

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7460329号
(P7460329)

(45)発行日 令和6年4月2日(2024.4.2)

(24)登録日 令和6年3月25日(2024.3.25)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 8 J	5/04 (2006.01)	C 0 8 J	5/04	C E S
C 0 8 L	1/00 (2006.01)	C 0 8 L	1/00	
C 0 8 L	101/00 (2006.01)	C 0 8 L	101/00	
C 0 8 L	33/00 (2006.01)	C 0 8 L	33/00	
C 0 8 B	15/06 (2006.01)	C 0 8 B	15/06	
請求項の数 8 (全25頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2019-65313(P2019-65313)	(73)特許権者	390029148	
(22)出願日	平成31年3月29日(2019.3.29)		大王製紙株式会社	
(65)公開番号	特開2020-163651(P2020-163651 A)	(74)代理人	110002321	
			弁理士法人永井国際特許事務所	
(43)公開日	令和2年10月8日(2020.10.8)	(72)発明者	松末 一紘	
審査請求日	令和4年3月22日(2022.3.22)		愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号	
		(72)発明者	落合 優	
			愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号	
			大王製紙株式会社内	
		審査官	福井 弘子	
最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 繊維状セルロース複合樹脂及びその製造方法、並びに樹脂の補強材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維状セルロース、樹脂、及び酸変性樹脂を含み、
前記繊維状セルロースとしてヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースを含み、
前記マイクロ繊維セルロースは、平均繊維幅 0 . 1 ~ 1 5 μ m、平均繊維長 0 . 0 2 ~ 2 . 0 m m、フィブリル化率 1 . 0 ~ 3 0 . 0 %とされており、
前記カルバメート基の置換度が 0 . 0 5 ~ 0 . 5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度が 5 0 ~ 9 5 %であり、

前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合している、
ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。 10

【請求項 2】

前記酸変性樹脂が、無水マレイン酸変性樹脂である、
請求項 1 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

【請求項 3】

前記繊維状セルロース中における前記マイクロ繊維セルロースの含有率が 6 0 ~ 1 0 0 質量 %で、
前記マイクロ繊維セルロース 1 0 0 質量部に対して前記無水マレイン酸変性樹脂が 1 ~ 2 0 0 質量部含まれている、
請求項 2 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。 20

【請求項 4】

前記マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.2 mm 以下の割合が 20 % 以上である、
請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合樹脂。

【請求項 5】

前記マイクロ繊維セルロースのアスペクト比が 2 以上である、
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合樹脂。

【請求項 6】

セルロース原料を解繊してヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースとし、このマイクロ繊維セルロースと樹脂とを混練して繊維状セルロース複合樹脂を製造するにあたり、
前記カルバメート基の置換度を 0.05 ~ 0.5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度を 50 ~ 95 % とし、

10

前記解繊は、前記マイクロ繊維セルロースが平均繊維幅 0.1 ~ 1.5 μ m、平均繊維長 0.02 ~ 2.0 mm、フィブリル化率 1.0 ~ 30.0 % とになるように行い、
前記混練に先立って、又は前記混練に際して酸変性樹脂を加える、
ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記変性は、前記解繊に先立って行う、
請求項 6 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【請求項 8】

熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の補強材であり、
繊維状セルロース及び酸変性樹脂を含み、
前記繊維状セルロースとしてヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースを含み、
前記カルバメート基の置換度が 0.05 ~ 0.5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度が 50 ~ 95 % であり、

20

前記マイクロ繊維セルロースは、平均繊維幅 0.1 ~ 1.5 μ m、平均繊維長 0.02 ~ 2.0 mm、フィブリル化率 1.0 ~ 30.0 % とされており、
前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合している、
ことを特徴とする樹脂の補強材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状セルロース複合樹脂及びその製造方法、並びに樹脂の補強材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、セルロースナノファイバー、マイクロ繊維セルロース（ミクロフィブリル化セルロース）等の微細繊維は、樹脂の補強材としての使用が脚光を浴びている。もっとも、微細繊維が親水性であるのに対し、樹脂は疎水性であるため、微細繊維を樹脂の補強材として使用するには、当該微細繊維の分散性に問題があった。そこで、本発明者等は、微細繊維のヒドロキシル基をカルバメート基で置換することを提案した（特許文献 1 参照）。この提案によると、微細繊維の分散性が向上し、もって樹脂の補強効果が向上する。もっとも、現在でも、更なる補強効果の向上が望まれており、種々の研究が続けられている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2019 - 1876 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 4 】

発明が解決しようとする主たる課題は、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂及びその製造方法、並びに樹脂の強度を著しく向上することができる樹脂の補強材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

従来の開発、例えば、上記特許文献の開発においては、微細繊維の変性に主眼が置かれ、エステル化、エーテル化、アミド化、スルフィド化等、数々存在する変性方法の中で、カルバメートの導入（カルバメート化）が優れることを見出したものであった。これに対し、本発明は、カルバメートの導入を主眼とするものではなく、カルバメートの導入を前提に数々の試験を行うなかで、微細繊維の物性や微細繊維や樹脂に混入する他の物質の追求で上記課題を解決することができることを知見し、想到するに至ったものである。このようにして想到するに至った手段は、次のとおりである。

【 0 0 0 6 】

（請求項 1 に記載の手段）

繊維状セルロース、樹脂、及び酸変性樹脂を含み、

前記繊維状セルロースとしてヒドロキシ基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースを含み、

前記マイクロ繊維セルロースは、平均繊維幅 0 . 1 ~ 1 5 μ m、平均繊維長 0 . 0 2 ~ 2 . 0 mm、フィブリル化率 1 . 0 ~ 3 0 . 0 % とされており、

前記カルバメート基の置換度が 0 . 0 5 ~ 0 . 5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度が 5 0 ~ 9 5 % であり、

前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合している、ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。

【 0 0 0 7 】

【 0 0 0 8 】

（請求項 2 に記載の手段）

前記酸変性樹脂が、無水マレイン酸変性樹脂である、

請求項 1 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

【 0 0 0 9 】

（請求項 3 に記載の手段）

前記繊維状セルロース中における前記マイクロ繊維セルロースの含有率が 6 0 ~ 1 0 0 質量 % で、

前記マイクロ繊維セルロース 1 0 0 質量部に対して前記無水マレイン酸変性樹脂が 1 ~ 2 0 0 質量部含まれている、

請求項 2 に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

（請求項 4 に記載の手段）

前記マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0 . 2 mm 以下の割合が 2 0 % 以上である、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合樹脂。

（請求項 5 に記載の手段）

前記マイクロ繊維セルロースのアスペクト比が 2 以上である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合樹脂。

【 0 0 1 0 】

（請求項 6 に記載の手段）

セルロース原料を解繊してヒドロキシ基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースとし、このマイクロ繊維セルロースと樹脂とを混練して繊維状セルロース複合樹脂を製造するにあたり、

前記カルバメート基の置換度を 0 . 0 5 ~ 0 . 5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度を 5 0 ~ 9 5 % とし、

前記解繊は、前記マイクロ繊維セルロースが平均繊維幅 0 . 1 ~ 1 5 μ m、平均繊維長

10

20

30

40

50

0.02 ~ 2.0 mm、フィブリル化率 1.0 ~ 30.0 % となるように行い、
前記混練に先立って、又は前記混練に際して酸変性樹脂を加える、
ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【0011】

(請求項 7 に記載の手段)

前記変性は、前記解繊に先立って行う、
請求項 6 に記載の繊維状セルロース複合樹脂の製造方法。

【0012】

(請求項 8 に記載の手段)

熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の補強材であり、
繊維状セルロース及び酸変性樹脂を含み、
前記繊維状セルロースとしてヒドロキシ基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたマイクロ繊維セルロースを含み、
前記カルバメート基の置換度が 0.05 ~ 0.5、前記マイクロ繊維セルロースの結晶化度が 50 ~ 95 % であり、

