



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044003
(43) 공개일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) B29B 7/10 (2006.01)
B29B 7/92 (2006.01) B29B 9/06 (2006.01)
B29B 9/14 (2006.01) B29C 70/28 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
B29B 17/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006002
(22) 출원일자(국제) 2018년08월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/031249
(87) 국제공개번호 WO 2019/039569
국제공개일자 2019년02월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-160678 2017년08월23일 일본(JP)

(71) 출원인
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고
(72) 발명자
하라 히데카즈
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이
히로이시 지로우
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 2반 3
고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재, 이를 이용한 펠릿 및 성형체, 그리고 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법

(57) 요약

폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하이고, 흡수율이 다음식을 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재, 이 복합재를 이용한 펠릿 및 성형체, 그리고 당해 복합재의 제조 방법.

[식](흡수율)<(셀룰로오스 유효 질량비)²×0.01

(52) CPC특허분류

B29B 7/10 (2013.01)
B29B 7/92 (2013.01)
B29B 9/06 (2013.01)
B29B 9/14 (2013.01)
B29C 70/28 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
B29B 2017/0293 (2013.01)
C08K 2003/0812 (2013.01)

(72) 발명자

사와다 유카

일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시카가이샤 나이

다즈케 마사미

일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시카가이샤 나이

스즈키 토시히로

일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 2반 3고
후루카와 덴키 교교 가부시카가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하이고,

23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 I a]를 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

$$[\text{식 I a}](\text{흡수율 A}[\%]) < (\text{셀룰로오스 유효 질량비}[\%])^2 \times 0.01$$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡수율 A는, 사전에 함수율(含水率) 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 복합재에 대해서 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 II a]에 의해 산출되고,

상기 셀룰로오스 유효 질량비는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로 열 중량 분석(TGA)을 행하고, 하기 [식 III]에 의해 산출된 것인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

$$[\text{식 II a}](\text{흡수율 A}[\%]) = (\text{침지 후 질량}[\text{g}] - \text{침지 전 질량}[\text{g}]) \times 100 / (\text{침지 전 질량}[\text{g}])$$

$$[\text{식 III}](\text{셀룰로오스 유효 질량비}[\%]) = (270 \sim 390^\circ\text{C의 질량 감소}[\text{mg}]) \times 100 / (\text{열 중량 분석에 부지기 전의 복합재 시료의 질량}[\text{mg}])$$

청구항 3

폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하이고,

23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 I a]를 충족하고, 또한/또는, 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 B와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기식 [I b]를 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

$$[\text{식 I a}](\text{흡수율 A}[\%]) < (\text{셀룰로오스 유효 질량비}[\%])^2 \times 0.01$$

$$[\text{식 I b}](\text{흡수율 B}[\%]) < (\text{셀룰로오스 유효 질량비}[\%]) \times 0.7$$

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 흡수율 A는, 사전에 함수율 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 II a]에 의해 산출되고,

상기 흡수율 B는, 사전에 함수율 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 II b]에 의해 산출되고,

상기 셀룰로오스 유효 질량비는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로 열 중량 분석(TGA)을 행하고, 다음 하기 [식 III]에 의해 산출된 것인 것을 특징

으로 하는 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[식 IIa](흡수율 A[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

[식 IIb](흡수율 B[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

[식 III](셀룰로오스 유효 질량비[%])=(270~390℃의 질량 감소[mg])×100/(열 중량 분석에 부치기 전의 복합재 시료의 질량[mg])

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 5질량부 이상 50질량부 미만인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 상기 폴리올레핀 수지 중에 분산된 알루미늄을 함유하고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 상기 알루미늄의 함유량이 1질량부 이상 40질량부 이하인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 7

제6항에 있어서,

X-Y 최대 길이가 0.005mm 이상인 알루미늄의 수에 차지하는 X-Y 최대 길이가 1mm 이상인 알루미늄의 수의 비율이 1% 미만인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 23℃의 물에 20일간 침지한 후의 흡수율이 0.1~10%이고, 또한 내충격성이, 23℃의 물에 20일간 침지하기 전보다도 침지한 후의 쪽이 높은, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지가, 겔·투과·크로마토그래피 측정으로 얻어지는 중량 평균 분자량 Mw에 대한 Z 평균 분자량 Mz의 비가, $M_z/M_w \geq 4$ 를 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

섬유 길이 1mm 이상의 셀룰로오스 섬유를 함유하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지에 차지하는 폴리프로필렌 수지의 비율이 50질량% 이상인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 폴리프로필렌 수지와 다음의 (a)~(c)의 적어도 1종 이

상을 원료로 하여 얻어지는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재:

- (a) 종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 갖는 폴리에틸렌 라미네이트 가공지,
- (b) 상기 폴리에틸렌 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩,
- (c) 셀룰로오스·알루미늄 부착 폴리에틸렌 박막편.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 무기질재를 함유하고, 상기 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여, 상기 무기질재의 함유량이 1질량부 이상 100질량부 이하인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 25질량부 이상 50질량부 미만이고, 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 성형했을 때의 성형체의 굽힘 강도가 40MPa 이상인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

함수율이 1질량% 미만인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론을 함께 10질량부 이하의 양으로 함유하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 이용한 펠릿 또는 성형체.

청구항 18

다음의 (I)~(VI) 중 어느 것을 포함하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법으로서,

당해 (I)~(VI)에 있어서의 용융 혼련(混練)을, 교반 날개를 갖는 배치식 혼련 장치를 이용하여 행하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법:

(I) 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편을 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것;

(II) 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것;

(III) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩을, 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것;

(IV) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기의 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편이, 셀룰로오스 섬유와 알루미늄이 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편이고, 상기 폴리올레핀 라미네이트 가공지가 알루미늄 박막층을 갖는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서,

상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련이, 상기 교반 날개를 회전시켜, 이 교반에 의해 장치 내의 온도를 높여 용융 혼련하는 것인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련을 아임계(亞臨界) 상태의 물의 존재하에서 행하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련을, 셀룰로오스재(材)를 혼합하여 행하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

청구항 23

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 알루미늄을 분산하여 이루어지고, X-Y 최대 길이가 0.005 mm 이상인 알루미늄의 수에 차지하는 X-Y 최대 길이가 1mm 이상인 알루미늄의 수의 비율이 1% 미만인, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재, 이를 이용한 펠릿 및 성형체, 그리고 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우유팩과 같은 종이제 음료 용기를 구성하고 있는 라미네이트 가공지는, 주로 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 종이의 표면에, 종이 부분으로의 음료의 침투를 막기 위해 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 박막이 접착되고, 또한 가스 배리어성 등의 향상을 위해, 필요에 따라 알루미늄 박막층이 조입된 적층체 구조를 취한다. 이 라미네이트 가공지를 리사이클하려면, 종이 부분(펄프)과 폴리올레핀 박막 부분(폴리올레핀 박막편)을 분리 처리할 필요가 있다.

[0003] 분리 처리의 방법은, 펄퍼라고 불리는 장치 내에서 라미네이트 가공지를 장시간 수중에서 교반함으로써, 라미네이트 가공지로부터 라미네이트 가공지의 종이 부분의 일부를 벗겨내는 방법이 일반적이고, 이와 같이 하여 분리된 종이 부분은, 재생지의 원료가 되고 있다.

[0004] 그러나, 폴리올레핀 박막편은, 그의 표면에 다수의 종이 성분(셀룰로오스 섬유로 이루어지는 지편)이 불균일하게 부착된 상태이고 게다가 크기나 형상이 가지각색이고, 또한, 폴리올레핀 박막편에 부착되어 있는 셀룰로오스 섬유는, 상기 펄퍼에 의한 종이의 분리 처리 시에 다량으로 흡수하고 있다. 이러한 폴리올레핀 박막편을 수지

제품의 원료로서 재이용하려면 충분한 건조 처리가 필요해져, 재이용에 많은 에너지를 소비해 버린다. 또한, 원료의 크기나 형상이 불균일하기 때문에, 이를 혼련(混練)하여 균질한 조성이나 물성의 수지를 얻는 것은 곤란했다. 그 때문에, 이러한 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 그대로 매립되어 폐기 처분되거나, 연료로서 재이용되고 있는 것이 실정이다.

[0005] 그래서, 환경 부하를 저감하는 관점에서, 상기 폴리올레핀 박막편을 수지 제품의 원료로서 재이용하는 기술의 개발이 요망되고 있었다.

[0006] 라미네이트 가공지의 재이용에 관련되는 기술, 혹은 셀룰로오스를 함유하는 수지 재료에 관련되는 기술이 몇 가지 보고되어 있다.

[0007] 일본특허 제4680000호 공보(특허문헌 1)에는, 라미네이트 가공지로 이루어지는 사용 완료 음료 용기의 재이용 기술로서, 라미네이트 가공지를, 종이 부분과 폴리에틸렌 박막 부분으로 분리하는 일 없이 그대로 작게 분쇄하여, 폴리프로필렌 등과 함께 2축 압출기로 혼련함으로써 종이 함유 수지 조성물을 제조하고, 추가로 여기에 유동성 향상제를 더하여 사출 성형하는 방법이 기재되어 있다.

[0008] 또한, 일본특허 제4950939호 공보(특허문헌 2)에는, 사용 완료의 PPC 용지와, 사용 완료의 음료 용기 등의 PET 재 등을 아울러 재이용하는 기술이 개시되어 있고, PPC 용지를 잘게 재단하여 함수(含水)시킨 후, 잘게 재단한 PET재와 함께, 아임계(亞臨界) 상태의 물의 존재하에서 혼련함으로써, 사출 성형용 수지를 제작하는 방법이 기재되어 있다.

[0009] 이 특허문헌 2의 기술은, PPC 용지와 PET재를 아임계 상태의 물의 존재하에서 혼련함으로써, PPC 용지의 셀룰로오스 섬유와 용융된 PET재를, 비교적으로 균일하게 섞이기 쉽게 하는 것이다.

[0010] 또한, 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 균일하게 분산시키면, 수지 단체보다도, 굽힘 강도가 향상하는 등, 물성이 개선되는 것이 알려져 있다. 예를 들면 일본공개특허공보 2011-93990호(특허문헌 3)에는, 비(非)피브릴화 섬유상 셀룰로오스와 열가소성 수지를 배치식 밀폐형 혼련 장치를 이용하여 용융 혼련함으로써, 셀룰로오스 섬유를 함유하는 강도가 높은 수지 성형체를 제조하는 기술이 개시되어 있다.

[0011] 또한, 일본특허 제4846405호 공보(특허문헌 4)에는, 라미네이트 가공지를 종이 부분과 폴리에틸렌 박막 부분으로 분리하는 일 없이 그대로 분쇄하여, 비스크류 타입 조립기로 원기동 형상 펠릿으로 하여 이에 물을 흡수시키고, 추가로 폴리프로필렌을 더하여 2축 압출기로 가열 혼련하여 종이 배합 수지 조성물을 얻는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본특허 제4680000호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허 제4950939호 공보
(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2011-93990호
(특허문헌 0004) 일본특허 제4846405호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 특허문헌 1 기재의 기술에서는, 라미네이트 가공지로부터 종이 부분을 벗겨내지 않고 0.5mm~2.5mm의 미세한 입경으로 분쇄하여 폴리프로필렌이나 변성 폴리프로필렌을 더하고, 2축 압출기로 혼련하여 종이 함유 수지 조성물을 얻고, 추가로, 여기에 유동성 향상제를 함유하는 혼합물을 더하여 사출 성형을 행하고 있다. 특허문헌 1 기재의 기술은, 원료를 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것이 아니다.

[0014] 또한, 특허문헌 2는 오피스로부터 배출되는 사용 완료 배출지인 PPC 용지를 함수시킨 후, 탈수하고, PET 수지 또는 PP수지와 혼합하여 아임계 혹은 초임계 처리를 행하여 사출 성형용 수지를 제조하는 제조 방법에 관한 발

명이다.

