

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/089840 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/02 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) B29C 43/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001458

(22) 国際出願日: 2022年1月17日(17.01.2022)

(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 2021-186857 2021年11月17日(17.11.2021) JP

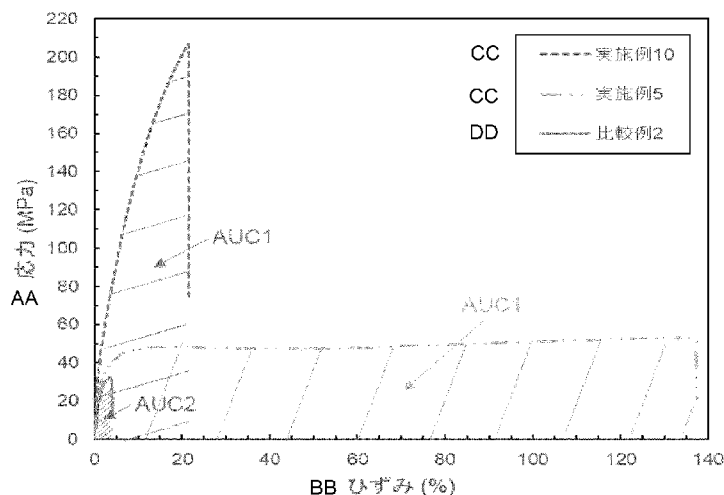
(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 矢野 浩之(YANO, Hiroyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 久保木 隆司(KUBOKI, Takashi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 佐野 博成(SANO, Hironari); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 臼杵 有光(USUKI, Arimitsu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 伊藤 浩志(ITO, Hiroshi); 〒9908560 山形県山形市小白川町1丁目4-12 国立大学法人山形大学内 Yamagata (JP). 西辻 祥太郎(NISHITSUJI, Shotaro); 〒9908560 山形県山形市小白川町1丁目4-12 国立

(54) Title: HIGH-STRENGTH MOLDED BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 高強度成形体及びこの製造方法

[図2]



AA Stress
BB Strain
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides: a molded body containing a cellulose-based nanomaterial and a thermoplastic resin, and having improved mechanical strength and thermal properties; and a method for manufacturing same. The present invention pertains to a composite molded body (C) containing a cellulose-based nanomaterial (A) and a thermoplastic resin (B), wherein the area under the stress-strain curve (AUC1) of the composite molded body (C) is at least twice the area under the stress-strain curve (AUC2) of a melt molded body (D) having the same composition as the composite molded body (C). [The stress-strain curve is obtained by subjecting the composite molded body (C) or the melt molded

大学法人山形大学内 Yamagata (JP). 井上 隆 (INOUE, Takashi); 〒9908560 山形県山形市小白川町 1 丁目 4 - 1 2 国立大学法人山形大学内 Yamagata (JP). 伊藤 雪乃 (ITO, Yukino); 〒9908560 山形県山形市小白川町 1 丁目 4 - 1 2 国立大学法人山形大学内 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1 - 7 - 1 北浜コニシビル Osaka (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

規則4. 17に規定する申立て:

一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

body (D) to a tensile test, with the strain (in %) on the horizontal axis and the stress (in MPa) on the vertical axis, and the area under the stress-strain curve is the area under the region of the curve bound by the horizontal axis from the origin (stress 0) of the stress-strain curve to a fracture point of the composite molded body (C) or the melt molded body (D).]

(57) 要約: 本発明は、セルロース系ナノ物質と熱可塑性樹脂とを含有する、改善された機械強度特性と熱特性を有する成形体およびその製造方法を提供する。本発明は、セルロース系ナノ物質 (A) 及び熱可塑性樹脂 (B) を含有する複合成形体 (C) であって、前記複合成形体 (C) の応力-ひずみ曲線下の面積 (AUC1) が、当該複合成形体 (C) と同一組成の熔融成形体 (D) の応力-ひずみ曲線下の面積 (AUC2) の少なくとも2倍である、複合成形体 (C) に関する。[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体 (C) 又は前記熔融成形体 (D) を引張試験に供して得られる、ひずみ (単位%) を横軸に、応力 (単位MPa) を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点 (応力0) から前記複合成形体 (C) 又は前記熔融成形体 (D) の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

明 細 書

発明の名称： 高強度成形体及びこの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する優れた強度特性を有する複合成形体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 繊維補強プラスチックは軽量で機械強度に優れることから、温室効果ガス排出量の抑制のために、自動車用の外板及び内装材、電気機器類の筐体、建築資材等に適用されて、脱炭素社会構築の手段の1つとして期待されている。

植物由来繊維補強プラスチックに関して、特許文献1には、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で化学修飾されたマイクロフィブリル化植物繊維を含有する樹脂組成物、その製造方法、及び成形体が開示されている。

特許文献2には、ナノセルロースの表面へ高機能性官能基が導入された各種の化学修飾ナノセルロース繊維とそれを含有する樹脂組成物が開示されている。

特許文献3には、アシル基等で化学修飾された特定物性のリグノセルロースナノファイバー及び熱可塑性樹脂を含有する繊維強化樹脂組成物及びその成型体が開示されている。 特許文献4には、熱可塑性樹脂とケナフなどの植物繊維とを混練して樹脂繊維混合物（植物繊維を50～95質量%含有）を製造し、該樹脂繊維混合物を圧延して平板状の圧延物とすることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法が開示されている。

特許文献5にはセルロースナノファイバー、特定の有機成分、酸変性ポリオレフィン、及びポリオレフィン系樹脂を含む、引張伸び率が改良された樹脂組成物が開示されている。

特許文献6には、高分子よりなる、高強度化された硬質・軟質積層構造材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開 2 0 1 2 － 2 1 4 5 6 3 号公報
特許文献2：特開 2 0 1 4 － 1 4 8 6 2 9 号公報
特許文献3：特開 2 0 1 7 － 0 2 5 3 3 8 号公報
特許文献4：特開 2 0 1 1 － 0 0 5 7 4 2 号公報
特許文献5：特開 2 0 1 9 － 1 3 1 7 7 4 号公報
特許文献6：特開 2 0 1 9 － 2 0 2 5 3 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 従来の繊維強化樹脂組成物よりなる複合成形体（例えば射出成形体）は、繊維を複合することにより強度と弾性率が向上する一方で伸び率が低く脆くなっていた。本発明の目的は、セルロース系ナノ物質と熱可塑性樹脂とを含有する、改善された機械強度特性と熱特性を有する成形体およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記の目的を達成するため、本発明者は種々研究した結果、特定の成形方法で調製した、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）が、強度、弾性率、伸び率等の機械特性に優れること、熱特性（熱膨張率が低い）に優れることを見出し、その知見をもとに本発明を完成した。

- [0006] 本発明は、例えば下記の各項に記載の成形体およびその製造方法を包含する。

項 1 .

セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）であって、前記複合成形体（C）の応力－ひずみ曲線下の面積（A U C 1）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の応力－ひ

ずみ曲線下の面積（ AUC_2 ）の少なくとも2倍である、複合成形体（C）。

[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位%）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

項2.

前記複合成形体（C）が、前記溶融成形体（D）の温間せん断加工成形体、温間圧縮加工成形体、温間延伸加工成形体、及び温間圧延加工成形体からなる群から選ばれる少なくとも一種の成形体である、項1に記載の複合成形体（C）。

項3.

前記複合成形体（C）の引張弾性率（ EM_c ）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張弾性率（ EM_d ）の少なくとも1.05倍である、項1又は2に記載の複合成形体（C）。

項4.