前記マイクロ繊維セルロースは、平均繊維幅 0.1 ~ 1.5 μm 、平均繊維長 0.02 ~ 2.0 mm、フィブリル化率 1.0 ~ 30.0 % とされており、

前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合している、
ことを特徴とする樹脂の補強材。

【発明の効果】

【0013】

発明によると、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂及びその製造方法、並びに樹脂の強度を著しく向上することができる樹脂の補強材になる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

次に、発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

【0015】

本形態の繊維状セルロース複合樹脂は、繊維状セルロース（以下、「セルロース繊維」ともいう。）、樹脂、及び酸変性樹脂を含む。また、繊維状セルロースの一部又は全部としてマイクロ繊維セルロースを含む。このマイクロ繊維セルロースは、所定の物性とされ、かつ、ヒドロキシ基（-OH 基）の一部又は全部がカルバメート基で置換されている。そして、カルバメート基の一部又は全部は、酸変性樹脂の酸基とイオン結合している。この繊維状セルロース複合樹脂を得るにあたっては、セルロース原料を解繊してマイクロ繊維セルロースとし、このマイクロ繊維セルロースと樹脂とを混練する。また、解繊は、マイクロ繊維セルロースが所定の物性になるように行う。さらに、マイクロ繊維セルロースは、解繊に前後してヒドロキシ基の一部又は全部をカルバメート基で変性する。そして、樹脂との混練に先立って、又は混練に際して酸変性樹脂を加える。以下、詳細に説明する。

【0016】

(マイクロ繊維セルロース)

本形態においては、繊維状セルロースの一部又は全部として微細繊維であるマイクロ繊維セルロース（ミクロフィブリル化セルロース）を使用する。マイクロ繊維セルロースを使用すると、樹脂の補強効果が著しく向上する。また、マイクロ繊維セルロースは、同じく微細繊維であるセルロースナノファイバーよりもカルバメート基で変性するのが容易であるとの特性を有する。

【0017】

本形態において、マイクロ繊維セルロースは、セルロースナノファイバーよりも平均繊維径の太い繊維を意味する。具体的には、例えば 0.1 ~ 1.5 μm 、好ましくは 0.2 ~ 1.0 μm である。マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が 0.1 μm を下回ると（未満に

10

20

30

40

50

なると)、セルロースナノファイバーであるのと変わらなくなり、樹脂の強度(特に曲げ弾性率)向上効果が十分に得られないおそれがある。また、解繊時間が長くなり、大きなエネルギーが必要になる。さらに、セルロース繊維スラリーの脱水性が悪化する。脱水性が悪化すると、乾燥に大きなエネルギーが必要になり、乾燥に大きなエネルギーをかけるとマイクロ繊維セルロースが熱劣化して、強度が低下するおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が $15\text{ }\mu\text{m}$ を上回ると(超えると)、パルプであるのと変わらなくなり、補強効果が十分でなくなるおそれがある。

【0018】

マイクロ繊維セルロースは、セルロース原料(以下、「原料パルプ」ともいう。)を解繊(微細化)することで得ることができる。原料パルプとしては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮繊維等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ(DIP)等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉砕物(粉状物)の状態等であってもよい。

10

【0019】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、原料パルプとしては、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ(LKP)、針葉樹クラフトパルプ(NKP)等の化学パルプ、機械パルプ(TMP)等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0020】

20

広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

【0021】

機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ(SGP)、加圧ストーングランドパルプ(PGW)、リファイナードグランドパルプ(RGP)、ケミグランドパルプ(CGP)、サーモグランドパルプ(TGP)、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、リファイナードメカニカルパルプ(RMP)、漂白サーモメカニカルパルプ(BTMP)等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

30

【0022】

原料パルプは、解繊するに先立って化学的手法によって前処理することができる。化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解(酸処理)、酵素による多糖の加水分解(酵素処理)、アルカリによる多糖の膨潤(アルカリ処理)、酸化剤による多糖の酸化(酸化処理)、還元剤による多糖の還元(還元処理)等を例示することができる。ただし、化学的手法による前処理としては、酵素処理を施すのが好ましく、加えて酸処理、アルカリ処理、及び酸化処理の中から選択された1又は2以上の処理を施すのがより好ましい。以下、酵素処理について詳細に説明する。

【0023】

40

酵素処理に使用する酵素としては、セルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましく、両方を併用するのがより好ましい。これらの酵素を使用すると、セルロース原料の解繊がより容易になる。なお、セルラーゼ系酵素は、水共存下でセルロースの分解を惹き起こす。また、ヘミセルラーゼ系酵素は、水共存下でヘミセルロースの分解を惹き起こす。

【0024】

セルラーゼ系酵素としては、例えば、トリコデルマ(*Trichoderma*、糸状菌)属、アクレモニウム(*Acremonium*、糸状菌)属、アスペルギルス(*Aspergillus*、糸状菌)属、ファネロケエテ(*Phanerochaete*、担子菌)属、トラメテス(*Trametes*、担子菌)属、フーミコラ(*Humicola*、糸状

50

菌)属、バチルス(*Bacillus*、細菌)属、スエヒロタケ(*Schizophyllum*、担子菌)属、ストレプトミセス(*Streptomyces*、細菌)属、シュードモナス(*Pseudomonas*、細菌)属などが産生する酵素を使用することができる。これらのセルラーゼ系酵素は、試薬や市販品として購入可能である。市販品としては、例えば、セルロイシンT2(エイチピーアイ社製)、メイセラ-ゼ(明治製菓社製)、ノボザイム188(ノボザイム社製)、マルティフェクトCX10L(ジェネンコア社製)、セルラーゼ系酵素GC220(ジェネンコア社製)等を例示することができる。

【0025】

また、セルラーゼ系酵素としては、EG(エンドグルカナーゼ)及びCBH(セロビオハイドロラーゼ)のいずれかを使用することもできる。EG及びCBHは、それぞれを単体で使用しても、混合して使用してもよい。また、ヘミセルラーゼ系酵素と混合して使用してもよい。

10

【0026】

ヘミセルラーゼ系酵素としては、例えば、キシランを分解する酵素であるキシラナーゼ(*xylanase*)、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ(*mannase*)、アラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ(*arabanaase*)等を使用することができる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼも使用することができる。

【0027】

ヘミセルロースは、植物細胞壁のセルロースミクロフィブリル間にあるペクチン類を除いた多糖類である。ヘミセルロースは多種多様で木材の種類や細胞壁の壁層間でも異なる。針葉樹の2次壁では、グルコマンナンが主成分であり、広葉樹の2次壁では4-O-メチルグルクロノキシランが主成分である。そこで、針葉樹晒クラフトパルプ(NBK P)から微細繊維を得る場合は、マンナーゼを使用するのが好ましい。また、広葉樹晒クラフトパルプ(LBK P)から微細繊維を得る場合は、キシラナーゼを使用するのが好ましい。

20

【0028】

セルロース原料に対する酵素の添加量は、例えば、酵素の種類、原料となる木材の種類(針葉樹か広葉樹か)、機械パルプの種類等によって決まる。ただし、セルロース原料に対する酵素の添加量は、好ましくは0.1~3質量%、より好ましくは0.3~2.5質量%、特に好ましくは0.5~2質量%である。酵素の添加量が0.1質量%を下回ると、酵素の添加による効果が十分に得られないおそれがある。他方、酵素の添加量が3質量%を上回ると、セルロースが糖化され、微細繊維の収率が低下するおそれがある。また、添加量の増量に見合う効果の向上を認めることができないとの問題もある。

30

【0029】

酵素としてセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、酵素反応の反応性の観点から、弱酸性領域(pH=3.0~6.9)であるのが好ましい。他方、酵素としてヘミセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、弱アルカリ性領域(pH=7.1~10.0)であるのが好ましい。