- [0015] 특허문헌 2 기재의 발명은, 단순히 PPC 고지(古紙)와 PET 수지 등의 용기 리사이클 수지를 각각 준비하여 혼합 처리하여 리사이클하는 것이고, 종이와 폴리에틸렌 박막이 접착된 라미네이트 가공지, 혹은 폴리에틸렌 박막에 종이 부착된 상태의 박막편 등을 그대로 이용하여 리사이클하는 것이 아니다.
- [0016] 특허문헌 2 기재의 기술에 있어서는, PPC 용지를 구성하는 다수의 셀룰로오스 섬유가 복잡하게 서로 얽혀 있어, 이를 충분히 해섬(解纖)하여 풀어진 상태로 하는 것은 어렵기 때문에, PPC 용지를 잘게 재단한 것을 이용하고 있다.
- [0017] 또한, PPC 용지는, 재단면으로부터의 흡수가 우위이기 때문에, 재단면의 표면적을 증가시키기 위해 PPC 용지를 잘게 재단하여 함수, 탈수 처리를 행하지 않으면, 아임계 혹은 초임계 처리에 의한 셀룰로오스 섬유의 해섬이 충분히 진행되지 않는다. 이 재단을 충분히 행하지 않는 경우, 제조한 사출 성형용 수지 중에, 해섬되어 있지 않은 지면(셀룰로오스 섬유의 집괴(集塊))이 적잖게 잔존하여, 이것이 사출 성형용 수지의 강도 저하, 함수 특성의 악화의 원인이 될 수 있는 문제가 있다.
- [0018] 또한, 상기 특허문헌 3 기재의 기술에서는, 열가소성 수지와 섬유상 셀룰로오스를 별개의 재료로서 배치식 용융 혼련 장치의 교반실에 투입하여, 열가소성 수지와 섬유상 셀룰로오스를 용융 혼련함에 있어서, 섬유상 셀룰로오스는 용융시키지 않고 열가소성 수지를 용융시키는 것이다. 즉, 특허문헌 3 기재의 기술에서는, 이용하는 원료가, 목적의 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 말하자면 순품(純品)이고, 전술과 같은 종이와 폴리에틸렌 박막이 접착된 라미네이트 가공지, 혹은 폴리에틸렌 박막에 종이 부착된 상태의 박막편 등을 리사이클하는 것이 아니다.
- [0019] 또한 물성이 상이한 열가소성 수지와 섬유상 셀룰로오스를 각각 투입하여 혼합한 경우, 열가소성 수지 중에 섬유상 셀룰로오스가 충분히 균일한 상태로 분산되어, 일체화한 수지 조성물로 하는 것은 어렵다. 즉, 섬유상 셀룰로오스의 응집물 등이 생기기 쉬워, 수지 성형체의 강도 저하를 초래할 우려가 있다. 그 때문에, 특허문헌 3 에는, 애스펙트비가 5~500인 섬유상의 셀룰로오스를 이용하는 것이 기재되어 있다.
- [0020] 또한, 특허문헌 4 기재의 기술에서는, 라미네이트 가공지로부터 종이 부분을 벗겨내지 않고 분쇄하여 비스크류 타입 조립기로 펠릿화하여 물을 흡수시키고, 폴리프로필렌을 더하여 2축 압출기로 혼련하여 종이 함유 수지 조성물을 얻고 있다. 그러나, 특허문헌 4에는, 얻어지는 수지 조성물에 있어서의 셀룰로오스 섬유의 균일 분산성이나, 당해 수지 조성물의 물성(성형 재료로서의 유용성)에 관한 구체적인 기재는 없다.
- [0021] 예를 들면, 옥외 등에서 사용하는 제품의 부재에는, 비교적 고온 환경하에 있어서도, 흡수하기 어려운 특성이 요구되고 있다. 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 라미네이트 가공지와 폴리에틸렌 수지나 폴리프로필렌 수지 등의 폴리에틸렌 수지를 혼련하여 얻어지는 수지 복합재는, 특히 고온하에 있어서 흡수성이 높아, 실용화에 있어서 문제가 생길 수 있는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0022] 본 발명은, 폴리에틸렌 수지 중에, 특정량의 셀룰로오스 섬유가 충분히 균일한 상태로 분산되어 이루어지고, 흡수성이 억제되고, 인장 강도, 굽힘 강도 등의 기계 강도가 우수한 수지 제품의 원료로서 유용한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재, 이 복합재를 이용한 펠릿 및 성형체를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한 본 발명은, 당해 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재를 얻는 데에 적합한, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명은, 폴리에틸렌 수지 중에, 특정량의 셀룰로오스 섬유가 충분히 균일한 상태로 분산되어 이루어지고, 소정 온도의 고온하에 있어서도 흡수하기 어렵고, 인장 강도, 굽힘 강도 등의 기계 강도가 우수한 수지 제품의 원료로서 유용한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재, 이 복합재를 이용한 펠릿 및 성형체를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한 본 발명은, 당해 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재를 얻는 데에 적합한, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리에틸렌 수지 복합재의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명자들은, 종이와 폴리에틸렌 박막층을 갖는 폴리에틸렌 라미네이트 가공지, 이 폴리에틸렌 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩, 및/또는 이들을 펄퍼로 처리하여 얻어지는, 셀룰로오스 섬유가 부착된 상태의 폴리에틸렌 박막편을, 폴리프로필렌 수지와 혼합한 후, 교반 날개를 갖는 배치식 혼련 장치를 이용하여, 물의 존재하, 특정 조건에서 용융 혼련함으로써, 수분을 제거하면서, 폴리에틸렌 수지 중에 셀룰로오스 섬유가 충분히 균일하게 분산되어 일체화한, 소정의 흡수율 특성 등을 갖고 수지 제품의 원료로서 적합한 물성을 갖는 복합

재가 얻어지는 것을 발견했다. 또한 마찬가지로의 복합재는, 상기 용융 혼련 시에 폴리프로필렌 수지를 배합하지 않고, 용융 혼련 후에 폴리프로필렌 수지를 배합하여 혼련하는 것에 의해서도 얻어지는 것을 발견했다.

[0025] 본 발명은 이들 인식에 기초하고 추가로 검토를 거듭하여, 완성되기에 이른 것이다.

[0026] 즉 상기 과제는 이하의 수단에 의해 해결되었다.

[0027] [1]

[0028] 폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하이고,

[0029] 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 Ia]를 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0030] [식 Ia](흡수율 A[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])²×0.01

[0031] [2]

[0032] 상기의 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A는, 사전에 함유율(含水率) 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 IIa]에 의해 산출되고,

[0033] 상기 셀룰로오스 유효 질량비는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로 열 중량 분석(TGA)을 행하고, 하기 [식 III]에 의해 산출된 것인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0034] [식 IIa](흡수율 A[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

[0035] [식 III](셀룰로오스 유효 질량비[%])=(270~390℃의 질량 감소[mg])×100/(열 중량 분석에 부지기 전의 복합재 시료의 질량[mg])

[0036] [3]

[0037] 폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하이고,

[0038] 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 Ia]를 충족하고, 또한/또는, 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 B와 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 Ib]를 충족하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0039] [식 Ia](흡수율 A[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])²×0.01

[0040] [식 Ib](흡수율 B[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])×0.7

[0041] [4]

[0042] 상기의 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 A는, 사전에 함유율 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 IIa]에 의해 산출되고,

[0043] 상기의 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율 B는, 사전에 함유율 0.5질량% 이하가 될 때까지 건조한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 다음식 [식 IIb]에 의해 산출되고,

[0044] 상기 셀룰로오스 유효 질량비는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재에 대해서, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로 열 중량 분석(TGA)을 행하고, 하기 [식 III]에 의해 산출된 것인 것을 특징으로 하는 [3]에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0045] [식 IIa](흡수율 A[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

- [0046] [식 IIb](흡수율 B[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])
- [0047] [식 III](셀룰로오스 유효 질량비[%])=(270~390℃의 질량 감소[mg])×100/(열 중량 분석에 부치기 전의 복합재 시료의 질량[mg])
- [0048] [5]
- [0049] 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 5질량부 이상 50질량부 미만인, [1] ~ [4] 에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0050] [6]
- [0051] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 상기 폴리올레핀 수지 중에 분산된 알루미늄을 함유하고, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 상기 알루미늄의 함유량이 1질량부 이상 40질량부 이하인, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0052] [7]
- [0053] X-Y 최대 길이가 0.005mm 이상인 알루미늄의 수에 차지하는 X-Y 최대 길이가 1mm 이상인 알루미늄의 수의 비율이 1% 미만인, [6] 에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0054] [8]
- [0055] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 23℃의 물에 20일간 침지한 후의 흡수율이 0.1~10%이고, 또한 내충격성이, 23℃의 물에 20일간 침지하기 전보다도 침지한 후의 쪽이 높은, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0056] [9]
- [0057] 상기 폴리올레핀 수지가, 겔·투과·크로마토그래피 측정으로 얻어지는 중량 평균 분자량 Mw에 대한 Z 평균 분자량 Mz의 비가, $M_z/M_w \geq 4$ 를 충족하는, [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0058] [10]
- [0059] 섬유 길이 1mm 이상의 셀룰로오스 섬유를 함유하는, [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0060] [11]
- [0061] 상기 폴리올레핀 수지에 차지하는 폴리프로필렌 수지의 비율이 50질량% 이상인, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0062] [12]
- [0063] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 폴리프로필렌 수지와 다음의 (a)~(c)의 적어도 1종 이상을 원료로 하여 얻어지는, [1] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0064] (a) 종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 갖는 폴리에틸렌 라미네이트 가공지,
- [0065] (b) 상기 폴리에틸렌 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩,
- [0066] (c) 셀룰로오스·알루미늄 부착 폴리에틸렌 박막편.
- [0067] [13]
- [0068] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 무기질재를 함유하고, 상기 폴리올레핀 수지 100질량부에 대하여, 상기 무기질재의 함유량이 1질량부 이상 100질량부 이하인, [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.
- [0069] [14]
- [0070] 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 상기 셀룰로오스 섬유의 비율이 25질

량부 이상 50질량부 미만이고, 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 성형했을 때의 성형체의 굽힘 강도가 40MPa 이상인, [1] ~ [13] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0071] [15]

[0072] 함수율이 1질량% 미만인, [1] ~ [14] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0073] [16]

[0074] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가, 상기 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 합 유량 100질량부에 대하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론을 함께 10질량부 이하의 양으로 함유하는, [1] ~ [15] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재.

[0075] [17]

[0076] [1] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 이용한 펄릿 또는 성형체.

[0077] [18]

[0078] 다음의 (I)~(IV) 중 어느 것을 포함하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법으로서,

[0079] 당해 (I)~(IV)에 있어서의 용융 혼련을, 교반 날개를 갖는 배치식 혼련 장치를 이용하여 행하는, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0080] (I) 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편을 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것.

[0081] (II) 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것.

[0082] (III) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩을, 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것.

[0083] (IV) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것.

[0084] [19]

[0085] 상기의 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편이, 셀룰로오스 섬유와 알루미늄이 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편이고, 상기 폴리올레핀 라미네이트 가공지가 알루미늄 박막층을 갖는, [18] 에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0086] [20]

[0087] 상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련이, 상기 교반 날개를 회전시켜, 이 교반에 의해 장치 내의 온도를 높여 용융 혼련하는 것인, [18] 또는 [19] 에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0088] [21]

[0089] 상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련을 아임계 상태의 물의 존재하에서 행하는, [18] ~ [20] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0090] [22]

[0091] 상기 (I)~(IV)에 있어서의 상기 용융 혼련을, 셀룰로오스재(材)를 혼합하여 행하는, [18] ~ [21] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0092] [23]

[0093] 상기 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재가 알루미늄을 분산하여 이루어지고, X-Y 최대 길이가 0.005 mm 이상인 알루미늄의 수에 차지하는 X-Y 최대 길이가 1mm 이상인 알루미늄의 수의 비율이 1% 미만인, [18] ~ [22] 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법.

[0094] 본 발명에 있어서, 「~」를 이용하여 나타나는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로 하여 포함하는 범위를 의미한다.

[0095] 본 발명의 복합재는, 적어도, 폴리프로필렌 수지를 포함하는 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 또한, 알루미늄이나 무기물을 필요에 따라서 소정량 포함하는 것이 허용되는 복합재이다.

발명의 효과

[0096] 본 발명의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재, 펠릿 및 성형체는, 흡수성이 억제되고, 인장 강도, 굽힘 강도 등의 기계 강도가 우수한 수지 제품의 원료로서 유용하다. 또한, 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재, 펠릿 및 성형체는, 소정 온도의 고온하에 있어도 흡수성이 효과적으로 억제되고, 인장 강도, 굽힘 강도 등의 기계 강도가 우수한 수지 제품의 원료로서 유용하다.

[0097] 본 발명의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제조 방법에 의하면, 종이와 폴리올레핀 박막층을 갖는 폴리올레핀 라미네이트 가공지, 이 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩 및/또는, 이들을 펄퍼로 처리하여 얻어지는, 셀룰로오스 섬유가 부착된 상태의 폴리올레핀 박막편을 그대로 원료로서 이용하여, 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 특정량 분산하여 이루어지고, 소정의 흡수율을 갖고, 수지 제품의 원료로서 유용한 복합재를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0098] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0099] 이하에, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0100] [셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재]

[0101] 본 발명의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재(이하, 간단히 「본 발명의 복합재」라고도 칭함)는, 폴리에틸렌(PE) 수지나 폴리프로필렌(PP) 수지 등의 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유를 분산하여 이루어지고, 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율과 셀룰로오스 유효 질량비의 관계가 하기 [식 Ia]를 충족한다([식 Ia]에 있어서의 흡수율을 「흡수율 A」라고 칭함). 흡수율이 지나치게 높으면 흡수 시의 굽힘 강도 등의 기계 특성이 저하하는 경향이 있다. 흡수율을 작게 하려면 셀룰로오스 섬유의 함유량을 적게 하거나, 셀룰로오스 섬유를 짧게 하거나 하여 흡수를 억제하는 것을 생각할 수 있다. 실질적으로는, 예를 들면, 흡수율 A를 소정값 이하로 제어하는 것이 어렵기 때문에, 흡수율 A는 0.005% 이상, 혹은 0.1% 이상이다. 상세하게는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상인 경우는, 실질적인 흡수율 A는 0.005% 이상이고, 셀룰로오스 섬유의 비율이 5질량부 이상인 경우는, 실질적인 흡수율 A는 0.1% 이상이다. 후술하는 셀룰로오스 유효 질량비가 5~40%의 범위이면, 보다 바람직하다.

[0102] [식 Ia](흡수율 A[%]) < (셀룰로오스 유효 질량비[%])² × 0.01

[0103] 「흡수율 A」(단위: %)는, 복합재를 이용하여 성형한, 세로 100mm, 가로 100mm, 두께 1mm의 성형체를, 23℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율을 의미하고, 하기 [식 IIa]에 의해 산출한다(상세하게는 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정됨).

[0104] [식 IIa](흡수율 A[%]) = (침지 후 질량[g] - 침지 전 질량[g]) × 100 / (침지 전 질량[g])

[0105] 여기에서, 셀룰로오스 유효 질량비는, 사전에 대기 분위기 중에서 80℃ × 1시간의 건조를 행하여 건조 상태로 한 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 시료를 이용하여, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로, 23℃에서 400℃까지 열 중량 분석(TGA)을 행하고, 하기 [식 III]에 의해 산출할 수 있다.