下記（1）～（4）の特徴の少なくとも一つを有する、項1又は2に記載の複合成形体（C）

（1）前記複合成形体（C）の引張弾性率（ EM_c ）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張弾性率（ EM_d ）の少なくとも1.05倍である。

（2）前記複合成形体（C）の引張強度が、この複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張強度の少なくとも1.2倍である。

（3）前記複合成形体（C）の破断ひずみが、この複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の破断ひずみの少なくとも2倍である。

（4）前記複合成形体（C）の、40℃から80℃までの線熱膨張係数（C

TE) が、 $-5 \sim 147$ (ppm/K) である。

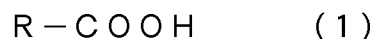
項5.

前記セルロース系ナノ物質 (A) が、化学修飾されていてもよい、ミクロフィブリル化セルロース系繊維、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも一種のセルロース系ナノ物質である、項1～4のいずれかに記載の複合成形体 (C)。

項6.

前記セルロース系ナノ物質 (A) は、当該物質を構成する糖鎖及び／又はリグニンの水酸基の一部が下記(i)～(iii)からなる群から選ばれる少なくとも一つの化学結合で修飾された、ミクロフィブリル化セルロース系繊維、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも1種のセルロース系ナノ物質である、項5に記載の複合成形体 (C)。

(i) 下記式 (1) で表されるカルボン酸とのエステル



[式中、Rは、(a)アルキル若しくはアルケニル基、(b)架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基、(c)架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたオキシアルキル基、又は(d)フェノキシアルキル基、アルキル基で置換されたフェノキシアルキル基又は架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたフェノキシアルキル基を示す。]

(ii) アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸とのハーフエステル

(iii) カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基又はシアノエチル基とのエーテル

項7.

前記セルロース系ナノ物質 (A) の短径が $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、項1～6のいずれかに記載の複合成形体 (C)。

項8.

前記熱可塑性樹脂 (B) が、ポリオレフィン、ポリアミド、脂肪族ポリエス

テル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、（メタ）アクリル樹脂、アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート－ABSアロイ（PC－ABSアロイ）、変性ポリフェニレンエーテル（m－PPE）、塩化ビニル樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸（PLA）、ポリヒドロキシブチレート（PHBT）、ポリヒドロキシヘキサノエート（PHAT）、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体（PHBH）、及びポリブチレンサクシネート（PBS）からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、項1～7のいずれかに記載の複合成形体（C）。

項9.

相溶化剤又は／及び無機フィラーをさらに含有する、項1～8のいずれかに記載の複合成形体（C）。

項10.

前記セルロース系ナノ物質（A）の含有量が複合成形体（C）の質量に対して1～70質量%である、項1～9のいずれかに記載の複合成形体（C）。

項11.

セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）の製造方法であって、

（1）セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する溶融複合組成物を調製する工程（工程1）

（2）工程1で得られた溶融複合組成物を溶融状態で成形し、冷却し、溶融成形体（D）を調製する工程（工程2）、及び

（3）工程2で得られた溶融成形体（D）をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する工程（工程3）を含み、

前記複合成形体（C）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC1）が、前記溶融成形体（D）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも2倍

である、複合成形体（C）の製造方法。

[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位％）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

項12.

前記温間成形加工の温度が、前記熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂である場合はその融点未満であり、前記熱可塑性樹脂（B）が非結晶性樹脂である場合はそのガラス転移温度未満であり、前記熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂と非結晶性樹脂との混合物である場合は、結晶性樹脂の融点未満である、項11に記載の複合成形体（C）の製造方法。

項13.

前記温間成形加工における、前記溶融成形体（D）の厚さ（ D_t ）に対する前記複合成形体（C）の厚さ（ C_t ）の比（ C_t / D_t ）が、0.1～0.9である、項11又は12に記載の複合成形体（C）の製造方法。

項14.

セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）の製造方法であって、

（1）セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する溶融複合組成物を調製する工程（工程1）

（2）工程1で得られた溶融複合組成物を、射出成形し射出成形体（E）を調製する工程（工程2）、及び

（3）工程2で得られた射出成形体（E）をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する工程（工程3）を含み、

前記複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）が、前記溶融成形体（D）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも2倍である、複合成形体（C）の製造方法。

[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位%）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

発明の効果

[0007] 本発明の成形体は、強度及び弾性率に優れるとともに伸び率が向上したものである。すなわち、本発明の複合成形体は、硬くて強くて粘り強いものである。しかも、良好に分散したセルロース系ナノ物質を含有しているので、熱膨張率が小さく寸法安定性にも優れている。

ゆえに、本発明の複合成形体は少量の使用で、自動車用の外板及び内装材、電気機器類の筐体、建築資材などの生産財及び消費財に好適に適用することができ、これらの軽量化、環境負荷低減等が可能となる。

また、本発明の複合成形体は、低エネルギーでの大量生産に適している。このため、本発明の複合成形体は従来の複合成形体よりも低いエネルギー消費で、つまり低コストで製造することができる。

以上のことから、本発明の複合成形体は、その生産、運搬、使用、及びリサイクルの段階を通じて、ライフサイクルCO₂（LCCO₂）の削減に有用である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、圧延された試料（概ね楕円形状）と、それから切り取られたダンベル状試験片の位置を示す模式図である。

[図2]図2は、実施例5、10及び比較例2で得られた試験片の応力-ひずみ曲線を示す。実施例の試験片の応力-ひずみ曲線の下部にハッチング（斜線

〉を施してその応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）を示し、比較例の試験片の応力-ひずみ曲線の下部にもハッチング〈斜線〉を施してその応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）を示した。

発明を実施するための形態

[0009] 1. 用語の説明

セルロース系ナノ物質（A）は、特に断りのない限り、セルロース系物質の長径、短径のいずれかがnmサイズ又は μm サイズ（例えば1nm～999 μm ）であることを意味する。セルロース系ナノ物質（A）が、その主要形状部分に加え、突起部分、突出部分、又は延長部分を含む複雑形状の場合は、特に断りのない限り、主要形状部分、突起部分、突出部分及び延長部分のいずれか一つの部分の長径、短径のいずれか一つが、nmサイズ又は μm サイズであることを意味する。

セルロース系物質は、特に断りのない限り、セルロースを含有し、リグニン及びヘミセルロースからなる群から選ばれる少なくとも一つを任意に含有する物質を意味する。

[0010] 2. 複合成形体の特徴

本発明の複合成形体（C）は、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有し、この複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも2倍である、特徴を有する。

複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）は、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも4倍であることが好ましい。複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）は、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）の2～80倍、4～80倍等であってよい。

[0011] ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成

形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位％）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線である。

[0012] 応力－ひずみ曲線下の面積（AUC1又はAUC2）は、前記応力－ひずみ曲線のうち、前記応力－ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積である。より詳細には、前記応力－ひずみ曲線における、前記応力－ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断（破断点）までの曲線部分と、当該曲線上の破断点と横軸上の破断点に相当する点とを結んだ直線と、横軸とにより囲まれる領域の面積である。

[0013] 図2に実施例（実施例5、実施例10）及び比較例（比較例2）の応力－ひずみ曲線を示した。この図の実施例の応力－ひずみ曲線の下部にハッチング〈斜線〉を施した部分（AUC1）が、本発明複合成形体（C）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC1）に相当し、比較例の応力－ひずみ曲線の下部にハッチング〈斜線〉を施した部分（AUC2）が、溶融成形体（D）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC2）に相当する。

[0014] 応力－ひずみ曲線下の面積は、通常は、引張試験機に付属等されたソフトウェア又は、マイクロソフト・エクセルソフトウェアを用いて、曲線とひずみ軸の間の面積を多数の台形に分割し、これらの面積を合計することにより求めることができる。

[0015] 溶融成形体（D）は、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融して、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する溶融複合組成物を調製し、この溶融複合組成物を溶融状態で成形及び冷却した成形体である。溶融成形体（D）は、後述するように、複合成形体（C）の製造材料となる。溶融成形体（D）から複合成形体（C）を製造した場合、溶融成形体（D）と複合成形体（C）とは同一の組成となる。