【0030】

酵素処理時の温度は、酵素としてセルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素のいずれを使用する場合においても、好ましくは30~70、より好ましくは35~65、特に好ましくは40~60である。酵素処理時の温度が30以上であれば、酵素活性が低下し難くなり、処理時間の長期化を防止することができる。他方、酵素処理時の温度が70以下であれば、酵素の失活を防止することができる。

40

【0031】

酵素処理の時間は、例えば、酵素の種類、酵素処理の温度、酵素処理時のpH等によって決まる。ただし、一般的な酵素処理の時間は、0.5~24時間である。

【0032】

酵素処理した後には、酵素を失活させるのが好ましい。酵素を失活させる方法としては、例えば、アルカリ水溶液(好ましくはpH10以上、より好ましくはpH11以上)を添加する方法、80~100の熱水を添加する方法等が存在する。

50

【 0 0 3 3 】

次に、アルカリ処理の方法について説明する。

解繊に先立ってアルカリ処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、解繊におけるセルロース原料の分散が促進される。

【 0 0 3 4 】

アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができる。ただし、製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

解繊に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、マイクロ繊維セルロースの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度が低いと脱水し易くなり、セルロース繊維スラリーの脱水性が向上する。

【 0 0 3 6 】

原料パルプを酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解される。結果、解繊のエネルギーを低減することができ、セルロース繊維の均一性や分散性を向上することができる。ただし、前処理は、マイクロ繊維セルロースのアスペクト比を低下させるため、樹脂の補強材として使用する場合には、過度の前処理を避けるのが好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

原料パルプの解繊は、例えば、ピーター、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の石臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリファイナー、ジェットミル等を使用して原料パルプを叩解することによって行うことができる。ただし、リファイナーやジェットミルを使用する行うのが好ましい。

【 0 0 3 8 】

マイクロ繊維セルロースの平均繊維長（単繊維の長さの平均）は、好ましくは0.02～2.0mm、より好ましくは0.05～1.5mm、特に好ましくは0.1～1.0mmである。平均繊維長が0.02mmを下回ると、繊維同士の三次元ネットワークを形成できず、樹脂の補強効果が低下するおそれがある。他方、平均繊維長が2.0mmを上回ると、原料パルプと変わらない長さのため補強効果が不十分となるおそれがある。

30

【 0 0 3 9 】

マイクロ繊維セルロースの平均繊維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整可能である。

【 0 0 4 0 】

マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.2mm以下の割合が、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは60%以上である。当該割合が20%を下回ると、樹脂の補強効果が十分に得られない可能性がある。他方、マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.2mm以下の割合の上限がなく、全てが0.2mm以下であっても良い。

40

【 0 0 4 1 】

マイクロ繊維セルロースのアスペクト比は、好ましくは2～15,000、より好ましくは10～10,000である。アスペクト比が2を下回ると、三次元ネットワークを構築できないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、アスペクト比が15,000を上回ると、マイクロ繊維セルロース同士の絡み合いが高くなり、樹脂中での分散が不十分となるおそれがある。

【 0 0 4 2 】

マイクロ繊維セルロースのフィブリル化率は、好ましくは1.0～30.0%、より好

50

ましくは1.5～20.0%、特に好ましくは2.0～15.0%である。フィブリル化率が30.0%を上回ると、水との接触面積が広くなり過ぎるため、たとえ平均繊維幅が0.1μm以上に留まる範囲で解繊できたとしても、脱水が困難になる可能性がある。他方、フィブリル化率が1.0%下回ると、フィブリル同士の水素結合が少なく、強固な三次元ネットワークを形成することができなくなるおそれがある。

【0043】

マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、特に好ましくは60%以上である。結晶化度が50%を下回ると、パルプやセルロースナノファイバーとの混合性は向上するものの、繊維自体の強度が低下するため、樹脂の強度を向上することができなくなるおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、特に好ましくは85%以下である。結晶化度が95%を上回ると、分子内の強固な水素結合割合が多くなり、繊維自体が剛直となり、分散性が劣るようになる。

10

【0044】

マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

【0045】

マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度は、好ましくは2cps以上、より好ましくは4cps以上である。マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度が2cpsを下回ると、マイクロ繊維セルロースの凝集を抑制するのが困難になるおそれがある。

20

【0046】

マイクロ繊維セルロースのフリーネスは、好ましくは500ml以下、より好ましくは300ml以下、特に好ましくは100ml以下である。マイクロ繊維セルロースのフリーネスが500mlを上回ると、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が10μmを超え、樹脂の強度向上効果が十分に得られなくなるおそれがある。

【0047】

マイクロ繊維セルロースのゼータ電位は、好ましくは-150～20mV、より好ましくは-100～0mV、特に好ましくは-80～-10mVである。ゼータ電位が-150mVを下回ると、樹脂との相溶性が著しく低下し補強効果が不十分となるおそれがある。他方、ゼータ電位が20mVを上回ると、分散安定性が低下するおそれがある。

30

【0048】

マイクロ繊維セルロースの保水度は、好ましくは80～400%、より好ましくは90～350%、特に好ましくは100～300%である。保水度が80%を下回ると、原料パルプと変わらないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、保水度が400%を上回ると、脱水性が劣る傾向にあり、また、凝集し易くなる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度は、当該繊維のヒドロキシ基がカルバメート基に置換されていることで、より低くすることができ、脱水性や乾燥性を高めることができる。

【0049】

マイクロ繊維セルロースの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整可能である。

40

【0050】

セルロース繊維中におけるマイクロ繊維セルロースの含有率は、好ましくは60～100質量%、より好ましくは70～99質量%、特に好ましくは80～98質量%である。マイクロ繊維セルロースの含有率が60質量%を下回ると、十分な補強効果が得られないおそれがある。また、マイクロ繊維セルロースの含有率が60質量%を下回ると、相対的にパルプやセルロースナノファイバーの含有率が増えることになり、マイクロ繊維セルロースを含有することによる効果が得られないおそれがある。

【0051】

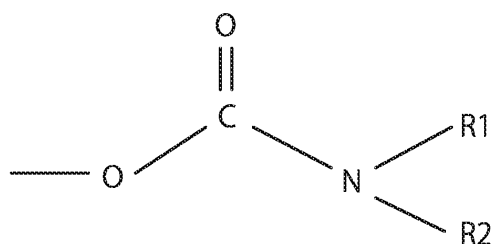
マイクロ繊維セルロースは、例えば、後述する方法によって、カルバメート基を有するものとする。つまり、マイクロ繊維セルロースにカルバメート（カルバミン酸のエステル

50

）が導入された状態にする。カルバメート基は、 $-O-CO-NH-$ で表される基であり、例えば、 $-O-CO-NH_2$ 、 $-O-CONHR$ 、 $-O-CO-NR_2$ 等で表わされる基である。つまり、カルバメート基は、下記の構造式（１）で示すことができる。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 】



10

【 0 0 5 3 】

ここで R は、それぞれ独立して、飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、及びこれらの誘導基の少なくともいずれかである。

【 0 0 5 4 】

飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基を挙げることができる。

20

【 0 0 5 5 】

飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数 3 ~ 10 の分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等のシクロアルキル基を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

不飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、エテニル基、プロペン - 1 - イル基、プロペン - 3 - イル基等の炭素数 2 ~ 10 の直鎖状のアルケニル基、エチニル基、プロピン - 1 - イル基、プロピン - 3 - イル基等の炭素数 2 ~ 10 の直鎖状のアルキニル基等を挙げることができる。

30

【 0 0 5 8 】

不飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、プロペン - 2 - イル基、ブテン - 2 - イル基、ブテン - 3 - イル基等の炭素数 3 ~ 10 の分岐鎖状アルケニル基、ブチン - 3 - イル基等の炭素数 4 ~ 10 の分岐鎖状アルキニル基等を挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