[0106] [식 III](셀룰로오스 유효 질량비[%]) =

[0107] (복합재 시료의 270~390℃의 질량 감소[mg]) × 100 / (열 중량 분석에 부지기 전의 건조 상태의 복합재 시료의 질량[mg])

- [0108] 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 유효 질량비는, 복합재 중의 셀룰로오스 섬유의 함유량에 상당한다. 즉, 본 발명에 있어서, 복합재 중의 셀룰로오스 섬유의 함유량은 셀룰로오스 유효 질량비에 의해 구할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 일 실시 형태에서는, 흡수율이 상기 [식 I a]를 충족하고, 또한/또는(및/또는), 하기 [식 1b]를 충족한다([식 I b]에 있어서의 흡수율을 「흡수율 B」라고 칭함). 전술한 것과 마찬가지로의 관점에서, 셀룰로오스 섬유 중의 흡수율은 낮은 쪽이 바람직하지만, 실질적으로는, 예를 들면, 흡수율 B를 소정값 이하로 제어하는 것이 어렵기 때문에, 흡수율 B는 0.005% 이상, 혹은 0.1% 이상이다. 상세하게는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상인 경우는, 실질적인 흡수율 B는 0.005% 이상이고, 셀룰로오스 섬유의 비율이 5질량부 이상인 경우는, 실질적인 흡수율 B는 0.1% 이상이 된다. 후술하는 셀룰로오스 유효 질량비가 5~40%의 범위이면, 보다 바람직하다.
- [0110] [식 I b](흡수율 B[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])×0.7
- [0111] 「흡수율 B」(단위: %)는, 복합재를 이용하여 성형한, 세로 100mm, 가로 100mm, 두께 1mm의 성형체를, 80℃의 물에 20일간 침지했을 때의 흡수율을 의미하고, 하기 [식 II b]에 의해 산출한다(상세하게는 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정됨).
- [0112] [식 II b](흡수율 B[%])=(침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])
- [0113] 여기에서, 셀룰로오스 유효 질량비는, 전술한 [식 III]에 의해 산출된다.
- [0114] 본 발명의 복합재는, 흡수성이 높은 셀룰로오스 섬유를 함유함에도 불구하고, 이 복합재는 흡수율의 증대가 소정의 레벨로 억제되어 있다. 이 이유는 확실하지 않지만, 셀룰로오스 섬유가 폴리올레핀 수지 중에 균일하게 분산되어 이루어지는 형태에 의해, 셀룰로오스 섬유와 폴리올레핀 수지가 말하자면 일체화한 상태가 되어 셀룰로오스 섬유의 흡수성이 폴리올레핀 수지에 의해 효과적으로 마스크되는 것이라고 추정된다. 또한, 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유와 알루미늄을 균일 분산시키기 위해서는, 후술하는 바와 같이 물의 존재하에서, 특정 조건에서 용융 혼련하는 것이 필요하다. 이 용융 혼련에 있어서 폴리올레핀 수지의 일부가 저분자화하여, 그의 표면에 친수기가 생성되고, 이 친수기가 셀룰로오스 섬유 표면의 친수성과 결합하여, 결과적으로 표면의 친수성기가 감소하는 것, 혹은 용융 혼련에 있어서의 열수(熱水) 내지 아임계 상태의 물의 작용으로 셀룰로오스가 분해되어, 친수성기가 감소하는 것 등도 흡수성 억제의 한 원인이라고 생각된다.
- [0115] 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 복합재는, 흡수성이 높은 셀룰로오스 섬유를 함유함에도 불구하고, 이 복합재는 상온 시 및/또는 가온 시의 흡수율이 소정의 레벨로 억제되어 있다(즉, 환경 온도에 관계없이, 흡수율이 효과적으로 억제되어 있음). 이 이유는 확실하지 않지만, 전술한 것과 마찬가지로의 이유에 의한 것이라고 추정된다.
- [0116] 본 발명의 복합재는, 상기의 저분자화 등의 영향에 의해, 상기 폴리올레핀 수지가, 겔·투과·크로마토그래피(GPC) 측정으로 얻어지는 중량 평균 분자량(Mw)에 대한 Z 평균 분자량(Mz)의 비가, $M_z/M_w \geq 4$ (바람직하게는 $6 \geq M_z/M_w \geq 4$)를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유가 충분히 균일한 상태로 분산되어 있어, 압출 성형 및 사출 성형 등으로의 적응성이 높은 것이다.
- [0118] 본 발명의 복합재는, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지가, 겔·투과·크로마토그래피 측정으로 얻어지는 분자량 패턴에 있어서, 최대 피크값을 나타내는 분자량이 10000~1000000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지의 Mw가 100000~1000000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 최대 피크값을 나타내는 분자량을 10000 이상으로 하거나, Mw를 100000 이상으로 하거나 함으로써, 충격 특성이 보다 높아지는 경향이 있다. 또한, 최대 피크값을 나타내는 분자량을 1000000 이하로 하거나, Mw를 1000000 이하로 하거나 함으로써, 유동성이 보다 높아지는 경향이 있다.
- [0119] 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지의 Mw는, 강도, 충격 특성의 관점에서, 보다 바람직하게는 300000 이상, 더욱 바람직하게는 400000 이상이다.
- [0120] 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율을 70질량부 이하로 한다. 이 비율을 70질량부 이하로 함으로써, 이 복합재의 조제에 있어서의 용융 혼련에 의해, 셀룰로오스 섬유를 보다 균일하게 분산시킬 수 있어, 얻어지는 복합재의 흡수성을 보다 억제하는 것이 가능해진다. 흡수성을 보다 억제하고, 또한 후술하는 내충격성을 더욱 높이는 관점에서, 폴리올레핀 수지

와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율은, 바람직하게는 50질량부 미만이다.

[0121] 또한, 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율은, 1질량부 이상이다. 이 비율을 1질량부 이상으로 함으로써, 후술하는 굽힘 강도 등의 기계 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이 관점에서는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율은 5질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 인장 강도를 보다 향상시키는 점도 고려하면, 당해 비율은 25질량부 이상인 것이 바람직하다.

[0122] 본 발명의 복합재 중의 폴리올레핀 수지의 함유량(%)은, 열 자일렌 용해 질량비 Ga(%)로서 하기식에 의해 구할 수 있다.

[0123] $Ga [\%] = \{(W0 - Wa) / W0\} \times 100$

[0124] W0: 열 자일렌에 침지하기 전의 복합재의 건조 질량

[0125] Wa: 138℃의 열 자일렌에 침지 후, 자일렌을 건조 제거한 후의 복합재의 질량

[0126] 본 발명에 있어서, 복합재 중의 셀룰로오스 섬유의 함유량은 전술의 셀룰로오스 유효 질량비에 의한 것으로 한다. 즉, 백분율로 나타나는 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 상기의 백분율로 나타나는 폴리올레핀 수지의 함유량(%) (즉 열 자일렌 용해 질량비(%))에 의해, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율 A(질량부)와 폴리올레핀 수지의 비율 B(질량부)는 다음과 같이 나타난다.

[0127] 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 셀룰로오스 섬유의 비율 A(질량부) = {셀룰로오스 유효 질량비(%) / (셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%))} × 100

[0128] 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중에 차지하는 폴리올레핀 수지의 비율 B(질량부) = {폴리올레핀 수지의 함유량(%) / (셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%))} × 100

[0129] 여기에서, 복합재가 폴리올레핀 수지, 셀룰로오스 섬유 및, 알루미늄 등의 다른 성분으로 인해 구성되는 경우, 복합재 중의 알루미늄 등의 다른 성분의 함유량(%)은, 다음에 의해 나타난다.

[0130] 알루미늄 등의 타 성분의 함유량(%) = 100 - {셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%)}

[0131] 또한, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대한 알루미늄 등의 타 성분의 양(질량부)은 다음에 의해 나타난다.

[0132] 알루미늄 등의 다른 성분의 양(질량부) = [알루미늄 등의 다른 성분의 함유량(%) / {셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%)}] × 100(질량부)

[0133] 셀룰로오스 섬유, 폴리에틸렌, 알루미늄 이외의 성분을 포함하지 않거나, 포함한다고 해도 무시할 수 있는 정도 일 때는, 복합재 중의 알루미늄의 함유량(%)은, 다음에 의해 나타난다.

[0134] 알루미늄의 함유량(%) = 100 - {셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%)}

[0135] 또한, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대한 알루미늄의 양(질량부)은 다음에 의해 나타난다.

[0136] 알루미늄의 양(질량부) = [알루미늄의 함유량(%) / {셀룰로오스 유효 질량비(%) + 폴리올레핀 수지의 함유량(%)}] × 100(질량부)

[0137] 본 발명의 복합재는 폴리올레핀 수지 중에, 셀룰로오스에 더하여, 알루미늄이 분산되어 이루어지는 형태인 것도 바람직하다. 이 알루미늄(이하, 알루미늄 분산질(質)이라고도 함)은, 음료 용기를 구성할 수 있는 알루미늄 박막층에 유래할 수 있다. 즉, 종이, 폴리올레핀 박막층 및 알루미늄 박막층을 갖는 적층체의 형태의 음료·식품 패키지를 원료로서 이용한 경우, 얻어지는 복합재 중에는 알루미늄이 일정량 포함된다.

[0138] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지의 알루미늄 박막층은 용융 혼련 시에, 알루미늄이 용융되는 일은 없지만 혼련 시에 전단력에 의해, 서서히 전단되어 미세화된다.

[0139] 본 발명의 복합재가 알루미늄 분산질을 포함하는 경우, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 알루미늄의 함유량이 1질량부 이상 40질량부 이하인 것이 바람직하다. 알루미늄의 함유량을 이 범위 내로 함으로써, 복합재의 가공성을 보다 높일 수 있고, 또한, 복합재의 가공 시에 알루미늄의 덩어리가 보

다 생기기 어려워진다.

- [0140] 상기 가공성의 관점에 더하여, 열 전도성, 난연성 등도 고려한 경우, 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 알루미늄의 함유량이 바람직하게는 5질량부 이상 30질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 5질량부 이상 10질량부 이하이다.
- [0141] 본 발명의 복합재가 알루미늄 분산질을 포함하는 경우, 이 알루미늄 분산질에는 X-Y 최대 길이가 0.005mm 이상인 알루미늄 분산질이 포함되는 것이 바람직하다. 개별의 알루미늄 분산질의 X-Y 최대 길이가 0.005mm 이상의 알루미늄 분산질의 수에 차지하는 X-Y 최대 길이가 1mm 이상인 알루미늄 분산질의 수의 비율이 1% 미만인 것이 바람직하다. 이 비율을 1% 미만으로 함으로써, 복합재의 가공성을 보다 높일 수 있고, 또한, 복합재의 가공시에 알루미늄의 덩어리가 보다 생기기 어려워진다.
- [0142] 상기 X-Y 최대 길이는, 복합재의 표면을 관찰하여 결정되는 것이다. 이 관찰면에 있어서, 알루미늄 분산질에 대하여, 특정 방향(X축 방향)으로 직선을 긋고, 당해 직선과 알루미늄 분산질의 외주(外周)가 교차하는 2개의 교점 간을 연결하는 거리가 최대가 되는 당해 거리(X축 최대 길이)를 측정하고, 또한, 당해 특정 방향에 대하여 수직 방향(Y축 방향)으로 직선을 긋고, 이 직선과 알루미늄 분산질의 외주가 교차하는 2개의 교점 간을 연결하는 거리가 최대가 되는 당해 거리(Y축 최대 길이)를 측정하여, X축 최대 길이와 Y축 최대 길이 중 긴 쪽의 길이를 X-Y 최대 길이로 한다. X-Y 최대 길이는, 후술하는 실시예에 기재되는 바와 같이 화상 해석 소프트웨어를 이용하여 결정할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 복합재 중에 분산되어 있는 알루미늄 분산질은, X-Y 최대 길이의 평균이 0.02~0.2mm인 것이 바람직하고, 0.04~0.1mm인 것이 보다 바람직하다. X-Y 최대 길이의 평균은, 후술하는 바와 같이, 화상 해석 소프트웨어를 이용하여 측정되는 X-Y 최대 길이의 평균으로 한다.
- [0144] 본 발명의 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지는, 폴리올레핀 수지로서 폴리에틸렌 수지와 폴리프로필렌 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0145] 이 폴리에틸렌 수지는, 저밀도 폴리에틸렌 및/또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다. 폴리에틸렌에 차지하는 저밀도 폴리에틸렌의 비율은, 50질량% 이상이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 저밀도 폴리에틸렌은, 밀도가 880kg/m³ 이상 940kg/m³ 미만인 폴리에틸렌을 의미한다. 상기 고밀도 폴리에틸렌은, 상기 저밀도 폴리에틸렌의 밀도보다 밀도가 큰 폴리에틸렌을 의미한다.
- [0146] 저밀도 폴리에틸렌은, 장쇄 분기를 갖는, 소위 「저밀도 폴리에틸렌」 및 「초저밀도 폴리에틸렌」이라고 불리는 것이라도 좋고, 에틸렌과 소량의 α -올레핀 모노머를 공중합시킨 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이라도 좋고, 나아가서는 상기 밀도 범위에 포함되는 「에틸렌- α -올레핀 공중합체 엘라스토머」라도 좋다.
- [0147] 또한, 폴리프로필렌 수지는 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지의 주성분인 것이 바람직하고, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지 중에 차지하는 폴리프로필렌 수지의 비율은, 인장 강도, 굽힘 강도, 굽힘 탄성률 등의 복합재의 기계 강도의 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이다.
- [0148] 또한, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지 중에 차지하는, 폴리에틸렌 수지와 폴리프로필렌 수지의 합계의 비율은, 인장 강도, 굽힘 강도, 굽힘 탄성률 등의 복합재의 기계 강도의 관점에서, 70질량% 이상이 바람직하고, 90질량% 이상이 보다 바람직하고, 95질량% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 폴리올레핀 수지는, 폴리에틸렌 수지와 폴리프로필렌 수지로 이루어지는 것도 바람직하다. 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지가, 폴리에틸렌 수지 이외 또한 폴리프로필렌 수지 이외의 폴리올레핀 수지를 포함하는 경우, 당해 폴리올레핀 수지로서는, 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 폴리부텐 등을 들 수 있다.
- [0149] 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지와 상기 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 폴리에틸렌 수지의 비율이 30질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 복합재는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론을 함유해도 좋다. 이 경우, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론을 함유하고, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론의 총 함유량이 10질량부 이하인 것이 바람직하다. 여기에서, 「폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론의 총 함유량」이란, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 나일론 중 1종을 함유하는 경우는, 당해 1종의 함유량을 의미하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 나일론의 양쪽을 함유하는 경우는 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 나일론의 총 함유량을 의미한다.