[0016] 複合成形体（C）は、溶融成形体（D）を、せん断、圧縮、延伸、圧延等

することによって製造されてよく、これらの加工方法は1種単独又は2種以上組み合わせられてもよい。ここで、圧縮には、溶融成形体(D)を射出後に圧縮することが包含される。好ましい加工方法は、圧延、せん断、及び圧縮である。

複合成形体(C)は、溶融成形体(D)の温間せん断加工成形体、温間圧縮加工成形体、温間延伸加工成形体、及び温間圧延加工成形体からなる群から選ばれる少なくとも一種の成形体であってよい。ここで、溶融成形体(D)の温間圧縮加工成形体には、溶融成形体(D)を射出成形された後に圧縮成形された成形体が包含される。好ましくは、温間圧延加工成形体である。

[0017] 温間加工において、成形加工の温度は、熱可塑性樹脂(B)が結晶性樹脂である場合はその融点未満で、熱可塑性樹脂(B)が非結晶性樹脂である場合はそのガラス転移温度未満で、熱可塑性樹脂(B)が結晶性樹脂と非結晶性樹脂との混合物である場合は、その結晶性樹脂の融点未満であってよい。なお、当該温度の下限は、室温(例えば、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、40℃、又は10～40℃)である。

[0018] 複合成形体(C)は引張弾性に優れる。複合成形体(C)の引張弾性率(EMc)は、この複合成形体(C)と同一組成の溶融成形体(D)の引張弾性率(EMd)の少なくとも1.05倍であってよく、少なくとも1.3倍であることが好ましく、少なくとも1.4倍であることがより好ましい。複合成形体(C)の引張弾性率(EMc)は、同一組成の溶融成形体(D)の引張弾性率(EMd)の1.05～3倍、1.1～3倍、1.2～3倍等であってよい。

[0019] 複合成形体(C)は引張強度が高い。複合成形体(C)の引張強度は、この複合成形体(C)と同一組成の溶融成形体(D)の引張強度の少なくとも1.2倍であることが好ましく、少なくとも1.5倍であることがより好ましく、少なくとも1.6倍であることがさらに好ましい。複合成形体(C)の引張強度は、同一組成の溶融成形体(D)の引張強度の1.2～8倍、1.5～8倍、1.6～8倍等であってよい。

[0020] 複合成形体 (C) は破断ひずみが大きい。複合成形体 (C) の破断ひずみは、この複合成形体 (C) と同一組成の溶融成形体 (D) の破断ひずみの少なくとも3倍であることが好ましく、少なくとも5倍であることがより好ましい。複合成形体 (C) の破断ひずみは、同一組成の溶融成形体 (D) の破断ひずみの3～50倍、5～50倍であってよい。ここで、破断ひずみは引張試験においてその試験片が破断するときのひずみの大きさである。

[0021] 複合成形体 (C) は低熱膨張であり、高温時でも寸法変動が小さい。複合成形体 (C) の線熱膨張係数 (CTE) は小さい数値内とできる。40℃から80℃までのCTEが $-5 \sim 147$ (ppm/K) の小さい数値内にあることが好ましく、 $16 \sim 127$ (ppm/K) の小さい数値内にあることがより好ましい。さらに複合成形体 (C) 体はそのマトリックス樹脂の融点近くになると収縮するという、従来の成形体と識別できる特徴も有している。

[0022] 本発明複合成形体 (C) の特徴をまとめると、本発明複合成形体 (C) の応力-ひずみ曲線下の面積 (AUC1) は、この複合成形体 (C) と同一組成の溶融成形体 (D) の応力-ひずみ曲線下の面積 (AUC2) の少なくとも2倍であるという特徴に加えて、下記 (1) ～ (4) の少なくとも一つの特徴を有していることが好ましい。

(1) 前記複合成形体 (C) の引張弾性率 (Emc) が、当該複合成形体 (C) と同一組成の溶融成形体 (D) の引張弾性率 (Emd) の少なくとも1.05倍である。

(2) 前記複合成形体 (C) の引張強度が、この複合成形体 (C) と同一組成の溶融成形体 (D) の引張強度の少なくとも1.2倍である。

(3) 前記複合成形体 (C) の破断ひずみが、この複合成形体 (C) と同一組成の溶融成形体 (D) の破断ひずみの少なくとも2倍である。

(4) 前記複合成形体 (C) の、40℃から80℃までの線熱膨張係数 (CTE) が、 $-5 \sim 147$ (ppm/K) である。

[0023] このように、複合成型体 (C) は、強度及び弾性率に優れるとともに伸び率が飛躍的に向上したものである。さらに、線熱膨張係数が小さいことから

寸法安定性にも優れている。

[0024] 3. セルロース系ナノ物質 (A)

セルロース系ナノ物質 (A) はその繊維径が、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。セルロース系ナノ物質 (A) の形状は、繊維状、粉状、針状、棒状等であってよい。

セルロース系ナノ物質 (A) には、複合成形体 (C) の優れた物性のために、ミクロフィブリル化 (MF 化) されているセルロース系繊維 (MF 化セルロース系繊維)、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルの少なくとも一種が好ましく使用される。セルロース系ナノ物質 (A) はリグニンを含有してもよいし、その水酸基が化学修飾されていてもよい。

[0025] MF 化セルロース系繊維はその繊維径が、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。MF 化セルロース系繊維はその繊維長が、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるものが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲にあるものがより好ましい。MF 化セルロース系繊維はリグニンを含有してもよいし、その水酸基が化学修飾されていてもよい。

MF 化セルロース系繊維はすべての繊維が均一にMF 化されていなくともよく、例えば、繊維の太い部分 (幹部分) の直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ で、その表面に1又は複数の直径 10 nm 程度の細い部分 (枝部分) が存在するセルロース系繊維も本発明ではMF 化セルロース系繊維と称し、本発明において好ましく適用することができる。

[0026] MF 化セルロース系繊維としては、(1) セルロースナノファイバー (CNF)、(2) リグノセルロースナノファイバー (リグノCNF)、(3) セルロース系ナノ物質 (A) であって、CNF、リグノCNF、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルではないものが挙げられる。

セルロースナノファイバーは、平均繊維幅が $4\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 、平均長さが 5000 nm 以上であってよい。リグノセルロースナノファイバーは、

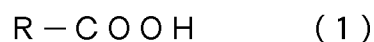
リグニンを含有するセルロースナノファイバーである。

[0027] セルロース系微粉末は、その長径及び短径がともに300nm～3000nmであってよい。セルロース系微粉末は、セルロース結晶であっても非結晶セルロースであってもよい。セルロース系微粉末は、リグニンを含有してもよいし、その水酸基が化学修飾されていてもよい。

[0028] セルロースナノクリスタルはセルロース結晶であり、リグニンを含まない。セルロースナノクリスタルは、平均幅が10nm～50nm、平均長さが100nm～500nmのセルロース結晶であってよい。セルロースナノクリスタルは、その水酸基が化学修飾されていてもよい。

[0029] 化学修飾は、セルロース系ナノ物質（A）を構成する糖鎖及び／又はリグニンの水酸基（本明細書中、セルロース系ナノ物質（A）の水酸基と称することがある。）の一部が他の基で修飾されていることをいう。化学修飾は、下記（i）～（iii）であることが、セルロース系ナノ物質（A）を複合形体（C）において良好に分散させられる点で好ましい。

[0030] （i）セルロース系ナノ物質（A）の水酸基の一部が下記式（1）で表されるカルボン酸でエステル化されている。すなわち、前記水酸基が下記式（1）で表されるカルボン酸でエステル化されると、当該水酸基は $-O-CO-R$ へ変換される。



[式中、Rは、（a）アルキル若しくはアルケニル基、（b）架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基、（c）架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたオキシアルキル基、又は（d）フェノキシアルキル基、アルキル基で置換されたフェノキシアルキル基又は架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたフェノキシアルキル基を示す。]