40

誘導基としては、上記飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基及び芳香族基が有する 1 又は複数の水素原子が、置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等。）で置換された基を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

カルバメート基を有する（カルバメートが導入された）マイクロ繊維セルロースにおいては、極性の高いヒドロキシ基の一部又は全部が、相対的に極性の低いカルバメート基に置換されている。したがって、当該マイクロ繊維セルロースは、親水性が低く、極性の低い樹脂等との親和性が高い。結果、当該マイクロ繊維セルロースは、樹脂との均一分散性に優れる。また、当該マイクロ繊維セルロースのスラリーは、粘性が低く、ハンドリング

50

性が良い。

【 0 0 6 2 】

マイクロ繊維セルロースのヒドロキシ基に対するカルバメート基の置換度の下限は、好ましくは 0 . 0 5、より好ましくは 0 . 1、特に好ましくは 0 . 2 である。置換度を 0 . 0 5 以上にすると、カルバメートを導入した効果が確実に奏される。他方、置換度の上限は、好ましくは 1、より好ましくは 0 . 5、特に好ましくは 0 . 4 である。この点、置換度の高いマイクロ繊維セルロースは、高価であるとの問題がある。

【 0 0 6 3 】

なお、セルロースは、無水グルコースを構造単位とする重合体であり、一構造単位当たり 3 つのヒドロキシ基を有する。したがって、全てのヒドロキシ基がカルバメート基に置換されると、置換度は 3 になる。

【 0 0 6 4 】

< カルバメート化 >

マイクロ繊維セルロース（解繊前にカルバメート化する場合、セルロース原料。）にカルバメートを導入する（カルバメート化）点については、セルロース原料をカルバメート化してから微細化する方法と、セルロース原料を微細化してからカルバメート化する方法とがある。この点、本明細書においては、先にセルロース原料の解繊について説明し、その後にカルバメート化（変性）について説明している。しかしながら、解繊及びカルバメート化は、どちらを先に行うこともできる。ただし、先にカルバメート化を行い、その後、解繊をする方が好ましい。解繊する前のセルロース原料は脱水効率が高く、また、カルバメート化に伴う加熱によってセルロース原料が解繊され易い状態になるためである。

【 0 0 6 5 】

マイクロ繊維セルロースをカルバメート化する工程は、例えば、混合工程、除去工程、及び加熱工程に、主に区分することができる。なお、混合工程及び除去工程は合わせて、加熱工程に供される混合物を調製する調整工程ということもできる。

【 0 0 6 6 】

混合工程においては、マイクロ繊維セルロースと尿素又は尿素の誘導体（以下、単に「尿素等」ともいう。）とを分散媒中で混合する。

【 0 0 6 7 】

尿素や尿素の誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、尿素の水素原子をアルキル基で置換した化合物等を使用することができる。これらの尿素又は尿素の誘導体は、それぞれを単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、尿素を使用するのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

セルロース原料等に対する尿素等の混合質量比（尿素等 / セルロース原料）の下限は、好ましくは 1 0 / 1 0 0、より好ましくは 2 0 / 1 0 0 である。他方、上限は、好ましくは 3 0 0 / 1 0 0、より好ましくは 2 0 0 / 1 0 0 である。混合質量比を 1 0 / 1 0 0 以上にすることで、カルバメート化の効率が向上する。他方、混合質量比が 3 0 0 / 1 0 0 を上回っても、カルバメート化は頭打ちになる。

【 0 0 6 9 】

分散媒は、通常、水である。ただし、アルコール、エーテル等の他の分散媒や、水と他の分散媒との混合物を用いてもよい。

【 0 0 7 0 】

混合工程においては、例えば、水にマイクロ繊維セルロース及び尿素等を添加しても、尿素等の水溶液にマイクロ繊維セルロースを添加しても、マイクロ繊維セルロースを含むスラリーに尿素等を添加してもよい。また、均一に混合するために、添加後、攪拌してもよい。さらに、マイクロ繊維セルロースと尿素等を含む分散液には、その他の成分が含まれていてもよい。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

除去工程においては、混合工程において得られたマイクロ繊維セルロース及び尿素等を含む分散液から分散媒を除去する。分散媒を除去することで、これに続く加熱工程において効率的に尿素等を反応させることができる。

【 0 0 7 2 】

分散媒の除去は、加熱によって分散媒を揮発させることで行うのが好ましい。この方法によると、尿素等の成分を残したまま分散媒のみを効率的に除去することができる。

【 0 0 7 3 】

除去工程における加熱温度の下限は、分散媒が水である場合は、好ましくは 5 0 、より好ましくは 7 0 、特に好ましくは 9 0 である。加熱温度を 5 0 以上にすることで効率的に分散媒を揮発させる（除去する）ことができる。他方、加熱温度の上限は、好ましくは 1 2 0 、より好ましくは 1 0 0 である。加熱温度が 1 2 0 を上回ると、分散媒と尿素が反応し、尿素が単独分解するおそれがある。

【 0 0 7 4 】

除去工程における加熱時間は、分散液の固形分濃度等に応じて適宜調節することができる。具体的には、例えば、6 ~ 2 4 時間である。

【 0 0 7 5 】

除去工程に続く加熱工程においては、マイクロ繊維セルロースと尿素等との混合物を加熱処理する。この加熱工程において、マイクロ繊維セルロースのヒドロキシ基の一部又は全部が尿素等と反応してカルバメート基に置換される。より詳細には、尿素等が加熱されると下記の反応式（ 1 ）に示すようにイソシアン酸及びアンモニアに分解される。そして、イソシアン酸はとても反応性が高く、例えば、下記の反応式（ 2 ）に示すようにセルロースの水酸基をカルバメート基に変性する。



加熱工程における加熱温度の下限は、好ましくは 1 2 0 、より好ましくは 1 3 0 、特に好ましくは尿素の融点（約 1 3 4 ）以上、さらに好ましくは 1 4 0 、最も好ましくは 1 5 0 である。加熱温度を 1 2 0 以上にすることで、カルバメート化が効率的に行われる。加熱温度の上限は、好ましくは 2 0 0 、より好ましくは 1 8 0 、特に好ましくは 1 7 0 である。加熱温度が 2 0 0 を上回ると、マイクロ繊維セルロースが分解し、補強効果が不十分となるおそれがある。

【 0 0 7 6 】

加熱工程における加熱時間の下限は、好ましくは 1 分、より好ましくは 5 分、特に好ましくは 3 0 分、さらに好ましくは 1 時間、最も好ましくは 2 時間である。加熱時間を 1 分以上にすることで、カルバメート化の反応を確実に行うことができる。他方、加熱時間の上限は、好ましくは 1 5 時間、より好ましくは 1 0 時間である。加熱時間が 1 5 時間を上回ると、経済的ではなく、1 5 時間で十分カルバメート化を行うことができる。

【 0 0 7 7 】

以上の加熱処理は、酸性下で行うのが好ましい。酸性下で行うことで、カルバメート化がより確実に進む。加熱工程における混合物の pH の上限は、好ましくは 6、より好ましくは 5、特に好ましくは 4 である。他方、pH の下限は、好ましくは 1、より好ましくは 2、特に好ましくは 3 である。この pH の調整は、混合物に酸性化合物（例えば、酢酸、クエン酸等。）やアルカリ性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等。）を添加すること等によって行うことができる。

【 0 0 7 8 】

加熱工程において加熱する装置としては、例えば、熱風乾燥機、抄紙機、ドライパルプマシン等を使用することができる。

【 0 0 7 9 】

加熱処理後の混合物は、洗浄してもよい。この洗浄は、水等で行えばよい。この洗浄によって未反応で残留している尿素等を除去することができる。

【 0 0 8 0 】

(セルロースナノファイバー)