- [0151] 복합재 중에 혼입할 수 있는 수지의 종류를 알 수 있으면, 각 수지의 양은, 복합재의 열 자일렌 용해 질량비에 기초하여 결정할 수 있다.
- [0152] -열 자일렌 용해 질량비-
- [0153] 본 발명에 있어서, 열 자일렌 용해 질량비는 다음과 같이 결정된다.
- [0154] 자동차 전선용 규격 JASOD618의 가교도 측정에 준거하여, 복합재의 성형 시트로부터 0.1~1g을 잘라내어 시료로 하고, 이 시료를 400메시의 스테인리스 메시로 감싸고, 소정 온도의 자일렌 100ml에 24시간 침지한다. 이어서 시료를 인상하고, 그 후 시료를 80℃의 진공 중에서 24시간 건조시킨다. 시험 전후의 시료의 질량으로부터, 다 음식으로부터 열 자일렌 용해 질량비 G(%)가 산출된다.
- [0155] $G = \{(W_0 - W) / W_0\} \times 100$
- [0156] W₀: 열 자일렌 중에 침지하기 전의 건조 복합재의 질량
- [0157] W: 열 자일렌에 침지 후, 자일렌을 건조 제거한 후의 복합재의 질량
- [0158] 예를 들면, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지가, 폴리에틸렌 수지와 폴리프로필렌 수지로 구성되는 경우를 상 정한다. 복합재의, 138℃의 열 자일렌 용해 질량비를 Ga(%), 105℃의 열 자일렌 용해 질량비를 Gb(%), 셀룰 로오스 유효 질량비를 Gc(%)로 했을 때, Ga가 폴리올레핀의 질량비(%)에, Ga-Gb가 폴리프로필렌의 질량비(%)에, Gb가 폴리에틸렌의 질량비(%)에 상응한다.
- [0159] 즉, 복합재 중의 폴리올레핀의 함유량은, 138℃의 열 자일렌 용해 질량비 Ga(%)로서 구할 수 있다.
- [0160] 여기에서,
- [0161] $G_a = \{(W_0 - W_a) / W_0\} \times 100$
- [0162] $G_b = \{(W_0 - W_b) / W_0\} \times 100$
- [0163] W₀: 열 자일렌에 침지하기 전의 건조 복합재의 질량
- [0164] W_a: 138℃의 열 자일렌에 침지 후, 자일렌을 건조 제거한 후의 복합재의 질량
- [0165] W_b: 105℃의 열 자일렌에 침지 후, 자일렌을 건조 제거한 후의 복합재의 질량
- [0166] $G_c = \{W_c / W_{00}\} \times 100$
- [0167] W_c: 질소 분위기 중에서 270℃~390℃로 승온하는 동안의, 건조 복합재의 질량 감소량
- [0168] W₀₀: 상기 승온 전(23℃)의 건조 복합재의 질량
- [0169] 이다.
- [0170] 따라서, 예를 들면, 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지가, 폴리에틸렌 수지와 폴리프로필렌 수지로 구성되고, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 폴리프로필렌의 함유량이 30질량부 이상 인 경우는, 당해 복합재는 하기식을 충족한다.
- [0171] $\{(G_a - G_b) / (G_a + G_c)\} \times 100 \geq 30$
- [0172] 본 발명의 복합재에 포함되는 셀룰로오스 섬유는, 섬유 길이 1mm 이상의 것을 포함하는 것이 바람직하다. 섬유 길이 1mm 이상의 셀룰로오스 섬유를 포함함으로써, 인장 강도, 굽힘 강도 등의 기계 강도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0173] 본 발명의 복합재는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 셀룰로오스 섬유의 비율이 25질량% 이상 50질량% 미만이고, 인장 강도가 30MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0174] 본 발명의 복합재는, 흡수율이 1질량% 미만인 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 복합재는, 물 의 존재하, 수지를 포함하는 원료를 특정의 조건에서 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다. 이 방법은, 용융 혼 련하면서, 물을 증기로서 효율적으로 제거할 수 있고, 얻어지는 복합재의 흡수율을 1질량% 미만으로까지 저감 할 수 있다. 따라서, 수분의 제거와 용융 혼련을 다른 프로세스에서 행하는 경우에 비해, 수분 제거에 드는 에 너지 사용량(소비 전력 등)을 대폭으로 억제할 수 있다.
- [0175] 본 발명의 복합재는, 23℃의 물에 20일간 침지한 후의 흡수율이 0.1~10%인 것이 바람직하다. 본 발명의 복합

재는, 전술과 같이 통상은 흡수율의 증대를 억제할 수 있는 것이고, 또한, 소량의 물이 흡수된 경우에 있어서는, 굽힘 강도를 크게 저하시키지 않고, 내충격성이 높아지는 물성인 것이 바람직하다. 이러한 물성을 가짐으로써, 본 발명의 복합재를 이용한 성형체를, 옥외에서의 사용에도 적합하게 이용할 수 있다.

- [0176] 복합재의 흡수성 및 내충격성은, 복합재를 특정 형상으로 성형하여 측정된다. 보다 상세하게는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0177] 본 발명의 복합재는, 온도 230℃, 하중 5kgf에 있어서의 멜트 플로우 레이트(MFR)가, 0.05~50.0g/10min인 것이 바람직하다. MFR을 상기 바람직한 범위 내로 함으로써, 보다 양호한 성형성을 실현할 수 있고, 얻어지는 성형체의 내충격성도 보다 높일 수 있다.
- [0178] 본 발명의 복합재를 용융시켜 임의의 형상 및 크기로 고화시키거나, 혹은 재단함으로써, 펠릿으로 할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 복합재의 분쇄물을, 2축 압출기로 스트랜드 형상으로 압출하여 냉각 고화 후에 재단함으로써 펠릿을 얻을 수 있다. 혹은, 본 발명의 복합재의 분쇄물을, 핫 컷을 구비한 2축 압출기로 압출하여 컷함으로써 펠릿을 얻을 수 있다. 이들 펠릿의 크기, 형상에 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절히 선정할 수 있지만, 예를 들면, 수㎜의 직경을 갖는 대략 원기둥 형상 혹은 원반 형상의 입체 등으로 완성할 수 있다.
- [0179] 본 발명의 복합재를 구성하는 상기의 폴리올레핀 수지는, 적어도 일부가 재생재(再生材)에 유래하는 것이 바람직하다. 이 재생재로서는, 예를 들면, 종이와 폴리올레핀 박막층을 갖는 폴리올레핀 라미네이트 가공지; 종이와 폴리올레핀 박막층과 알루미늄 박막층을 갖는 폴리올레핀 라미네이트 가공지, 이들 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료팩 및/또는 식품팩 등을 들 수 있다.
- [0180] 또한, 이들 가공지를 펄퍼로 처리하여 종이 부분을 벗겨내고 제거하여 얻어진, 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편(이하, 「셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편」이라고도 칭함. 이 「셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편」은, 셀룰로오스 섬유가 부착되고, 알루미늄이 부착되어 있지 않은 폴리올레핀 박막편 외에, 셀룰로오스 섬유와 알루미늄이 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편을 포함하는 의미로 이용함)을 원료로 하는 것도 바람직하다. 펄퍼에 의한 일반적인 처리에서는, 통상, 얻어지는 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 당해 박막편의 집합체(박막편 원료 전체)로서 본 경우, 건조 질량에 있어서, 폴리올레핀 수지의 양보다도 셀룰로오스 섬유의 양이 소량이 된다.
- [0181] 본 발명의 복합재는, 무기질재를 함유해도 좋다. 무기질재를 함유함으로써 굽힘 탄성, 난연성이 향상할 수 있다. 굽힘 탄성과 충격 특성의 관점에서, 폴리올레핀 수지 100질량부에 대한 무기질재의 바람직한 함유량은 1~100질량부이다. 난연성을 고려하여, 또한 충격 특성의 더 한층의 향상을 고려하면, 폴리올레핀 수지 100질량부에 대한 무기질재의 함유량은 바람직하게는 5~40질량부이다.
- [0182] 무기질재로서는, 탄산 칼슘, 탭크, 클레이, 산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 산화 티탄 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄산 칼슘이 바람직하다.
- [0183] 본 발명의 복합재는, 셀룰로오스 섬유 이외의 섬유상 재료를 함유해도 좋다. 셀룰로오스 섬유 이외의 섬유상 재료로서는, 유리 섬유, 세라믹스 섬유, 탄소 섬유, 셀룰로오스 섬유 이외의 수지 섬유 등을 들 수 있다. 셀룰로오스 섬유 이외의 수지 섬유로서는, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸(PBO) 섬유 등을 들 수 있다. 유리 섬유로서는, 찢드 스트랜드(chopped strand), 밀드 파이버를 바람직하게 들 수 있다.
- [0184] 본 발명의 복합재는, 목적에 따라서, 난연제, 산화 방지제, 안정제, 내후제, 상용화제, 충격 개량제, 개질제 등을 포함해도 좋다.
- [0185] 난연제로서는, 인계 안정제, 할로젠계 난연제, 전술한 바와 같은 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 난연성 향상을 위해 에틸렌아세트산 비닐 공중합체, 에틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌계 공중합체 등의 수지를 포함해도 좋다.
- [0186] 인계 난연제로서는, 분자 중에 인 원자를 갖는 화합물을 들 수 있고, 예를 들면, 적인, 3산화 인, 4산화 인, 5산화 인 등의 인산화물, 인산, 아인산, 하이포아인산, 메타인산, 피로인산, 폴리인산 등의 인산 화합물, 모노암모늄포스페이트, 디암모늄포스페이트, 암모늄폴리포스페이트 등의 인산 암모늄염, 멜라민모노포스페이트, 멜라민디포스페이트, 멜라민폴리포스페이트 등의 인산 멜라민염, 인산 리튬, 인산 나트륨, 인산 칼륨, 인산 칼슘, 인산 마그네슘 등의 인산 금속염, 지방족계 인산 에스테르류, 방향족계 인산 에스테르류를 들 수 있다.
- [0187] 할로젠계의 난연제로서는, 헥사브로모사이클로도데칸 등의 지방족 탄화수소의 브롬화물, 헥사브로모벤젠, 에틸렌비스펜타브로모디페닐, 2,3-디브로모프로필펜타브로모페닐에테르 등의 방향족 화합물의 브롬화물, 브롬화 비

스페놀류 및 그의 유도체, 브롬화 비스페놀류 유도체 올리고머, 브롬계 방향족 화합물, 염소화 파라핀, 염소화 나프탈렌, 퍼클로로펜타데칸, 테트라클로로 무수 프탈산, 염소화 방향족 화합물, 염소화 지환상 화합물, 헥사브로모페닐에테르, 데카브로모디페닐에테르 등의 브롬계 난연제를 들 수 있다.

[0188] 금속 수산화물로서는, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등을 들 수 있다. 또한, 이들 금속 수산화물에 표면 처리를 실시한 것을 이용할 수도 있다.

[0189] 산화 방지제, 안정제, 내후제로서는, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) 등의 힌더드페놀계 산화 방지제, 폴리메틸프로필3-옥시-[4(2,2,6,6테트라메틸)피페리디닐]실록산, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올과 숙신산의 폴리에스테르, 폴리[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노} 등의 힌더드아민계 화합물 등을 들 수 있다. 산화 방지제, 안정제, 또는 내후제의 함유량은, 복합재 100질량부에 대하여 각각 0.001~0.3질량부인 것이 바람직하고, 산화 방지제, 안정제, 또는 내후제의 종류와, 복합재의 용도에 따라 적절히 조정된다.

[0190] 상용화제, 충격 개량제, 개질제로서는, 폴리스티렌-폴리(에틸렌-에틸렌/프로필렌)블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리(에틸렌/부틸렌)블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리(에틸렌/프로필렌)블록-폴리스티렌, 올레핀 결정·에틸렌 부틸렌·올레핀 결정 블록 폴리머 등의 스티렌계 엘라스토머, 말레인산 변성 폴리에틸렌, 말레인산 변성 폴리프로필렌 등의 산 변성 폴리올레핀 등을 들 수 있다. 인장 강도나 굽힘 강도를 높이는 관점에서는 말레인산 변성 폴리에틸렌을 적합하게 이용할 수 있다.

[0191] 본 발명의 복합재는, 가공성 향상을 위해, 오일 성분이나 각종의 첨가제를 포함할 수 있다. 파라핀, 변성 폴리에틸렌 왁스, 스테아르산염, 하이드록시스테아르산염, 불화 비닐리덴·헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불화 비닐리덴계 공중합체, 유기 변성 실록산 등을 들 수 있다.

[0192] 본 발명의 복합재는, 카본 블랙, 각종의 안료, 염료를 함유할 수 있다. 본 발명의 복합재는, 금속 광택계의 착색제를 함유할 수도 있고, 이 경우, 본 발명의 복합재에 포함될 수 있는 알루미늄은, 금속 광택계 착색제에 의한 금속 광택을 보다 높이는 방향으로 작용할 수 있다.

[0193] 본 발명의 복합재는, 도전성 카본 블랙 등의, 알루미늄 이외의 도전성 부여 성분을 포함할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 복합재에 포함될 수 있는 알루미늄은, 도전성 부여 성분에 의한 도전성을 보다 높이는 방향으로 작용할 수 있다.