（ii）セルロース系ナノ物質（A）の水酸基の一部がアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で、ハーフエステル化（無水コハク酸基の1つのカルボニルとエステル結合した状態）されている。ここで、ハーフエステル化と

は、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸が有する2つのカルボニル基のうちの1つのカルボニル基のみがセルロース系ナノ物質（A）の水酸基と反応してエステル結合を形成することをいう。

（i i i）セルロース系ナノ物質（A）の一部の水酸基の水素原子がカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基又はシアノエチル基で置換されてエーテル結合を形成することをいう。例えば、当該水素原子がカルボキシメチル基で置換されると、当該水酸基は $-O-CH_2-COOH$ へ変換される。

[0031] 式（1）で表され、Rが（a）アルキル若しくはアルケニル基であるカルボン酸において、アルキル基及びアルケニル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。アルキル基及びアルケニル基の炭素数は1～17、1～12、1～10、1～6、1～4、1～3、1～2、1等であってよい。

Rは、炭素数1～17のアルキル若しくはアルケニル基が好ましく、炭素数1～17のアルキル基がより好ましい。Rは、メチル基、エチル基、i s o o-ブチル基、t-ブチル基、n-ウンデシル基、n-トリデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘプタデシル基等が好ましく、t-ブチル基がより好ましい。

式（1）で表され、Rが（a）アルキル若しくはアルケニル基であるカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、2-メチルブタン酸、ピバル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が好ましく、ピバル酸がより好ましい。また、製造コストの観点から酢酸がより好ましい。

[0032] 式（1）で表され、Rが（b）架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基であるカルボン酸において、Rは、アダマンチル基、シクロヘキシル基、4-（t-ブチル）シクロヘキシル基等が好ましく、アダマンチル基がより好ましい。

[0033] 式（1）で表され、Rが（c）架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたオキシアルキル基のカルボン酸において、Rは、ボルニルオキシメチル基、イソボルニルオキシメチル基、メンチル基等が好まし

い。

[0034] 式(1)で表され、Rが(d)フェノキシアルキル基、アルキル基で置換されたフェノキシアルキル基又は架橋縮合していてもよい脂環式炭化水素基であるカルボン酸において、アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は1~17、1~12、1~10、1~6、1~4、1~3、1~2、1等であってよい。Rは、フェノキシメチル基、4-(*t*-ブチル)フェノキシメチル基、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)ブチルフェノキシメチル基、アダマンチルフェノキシメチル基、ボルニルフェノキシメチル基、ボルニルフェノキシペンチル基、メンチルフェノキシメチル基等が好ましく、4-(*t*-ブチル)フェノキシメチル基、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)ブチルフェノキシメチル基、アダマンチルフェノキシメチル基、ボルニルフェノキシメチル基、メンチルフェノキシメチル基等がより好ましい。

[0035] 前記の(i i)のハーフエステル化において、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸は、アルキル無水コハク酸又はアルケニル無水コハク酸を意味する。ここで、アルキル及びアルケニルは直鎖状でも分岐鎖状でもよい。本発明では、アルキル無水コハク酸及びアルケニル無水コハク酸を1種単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0036] アルケニルコハク酸無水物(本明細書中、ASAと略称する場合がある)は、炭素数4~18の分岐鎖を有してもよいオレフィン由来の骨格と無水コハク酸骨格で構成される化合物であってよい。ASAとしては、ペンテニル無水コハク酸、ヘキセニル無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、デセニル無水コハク酸、ウンデセニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、トリデセニル無水コハク酸、テトラデセニル無水コハク酸、ヘキサデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸、iso-オクタデセニル無水コハク酸が好ましい。ASAは1種単独又は2種類以上を併用して用いることができる。

[0037] 本明細書では特定の炭素数のオレフィン鎖を有するアルケニル無水コハク

酸を、アルケニル無水コハク酸の略称であるASAとそのオレフィン鎖の炭素数との組み合わせで表記することがある。例えば、炭素数16のオレフィン鎖を有するアルケニル無水コハク酸（ヘキサデセニル無水コハク酸）を「ASA-C16」と表記することがある。

また、本明細書において、ASAを、商品名又は商品コード番号で記載することもある。例えば、AS1533（星光PMC株式会社製）、TNS135（星光PMC株式会社製）、リカシッドDDSA（テトラプロペニル無水コハク酸（3-ドデセニル無水コハク酸）新日本理化株式会社製）、DSA（三洋化成工業株式会社製）及びPDSDA-DA（三洋化成工業株式会社製）である。これら列挙したASAも本発明に好適に使用できる。

[0038] 前記(i i)のハーフエステル化に使用されるアルキル若しくはアルケニルコハク酸無水物のうち、アルキル無水コハク酸は、上記の各種ASAのアルケニル基の不飽和結合が水素添加により還元された構造を有するもの（すなわち、ASAのアルケニル基がアルキル基に変換された無水コハク酸）である。例えば、ASAとして具体的に前記された化合物におけるアルケニル基がアルキル基に変換された、アルキル無水コハク酸もハーフエステル化に好適に使用することができる。

[0039] アルキル無水コハク酸としては、オクチル無水コハク酸、ドデシル無水コハク酸、トリデセニル無水コハク酸、テトラヘキサデシル無水コハク酸、ヘキサデシル無水コハク酸、オクタデシル無水コハク酸等がより好ましい。

[0040] セルロース系ナノ物質(A)における化学修飾の程度は、一般に置換度又はDSと表記される。置換度(DS)は、セルロース系ナノ物質(A)の繰り返し単位中の水酸基が化学修飾された平均的な個数である。リグニンを含むセルロースの繰り返し単位はグルコピラノース残基（グルコース残基）であり、これは水酸基3個を有している。従って、純粋なセルロースにおける置換度の上限値は3である。

これに対し、リグニンを含むセルロースは、セルロースと共にヘミセルロースとリグニンとを含む。ヘミセルロースに含まれるキシランにおける

繰り返し単位（キシロース残基）やアラビノガラクトタンにおける繰り返し単位（ガラクトース残基）の水酸基数は2であり、また、リグニン残基の水酸基数も2であり、これらの繰り返し単位当たりの水酸基数は3より小さい。従って、リグニンを含有するセルロースの平均的な繰り返し単位中の水酸基数は3よりも小さい。このため、リグニンを含有するセルロースの置換度は、当該セルロースが含有するヘミセルロース及びリグニンの含量に依存して、2.7～2.8程度である。

置換度（DS）は、元素分析、中和滴定法、FT-IR、二次元NMR（ ^1H 及び ^{13}C -NMR）等の各種分析方法により分析することができる。

[0041] 化学修飾が、前記（i）のエステル化又は（ii）のハーフエステル化の場合、置換度は0.05～2程度が好ましく、0.1～1.7程度がより好ましく、0.15～1.5程度が更に好ましい。

[0042] 化学修飾が、前記（iii）における、ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基又はシアノエチル基による置換の場合、置換度は、0.1～1.5程度が好ましく、0.2～1.2程度がより好ましい。

[0043] 化学修飾が、前記（iii）における、カルボキシメチル基又はカルボキシエチル基による置換の場合、置換度は、0.01～0.4程度が好ましく、0.01～0.3程度がより好ましい。

[0044] 上記範囲の置換度を有する化学修飾されたセルロース系ナノ物質（A）は、適度な結晶化度と溶解度パラメーター（SP）を有するので、マトリックス（熱可塑性樹脂）中に均一に分散する。このため、上記範囲の置換度を有する化学修飾されたセルロース系ナノ物質（A）を含有する複合成形体（C）は、より優れた強度、弾性率、伸び、小さい熱膨張性等を有する。

[0045] 4. 熱可塑性樹脂（B）

複合成形体（C）のマトリックスは熱可塑性樹脂（B）である。熱可塑性樹脂（B）としては、ポリオレフィン、ポリアミド、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、（メタ）アクリル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体

