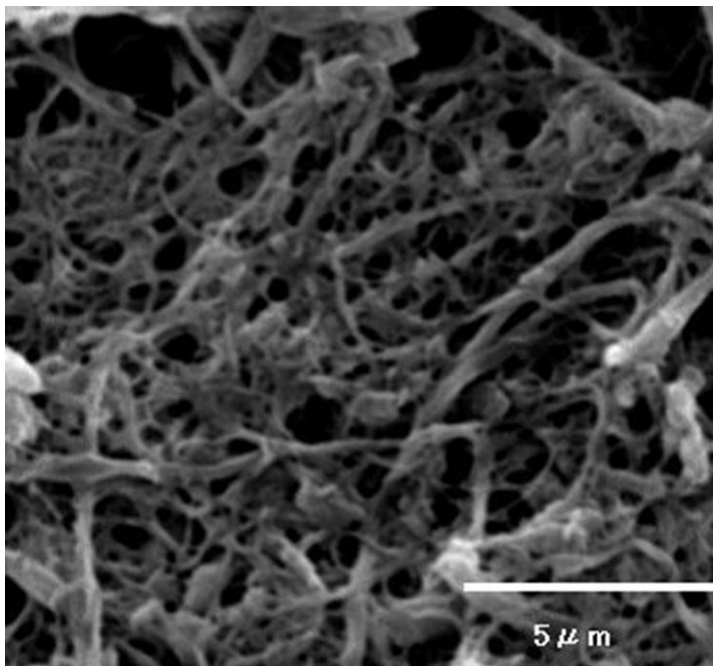
【 0 0 9 1 】

セルロースナノファイバーを繭状に凝集させた、繭状セルロース凝集体及び、該繭状セルロース凝集体を含有するセルロースナノフィラーを提供することで、樹脂組成物としたと

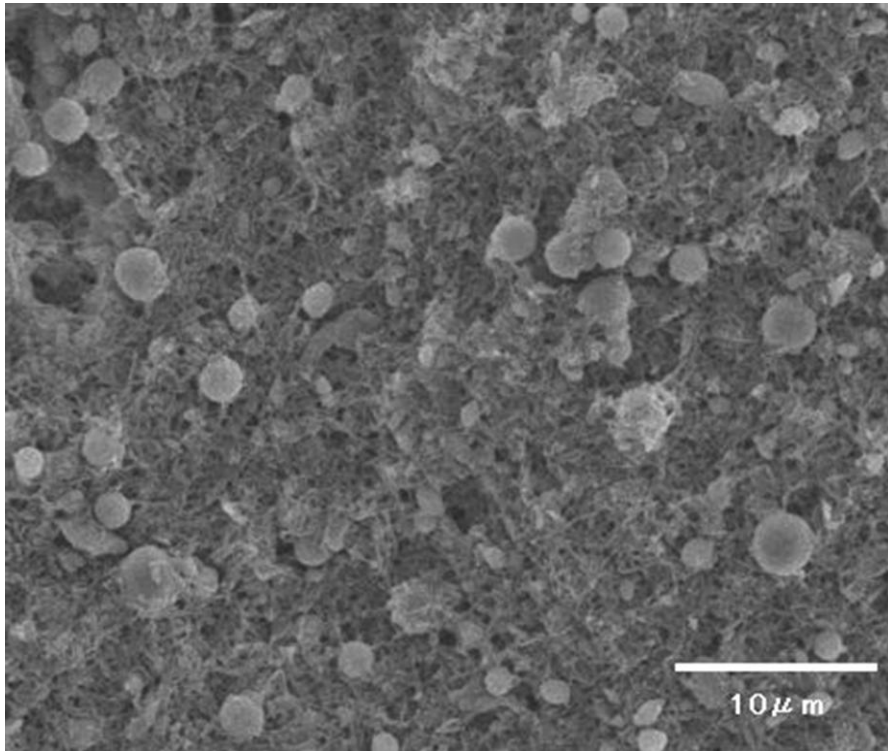
50

きに粘度が比較的 low、且つ破壊靱性に優れた樹脂組成物を得ることができる。該セルロースナノファイラー含有樹脂組成物及び該樹脂組成物の成形体は、自動車部品、航空機部品、電子・電気部品、建築材料、容器・包装部材、生活用品、スポーツ・レジャー用品等、各種用途に好適に使用することが可能である。