[0194] 본 발명의 복합재는, 알루미늄 이외의 열 전도성 부여 성분을 포함할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 복합재에 포함될 수 있는 알루미늄은, 열 전도성 부여 성분에 의한 열 전도성을 보다 높이는 방향으로 작용할 수 있다.

[0195] 본 발명의 복합재는, 발포제라도 좋다. 즉, 본 발명의 복합재는, 발포제의 작용에 의해 발포시킨 상태라도 좋다. 발포제로서는 유기 또는 무기의 화학 발포제를 들 수 있고, 구체예로서는, 아조디카본아미드를 들 수 있다.

[0196] 본 발명의 복합재는, 가교되어 있어도 좋다. 가교제로서는, 유기 과산화물 등을 들 수 있고, 구체예로서 디쿠밀퍼옥사이드를 들 수 있다. 본 발명의 복합재는 실란 가교법에 의해 가교된 형태라도 좋다.

[0197] 본 발명의 복합재를 이용하여 본 발명의 성형체를 얻을 수 있다. 본 발명의 성형체는, 폴리올레핀 수지 중에 셀룰로오스 섬유와, 필요에 따라 알루미늄이 균일한 상태로 분산되어 있기 때문에, 균질성이 높고, 형상 안정성이 우수함과 함께, 굽힘 강도나 내충격성 등이 우수하여, 다목적의 이용이 가능한 것이다.

[0198] 본 발명의 성형체는, 펠릿상(성형 재료)으로서 이용할 수도 있다.

[0199] 계속해서 본 발명의 복합재의 제조 방법에 대해서, 바람직한 실시 형태를 이하에 설명하지만, 본 발명의 복합재는, 하기 방법에 의해 얻어진 것에 한정되는 것이 아니다. 또한, 하기에서 설명하는, 본 발명의 복합재의 제조 방법의 바람직한 실시 형태를, 「본 발명의 제조 방법」이라고도 칭한다.

[0200] [복합재의 제조 방법]

[0201] 본 발명의 제조 방법은, 다음의 (I)~(IV) 중 어느 것을 포함한다.

[0202] (I) 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편을 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과

폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것.

- [0203] 상기 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 건조 질량비의 평균으로서, 폴리올레핀 수지의 양보다도 셀룰로오스 섬유의 양이 소량인 것이 바람직하다.
- [0204] (Ⅱ) 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것.
- [0205] 상기 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 건조 질량비의 평균으로서, 폴리올레핀 수지의 양보다도 셀룰로오스 섬유의 양이 소량인 것이 바람직하다.
- [0206] (Ⅲ) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩을, 물의 존재하에서 용융 혼련하고, 이어서 당해 용융 혼련물과 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 혼련하는 것.
- [0207] (Ⅳ) 폴리올레핀 라미네이트 가공지 및/또는, 당해 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료·식품팩과, 폴리프로필렌 수지를 혼합하고, 물의 존재하에서 용융 혼련하는 것.
- [0208] <용융 혼련>
- [0209] 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 (Ⅰ)~(Ⅳ)에 있어서의 용융 혼련은, 교반 날개를 갖는 배치식 혼련 장치를 이용하여, 물의 존재하에서 행한다. 이 혼련 장치로서는, 배치식 폐쇄형 혼련 장치나 니더를 들 수 있다.
- [0210] 여기에서 「용융 혼련」이란, 원료 중의 폴리올레핀 수지가 용융되는 온도에서 혼련하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 셀룰로오스 섬유가 변질되지 않는 온도에서 용융 혼련한다. 「셀룰로오스 섬유가 변질되지 않는다」란, 셀룰로오스 섬유가 현저한 변색이나 연소, 탄화를 일으키지 않는 것을 의미한다.
- [0211] 상기 용융 혼련에 있어서의 온도(용융 혼련물의 온도)는 110~280℃로 하는 것이 바람직하고, 130~220℃로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0212] 또한, 고온하의 흡수 특성이 우수한 복합재를 얻는 점에서는, 상기 용융 혼련에 있어서의 온도(용융 혼련물의 온도)를 150~280℃로 하는 것이 바람직하고, 160~250℃로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0213] 물의 존재하에서 용융 혼련함으로써, 전단력의 부하와 열수의 작용(열수에 의한 물리적 작용과 화학적 작용(가수분해 작용)을 포함함)에 의해, 셀룰로오스 섬유의 고착 상태 내지 열 융착 상태를 효율적으로 풀 수 있고, 또한, 예를 들면, 셀룰로오스 섬유끼리의 네트워크상의 서로 얽힘도 효과적으로 풀 수 있어, 셀룰로오스 섬유를 폴리올레핀 수지 중에, 균일하게 분산시키는 것이 가능해진다.
- [0214] 용융 혼련하는 원료가 알루미늄을 포함하는 경우(예를 들면, 종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 갖는 폴리에틸렌 라미네이트 가공지를 원료로 하거나, 당해 폴리에틸렌 라미네이트 가공지를 필피로 처리하여 얻어지는 셀룰로오스·알루미늄 부착 폴리올레핀 박막편을 원료로 하는 경우), 열수는 알루미늄에도 작용하여, 알루미늄의 표면으로의 수화(水和) 산화물의 생성이나 표면의 용해를 촉진한다. 특히 물의 수소 이온 농도(pH)가 중성으로부터 변동된 경우에, 용해의 작용은 커진다. 용융 혼련에 의한 전단력과, 열수와 알루미늄의 반응이 복합적으로 작용하여, 알루미늄이 충분히 미세화하고, 균일한 물성의 복합재를 얻는 것이 가능하게 되는 것이라고 생각된다. 또한, 전단과 열수에 의해 촉진되는 알루미늄의 미세화와 그의 표면으로의 수화 산화물의 생성에 있어서는, 알루미늄이 미세화할수록 표면적이 증가하여, 알루미늄 표면의 수화 산화물의 양도 증가하게 된다. 이 현상은, 복합재의 난연성의 향상에 있어서도 유리하게 작용하는 것이라고 생각된다.
- [0215] 복합재의 원료로서 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편을 이용하면, 상기 용융 혼련하고 있는 상태에 있어서, 물(열수)의 pH는 통상은 알칼리성측을 나타낸다. 용융 혼련하고 있는 상태에 있어서의 물의 pH는 7.5~10의 범위에 있는 것이 바람직하고, 7.5~9의 범위에 있는 것도 바람직하다. 물이 알칼리성을 나타냄으로써, 알루미늄과 물이 반응하여 알루미늄이 용해되기 쉬워, 폴리올레핀 수지 중으로의 균일 분산성을 보다 높일 수 있다.
- [0216] 또한, 상기 용융 혼련하고 있는 상태에 있어서, 물의 pH를 산성측(바람직하게는 pH4~6.5, 보다 바람직하게는 pH5~6.5)으로 해도 좋다. 이 경우에도, 알루미늄과 물이 반응하여 알루미늄이 용해되기 쉬워져, 폴리올레핀 수지 중으로의 균일 분산성을 보다 높일 수 있다. 단, 산성측인 경우는, 혼련 장치나 제조에 사용하는 각 장치의 특히 금속부를 손상시킬 가능성이 있다. 이 점에서는 알칼리성측을 나타내는 것이 바람직하다.

- [0217] 열수는 아임계 상태의 물이 되어도 좋다. 여기에서, 「아임계 상태의 물」이란, 물의 임계점(온도 374℃·압력 22MPa)까지는 도달하지 않는 고온 고압 상태의 물이고, 보다 자세하게는, 온도가 물의 대기압의 비점(100℃) 이상, 또한 물의 임계점 이하이고, 압력이 적어도 포화 수증기압 부근에 있는 상태이다.
- [0218] 아임계 상태의 물은, 0℃ 이상 100℃ 이하에서 대기압하의 물보다 이온곱이 커지고, 셀룰로오스 섬유 분자 간 결합을 약하게 하여, 셀룰로오스 섬유의 해섬이 촉진되는 것이라고 추정된다. 또한, 아임계 상태의 물은 알루미늄과의 반응성도 보다 높고, 알루미늄의 미세화와 균일 분산성을 보다 높일 수 있는 것이라고 생각된다.
- [0219] 교반 날개를 갖는 배치식 폐쇄형 혼련 장치를 이용한 용융 혼련은, 예를 들면, 셀룰로오스 섬유와 폴리올레핀 수지를 포함하는 원료와 물을 폐쇄 공간 내에 투입하고, 이러한 폐쇄 공간 내에서 교반 날개를 고속 회전시킴으로써, 원료와 물을 격하게 혼련함으로써, 공간 내의 온도를 상승시켜 용융 혼련할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 「폐쇄」란, 외부로부터 닫힌 공간이지만, 완전한 밀폐 상태가 아닌 것을 나타내는 의미로 이용하고 있다. 즉, 상기와 같이 폐쇄 공간 내에서 상기 원료와 물을 격하게 혼련하면 온도와 압력이 상승하지만, 이러한 고온 고압하에 있어서 증기가 밖으로 배출되는 기구를 구비한 공간을 의미한다. 따라서, 폐쇄 공간 내에서, 상기 원료와 물을 격하게 혼련함으로써, 물의 존재하에서의 용융 혼련을 달성할 수 있는 한편, 수분은 증기로서 밖으로 계속 배출되기 때문에, 결국은 수분을 대폭으로 저감 혹은 사실상 완전하게 제거하는 것이 가능해진다.
- [0220] 또한, 교반 날개를 갖는 비폐쇄형의 배치식 혼련 장치인 니더를 이용하여, 폴리올레핀 수지의 용융 온도 이상의 온도로 설정하여 용융 혼련할 수도 있다. 이 경우도 마찬가지로, 용융 혼련하면서 수분을 증발시킬 수 있다.
- [0221] 원료로서 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편을 이용하는 경우, 이 원료는 전술과 같이, 종이 부분과의 분리 처리 시에 다량으로 흡수하고 있어, 재이용에 드는 소비 에너지 등을 고려한 경우에도, 재이용하기 어려운 것이었다. 그러나, 본 발명의 제조 방법에서는, 물의 존재하에서 용융 혼련하기 위해 물이 필요하다. 따라서, 박막편의 흡수량이 많은 것은 전혀 문제가 되지 않고, 오히려 물을 더하는 수고를 줄일 수 있다는 메리트가 있다. 게다가 용융 혼련에 있어서는 수분을 고온의 증기로서 효율적으로 배출할 수 있기 때문에, 얻어지는 복합재의 함수율을 소망하는 레벨로까지 내리는 것이 가능하게 된다.
- [0222] 전술한, 교반 날개를 갖는 배치식 폐쇄형 혼련 장치로서, 예를 들면, 원통형의 교반실을 구비하고, 그 교반실 중을 관통하여 배치된 회전축의 외주에, 복수매의 교반 날개를 돌출 설치(突設)시켜 형성한 구조를 갖는 배치식 고속 교반 장치를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들면, 이 배치식 고속 교반 장치에는 교반실의 압력을 유지하면서 수증기를 해방하는 기구가 설치된다.
- [0223] 교반실 내의 온도와 압력은, 상기 원료와 물에, 회전하는 교반 날개에 의한 고전단력이 가해짐으로써 급상승하여, 고온이 된 물이 셀룰로오스에 대하여 물리적, 화학적(가수분해)으로 작용하고, 고속 교반에 의한 강렬한 전단력이 맞물려, 셀룰로오스 섬유를 해섬하고, 또한 원료가 알루미늄을 포함하는 경우에는, 전술한 열수와 알루미늄의 반응이 생겨, 균일한 조성 내지 물성의 복합재를 얻는 것이 가능하게 된다고 생각된다.
- [0224] 상기의 배치식 폐쇄형 혼련 장치에는, 전술과 같이 원통형의 교반실이 구비되어 있고, 그 교반실 중을 관통하여 배치된 회전축의 외주에는, 복수매(예를 들면 4~8매)의 교반 날개가 돌출 설치되어 있다. 교반 날개가 배치된 회전축은, 구동원인 모터에 연결되어 있다. 여기에서, 교반실 내에 부착한 온도계나 압력계에 의해, 온도나 압력을 측정하고, 온도계나 압력계로부터 측정된 온도나 압력을 이용하여, 재료의 용융 상태를 판단하여, 용융 혼련을 판단할 수 있다. 또한, 재료의 상태를 온도나 압력으로부터 판단하는 것이 아니라, 모터에 걸리는 회전 토크를 측정하여 용융 상태를 판단할 수도 있다. 예를 들면, 토크 미터로부터 측정되는 회전축의 회전 토크의 변화를 측정하여, 용융 혼련의 종료 시점을 판단할 수 있다. 용융 혼련에 있어서는 교반 날개를 고속 회전시킨다. 교반 날개의 주속(회전 속도)은, 교반 날개의 선단(회전축으로부터의 거리가 가장 먼 선단 부분)의 주속으로서, 20~50m/초가 바람직하다.
- [0225] 배치식 폐쇄형 혼련 장치를 이용한 용융 혼련의 종료 시점은, 얻어지는 복합재의 물성을 고려하여 적절하게 조절되는 것이다. 바람직하게는, 배치식 폐쇄형 혼련 장치의 회전축의 회전 토크가, 상승하여 최댓값에 도달한 후에 하강하여, 토크 변화율이 1초당 5% 이하가 된 시점으로부터 30초 이내에 회전축의 회전을 정지하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 얻어지는 복합재의 멜트 플로우 레이트(MFR: 온도=230℃, 하중=5kgf)를, 0.05~50.0g/10min으로 조정하기 쉬워, 물성을 보다 향상시킬 수 있다. 멜트 플로우 레이트가 상기 범위 내에 있는 복합재는, 수지 중에 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분산되어 있어, 압출 성형 또는 사출 성형에 적합하고, 형상 안정성, 강도 및 내충격성이 높은 성형체를 제작할 수 있는 것이다.
- [0226] 용융 혼련의 종료 시점을 제어함으로써 복합재의 멜트 플로우 레이트를 조정할 수 있는 이유는, 용융 혼련 중에

발생하는 열수나 아임계 상태의 물의 작용에 의해, 폴리올레핀 수지나 셀룰로오스 섬유 분자의 일부가 저분자화하는 것이 한 원인이라고 추정된다.