(ABS樹脂)、ポリカーボネート-ABSアロイ(PC-ABSアロイ)、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)、塩化ビニル樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸(PLA)、ポリヒドロキシブチレート(PHBt)、ポリヒドロキシヘキサノエート(PHAT)、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体(PHBH)、ポリブチレンサクシネート(PBS)等が挙げられ、これらを1種単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

これらのうち、セルロース系樹脂、ポリ乳酸(PLA)、ポリヒドロキシブチレート(PHBt)、ポリヒドロキシヘキサノエート(PHAT)、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体(PHBH)、及びポリブチレンサクシネート(PBS)は生分解性の熱可塑性樹脂である。

熱可塑性樹脂(B)としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート等が好ましく、ポリオレフィン、ポリアミド等がより好ましく、ポリオレフィンが特に好ましい。

[0046] ポリオレフィンには、各種の密度のポリエチレン、ポリプロピレンの他、エチレンとプロピレンとの共重合体、エチレンとブチレンとの共重合体などのエチレンとエチレン以外のオレフィンとの共重合体が含まれる。ポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等が好ましく、カーボンニュートラルのためには、バイオマスを原料にしたポリオレフィン、例えばバイオポリエチレン、バイオポリプロピレンが好ましい。

[0047] 本発明の目的とする物性を有する複合成形体(C)を得るためには、熱可塑性樹脂(B)は、ポリオレフィン、ポリアミド、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、(メタ)アクリル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリカーボネート-ABSアロイ(PC-ABSアロイ)、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)、塩化ビニル樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸(PLA)、ポリヒドロキシブチレート、(PHBt)、

ポリヒドロキシヘキサノエート（PHAT）、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体（PHBH）、及びポリブチレンサクシネート（PBS）からなる群から選ばれる、（１）少なくとも一種の結晶性熱可塑性樹脂、又は、（２）前記群から選ばれる少なくとも一種の結晶性熱可塑性樹脂と前記群から選ばれる少なくとも一種の非結晶性熱可塑性樹脂との混合物、であることが好ましい。

[0048] 結晶性熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール（ポリオキシメチレン）、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドが好ましい。

[0049] 非結晶性熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）、ポリエーテルスルホン（PESU）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリアミドイミド（PAI）等が挙げられ、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートが好ましい。

[0050] 複合成形体（C）中のセルロース系ナノ物質（A）の含有量は、その製造が容易である点及び製造コストが低い点から、複合成形体の質量に対して、例えば1～70質量%、好ましくは1～50質量%、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは、1～10質量%である。なお、この含有量（質量%）は、化学修飾されたセルロース系ナノ物質（A）が使用される場合、化学修飾されていないセルロース系ナノ物質に換算した質量から算出される。このことは、本発明の製造方法でも同様である。

[0051] 複合成形体（C）中の熱可塑性樹脂（B）の含有量は、その製造が容易である点及び製造コストが低い点から、複合成形体の質量に対して、例えば30～99質量%、好ましくは50～99質量%、より好ましくは70～99質量%、さらに好ましくは、90～99質量%である。

[0052] 複合成形体（C）は、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含有してもよい。他の成分としては、相溶化剤、無機フィラー、酸化防止剤、光安定化剤等が挙げられ、相溶化剤、無機フィラー等が好ましい。

[0053] 相溶化剤としては、熱可塑性樹脂に無水マレイン酸やエポキシ等を付加し極性基を導入した樹脂、例えば無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂（PE）、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂（PP）、市販の各種相溶化剤が挙げられる。相溶化剤は、単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用しても良い。好ましい相溶化剤は、無水マレイン酸変性PE、無水マレイン酸変性PP等である。

複合成形体（C）に相溶化剤が含有される場合、相溶化剤の含有量は、熱可塑性樹脂（B）の質量に対して1～40質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。

[0054] 無機フィラーとしては、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム等が挙げられる。無機フィラーは単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。好ましい無機フィラーは、タルク、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム等である。

複合成形体（C）に無機フィラーが含有される場合、無機フィラーの含有量は、複合成形体の質量に対して0.1～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

[0055] 複合成形体（C）に、相溶化剤及び無機フィラー以外の他の成分が含有される場合、当該他の成分の含有量は、複合成形体の質量に対して0.1～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

[0056] 5. 複合体成形体（C）の製造方法

セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）は、以下の工程1～工程3を含む製造方法で製造することができる。

すなわち、まず、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する溶融複合組成物を調製する（工程1）。次に、工程1で得られた溶融複合組成物を溶融し、成形し、冷却し、溶融成形体（D）を調製する（工程2）。そして、工程2で得られた溶融成形体（D）をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する（工程3）ことにより製造できる。

[0057] 工程1では、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融する。当該組成物におけるセルロース系ナノ物質（A）の配合量は、その製造が容易である点及び製造コストが低い点から、セルロース系ナノ物質（A）と熱可塑性樹脂（B）の合計質量に対して、1～70質量%、好ましくは1～50質量%、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは、1～10質量%である。

[0058] 複合成形体がセルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）以外の上述した他の成分を含有する場合、他の成分は当該組成物に含有させても、製造過程におけるそれ以降の段階で添加してもよいが、当該組成物に含有させることが好ましい。

[0059] 工程1において組成物の溶融は、組成物を加熱することで実施できる。溶融により、溶融複合組成物を調製できる。加熱温度は、熱可塑性樹脂（B）の融点以上であればよい。好ましい加熱温度は、熱可塑性樹脂（B）の融点より0.5℃高い温度以上である。セルロース系ナノ物質（A）の損傷、熱可塑性樹脂の分解等を回避する等のため、250℃以下であることが好ましい。加熱温度は、熱可塑性樹脂（B）の融点～熱可塑性樹脂（B）の融点より5℃高い温度、熱可塑性樹脂（B）の融点～熱可塑性樹脂（B）の融点より10℃高い温度であってよい。

セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物の溶融は、セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）の混合物を攪拌、混練などの混合操作をしながら溶融してもよい。

[0060] 工程 1 で調製された溶融複合組成物が溶融状態でない場合、工程 2 において、溶融され、得られた溶融物が、成形及び冷却されることにより、溶融成形体 (D) が調製される。なお、工程 1 でセルロース系ナノ物質 (A) と熱可塑性樹脂 (B) とを含有する組成物を溶融することによって得られた溶融状態の複合組成物を、第 2 工程において成形し冷却して溶融成形体 (D) を調製する方法が、効率的な製造法として好ましい。

[0061] 工程 2 で調製された溶融成形体 (D) は、工程 3 において加工される。加工は、せん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工することが好ましい。ここで、圧縮には、溶融成形体 (D) を射出後に圧縮することが包含される。加工方法は、圧延、圧縮、せん断等が好ましく、圧延、圧縮及びせん断等の組み合わせ操作による方法がより好ましい。

[0062] 複合成形体 (C) は、溶融成形体 (D) を、せん断、圧縮、延伸、圧延等することによって製造されてよく、これらの加工方法は 1 種単独又は 2 種以上組み合わせられてもよい。ここで、圧縮には、溶融成形体 (D) を射出後に圧縮することが包含される。好ましい加工方法は、圧延、せん断、及び圧縮の少なくとも 1 種である。

[0063] なお、上記製造方法では、工程 2 で溶融体成形体 (D) を調製し、これを工程 3 で温間成形加工して複合成形体 (C) を製造する方法が記載されているが、溶融体成形体 (D) の代わりに射出成形体を調製しこれを温間成形加工して複合成形体 (C) を製造する方法が複合成形体 (C) を大量かつ迅速に生産できる点で好適である。

すなわち、まず、セルロース系ナノ物質 (A) 及び熱可塑性樹脂 (B) を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質 (A) 及び熱可塑性樹脂 (B) を含有する溶融複合組成物を調製する (工程 1)。次に、工程 1 で得られた溶融複合組成物を、射出成形し射出成形体 (E) を調製する (工程 2)。そして、工程 2 で得られた射出成形体 (E) をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する