本形態においては、繊維状セルロースとしてマイクロ繊維セルロースと共にセルロースナノファイバーを含むことができる。セルロースナノファイバーは、マイクロ繊維セルロースと同様に微細繊維であり、樹脂の強度向上にとってマイクロ繊維セルロースを補完する役割を有する。ただし、可能であれば、微細繊維としてセルロースナノファイバーを含むことなくマイクロ繊維セルロースのみによる方が好ましいが、もしセルロースナノファイバーを含む場合は、以下のセルロースナノファイバーを推奨する。

【0081】

まず、セルロースナノファイバーは、原料パルプ(セルロース原料)を解繊(微細化)することで得ることができる。原料パルプとしては、マイクロ繊維セルロースと同じものを使用することができ、マイクロ繊維セルロースと同じものを使用するのが好ましい。

10

【0082】

セルロースナノファイバーの原料パルプは、マイクロ繊維セルロースの場合と同様の方法で前処理や解繊をすることができる。ただし、解繊の程度は異なり、例えば、平均繊維径が $0.1\mu\text{m}$ を下回るように行う必要がある。以下、マイクロ繊維セルロースの場合と異なる点を中心に説明する。

【0083】

セルロースナノファイバーの平均繊維径(平均繊維幅。単繊維の直径平均。)は、好ましくは $4\sim100\text{nm}$ 、より好ましくは $10\sim80\text{nm}$ である。セルロースナノファイバーの平均繊維径が 4nm を下回ると、脱水性が悪化するおそれがある。また、セルロースナノファイバーを分散剤と混合する本形態においては、分散剤がセルロースナノファイバーを十分に覆わなくなり(に十分に纏わりつかなくなり)、分散性が十分に向上しないおそれがある。他方、セルロースナノファイバーの平均繊維径が 100nm を上回ると、セルロースナノファイバーとは言えなくなる。

20

【0084】

セルロースナノファイバーの平均繊維径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

【0085】

セルロースナノファイバーの平均繊維長(単繊維の長さ)は、好ましくは $0.1\sim1,000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim500\mu\text{m}$ である。セルロースナノファイバーの平均繊維長が $0.1\mu\text{m}$ を下回ると、セルロースナノファイバー同士の三次元ネットワークを構築できず、補強効果が不十分となるおそれがある。他方、セルロースナノファイバーの平均繊維長が $1,000\mu\text{m}$ を上回ると、繊維同士が絡み易くなり、分散性が十分に向上しないおそれがある。

30

【0086】

セルロースナノファイバーの平均繊維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

【0087】

セルロースナノファイバーの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

40

【0088】

セルロースナノファイバー結晶化度は、好ましくは $95\sim50\%$ 、より好ましくは $90\sim60\%$ である。セルロースナノファイバーの結晶化度が以上の範囲内であれば、樹脂の強度を確実に向上することができる。

【0089】

結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整することができる。

【0090】

セルロースナノファイバーのパルプ粘度は、好ましくは 1.0cps 以上、より好ましくは 2.0cps 以上である。パルプ粘度は、セルロースを銅エチレンジアミン液に溶解

50

させた後の溶解液の粘度であり、パルプ粘度が大きいほどセルロースの重合度が大きいことを示している。パルプ粘度が 1 . 0 c p s 以上であれば、スラリーに脱水性を付与しつつ、樹脂と混練する際にセルロースナノファイバーの分解を抑えられ、十分な補強効果を得ることができる。

【 0 0 9 1 】

解繊して得られたセルロースナノファイバーは、必要により、他のセルロース繊維と混合するに先立って水系媒体中に分散して分散液としておくことができる。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましい（水溶液）。ただし、水系媒体は、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。他の液体としては、例えば、炭素数 3 以下の低級アルコール類等を使用することができる。

10

【 0 0 9 2 】

セルロースナノファイバーの分散液（濃度 1 %）の B 型粘度は、好ましくは 1 0 ~ 2 , 0 0 0 c p、より好ましくは 3 0 ~ 1 , 5 0 0 c p である。分散液の B 型粘度を以上の範囲内にすると、他のセルロース繊維との混合が容易になり、また、セルロース繊維スラリーの脱水性が向上する。

【 0 0 9 3 】

セルロース繊維中におけるセルロースナノファイバーの含有率は、好ましくは 4 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下である。セルロースナノファイバーの含有率が 4 0 質量 % を超えると、セルロースナノファイバー同士の凝集が強く、樹脂中で分散できず、補強効果が十分とならないおそれがある。なお、前述したとおり、セルロースナノファイバーは、配合しないのが、つまり含有率 0 質量 % であるのが最も好ましい。

20

【 0 0 9 4 】

セルロースナノファイバーは、必要により、マイクロ繊維セルロースと同様の方法による等して、カルバメート化することができる。ただし、セルロースナノファイバーのカルバメート化は、通常、困難である。

【 0 0 9 5 】

（パルプ）

繊維状セルロースには、マイクロ繊維セルロースに加えて、パルプを含ませることができる。パルプは、セルロース繊維スラリーの脱水性を大幅に向上する役割を有する。ただし、パルプは、含有率を所定の範囲内（下記）とするのが好ましい。

30

【 0 0 9 6 】

セルロース繊維中におけるパルプの含有率は、好ましくは 4 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下である。パルプの含有率が 4 0 質量 % を上回ると、結果的にマイクロ繊維セルロースの含有率が減るため、樹脂の強度が担保されないおそれがある。なお、パルプについてもセルロースナノファイバーの場合と同様に、配合しないのが、つまり含有率 0 質量 % であるのが最も好ましい。

【 0 0 9 7 】

パルプとしては、マイクロ繊維セルロース等の原料パルプと同様のものを使用することができ、マイクロ繊維セルロースの原料パルプと同じものを使用するのが好ましい。パルプとしてマイクロ繊維セルロースの原料パルプと同じものを使用すると、セルロース繊維の親和性が向上し、結果、セルロース繊維スラリーの均質性が向上する。

40

【 0 0 9 8 】

（スラリー）

微細繊維を含む繊維状セルロースは、必要により、水系媒体中に分散して分散液（スラリー）にする。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましいが、一部が水と相溶性を有する他の液体である水系媒体も使用することができる。他の液体としては、炭素数 3 以下の低級アルコール類等を使用することができる。

【 0 0 9 9 】

スラリーの固形分濃度は、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 . 0 質量 %、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 . 0 質量 % である。固形分濃度が 0 . 1 質量 % を下回ると、脱水や乾燥する際に過大な

50

エネルギーが必要となるおそれがある。他方、固形分濃度が 10.0 質量%を上回ると、スラリー自体の流動性が低下してしまい分散剤を均一に混合できなくなるおそれがある。

【0100】

(酸変性樹脂)

酸変性樹脂は、その酸基がカルバメート基の一部又は全部とイオン結合する。このイオン結合により、樹脂の補強効果が向上する。

【0101】

酸変性樹脂としては、例えば、酸変性ポリオレフィン樹脂、酸変性エポキシ樹脂、酸変性スチレン系エラストマー樹脂等を使用することができる。ただし、酸変性ポリオレフィン樹脂を使用するのが好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸成分とポリオレフィン成分との共重合体である。

10

【0102】

ポリオレフィン成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のアルケンの重合体の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、プロピレンの重合体であるポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい

【0103】

不飽和カルボン酸成分としては、例えば、無水マレイン酸類、無水フタル酸類、無水イタコン酸類、無水シトラコン酸類、無水クエン酸類等の中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、無水マレイン酸類を使用するのが好ましい。つまり、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。

20

【0104】

酸変性樹脂の混合量は、マイクロ繊維セルロース 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 1,000 質量部、より好ましくは 1 ~ 500 質量部、特に好ましくは 10 ~ 200 質量部である。特に酸変性樹脂が無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂である場合は、好ましくは 1 ~ 200 質量部、より好ましくは 10 ~ 100 質量部である。酸性変性樹脂の混合量が 0.1 質量部を下回ると強度の向上が十分ではない。他方、混合量が 1,000 質量部を上回ると、過剰となり強度が低下する傾向となる。