- [0227] 본 명세서에 있어서 「토크 변화율이 1초당 5% 이하가 된다」란, 어떤 시점에 있어서의 토크 T1과, 당해 시점으로부터 1초 후의 토크 T2가 하기식 (T)를 충족하는 것을 의미한다.
- [0228] 식(T) $100 \times (T1 - T2) / T1 \leq 5 (\%)$
- [0229] 특히, 상기 (I) 및 (II)에 있어서는, 원료와 물을, 배치식 혼련 장치에 투입함에 있어서, 원료를, 필요에 따라서 분쇄 혹은 감용(減容) 처리하여, 자중 낙하 투입 등을 하기 쉬운, 취급하기 쉬운 크기와 부피 밀도로 처리해도 좋다. 여기에서, 감용 처리란 박막편을 압축하여 부피 용적을 줄이는 처리로, 이때, 압축에 의해 박막편에 필요 이상으로 부착된 수분도 짜내어진다. 감용 처리를 실시함으로써, 필요 이상으로 부착된 수분이 짜내어져, 복합재를 얻을 때까지의 에너지 효율을 보다 개선할 수 있다.
- [0230] 펄퍼에 의해 처리하여 얻어지는 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 통상, 함수율이 50질량% 전후가 되어, 다량의 물을 흡수한 상태에 있다. 이 흡수한 상태의 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편은, 그의 감용 처리에 의해 수분이 짜내어져, 예를 들면 함수율이 20질량% 전후가 된다. 또한, 이 감용 처리에 의해, 겉보기상의 용적을 1/2~1/5 정도로 하는 것이 바람직하다. 감용 처리에 이용하는 장치는 특별히 제한되지 않지만, 2개의 스크류를 갖는 압출 방식의 감용기가 바람직하다. 2개의 스크류를 갖는 압출 방식의 감용기를 이용함으로써, 연속적으로 처리할 수 있음과 함께 후공정에서 취급하기 쉬운, 개별의 크기가 적절히 작은 감용물을 얻을 수 있다. 예를 들면, 2축식 펄라스트릭 감용 고화기(형식: DP-3N, 오구마텍코쥬사 제조) 등을 이용할 수 있다.
- [0231] 또한, 흡수한 상태의 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편을 분쇄하여, 이 분쇄물을 용융 혼련할 수도 있다. 분쇄 처리는, 예를 들면, 회전날을 갖는 분쇄기, 회전날과 고정날을 갖는 분쇄기, 슬라이딩날을 갖는 분쇄기를 이용하여 행할 수 있다.
- [0232] 용융 혼련 시에 이용하는 물은, 상기와 같이 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편에 부착되어 있는 셀룰로오스 섬유의 함침수나, 박막편의 표면의 부착수(附着水) 등을 그대로 이용할 수 있다. 또한, 원료가 흡수한 상태에 없는 경우에는, 필요한 양을 가수(加水)하면 좋다.
- [0233] 용융 혼련 시에 필요한 수량(水量)은, 상기 (I) 및 (II)에 있어서는 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편 100질량부(건조 질량)에 대하여, 상기 (III) 및 (IV)에 있어서는 폴리올레핀 라미네이트 가공지 100질량부에 대하여, 통상은 5질량부 이상 150질량부 미만이다. 이 수량의 범위로 함으로써, 수지 중에 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분산되어 있고, 함수율이 1질량% 미만인 성형성이 우수한 복합재를 제조하기 쉽다. 용융 혼련 시의 수량은, 상기 (I) 및 (II)에 있어서는 셀룰로오스 섬유가 부착되어 이루어지는 폴리올레핀 박막편 100질량부(건조 질량)에 대하여, 상기 (III) 및 (IV)에 있어서는 폴리올레핀 라미네이트 가공지 100질량부에 대하여, 보다 바람직하게는 5~120질량부이고, 더욱 바람직하게는 5~100질량부이고, 더욱 바람직하게는 5~80질량부이고, 10~25질량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0234] 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 용융 혼련에 있어서, 셀룰로오스재를 혼합할 수 있다.
- [0235] 이 경우, 얻어지는 복합재가, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 셀룰로오스 섬유의 비율이 1질량부 이상 70질량부 이하가 되도록 셀룰로오스재의 배합량을 조정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부 중, 셀룰로오스 섬유의 비율이 5질량부 이상 70질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5질량부 이상 50질량부 미만, 특히 바람직하게는 25질량부 이상 50질량부 미만이 되도록 셀룰로오스재의 배합량을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0236] 셀룰로오스재로서는, 셀룰로오스를 주체로 하는 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 종이, 고지, 종이 가루, 재생 펄프, 폐이퍼 슬러지, 라미네이트 가공지의 손지(損紙) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 비용과 자원의 유효 활용의 점에서 고지 및/또는 폐이퍼 슬러지를 사용하는 것이 바람직하고, 폐이퍼 슬러지를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이 폐이퍼 슬러지는, 셀룰로오스 섬유 이외에 무기질재를 포함하고 있어도 좋다. 복합재의 탄성률을 높이는 관점에서는, 무기질재를 포함하는 폐이퍼 슬러지가 바람직하다. 또한, 복합재의 충격 강도를 증시하는 경우에는, 폐이퍼 슬러지는 무기질재를 포함하지 않거나, 무기질재를 포함한다고 해도 그의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 고지 등의 종이를 혼합하는 경우는, 용융 혼련의 전에 종이는 미리 물로 습윤되어 있는 것이 바람직하다. 물로 습윤된 종이를 사용함으로써, 셀룰로오스 섬유가 수지 중에 균일하게 분산된 복합재가 얻어

지기 쉬워진다.

- [0237] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 원료로서 음료팩 및/또는 식품팩, 혹은 이들을 펄퍼로 처리하여 얻어지는 셀룰로오스 섬유 부착 폴리올레핀 박막편을 이용하는 경우, 음료팩이나 식품팩으로서는, 사용 완료의 것, 미사용의 것이 이용 가능하다. 사용 완료의 음료팩이나 식품팩을 회수하여 이용하는 경우, 회수물에는, 폴리올레핀 수지 이외의 수지 성분이 혼입되는 경우가 있다. 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론 등의 혼입을 들 수 있다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 복합재는, 이러한 폴리올레핀 수지 이외의 수지를 포함할 수 있다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 복합재는, 예를 들면, 폴리올레핀 수지와 셀룰로오스 섬유의 총 함유량 100질량부에 대하여, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 나일론을 총량으로 10질량부 이하 포함할 수 있다.
- [0238] 본 발명의 제조 방법에 있어서의 상기 (I) 및 (III)에서는, 용융 혼련물을 폴리프로필렌 수지와 혼합하여 혼련한다. 이 혼련은, 2축 압출기, 니더, 뱅버리 등의 혼련기에 의해 행할 수 있다. 또한, 이 혼련은 통상, 가수하지 않고 행해진다.
- [0239] 본 발명의 제조 방법은, 폴리올레핀 라미네이트 가공지, 또는 폴리올레핀 라미네이트 가공지로 이루어지는 음료팩 및/또는 식품팩을, 수지 제품의 수지 재료로서 리사이클하기 위한 방법으로서도 유용하다.
- [0240] 실시예
- [0241] 본 발명을 실시예에 기초하여 추가로 설명하지만, 본 발명은 이들 형태에 한정되는 것이 아니다.
- [0242] 우선, 본 발명에 있어서의 각 지표의 측정 방법, 평가 방법을 설명한다.
- [0243] [멜트 플로우 레이트(MFR)]
- [0244] 온도=230℃, 하중=5kgf의 조건에서, JIS-K7210에 준하여 측정했다. MFR의 단위는 「g/10min」이다.
- [0245] [결과물(셀룰로오스·알루미늄 분산 폴리올레핀 수지 복합재)의 형상]
- [0246] 혼련 후의 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 외관을 육안으로 평가했다. 벌크(덩어리)의 상태를 합격품(○)으로 하고, 입경 2mm 이하의 분체상인 것, 혹은 혼련 후 현저하게 발화한 것을 불합격품(×)으로 했다. 분체상의 것은, 부피 비중이 작기 때문에 공기 중에서 용이하게 흡습하는 등의 이유로 브리징이나 용기 벽면으로의 부착을 일으키고, 그 후의 성형 시에 자중 낙하로 성형기에 투입하는 것이 곤란하다.
- [0247] 본 실시예에 있어서, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 복합재는, 모두 상기 합격품에 해당하는 것이다.
- [0248] [내충격성]
- [0249] 사출 성형으로 시험편(두께 4mm, 폭 10mm, 길이 80mm)을 제작하여, JIS-K7110에 준하여, 노치가 있는 시험편을 이용하여 아이조드 충격 강도를 측정했다. 내충격성의 단위는 「kJ/m²」이다.
- [0250] [침지 후 내충격성]
- [0251] 사출 성형으로 시험편(두께 4mm, 폭 10mm, 길이 80mm)을 제작하여, 이 시험편을 23℃의 물에 20일간 침지한 후 취출하여, 표면의 물을 닦아내고, 3시간 이내에 JIS-K7110에 준하여, 노치가 있는 시험편을 이용하여 아이조드 충격 강도를 측정했다. 내충격성의 단위는 「kJ/m²」이다.
- [0252] [굽힘 강도]
- [0253] 사출 성형으로 시험편(두께 4mm, 폭 10mm, 길이 80mm)을 제작하여, 지점 간 거리 64mm, 지점 및 작용점의 곡률 반경 5mm, 시험 속도 2mm/min으로 하중의 부하를 행하고, JIS-K7171에 준하여 굽힘 강도를 산출했다. 굽힘 강도의 단위는 「MPa」이다.
- [0254] [셀룰로오스 유효 질량비]
- [0255] 사전에 대기 분위기에서 80℃×1시간의 건조를 행하여 건조 상태로 한 복합재 시료(10mg)를 이용하여, 질소 분위기하에 있어서 +10℃/min의 승온 속도로, 23℃에서 400℃까지 열 중량 분석(TGA)을 행한 결과에 기초하여, 다음식에 의해 산출했다. 측정은 5회 행하여 그의 평균값을 구하고, 그 평균값을 셀룰로오스 유효 질량비로 했다.
- [0256] (셀룰로오스 유효 질량비[%])=
- [0257] (복합재 시료의 270~390℃의 질량 감소[mg])×100/(열 중량 분석에 부치기 전의 건조 상태의 복합

재 시료의 질량[mg])

[0258] [흡수율 A]

[0259] 사전에 함수율 0.5질량% 이하가 될 때까지, 80℃의 온풍 건조기로 건조한 복합재를, 프레스로 100mm×100mm×1mm의 시트 형상으로 성형하여 성형체를 얻고, 이 성형체를 23℃의 물에 20일간 침지하고, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 IIa]에 의해 함수율 A를 산출했다(단, 침지 후의 질량을 측정할 때는, 표면에 부착된 수적(水滴) 등을 마른 천 또는 필터지로 닦아냈음).

[0260] 합격 여부 판정은, 산출한 함수율이 하기 [식 I a]를 충족하는 경우를 합격(○)으로 하고, 충족하지 않는 경우를 불합격(×)으로 했다.

[0261] [식 IIa](흡수율 A[%])=

[0262] (침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

[0263] [식 I a](흡수율 A[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])²×0.01

[0264] [흡수율 B]

[0265] 사전에 함수율 0.5질량% 이하가 될 때까지, 80℃의 온풍 건조기로 건조한 복합재를, 프레스로 100mm×100mm×1mm의 시트상으로 성형하여 성형체를 얻고, 이 성형체를 80℃의 물에 20일간 침지하고, 침지 전후의 질량의 측정값에 기초하여, 하기 [식 IIb]에 의해 함수율 B를 산출했다(단, 침지 후의 질량을 측정할 때는, 표면에 부착된 수적 등을 마른 천 또는 필터지로 닦아냈음).

[0266] 합격 여부 판정은, 산출한 함수율 B가 하기 [식 I b]를 충족하는 경우를 합격(○)으로 하고, 충족하지 않는 경우를 불합격(×)으로 했다.

[0267] [식 IIb](흡수율 B[%])=

[0268] (침지 후 질량[g]-침지 전 질량[g])×100/(침지 전 질량[g])

[0269] [식 I b](흡수율 B[%])<(셀룰로오스 유효 질량비[%])×0.7

[0270] [셀룰로오스 섬유 분산성]

[0271] 사전에 함수율 0.5질량% 이하가 될 때까지, 80℃의 온풍 건조기로 건조한 복합재를, 프레스로 100mm×100mm×1mm의 시트 형상으로 성형하여 성형체를 얻고, 이 성형체를 80℃의 온수에 20일간 침지한 후에, 온수로부터 취출한 성형체 표면의 임의의 개소에, 40mm×40mm의 정방형을 그리고, 추가로 그 정방형 내부에 4mm 간격으로 40mm의 선분을 9개 그렸다. 표면 거칠기 측정기를 이용하여, 컷오프값 λc=8.0mm 또한 λs=25.0μm의 조건하, 서로 이웃하는 2개의 선분의 중간선 상의 거칠기를 측정하여, 10개의 거칠기 곡선(JIS-B0601로 규정, 평가 길이 40mm)을 얻었다. 10개 모두의 거칠기 곡선에 있어서 피크 톱이 30μm 이상이고 또한 상측으로(표면으로부터 외측을 향하여) 볼록한 산의 개수를 세었을 때, 산의 개수가 합계 20개 이상인 경우를 불합격품(×)으로 하고, 산의 개수가 20개 미만인 경우를 합격품(○)으로 했다.