(工程3) ことにより、効率よく複合成形体(C)を製造することができる。本発明はこのような実施形態も包含し得る。

[0064] 前記温間成形加工の温度は、熱可塑性樹脂(B)が結晶性樹脂である場合はその融点未満、熱可塑性樹脂(B)が非結晶性樹脂である場合はそのガラス転移温度未満、熱可塑性樹脂(B)が結晶性樹脂と非結晶性樹脂との混合物である場合は結晶性樹脂の融点未満であることが良好な物性を有する複合体(C)を得るために好ましい。

[0065] 温間成形加工では、熔融成形体(D)の厚さ(D_t)に対する複合成形体(C)の厚さ(C_t)の比(C_t/D_t)が、0.1~0.9、好ましくは0.1~0.8となる条件で加圧することが、良好な物性を有する複合体(C)を得るために好ましい。このため、各加工における諸条件は、(C_t/D_t)が前記範囲内となるよう調整すればよい。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、成分含量の%は、特記しない限り質量%を示す。

なお、請求の範囲及び明細書では、温間成形加工前の熔融成形体(D)の厚さの記号としてD_t、それを温間成形加工したのちに得られる複合成形体(C)の厚さの記号としてC_tが使用されているが、以下の実施例等においては、圧延に供した材料(すなわち圧延前の成形体)の材料の厚さの記号としてT₀、これを圧延したのちの成形体の厚さの記号としてT₁を使用することもある。

[0067] 実験材料

アルケニル無水コハク酸(ASA)で変性した化学修飾セルロースナノファイバー(CNF)を10質量%含有するポリプロピレン(マスターバッチ; 星光PMC株式会社)をポリプロピレン(PP)(ノバテックPP, MA04A, 日本ポリプロ(株))と混合し、次いで熔融混練して、セルロースナノファイバー(CNF)を5.9質量%含有するポリプロピレン(PP)

複合材料ペレット（熔融複合組成物）を作製した。また、複合材料ペレットから平板試料（120mm×62mm×2mm）を射出成形し（射出成形平板試料（比較例1））、得られた平板試料を切断することによって、圧延加工用試料（60mm×60mm×2mm、30mm×30mm×2mm）あるいは熔融用試料（熔融成形体作成用試料、30mm×30mm×2mm）とした。

[0068] 圧延加工

前記圧延加工用試料を離型剤で塗布したテフロンシートで挟み、37トンホットプレス機（NF-37，神藤金属工業所）あるいは300トンホットプレス機（TA-300-1W，山本鉄工所）を使って圧延した。圧延後の試料は概ね楕円形状であった。試料に低荷重（実施例1）を与える場合は37トンホットプレス機を使用し、試料に高荷重（実施例2～実施例12）を与える場合は300トンホットプレス機を使用した。圧延温度は120℃に設定し、圧延の程度を評価するため、圧延率を次式のように表した。

$$\text{圧延率 (\%)} = 100 \times (T_0 - T_1) / T_0$$

ここで、 T_0 = 初期の板厚、 T_1 = 圧延後の板厚

[0069] なお、プレス機で圧延加工用試料を圧延する場合は、試料とテフロンシートとの摩擦により試料中の位置、方向によって物性が異なる。そのため、図1に示すように、引張特性、熱特性の測定に使用した試験片は、圧延された試料（概ね楕円形状）中の異なる位置、方向で切り取り、測定に供した。実施例1、実施例2、実施例3では、それぞれ3つの圧延加工用試料（60mm×60mm×2mm）に異なる圧延荷重を与え（それぞれ88kN、263kN、940kN）、圧延された試料の中央部から切り取った試験片を評価した。実施例4、実施例5、実施例6、実施例7では同一の圧延加工用試料（60mm×60mm×2mm）に荷重（2986kN）を繰り返し6回与え、圧延された試料の異なる位置から試験片を得た。また、実施例8、実施例9、実施例10、実施例11、実施例12では同一の圧延加工用試料試験片（30mm×30mm×2mm）に荷重（926kN）を繰り返し6回

与え、圧延された試料の異なる位置、方向から試験片を得た。

[0070] 溶融成形体の調製

前記溶融用試料（この試料の組成は実施例 10 の組成に相当する、30 mm×30 mm×2 mm）をポリエチレンテレフタレートフィルムで挟み、ホットプレスを使って200℃で溶融し、この溶融物に変形しない程度の加圧下で冷却して、溶融成形体（比較例 2）を調製した。

[0071] 引張試験方法

圧延加工された試料、圧延加工前の射出成形平板試料（比較例 1）、溶融成形体（比較例 2）から、打抜きカッターを用いて、ダンベル状試験片（JIS K 6251 ダンベル状 8 号形）を作製した。なお、射出成形平板試料（比較例 1）（120 mm×62 mm×2 mm）に対しては、横（62 mm）方向中央部、横方向（実施例 1 と同じ方向）から試験片を得た。溶融成形体（比較例 2）は、溶融成形体に含有されているポリプロピレン（PP）分子及び化学修飾セルロースナノファイバー（CNF）に配向性がないことから、任意の位置、方向から試験片を得た。ダンベル状試験片（JIS K 6251 ダンベル状 8 号形）を作製した。引張試験は万能試験機（Instron 3365, インストロン ジャパン）を使い、引張速度は10 mm/minで行った。引張弾性率は応力-ひずみ曲線のひずみが0.05%から0.25%間の線形回帰による傾きから求めた。引張強度は最大の応力、破断ひずみは破断時のひずみである。応力-ひずみ曲線下の面積はマイクロソフト・エクセルソフトウェアを用いて、曲線とひずみ軸の間の面積を多数の台形に分割し、これらの面積を合計することにより求めた。すなわち、これらの面積は応力-ひずみ曲線をひずみ0から破断ひずみまで積分したものに近似的に対応する。

[0072] 線熱膨張係数（CTE）測定方法

圧延加工された試料、圧延加工前の射出成形平板試料（比較例 1）、溶融成形体（比較例 2）を縦30 mm×横2 mmに切断し、熱機械分析器（TMA/SS6100, エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社）を使ってC

T E を測定した。試料には引張応力 4 k P a を与え、昇温速度 5 °C / 分、窒素雰囲気下で測定した。4 0 °C から 8 0 °C までの範囲の C T E を求めた。

[0073] 代表的な試料（実施例 5、1 0 及び比較例 2）の応力－ひずみ曲線を図 2 に示す。圧延加工することにより強度、破断ひずみが増加し、応力－ひずみ曲線下の面積を増加させることが出来た。

[0074] 測定された物性をまとめて表 1 に示す。比較のため、圧延加工前の射出成形試料（比較例 1）と溶融成形体（比較例 2：この成形体の組成は実施例 1 0 の組成に相当する）の引張試験、C T E 測定も行った。圧延加工された試料の、溶融成形体（比較例 2）に対する割合（引張弾性率比、引張強度比、破断ひずみ比。応力－ひずみ曲線下の面積比、C T E 比）も示す。ただし、表中の厚さ比とは圧延後の試料厚さの、圧延前の試料厚さに対する割合を意味する。

[0075]

[表1]