【0105】

無水マレイン酸変性ポリプロピレンの重量平均分子量は、例えば 1,000 ~ 100,000、好ましくは 3,000 ~ 50,000 である。

30

【0106】

また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンの酸価は、0.5 mg KOH / g 以上、100 mg KOH / g 以下が好ましく、1 mg KOH / g 以上、50 mg KOH / g 以下がより好ましい。

【0107】

(分散剤)

マイクロ繊維セルロース等を含む繊維状セルロースは、分散剤と混合するとより好ましいものになる。分散剤としては、芳香族類にアミン基及び / 又は水酸基を有する化合物、脂肪族類にアミン基及び / 又は水酸基を有する化合物が好ましい。

【0108】

40

芳香族類にアミン基及び / 又は水酸基を有する化合物としては、例えば、アニリン類、トリイジン類、トリメチルアニリン類、アニシジン類、チラミン類、ヒスタミン類、トリプタミン類、フェノール類、ジブチルヒドロキシトルエン類、ビスフェノール A 類、クレゾール類、オイゲノール類、没食子酸類、グアイアコール類、ピクリン酸類、フェノールフタレイン類、セロトニン類、ドーパミン類、アドレナリン類、ノルアドレナリン類、チモール類、チロシン類、サリチル酸類、サリチル酸メチル類、アニスアルコール類、サリチルアルコール類、シナピルアルコール類、ジフェニドール類、ジフェニルメタノール類、シンナミルアルコール類、スコポラミン類、トリプトフォール類、バニリルアルコール類、3-フェニル 1-プロパノール類、フェネチルアルコール類、フェノキシエタノール類、ベラトリルアルコール類、ベンジルアルコール類、ベンゾイン類、マンデル酸類、マ

50

ンデロニトリル類、安息香酸類、フタル酸類、イソフタル酸類、テレフタル酸類、メリト酸類、ケイ皮酸類などが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

また、脂肪族類にアミン基及びノ又は水酸基を有する化合物としては、例えば、カプリルアルコール類、2-エチルヘキサノール類、ペラルゴンアルコール類、カプリンアルコール類、ウンデシルアルコール類、ラウリルアルコール類、トリデシルアルコール類、ミリスチルアルコール類、ペンタデシルアルコール類、セタノール類、ステアリルアルコール類、エライジルアルコール類、オレイルアルコール類、リノレイルアルコール類、メチルアミン類、ジメチルアミン類、トリメチルアミン類、エチルアミン類、ジエチルアミン類、エチレンジアミン類、トリエタノールアミン類、N,N-ジイソプロピルエチルアミン類、テトラメチルエチレンジアミン類、ヘキサメチレンジアミン類、スペルミジン類、スペルミン類、アマンタジン類、ギ酸類、酢酸類、プロピオン酸類、酪酸類、吉草酸類、カプロン酸類、エナント酸類、カプリル酸類、ペラルゴン酸類、カプリン酸類、ラウリン酸類、ミリスチン酸類、パルミチン酸類、マルガリン酸類、ステアリン酸類、オレイン酸類、リノール酸類、リノレン酸類、アラキドン酸類、エイコサペンタエン酸類、ドコサヘキサエン酸類、ソルビン酸類などが挙げられる。

10

【 0 1 1 0 】

以上の分散剤は、マイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害する。したがって、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練に際してマイクロ繊維セルロースが樹脂中において確実に分散（再分散）するようになる。また、以上の分散剤は、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の相溶性を向上させる役割も有する。この点でマイクロ繊維セルロースの樹脂中における分散性が向上する。

20

【 0 1 1 1 】

なお、繊維状セルロース及び樹脂の混練に際して、別途、相溶剤（薬剤）を添加することとも考えられるが、この段階で薬剤を添加するよりも、予め繊維状セルロースと分散剤（薬剤）を混合する方が、繊維状セルロースに対する薬剤の纏わりつきが均一になり、樹脂との相溶性向上効果が高くなる。

【 0 1 1 2 】

また、例えば、ポリプロピレンは融点が160℃であり、したがって繊維状セルロース及び樹脂の混練は、180℃程度で行う。しかるに、この状態で分散剤（液）を添加すると、一瞬で乾燥してしまう。そこで、融点の低い樹脂を使用してマスターバッチ（マイクロ繊維セルロースの濃度の濃い複合樹脂）を作製し、その後に通常の樹脂で濃度を下げる方法が存在する。しかしながら、融点の低い樹脂は一般的に強度が低い。したがって、当該方法によると、複合樹脂の強度が下がるおそれがある。

30

【 0 1 1 3 】

分散剤の混合量は、マイクロ繊維セルロース100質量部に対して、好ましくは0.1～1,000質量部、より好ましくは1～500質量部、特に好ましくは10～200質量部である。分散剤の混合量が0.1質量部を下回ると、強度の向上が十分ではないとされるおそれがある。他方、混合量が1,000質量部を上回ると、過剰となり強度が低下する傾向となる。

40

【 0 1 1 4 】

この点、前述した酸変性樹脂は酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とがイオン結合することで相溶性を向上し、補強効果を上げるためのものであり、分子量が大きいため樹脂とも馴染み易く、強度向上に寄与していると考えられる。一方、上記の分散剤は、マイクロ繊維セルロース同士の水酸基同士の間介在して凝集を防ぎ、もって樹脂中での分散性を向上するものであり、また、分子量が酸変性樹脂に比べ小さいため、酸変性樹脂が入り込めないようなマイクロ繊維セルロース間の狭いスペースに入ることができ、分散性を向上して強度向上する役割を果たす。以上のような観点から、上記酸変性樹脂の分子量は、分散剤の分子量の2～2,000倍、好ましくは5～1,000倍であると好適である。

50

【 0 1 1 5 】

この点をより詳細に説明すると、樹脂粉末は物理的にマイクロ繊維セルロース同士の間
に介在することで水素結合を阻害し、もってマイクロ繊維セルロースの分散性を向上する
。これに対し、酸変性樹脂は、酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とをイオ
ン結合することで相溶性を向上し、もって補強効果を上げる。この点、分散剤がマイクロ
繊維セルロース同士の水素結合を阻害する点は同じであるが、樹脂粉末はマイクロオー
ダーであるため、物理的に介在して水素結合を抑制する。したがって、分散性が分散剤にく
らべ低いものの、樹脂粉末自身が溶融してマトリックスになるため物性低下に寄与しない
。一方、分散剤は分子レベルであり、極めて小さいためマイクロ繊維セルロースを覆うよ
うにして水素結合を阻害し、マイクロ繊維セルロースの分散性を向上する効果は高い。し
かしながら、樹脂中に残り、物性低下に働く可能性がある。

10

【 0 1 1 6 】

(製造方法)

繊維状セルロース及び酸変性樹脂、分散剤等の混合物は、樹脂と混練するに先立って乾
燥及び粉碎して粉状物にすることができる。この形態によると、樹脂との混練に際して繊
維状セルロースを乾燥させる必要がなく、熱効率が良い。また、混合物に分散剤が混合さ
れている場合は、当該混合物を乾燥したとしても、マイクロ繊維セルロース等の微細繊維
が再分散しなくなるおそれが低い。

【 0 1 1 7 】

混合物は、必要により、乾燥するに先立って脱水して脱水物にする。この脱水は、例え
ば、ベルトプレス、スクリーブプレス、フィルタープレス、ツインロール、ツインワイ
ヤーフォーマ、バルプレスフィルタ、センターディスクフィルタ、膜処理、遠心分離機等の
脱水装置の中から 1 種又は 2 種以上を選択使用して行うことができる。

20

【 0 1 1 8 】

混合物の乾燥は、例えば、ロータリーキルン乾燥、円板式乾燥、気流式乾燥、媒体流動
乾燥、スプレー乾燥、ドラム乾燥、スクリーブコンベア乾燥、パドル式乾燥、一軸混練乾
燥、多軸混練乾燥、真空乾燥、攪拌乾燥等の中から 1 種又は 2 種以上を選択使用して行
うことができる。