[0272] 시료 중에 셀룰로오스 섬유가 편재되어 있는 경우는 국소적으로 함수가 일어나, 그 부분의 표면이 팽창하기 때문에 산의 수가 많아지고, 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분산되어 있는 경우는, 산의 수가 소정값 이하가 되는 점에서, 예를 들면, 소정의 산의 개수 20개를 문턱값으로 하여, 이 방법을 이용하여 셀룰로오스 섬유의 분산성을 평가할 수 있다.

[0273] [분자량 패턴]

[0274] 복합재 16mg에 GPC 측정 용매(1,2,4-트리클로로벤젠) 5ml를 더하여, 160℃~170℃에서 30분간 교반했다. 불용물을 0.5μm의 금속 필터로 여과하여 제거하고, 얻어진 여과 후의 시료(가용물)에 대하여, GPC 장치(Polymer Laboratories제 PL220, 형식: HT-GPC-2)를 이용하고, 컬럼은, ShodexHT-G(1개), HT-806M(2개)을 이용하고, 컬럼 온도를 145℃로 설정하고, 용리액으로서 1,2,4-트리클로로벤젠을 이용하고, 유속 1.0mL/min으로, 상기 시료 0.2ml를 주입하여 GPC를 측정했다. 이로부터, 단분산 폴리스티렌(도소 제조), 디벤질(도쿄카세이코교 제조)을 표준 시료로 하여, 교정 곡선을 작성하고, GPC 데이터 처리 시스템(TRC 제조)으로 데이터 처리하여 분자량 패턴을 얻었다.

[0275] GPC 측정으로 얻어진 분자량 패턴에 있어서, Mw를 중량 평균 분자량, Mz를 Z 평균 분자량으로 했다.

- [0276] 또한, Mw(중량 평균 분자량), Mz(Z 평균 분자량)의 정의는, 다음식에 의한다.
- [0277] $M_w = \Sigma (N_i \cdot M_i^2) / (N_i \cdot M_i)$
- [0278] $M_z = \Sigma (N_i \cdot M_i^3) / (N_i \cdot M_i^2)$
- [0279] 여기에서 Mi는 분자량, Ni는 분자수이다.
- [0280] 하기 (A)를 충족하는 것을 (○), 충족하지 않는 것을 (×)로 했다.
- [0281] (A) $M_z/M_w \geq 4$
- [0282] 또한, 본 [실시예]에 있어서, 본 발명의 복합재를 구성하는 폴리올레핀 수지는 모두, Mw가 400000~1000000의 범위 내에 있었다.
- [0283] [알루미늄의 입도 분포(알루미늄 길이의 판정)]
- [0284] 복합재를 프레스 가공하여 1mm 두께의 시트 형상의 성형체를 얻었다. 이 성형체의 표면에 대해서 현미경을 사용하여 확대 사진을 촬영하고, 화상 해석 소프트웨어를 사용하여, 5.1mm×4.2mm의 범위에 존재하는 알루미늄에 대해서, 이들의 X-Y 최대 길이의 분포를 구하고, X-Y 최대 길이 0.005mm 이상의 알루미늄의 전체 개수에 차지하는 X-Y 최대 길이 1mm 이상의 알루미늄의 개수의 비율(%)을 구했다. X-Y 최대 길이 1mm 이상의 알루미늄이 차지하는 비율이 1% 미만인 경우를 (○), 그 이외를 (△)로 했다. △ 중에서도, 5mm 이상의 알루미늄이 보이는 것을 (×)로 했다. 화상 해석 소프트웨어로는, 가부시기가이샤 이노텍 제조 “간단 화상 치수 측정 소프트웨어 Pixs2000_Pro”를 사용했다. 또한, 알루미늄 길이의 판정이 ○였던 것은, 모두 X-Y 최대 길이의 평균이 0.02~0.2mm의 범위 내에 있었다.
- [0285] [인장 강도]
- [0286] 사출 성형으로 시험편을 제작하고, JIS-K7113에 준거하여, 2호 시험편에 대해서 인장 강도를 측정했다. 단위는 「MPa」이다.
- [0287] [굽힘 탄성률]
- [0288] JIS K7171에 준하여 샘플 두께 4mm, 굽힘 속도 2mm/min으로 굽힘 탄성률을 측정했다. 상세하게는, 사출 성형으로 시험편(두께 4mm, 폭 10mm, 길이 80mm)을 제작하여, 지점 간 거리 64mm, 지점 및 작용점의 곡률 반경 5mm, 시험 속도 2mm/min으로 하중의 부하를 행하고, JIS-K7171에 준거하여 굽힘 시험을 행하여, 굽힘 탄성률을 측정했다.
- [0289] 여기에서, 굽힘 탄성률 Et는, 변형 0.0005(εf1)에 있어서의 휨량에 있어서 측정한 굽힘 응력 σf1, 변형 0.0025(εf2)에 있어서의 휨량에 있어서 측정한 굽힘 응력 σf2를 구하여, 이들의 차를, 각각의 대응하는 변형량의 차로 나누는 것,
- [0290] 즉,
- [0291] $E_f = (\sigma f2 - \sigma f1) / (\varepsilon f2 - \varepsilon f1)$
- [0292] 로 구할 수 있다.
- [0293] 이때의 굽힘 응력을 구하기 위한, 휨량 S는, 하기의 식에 의해 구할 수 있다.
- [0294] $S = (\varepsilon \cdot L^2) / (6 \cdot h)$
- [0295] S: 휨
- [0296] ε: 굽힘 변형
- [0297] L: 지점 간 거리
- [0298] h: 두께
- [0299] [선팽창 계수]
- [0300] 선팽창 계수는, JIS K 7197에 준거하여 행했다.

- [0301] 사출 성형에 의해, 두께 4mm, 폭 10mm, 길이 80mm의 성형체를 얻었다. 이때의 수지의 사출 방향은 길이 방향이었다. 이 성형체로부터 깊이 4mm, 폭 4mm, 높이 10mm의 사각기둥 형상의 시험편을, 길이 방향이 높이 방향에 합치하도록 잘라냈다.
- [0302] 얻어진 시험편을 이용하여, 가부시키가이샤 리카쿠 제조의 TMA 8310에 의해 TMA 측정을, -50~100℃의 온도 범위, 하중 5g(49mN), 질소 분위기에서 행했다. 이때의 승온 속도는 5℃/min이었다. 또한, 데이터 채취 전에 한번 시험편을 금회의 시험 범위의 상한 온도인 100℃까지 승온하여, 성형에 의한 변형을 완화시켰다. 얻어진 TMA 곡선으로부터, 10~30℃의 온도 영역에 있어서의 평균 선팅창 계수를 구했다.
- [0303] 또한, 하기 하기표에 있어서 함수율을 기재하고 있지 않은 복합재는, 모두 함수율이 1질량% 이하이다.
- [0304] [시험예 1]
- [0305] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지(종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 가짐)의 손지를, 회전날식의 분쇄기(호라이사 제조)를 사용하여 분쇄한 것과, 폴리프로필렌 1(BC6, 니혼폴리프로(주) 제조)과, 물을, 표 1-1에 나타내는 배합비로 혼합했다. 이 혼합물을, 배치식 폐쇄형 혼련 장치(배치식 고속 교반 장치)에 투입하고, 장치의 교반 날개의 회전 속도를 회전 날개의 선단의 주속(周速)으로 40m/초로 하여 고속 교반함으로써, 물의 존재하에서 용융 혼련했다. 이렇게 하여 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 제작했다.
- [0306] 또한, 혼련의 종료는, 배치식 혼련 장치에 설치된 온도계에 의해 측정되는 장치 챔버 내의 재료 온도가, 표 1-2에 나타내는 온도에 도달한 시점으로 했다.
- [0307] 각 복합재를 전술한 방법에 의해 측정하여 결정된, 각 복합재 중의 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 폴리올레핀 수지의 함유량(질량%)을 표 1-2 상단에 나타냈다. 또한, 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 폴리올레핀 수지의 함유량(질량%)을 이용해 전술한 방법으로 산출한, 셀룰로오스 섬유와 폴리올레핀 수지의 합계량을 100질량부로 했을 때의 각 성분의 양(질량부)을 표 1-2 중단에 나타냈다. 또한, 평가 결과 등을 표 1-2 하단에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
폴리프로필렌 1(질량부)	70	70	70	70
라미네이트지의 손지(질량부)	30	30	30	30
물(질량부)	100	100	100	0

[0308]

[0309] (이상, [표 1-1])

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
셀룰로오스 유효 질량비(%)	14.6	13.9	14.2	—
폴리올레핀 수지 함유량(질량%)	77.7	78.6	78.0	—
셀룰로오스 섬유(질량부)	15.8	15.0	15.4	—
폴리올레핀수지(질량부)	84.2	85.0	84.6	—
PP(질량부)	75.9	75.6	75.9	—
PE [라미네이트지 손지 유래 수지] (질량부)	8.3	9.4	8.7	—
알루미늄, 회분(질량부)	8.4	8.1	8.4	—
재료 온도(배출 온도, °C)	180	240	300	—
결과물의 형상	○	○	○	×
인장 강도(MPa)	37.7	34.3	29.4	—
내충격성(kJ/m ²)	5.5	5.3	4.6	—
알루미늄 길이의 합격 여부 판단	○	○	○	×
흡수율 A(%)	1.3	1.4	1.8	—
흡수율 B(%)	5.8	6.1	11.6	—
셀룰로오스 유효 질량비(%) ² ×0.01	2.1	1.9	2.0	—
셀룰로오스 유효 질량비(%)×0.7	10.2	9.7	9.9	—
흡수율 A 합격 여부 판정	○	○	○	×
흡수율 B 합격 여부 판정	○	○	×	×
셀룰로오스 섬유 분산성	○	○	○	×
침지 후 내충격성(kJ/m ²)	9.2	8.3	6.1	—
Z 평균 분자량/중량 평균 분자량	4.6	4.2	3.8	—
분자량 패턴	○	○	×	—
중량 평균 분자량	623000	567000	318000	—

[0310]

[0311] (이상, [표 1-2])

[0312] 표 1-2에 나타나는 바와 같이, 용융 혼련을 가수하지 않고 행한 경우에는, 복합재를 덩어리의 상태로 얻을 수 없었다(비교예 1).

[0313] 이에 대하여, 물의 존재하에서 용융 혼련함으로써, 흡수율 A가 억제된 복합재를 얻을 수 있었다(실시예 1~3). 또한, 이 실시예 1~3의 비교로부터, 용융 혼련에 있어서 재료 온도를 억제함으로써(즉, 용융 혼련에 있어서의 도달 온도를 바람직한 범위인 150~280°C의 범위로 함으로써), 얻어지는 복합재를, 80°C의 고온수에 침지시켜도 흡수하기 어려운 물성으로 할 수 있는 것을 알 수 있다(실시예 1 및 2와 실시예 3의 비교). 여기에서, 용융 혼련에 있어서 재료 온도가 300°C까지 상승시킨 실시예 3에서는, 얻어진 복합재를 구성하는 수지의 분자량 패턴이 「Mz/Mw≥4」를 충족하고 있지 않다. 즉, 고분자량 성분이 분해되고 있는 것을 알 수 있다. 결과, 실시예 3의 복합재는, 실시예 1 및 2의 복합재에 비하면, 기계 강도가 뒤떨어지는 것이 되었다.

[0314] [시험예 2]

[0315] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지(종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 가짐)의 손지를, 회전날식의 분쇄기(호라이사 제조)를 사용하여 분쇄하고, 이것과 상기의 폴리프로필렌 1, 또는 폴리프로필렌 2(J783HV, 프라임폴리머사 제조)와, 물을, 표 2-1에 나타내는 배합비로 혼합했다. 이 혼합물을, 니더에 투입하여, 물의 존재하에서 재료를 용융 혼련했다. 이렇게 하여 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 제작했다. 모두 용융 혼련에 있어서의 도달 온도는, 180°C~200°C의 범위였다. 또한, 실시예 7 및 8에서는 용융 혼련 시에 말레인산 변성 폴리에틸렌(FUSABOND 듀폰사 제조)을, 실시예 9에서는 용융 혼련 시에 말레인산 변성 폴리프로필렌(FUSABOND 듀폰사 제조)을 배합했다.

[0316] 또한, 비교예 2로서, 상기의 폴리에틸렌 라미네이트 가공지의 손지와 폴리프로필렌 수지를, 물의 비존재하에서, 배치식 혼련 장치에 의해 용융 혼련을 행했다. 또한, 비교예 3은, 폴리프로필렌 1의 펠릿을 그대로 하고,

또한, 비교예 4는, 폴리프로필렌 2의 펠릿을 그대로 이용했다.

[0317] 얻어진 복합재의 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 폴리올레핀 수지의 함유량(질량%)을 표 2-2 상단에 나타낸다. 또한, 복합재 중에 있어서의 폴리에틸렌 수지(PE), 폴리프로필렌 수지(PP), 말레인산 변성 폴리에틸렌 수지(M-PE), 말레인산 변성 폴리프로필렌 수지(M-PP), 셀룰로오스 섬유, 알루미늄의 질량비를 표 2-2 중단에 나타낸다. PE, PP, M-PE, M-PP를 아울러 표 중에서 「폴리올레핀 수지」라고 칭하고, 이 「폴리올레핀 수지」와 「셀룰로오스 섬유」의 합계량을 100질량부로 하고 있다.

[0318] 각 복합재의 평가 결과는 표 2-2 하단에 나타낸다.