	試料サイズ	荷重 (kN)	圧延前 の厚さ T_0 (mm)	圧延後 の厚さ T_1 (mm)	厚さ比 (T_1/T_0)	圧延率 (%)	弾性率 (GPa)	弾性率 比 E_{mc}/E_{md}	強度 (MPa)	強度 比	破断 ひずみ (%)	ひずみ 比	曲線下 の面積 (MPa%)	面積 比 AUC1/ AUC2	CTE (ppm/K)	CTE 比
実施例1	60 x 60mm	88	1.854	1.400	0.76	24	2.95	1.3	44.0	1.4	11.6	2.9	442	4.6		
実施例2	60 x 60mm	263	1.891	1.046	0.55	45	3.29	1.4	58.3	1.8	34.0	8.4	1790	18.5	146.9	0.86
実施例3	60 x 60mm	940	1.867	0.851	0.46	54	3.79	1.6	66.0	2.0	30.9	7.7	1785	18.5	85.3	0.50
実施例4	60 x 60mm	2986 (6回)	1.869	0.721	0.39	61	3.50	1.5	52.9	1.6	49.7	12.3	2444	25.3	126.9	0.74
実施例5			1.869	0.612	0.33	67	3.19	1.4	53.2	1.6	137.3	34.0	6707	69.3	130.6	0.76
実施例6			1.869	0.364	0.19	81	4.04	1.7	119.3	3.7	18.6	4.6	1544	16.0	108.8	0.63
実施例7			1.869	0.362	0.19	81	3.72	1.6	133.8	4.1	24.5	6.1	2345	24.2	85.0	0.50
実施例8	30 x 30mm	926 (6回)	1.867	0.529	0.28	72	3.16	1.4	50.8	1.6	81.3	20.1	3891	40.2	60.3	0.35
実施例9			1.867	0.191	0.10	90	5.29	2.3	195.7	6.1	20.6	5.1	2654	27.4	16.7	0.10
実施例10			1.867	0.195	0.10	90	5.62	2.4	206.6	6.4	21.4	5.3	2911	30.1	24.9	0.15
実施例11			1.867	0.189	0.10	90	4.94	2.1	195.8	6.1	17.7	4.4	2203	22.8	-4.8	-0.03
実施例12			1.867	0.194	0.10	90	5.01	2.2	201.4	6.2	21.0	5.2	2764	28.6	66.1	0.39
比較例1 射出成形			1.923	1.923	1.00	0	2.69	1.2	36.4	1.1	3.9	1.0	105	1.1		
比較例2 溶融成形			0.302	0.302	1.00	0	2.31	1.0	32.3	1.0	4.0	1.0	97	1.0	171.5	1.00

[0076] 実施例1から実施例4の比較から、圧延荷重の増加（あるいは試料厚さの減少）により、応力－ひずみ曲線下の面積（AUC1）が増加し、CTEが減少した。また、実施例4から実施例7の比較から、高延伸している領域・方向（試料中央から離れた領域・より延伸した方向）では高弾性、高強度、

低CTEが発現した。一方、低延伸している領域・方向（試料中央領域・より延伸していない方向）では高破断ひずみが発現した。実施例8から実施例12では、圧延応力（圧延荷重／圧延前試料面積）を更に増加させることにより、あるいは試料厚さを減少させることにより、引張弾性率、引張強度が更に増加した。

[0077] このように、本発明の複合成形体の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC1）は、その複合成形体と同一組成の溶融成形体（比較例2）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC2）の4倍以上であった。そして、本発明の複合成形体の引張弾性率（EMc）は、この複合成形体と同一組成の溶融成形体の引張弾性率（EMd）の1.3倍以上であった。本発明の複合成形体の引張強度は、この複合成形体と同一組成の溶融成形体の引張強度の1.4倍以上であった。また、本発明の複合成形体の破断ひずみは、この複合成形体と同一組成の溶融成形体の破断ひずみの2倍以上であった。本発明の複合成形体の線熱膨張係数（CTE）はこの複合成形体と同一組成の溶融成形体の（CTE）よりも小さかった。そして本発明の複合成形体はそのマトリックス樹脂の融点近くになると収縮するという特徴を有していることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）であって、前記複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC1）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の応力-ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも2倍である、複合成形体（C）。

[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位％）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

[請求項2] 前記複合成形体（C）が、前記溶融成形体（D）の温間せん断加工成形体、温間圧縮加工成形体、温間延伸加工成形体、及び温間圧延加工成形体からなる群から選ばれる少なくとも一種の成形体である、請求項1に記載の複合成形体（C）。

[請求項3] 前記複合成形体（C）の引張弾性率（EMc）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張弾性率（EMd）の少なくとも1.05倍である、請求項1又は2に記載の複合成形体（C）。

[請求項4] 下記（1）～（4）の特徴の少なくとも一つを有する、請求項1又は2に記載の複合成形体（C）

（1）前記複合成形体（C）の引張弾性率（EMc）が、当該複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張弾性率（EMd）の少なくとも1.05倍である。

（2）前記複合成形体（C）の引張強度が、この複合成形体（C）と同一組成の溶融成形体（D）の引張強度の少なくとも1.2倍である。

（3）前記複合成形体（C）の破断ひずみが、この複合成形体（C）

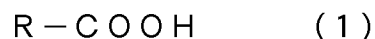
と同一組成の溶融成形体（D）の破断ひずみの少なくとも2倍である。

（4）前記複合成形体（C）の、40℃から80℃までの線熱膨張係数（CTE）が、 $-5 \sim 147$ （ppm/K）である。

[請求項5] 前記セルロース系ナノ物質（A）が、化学修飾されていてもよい、ミクロフィブリル化セルロース系繊維、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも一種のセルロース系ナノ物質である、請求項1～4のいずれかに記載の複合成形体（C）。

[請求項6] 前記セルロース系ナノ物質（A）は、当該物質を構成する糖鎖及び／又はリグニンの水酸基の一部が下記(i)～(iii)からなる群から選ばれる少なくとも一つの化学結合で修飾された、ミクロフィブリル化セルロース系繊維、セルロース系微粉末、及びセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも1種のセルロース系ナノ物質である、請求項5に記載の複合成形体（C）。

（i）下記式（1）で表されるカルボン酸とのエステル



[式中、Rは、(a)アルキル若しくはアルケニル基、(b)架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基、(c)架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたオキシアルキル基、又は(d)フェノキシアルキル基、アルキル基で置換されたフェノキシアルキル基又は架橋若しくは縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたフェノキシアルキル基を示す。]

（ii）アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸とのハーフエステル

（iii）カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基又はシアノエチル基とのエーテル

[請求項7] 前記セルロース系ナノ物質（A）の短径が1nm～10μmの範囲にある、請求項1～6のいずれかに記載の複合成形体（C）。

- [請求項8] 前記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、ポリオレフィン、ポリアミド、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、（メタ）アクリル樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリカーボネート－ＡＢＳアロイ（ＰＣ－ＡＢＳアロイ）、変性ポリフェニレンエーテル（ｍ－ＰＰＥ）、塩化ビニル樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリヒドロキシブチレート（ＰＨＢＴ）、ポリヒドロキシヘキサノエート（ＰＨＡＴ）、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体（ＰＨＢＨ）、及びポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である、請求項１～７のいずれかに記載の複合成形体（Ｃ）。
- [請求項9] 相溶化剤又は／及び無機フィラーをさらに含有する、請求項１～８のいずれかに記載の複合成形体（Ｃ）。
- [請求項10] 前記セルロース系ナノ物質（Ａ）の含有量が複合成形体（Ｃ）の質量に対して１～７０質量％である、請求項１～９のいずれかに記載の複合成形体（Ｃ）。
- [請求項11] セルロース系ナノ物質（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を含有する複合成形体（Ｃ）の製造方法であって、
- （１）セルロース系ナノ物質（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を含有する溶融複合組成物を調製する工程（工程１）
 - （２）工程１で得られた溶融複合組成物を溶融状態で成形し、冷却し、溶融成形体（Ｄ）を調製する工程（工程２）、及び
 - （３）工程２で得られた溶融成形体（Ｄ）をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する工程（工程３）を含み、
- 前記複合成形体（Ｃ）の応力－ひずみ曲線下の面積（ＡＵＣ１）が、前記溶融成形体（Ｄ）の応力－ひずみ曲線下の面積（ＡＵＣ２）の少