【 0 1 1 9 】

乾燥した混合物（乾燥物）は、粉碎して粉状物にする。乾燥物の粉碎は、例えば、ビー
ズミル、ニーダー、ディスパー、ツイストミル、カットミル、ハンマーミル等の中から 1
種又は 2 種以上を選択使用して行うことができる。

30

【 0 1 2 0 】

粉状物の平均粒子径は、好ましくは $1 \sim 10,000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 5,000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ である。粉状物の平均粒子径が $10,000 \mu\text{m}$ を上回ると、樹脂との混練性に劣るものになるおそれがある。他方、粉状物の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ を下回るものにするには大きなエネルギーが必要になるため、経済的でない。

【 0 1 2 1 】

粉状物の平均粒子径の制御は、粉碎の程度を制御することのほか、フィルター、サイク
ロン等の分級装置を使用した分級によることができる。

40

【 0 1 2 2 】

混合物（粉状物）の嵩比重は、好ましくは $0.03 \sim 1.0$ 、より好ましくは $0.04 \sim 0.9$ 、特に好ましくは $0.05 \sim 0.8$ である。嵩比重が 1.0 を超えるということは繊維状セルロース同士の水素結合がより強固であり、樹脂中で分散させることは容易で
はなくなることを意味する。他方、嵩比重が 0.03 を下回るものにするのは、移送コス
トの面から不利である。

【 0 1 2 3 】

嵩比重は、JIS K 7365 に準じて測定した値である。

【 0 1 2 4 】

50

混合物（粉状物）の水分率は、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下、特に好ましくは１０％以下である。水分率が５０％を上回ると、樹脂と混練する際のエネルギーが膨大になり、経済的でない。

【０１２５】

水分率は、定温乾燥機を用いて、試料を１０５℃で６時間以上保持し質量の変動が認められなくなった時点の質量を乾燥後質量とし、下記式にて算出した値である。

$$\text{繊維水分率（％）} = [（乾燥前質量 - 乾燥後質量） \div 乾燥前質量] \times 100$$

【０１２６】

脱水・乾燥したマイクロ繊維セルローズには、樹脂が含まれていても良い。樹脂が含まれていると、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルローズ同士の水素結合が阻害され、混練の際の樹脂中での分散性を向上することができる。

10

【０１２７】

脱水・乾燥したマイクロ繊維セルローズに含まれる樹脂の形態としては、例えば、粉末状、ペレット状、シート状等が挙げられる。ただし、粉末状（粉末樹脂）が好ましい。

【０１２８】

粉末状とする場合、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルローズに含まれる樹脂粉末の平均粒子径は、１～１０，０００μmが好ましく、１０～５，０００μmがより好ましく、１００～１，０００μmが特に好ましい。平均粒子径が１０，０００μmを超えると、粒子径が大きいために混練装置内に入らないおそれがある。他方、平均粒子径が１μm未満であると、微細なためにマイクロ繊維セルローズ同士の水素結合を阻害することができないおそれがある。なお、ここで使用する粉末樹脂等の樹脂は、マイクロ繊維セルローズと混練する樹脂（主原料としての樹脂）と同種であっても異種であってもよいが、同種である方が好ましい。

20

【０１２９】

平均粒子径１～１０，０００μmの樹脂粉末は、脱水・乾燥前の水系分散状態で混合するのが好ましい。水系分散状態で混合することで、樹脂粉末をマイクロ繊維セルローズ間へ均一に分散することができ、混練後の複合樹脂中にマイクロ繊維セルローズを均一に分散することができ、強度物性をより向上することができる。

【０１３０】

以上のようにして得た粉状物（樹脂の補強材）は、樹脂と混練し、繊維状セルローズ複合樹脂を得る。この混練は、例えば、ペレット状の樹脂と粉状物とを混ぜ合わす方法によることのほか、樹脂をまず溶融し、この溶融物の中に粉状物を添加するという方法によることもできる。なお、酸変性樹脂や分散剤等は、この段階で添加することもできる。

30

【０１３１】

混練処理には、例えば、単軸又は二軸以上の多軸混練機、ミキシングロール、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー、スクリュープレス、ディスパーザー等の中から１種又は２種以上を選択して使用することができる。それらのなかで、二軸以上の多軸混練機を使用することが好ましい。二軸以上の多軸混練機を２機以上、並列又は直列にして、使用しても良い。

【０１３２】

40

また、二軸以上の多軸混練機のスクリュウの周速は、０．２～２００m／分が好ましく、０．５～１５０m／分がさらに好ましく、１～１００m／分が特に好ましい。周速が０．２m／分未満の場合は、うまく樹脂中にマイクロ繊維セルローズを分散させることができないおそれがある。他方、周速が２００m／分を超える場合、マイクロ繊維セルローズへのせん断力が過多となり、補強効果が得られないおそれがある。

【０１３３】

本形態において使用される混練機のスクリュウ径と混練部との長さの比は、１５～６０が好ましい。比が１５未満の場合は、混練部が短く、マイクロ繊維セルローズと樹脂を混ぜることができないおそれがある。他方、比が６０を超える場合は、混練部が長すぎるため、マイクロ繊維セルローズへのせん断的負荷が高くなり、補強効果が得られないおそれ

50

がある。

【 0 1 3 4 】

混練処理の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、80～280 とするのが好ましく、90～260 とするのがより好ましく、100～240 とするのが特に好ましい。

【 0 1 3 5 】

樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の少なくともいずれか一方を使用することができる。

【 0 1 3 6 】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン、脂肪族ポリエステル樹脂や芳香族ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂、ポリスチレン、メタアクリレート、アクリレート等のポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

10

【 0 1 3 7 】

ただし、ポリオレフィン及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましい。また、ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンを使用するのが好ましい。さらに、ポリエステル樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等を例示することができ、芳香族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート等を例示することができるが、生分解性を有するポリエステル樹脂（単に「生分解性樹脂」ともいう。）を使用するのが好ましい。

20

【 0 1 3 8 】

生分解性樹脂としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステル、カプロラクトン系脂肪族ポリエステル、二塩基酸ポリエステル等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【 0 1 3 9 】

ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、乳酸、リンゴ酸、グルコース酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や、これらのヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種を用いた共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、ポリ乳酸、乳酸と乳酸を除く上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体、ポリカプロラクトン、上記ヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種とカプロラクトンとの共重合体を使用するのが好ましく、ポリ乳酸を使用するのが特に好ましい。

30

【 0 1 4 0 】

この乳酸としては、例えば、L-乳酸やD-乳酸等を使用することができ、これらの乳酸を単独で使用しても、2種以上を選択して使用してもよい。

【 0 1 4 1 】

カプロラクトン系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリカプロラクTONの単独重合体や、ポリカプロラクTON等と上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

40

【 0 1 4 2 】

二塩基酸ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【 0 1 4 3 】

生分解性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【 0 1 4 4 】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂等を使用することができ

50

る。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

【0145】

樹脂には、無機充填剤が、好ましくはサーマルリサイクルに支障が出ない割合で含有されていてもよい。

【0146】

無機充填剤としては、例えば、Fe、Na、K、Cu、Mg、Ca、Zn、Ba、Al、Ti、ケイ素元素等の周期律表第Ⅰ族～第ⅤⅡⅡ族中の金属元素の単体、酸化物、水酸化物、炭素塩、硫酸塩、ケイ酸塩、亜硫酸塩、これらの化合物よりなる各種粘土鉱物等を例示することができる。