표 2

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 2	비교예 3	비교예 4
폴리프로필렌 1 (질량부)	50	—	—	45	—	—	50	100	—
폴리프로필렌 2 (질량부)	—	50	40	—	36	36	—	—	100
라미네이트 가공지의 손지 (질량부)	50	50	60	50	60	60	50	—	—
말레인산 변성 폴리에틸렌 (질량부)	—	—	—	5	4	—	—	—	—
말레인산 변성 폴리프로필렌(질량부)	—	—	—	—	—	4	—	—	—
물(질량부)	100	100	100	100	100	100	0	—	—

[0319]

[0320] (이상, [표 2-1])

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 2	비교예 3	비교예 4
셀룰로오스 유효 질량비 (%)	23.9	24.4	26.9	22.4	29.1	28.4	24.1	—	—
폴리올레핀 수지 함유량 (%)	63.4	62.7	57.7	64.7	55.1	57.7	63.2	—	—
셀룰로오스 섬유(질량부)	27.4	28.0	31.8	25.7	34.6	33.0	27.6	—	—
폴리올레핀 수지 (질량부)	72.6	72.0	68.2	74.3	65.4	67.0	72.4	—	—
PP (질량부)	57.2	57.4	47.3	51.7	42.8	41.8	57.3	—	—
M-PE (질량부)	—	—	—	5.7	4.8	—	—	—	—
M-PP (질량부)	—	—	—	—	—	4.6	—	—	—
PE [라미네이트 가공지 손지 유래 수지] (질량부)	15.3	14.6	20.9	16.9	17.8	20.5	15.1	—	—
알루미늄, 회분 (질량부)	14.5	14.8	18.2	14.9	18.8	16.2	14.6	—	—
MFR (g/10min)	0.73	1.7	1.2	0.97	0.68	1.1	—	—	—
결과물의 형상	○	○	○	○	○	○	—	—	—
내충격성 (kJ/m ²)	6.7	6.7	6.8	7.3	7.5	7.9	—	10	1.5
굽힘 강도 (MPa)	41.3	47.1	46.9	46.5	50.0	58.9	—	33	36
굽힘 탄성률 (MPa)	2434	2990	3245	2262	3065	3076	—	1094	1282
인장 강도 (MPa)	38.4	40.2	39.3	43.8	45.9	51.2	—	39.8	32.9
알루미늄 길이의 합격 여부 판단	△	△	△	△	△	△	△	—	—
흡수율 A (%)	3.1	3.3	4.5	2.7	5.1	5.3	8.6	—	—
흡수율 B (%)	8.1	8.3	9.8	7.4	9.2	9.4	18.3	—	—
셀룰로오스 유효 질량비 (%) ² × 0.01	5.7	5.9	7.2	5.0	8.5	8.1	5.8	—	—
셀룰로오스 유효 질량비 (%) × 0.7	16.8	17.1	18.8	15.7	20.4	19.9	16.9	—	—
흡수율 A 합격 여부 판정	○	○	○	○	○	○	×	—	—
흡수율 B 합격 여부 판정	○	○	○	○	○	○	×	—	—
선팅창 계수 [10-30 °C/MD]	—	—	3.5 × 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	9.4 × 10 ⁻⁵
셀룰로오스 섬유의 분산성	○	○	○	○	○	○	×	—	—
침지 후 내충격성 (kJ/m ²)	9.5	9.7	9.6	8.9	9.8	10.2	—	—	—
분자량 패턴	○	○	○	○	○	○	—	○	—

[0321]

[0322] (이상, [표 2-2])

[0323] 표 2-2에 나타나는 바와 같이, 라미네이트지의 손지와 폴리프로필렌 수지를, 물의 비존재하에서, 배치식 혼련 장치에 의해 용융 혼련한 경우, 소망하는, 흡수성을 억제한 복합재를 얻을 수 없었다(비교예 2).

[0324] 이에 대하여, 라미네이트지의 손지와 폴리프로필렌 수지를, 물의 존재하에서, 배치식 혼련 장치에 의해 용융 혼련한 경우에는, 얻어지는 복합재를, 흡수성을 억제한 것으로 할 수 있었다(실시예 4~9). 또한, 실시예 4~9의 복합재는, 폴리프로필렌 수지를 단체로 용융 혼련한 경우에 비해, 내충격성, 굽힘 강도, 굽힘 탄성률, 인장 강도와 같은 기계 강도가 우수하고, 선팅창 계수도 억제되어 있었다(실시예 4~9와 비교예 3 및 4의 비교).

[0325] [시험예 3]

[0326] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지(종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 가짐)의 손지를, 회전날식의 분쇄기(호라이사 제조)를 사용하여 분쇄한 것과, 상기 폴리프로필렌 1을, 표 3-1에 나타내는 배합비로 혼합했다. 이 혼합물을, 2축 압출기(TEX30, 니혼세이코쇼사 제조)에 투입하여, 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재의 제작을 시도했다.

[0327] 각 복합재의 성분 조성과 평가 결과를 표 3-2에 나타낸다.

표 3

	비교예 5
폴리프로필렌 1(질량부)	70
라미네이트지의 손지(질량부)	30
물(질량부)	0

[0328]

[0329] (이상, [표 3-1])

	비교예 5
셀룰로오스 유효 질량비(%)	15.1
폴리올레핀 수지 함유량(%)	77.7
셀룰로오스 섬유(질량부)	16.3
폴리올레핀 수지(질량부)	83.7
알루미늄, 회분(질량부)	7.8
결과물의 형상	○
인장 강도(MPa)	31.2
알루미늄 길이의 합격 여부 판단	△
흡수율 A(%)	5.9
흡수율 B(%)	12.8
셀룰로오스 유효 질량비(%) ² × 0.01	2.3
셀룰로오스 유효 질량비(%) × 0.7	10.6
흡수율 A 합격 여부 판정	×
흡수율 B 합격 여부 판정	×
셀룰로오스 섬유 분산성	×
분자량 패턴	×

[0330]

[0331] (이상, [표 3-2])

[0332] 표 3-2에 나타내는 바와 같이, 용융 혼련을, 2축 압출기를 이용하여 행한 경우에는, 덩어리의 복합재를 얻을 수 있었다. 그러나, 당해 복합재는 셀룰로오스 섬유의 분산성이 목적의 레벨에 도달하지 않았다. 또한, 당해 복합재의 흡수율은 높아, 본 발명의 규정을 충족하지 않았다(비교예 5).

[0333] [시험예 4]

[0334] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지(종이, 폴리에틸렌 박막층 및 알루미늄 박막층을 가짐)의 손지를, 회전날식의 분쇄기(호라이사 제조)를 사용하여 분쇄한 것과, 전술한 폴리프로필렌 1 또는 폴리프로필렌 2와, 물을, 표 4-1에 나타내는 배합비로 혼합했다. 또한, 실시예 12~13에서는 용융 혼련 시에 말레인산 변성 폴리프로필렌 2(리케에이드)를 배합했다. 이 혼합물을, 배치식 폐쇄형 혼련 장치(배치식 고속 교반 장치)에 투입하고, 장치의 교반 날개의 회전 속도를 회전 날개의 선단의 주속으로 40m/초로 하여 고속 교반함으로써, 물의 존재하에서 용융 혼련했다. 이렇게 하여 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 제작했다. 또한, 혼련의 종료는, 배치식 혼련 장치에 설치된 온도계에 의해 측정되는 장치 챔버 내의 재료 온도가, 표 4-2에 나타내는 온도에 도달한 시점으로 했다. 또한, 비교예 6으로서, 음료팩의 라미네이트지를 전개하여 100mm×100mm의 크기로 잘라내고, 원래의 두께 그대로 흡수율 B의 측정을 행했다.

[0335] 각 복합재의 측정에 의한 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 폴리올레핀 수지의 함유량(질량%)을 표 4-2 상단에 나타냈다. 또한, 셀룰로오스 유효 질량비(%)와 폴리올레핀 수지의 함유량(질량%)을 이용하여 전술한 방법으로 산출한, 셀룰로오스 섬유와 폴리올레핀 수지의 합계량을 100질량부로 했을 때의 각 성분의 양(질량부)을 표 4-2 중단에 나타냈다. 또한, 평가 결과 등을 표 4-2 하단에 나타낸다.

표 4

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 6
폴리프로필렌 1(질량부)	70	70	-	-	-	-
폴리프로필렌 2(질량부)	-	-	76	56	36	-
말레인산 변성 폴리프로필렌 2(질량부)	-	-	4	4	4	-
라미네이트 가공지의 손지(질량부)	30	30	20	40	60	100
물(질량부)	30	30	20	40	60	-

[0336]

[0337] (이상, [표 4-1])

	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	비교예 6
셀룰로오스 유효 질량비(%)	14.7	14.5	11.2	20.3	31.6	—
폴리올레핀 수지 함유량 (질량%)	77.2	77.8	85.6	70.8	54.9	—
셀룰로오스 섬유(질량부)	16.0	15.7	11.6	22.3	36.5	—
폴리올레핀 수지(질량부)	84.0	84.3	88.4	77.7	63.5	—
PP(질량부)	76.2	75.8	78.5	61.5	41.6	—
M-PP(질량부)	—	—	4.1	4.4	4.6	—
PE[라미네이트 가공지 손지 유래 수지](질량부)	7.8	8.5	5.8	11.9	17.2	—
알루미늄, 회분(질량부)	8.8	8.3	3.3	9.8	15.6	—
재료 온도(배출 온도, °C)	140	160	210	210	210	—
결과물의 형상	○	○	○	○	○	—
인장 강도(MPa)	33.5	36.9	38.0	47.6	52.4	—
내충격성(kJ/m ²)	4.8	5.4	5.0	6.1	7.3	—
알루미늄 길이의 합격 여부 판단	○	○	○	○	○	—
흡수율 A(%)	1.7	1.3	0.4	2.9	5.6	—
흡수율 B(%)	11.1	6.9	4.9	8.1	12.2	132.4
셀룰로오스 유효 질량비(%) ² ×0.01	2.2	2.1	1.3	4.1	10.0	—
셀룰로오스 유효 질량비(%) ×0.7	10.3	10.2	7.8	14.2	22.1	—
흡수율 A 합격 여부 판정	○	○	○	○	○	—
흡수율 B 합격 여부 판정	×	○	○	○	○	—
셀룰로오스 섬유 분산성	○	○	○	○	○	—
분자량 패턴	○	○	○	○	○	—

[0338]

[0339] (이상, [표 4-2])

[0340] 표 4-2에 나타나는 바와 같이, 용융 혼련에 있어서의 재료 온도가 일정 온도까지 도달하고 있지 않은 경우, 얻어진 복합재의 80°C의 물에 침지에 의한 흡수율 B가 큰 것이 되었다(실시에 10).

[0341] 이에 대하여, 물의 존재하에서, 용융 혼련의 온도를 특정의 범위로 제어하여 용융 혼련한 경우에는, 온도에 관계없이 흡수율이 억제된 복합재를 얻을 수 있었다(실시에 11~14).

[0342] [시험예 5]

[0343] 폴리에틸렌 라미네이트 가공지의 손지를 이용하지 않고, 종이 1(화장지)과 폴리프로필렌 1과 물을 표 5-1에 나타내는 배합비로 브랜드로 한 후, 배치식 폐쇄형 혼련 장치(배치식 고속 교반 장치)에 투입하고, 장치의 교반 날개의 회전 속도를 회전 날개의 선단의 주속으로 40m/초로 하여 고속 교반하여 물의 존재하에서 용융 혼련했다. 이렇게 하여 셀룰로오스 섬유 분산 폴리올레핀 수지 복합재를 제작했다.

[0344] 또한, 혼련의 종료는, 배치식 혼련 장치에 설치된 온도계에 의해 측정되는 장치 챔버 내의 재료 온도가, 표 5-2에 나타내는 온도에 도달한 시점으로 했다.

[0345] 각 복합재의 평가 결과는 표 5-2에 나타내는 바와 같다.

표 5

	실시예 15	실시예 16	비교예 7
폴리프로필렌 1(질량부)	70	70	70
종이 1(질량부)	30	30	30
물(질량부)	100	100	0

(이상, [표 5-1])

	실시예 15	실시예 16	비교예 7
폴리프로필렌 1(질량부)	70	70	70
종이 1(질량부)	30	30	30
물(질량부)	100	100	0
셀룰로오스 유효 질량비(%)	22.8	22.7	22.5
폴리올레핀 수지 함유량(질량%)	63.5	63.2	63.6
셀룰로오스 섬유(질량부)	26.4	26.4	26.1
폴리올레핀 수지(질량부)	73.6	73.6	73.9
재료 온도(배출 온도, °C)	180	240	—
결과물의 형상	○	○	×
인장 강도 (MPa)	40.5	38.3	—
흡수율 A(%)	2.4	2.6	6.9
흡수율 B(%)	5.0	5.1	18.5
셀룰로오스 유효 질량비(%) ² ×0.01	5.2	5.2	5.1
셀룰로오스 유효 질량비(%)×0.7	16.0	15.9	15.8
흡수율 A 합격 여부 판정	○	○	×
흡수율 B 합격 여부 판정	○	○	×
셀룰로오스 섬유 분산성	○	○	×
Z 평균 분자량/중량 평균 분자량	4.4	4.3	—
분자량 패턴	○	○	—
중량 평균 분자량	643000	615000	—

(이상, [표 5-2])

표 5-2에 나타나는 바와 같이, 용융 혼련을 가수하지 않고 행한 경우에는, 복합재를 덩어리 상태로 얻을 수 없었다(비교예 7).

이에 대하여, 물의 존재하에서, 최고 도달 온도를 바람직한 범위인 150~280℃의 범위를 충족한 경우에는, 온도에 관계없이(수온이 상온이라도 고온이라도) 흡수율이 억제된 복합재를 얻을 수 있었다.

본 발명을 그의 실시 형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것이 아니라, 첨부된 청구의 범위에 나타난 발명의 정신과 범위에 반하는 일 없이 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

본원은, 2017년 8월 23일에 일본국에서 특허 출원된 일본특허출원 2017-160678에 기초하는 우선권을 주장하는 것이고, 이는 여기에 참조하여 그의 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 취입한다.