なくとも2倍である、複合成形体（C）の製造方法。

[ここで、前記応力-ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位%）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力-ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

[請求項12] 前記温間成形加工の温度が、前記熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂である場合はその融点未満であり、前記熱可塑性樹脂（B）が非結晶性樹脂である場合はそのガラス転移温度未満であり、前記熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂と非結晶性樹脂との混合物である場合は、結晶性樹脂の融点未満である、請求項11に記載の複合成形体（C）の製造方法。

[請求項13] 前記温間成形加工における、前記溶融成形体（D）の厚さ（ D_t ）に対する前記複合成形体（C）の厚さ（ C_t ）の比（ C_t/D_t ）が、0.1～0.9である、請求項11又は12に記載の複合成形体（C）の製造方法。

[請求項14] セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する複合成形体（C）の製造方法であって、

（1）セルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する組成物を溶融してセルロース系ナノ物質（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含有する溶融複合組成物を調製する工程（工程1）

（2）工程1で得られた溶融複合組成物を、射出成形し射出成形体（E）を調製する工程（工程2）、及び

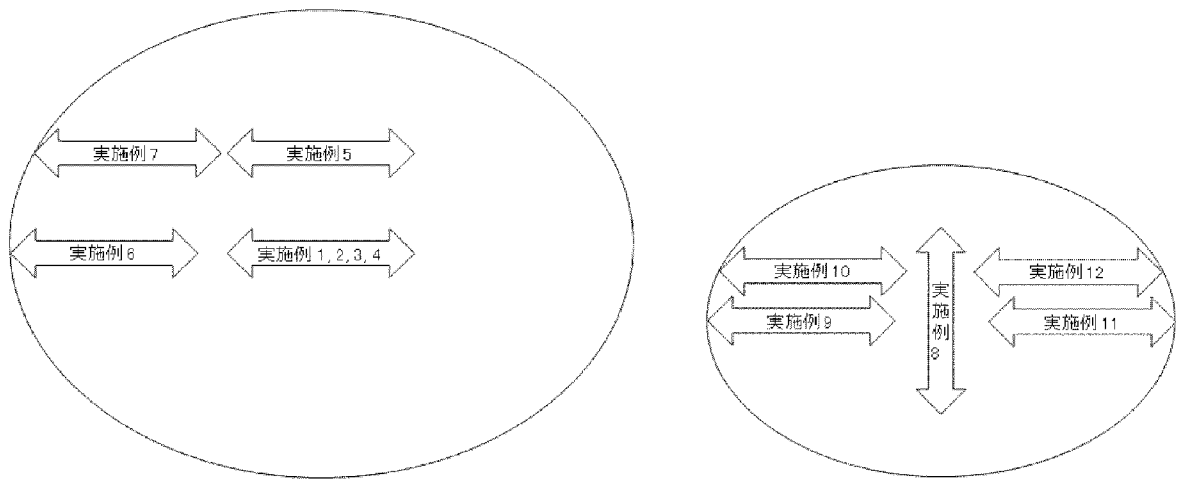
（3）工程2で得られた射出成形体（E）をせん断、圧縮、延伸、及び圧延からなる群から選ばれる少なくとも一つの方法により温間成形加工する工程（工程3）を含み、

前記複合成形体（C）の応力-ひずみ曲線下の面積（ $AUC1$ ）が、

前記溶融成形体（D）の応力－ひずみ曲線下の面積（AUC2）の少なくとも2倍である、複合成形体（C）の製造方法。

[ここで、前記応力－ひずみ曲線は、前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）を引張試験に供して得られる、ひずみ（単位％）を横軸に、応力（単位MPa）を縦軸にして描かれた曲線であり、前記面積は、前記曲線のうち、前記応力－ひずみ曲線の原点（応力0）から前記複合成形体（C）又は前記溶融成形体（D）の破断に至るまでの曲線部分の下から横軸までの面積を意味する。]

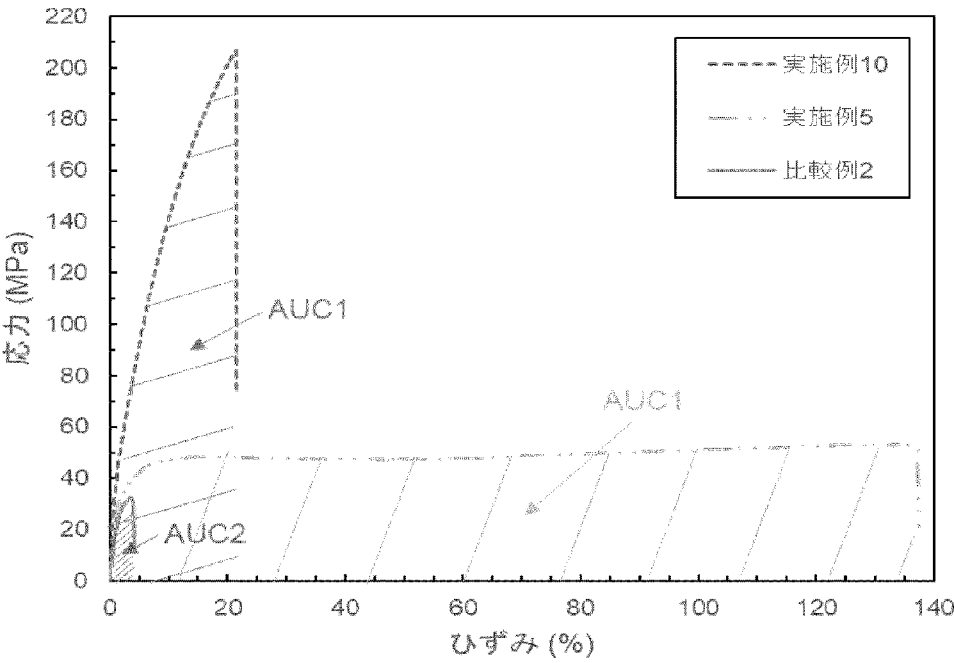
[図1]



(a) 60 mm x 60 mm 圧延用試料の圧延後

(b) 30 mm x 30 mm 圧延用試料の圧延後

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 1/02*(2006.01)i; *C08L 101/00*(2006.01)i; *C08J 5/00*(2006.01)i; *B29C 43/34*(2006.01)i

FI: B29C43/34; C08L101/00; C08J5/00 CEP; C08L1/02

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)

C08L1/02; C08L101/00; C08J5/00; B29C43/34

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-510920 A (SWETREE TECHNOLOGIES AB) 28 March 2013 (2013-03-28) paragraphs [0004]-[0039]	1-14
Y	JP 2018-527454 A (STORA ENSO OYJ) 20 September 2018 (2018-09-20) paragraph [0134]	1-14

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001458

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2013-510920	A	28 March 2013	US	2012/0295313	A1	
				paragraphs [0002]-[0055]			
JP	2018-527454	A	20 September 2018	US	2018/0265665	A1	
				paragraph [0136]			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 1/02(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i; B29C 43/34(2006.01)i FI: B29C43/34; C08L101/00; C08J5/00 CEP; C08L1/02														
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）） C08L1/02; C08L101/00; C08J5/00; B29C43/34														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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）														
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												
Y	JP 2013-510920 A（スヴェトリ・テクノロジー・アーベ） 28.03.2013（2013-03-28） 段落 [0004] 乃至段落 [0039]	1-14												
Y	JP 2018-527454 A（ストラ エンソ オーワイジェイ） 20.09.2018（2018-09-20） 段落 [0134]	1-14												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 23.03.2022	国際調査報告の発送日 05.04.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田代 吉成 4R 9448 電話番号 03-3581-1101 内線 3469													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001458

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-510920	A	28.03.2013	US 2012/0295313 A1 段落 [0 0 0 2] 乃至段落 [0 0 5 5]	
JP	2018-527454	A	20.09.2018	US 2018/0265665 A1 段落 [0 1 3 6]	