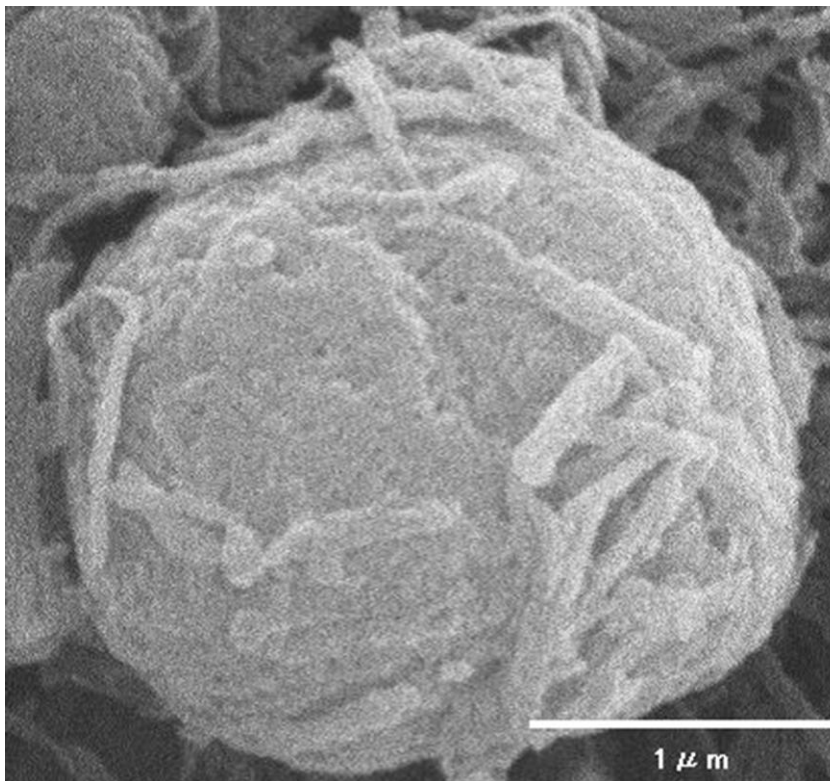
【図 1】



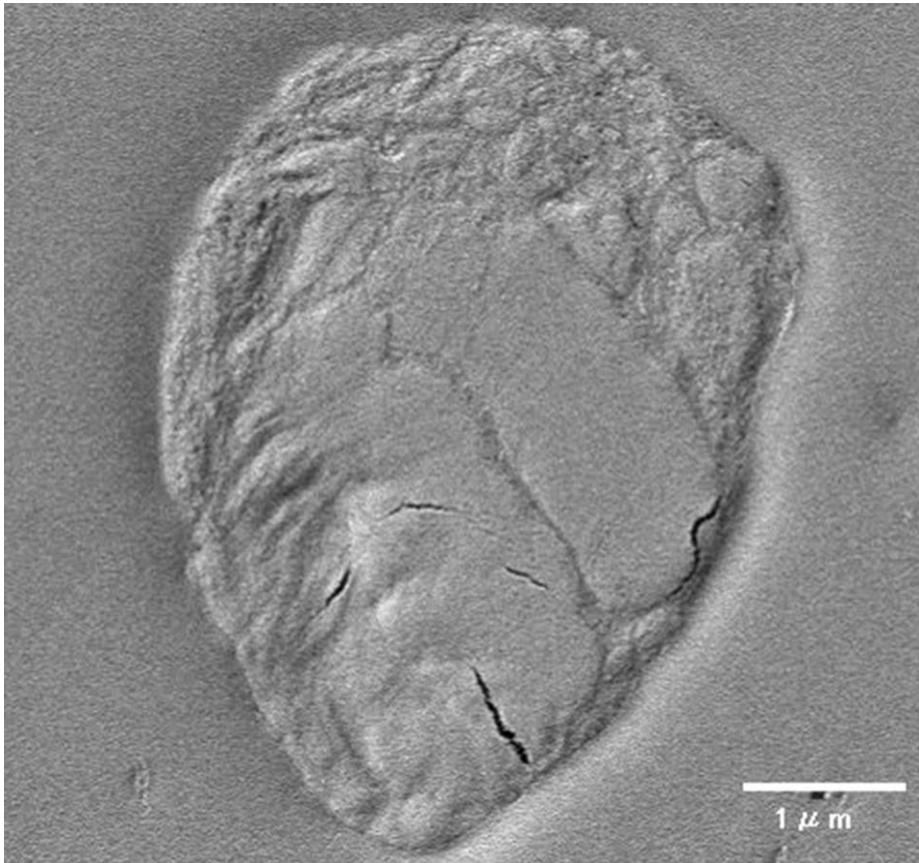
【図 2】



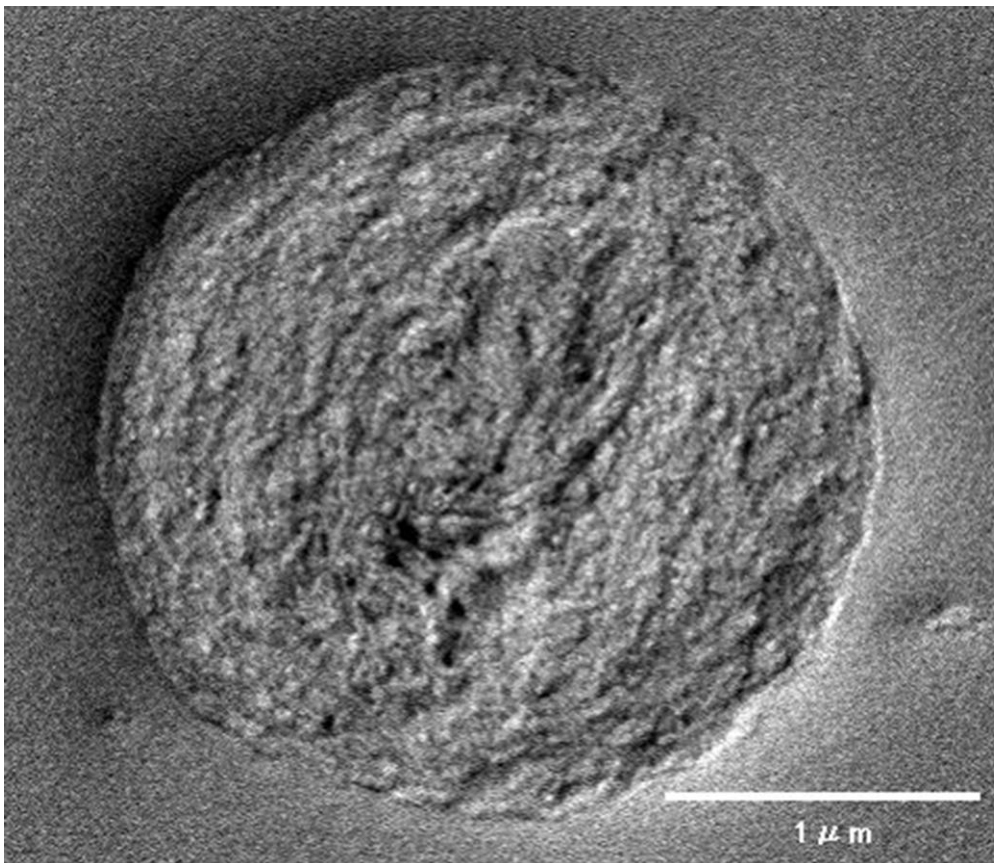
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

審査官 伊藤 幸司

- (56)参考文献 特開2005-042283(JP,A)
特開2009-261993(JP,A)
特開2010-216021(JP,A)
特開2011-173993(JP,A)
保田 和則 他, S0501-1-2 ナノファイバー分散流体の単純せん断流れ中における流動の観察, 日本機械学会2010年度年次大会講演論文集, 社団法人 日本機械学会, 2010年 9月 4日, Vol.2, pp.39~40
Carbohydrate Polymers, 2011年, 86(2), pp.453~461
Biomacromolecules, 2007年, 8(10), pp.3074~3081
J. Polym. Environ., 2012年, 20(4), pp.991~997

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B16/00
C08L 1/00
C08L 101/00
D21H 11/18
CAplus(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)