【0147】

具体的には、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、酸化亜鉛、シリカ、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、ほう酸アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、チタン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、クレオライト、ガラスビーズ、ガラスパウダー、珪砂、珪石、石英粉、珪藻土、ホワイトカーボン、ガラスファイバー等を例示することができる。これらの無機充填剤は、複数が含有されていてもよい。また、古紙パルプに含まれるものであってもよい。

【0148】

繊維状セルロース及び樹脂の配合割合は、好ましくは繊維状セルロースが1質量部以上、樹脂が99質量部以下、より好ましくは繊維状セルロースが2質量部以上、樹脂が98質量部以下、特に好ましくは繊維状セルロースが3質量部以上、樹脂が97質量部以下である。また、好ましくは繊維状セルロースが50質量部以下、樹脂が50質量部以上、より好ましくは繊維状セルロースが40質量部以下、樹脂が60質量部以上、特に好ましくは繊維状セルロースが30質量部以下、樹脂が70質量部以上である。特に繊維状セルロースが10～50質量部であると、樹脂組成物の強度、特に曲げ強度及び引張り弾性率の強度を著しく向上させることができる。

【0149】

なお、最終的に得られ樹脂組成物に含まれる繊維状セルロース及び樹脂の含有割合は、通常、繊維状セルロース及び樹脂の上記配合割合と同じとなる。

【0150】

マイクロ繊維セルロース及び樹脂の溶解パラメータ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (SP値)の差、つまり、マイクロ繊維セルロースの SP_{MFC} 値、樹脂の SP_{POL} 値とすると、SP値の差 $=SP_{MFC}$ 値 $-SP_{POL}$ 値とすることができる。SP値の差は10～0.1が好ましく、8～0.5がより好ましく、5～1が特に好ましい。SP値の差が10を超えると、樹脂中でマイクロ繊維セルロースが分散せず、補強効果を得ることはできない。他方、SP値の差が0.1未満であるとマイクロ繊維セルロースが樹脂に溶解してしまい、フィラーとして機能せず、補強効果が得られない。この点、樹脂(溶媒)の SP_{POL} 値とマイクロ繊維セルロース(溶質)の SP_{MFC} 値の差が小さい程、補強効果大きい。なお、溶解パラメータ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (SP値)とは、溶媒-溶質間に作用する分子間力を表す尺度であり、SP値が近い溶媒と溶質であるほど、溶解度が増す。

【0151】

(その他の組成物)

樹脂組成物には、前述した微細繊維やパルプ等のほか、ケナフ、ジュート麻、マニラ麻、サイザル麻、雁皮、三桠、楮、バナナ、パイナップル、ココヤシ、トウモロコシ、サトウキビ、バガス、ヤシ、パピルス、葦、エスパルト、サバイグラス、麦、稲、竹、各種針葉樹(スギ及びヒノキ等)、広葉樹及び綿花などの各種植物体から得られた植物材料に由来する繊維を含ませることもでき、含まれていてもよい。

【0152】

樹脂組成物には、例えば、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、ラジカル捕捉剤、発

10

20

30

40

50

泡剤等の中から１種又は２種以上を選択して、本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。これらの原料は、繊維状セルロースの分散液に添加しても、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加しても、これらの混練物に添加しても、その他の方法で添加してもよい。ただし、製造効率の面からは、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加するのが好ましい。

【０１５３】

樹脂組成物には、ゴム成分として、エチレン - オレフィン共重合エラストマー又はスチレン - ブタジエンブロック共重合体が含有されていてもよい。 - オレフィンの例としては、例えば、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、メチル - ペンテン、オクテン、デセン、ドデセン等が挙げられる。

10

【０１５４】

（第２の添加剤：エチレングリコール等）

マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練に際しては、多塩基酸等の添加剤のほか、エチレングリコール、エチレングリコールの誘導体、エチレングリコール重合体、及びエチレングリコール重合体の誘導体の中から選択された少なくともいずれか１種以上の添加剤（第２の添加剤）を添加することができる。この第２の添加剤を添加することで、マイクロ繊維セルロースの分散性が著しく向上する。この点、本発明者等は、セルロース繊維がセルロースナノファイバーである場合は、当該セルロース繊維の分散性が向上し難いことを知見している。しかしながら、第２の添加剤がマイクロ繊維セルロース同士の間に入ること、樹脂中での凝集が抑えられ、分散性を向上すると推測する。なお、セルロースナノファイバーはマイクロ繊維セルロースよりも著しく比表面積が高くなるため、第２の添加剤を過剰に添加してもセルロースナノファイバー同士の間に入り込まないものと推定される。

20

【０１５５】

第２の添加剤の添加量は、マイクロ繊維セルロース１００質量部に対して、０．１～１，０００質量部であるのが好ましく、１～５００質量部であるのがより好ましく、１０～２００質量部であるのが特に好ましい。第２の添加剤の添加量が０．１質量部を下回ると、マイクロ繊維セルロースの分散性を向上に寄与しないおそれがある。他方、第２の添加剤の添加量が１，０００質量部を上回ると、過剰となり逆に樹脂強度を低下させてしまうおそれがある。

30

【０１５６】

第２の添加剤の分子量は、１～２０，０００であるのが好ましく、１０～４，０００であるのがより好ましく、１００～２，０００であるのが特に好ましい。第２の添加剤の分子量が１を下回るとは、物理的に不可能である。他方、第２の添加剤の分子量が２０，０００を上回ると、嵩高くなるためマイクロ繊維セルロース同士の間に入らないおそれがある。

【０１５７】

（成形処理）

繊維状セルロース及び樹脂の混練物は、必要により再度混練する等した後、所望の形状に成形することができる。この成形の大きさや厚さ、形状等は、特に限定されず、例えば、シート状、ペレット状、粉末状、繊維状等とすることができる。

40

【０１５８】

成形処理の際の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、例えば９０～２６０、好ましくは１００～２４０である。

【０１５９】

混練物の成形は、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等によりすることができる。また、混練物を紡糸して繊維状にし、前述した植物材料等と混織してマット形状、ボード形状とすることもできる。混織は、例えば、エアーレイにより同時堆積させる方法等によりすることができる。

【０１６０】

50

混練物を成形する装置としては、例えば、射出成形機、吹込成形機、中空成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、押出成形機、真空成形機、圧空成形機等の中から１種又は２種以上を選択して使用することができる。

【０１６１】

以上の成形は、混練に続いて行うことも、混練物をいったん冷却し、破碎機等を使用してチップ化した後、このチップを押出成形機や射出成形機等の成形機に投入して行うこともできる。もちろん、成形は、本発明の必須の要件ではない。

【０１６２】

（定義、測定方法等）

（平均繊維径）

微細繊維（マイクロ繊維セルロース及びセルロースナノファイバー）の平均繊維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固形分濃度０．０１～０．１質量％の微細繊維の水分散液１００ｍｌをテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール１００ｍｌで１回、ｔ－ブタノール２０ｍｌで３回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて３，０００倍～３０，０００倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡ＳＥＭ画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通る直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計１００本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

【０１６３】

パルプの平均繊維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固形分濃度０．０１～０．１質量％のパルプの水分散液１００ｍｌをテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール１００ｍｌで１回、ｔ－ブタノール２０ｍｌで３回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて１００倍～１０００倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡ＳＥＭ画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通る直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計１００本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

【０１６４】

（アスペクト比）

アスペクト比とは、平均繊維長を平均繊維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多くなる分、樹脂の延性が低下するものと考えられる。

【０１６５】

（保水度）

保水度は、ＪＡＰＡＮ ＴＡＰＰＩ Ｎｏ．２６（２０００）に準拠して測定した値である。

【０１６６】

（繊維分析）

繊維長０．２ｍｍ以下の割合とフィブリル化率と平均繊維長は、バルメット社製の繊維分析計「ＦＳ５」によって測定する。

【０１６７】

（結晶化度）

結晶化度は、ＪＩＳ Ｋ ０１３１（１９９６）に準拠して測定した値である。

【０１６８】

（粘度）

パルプ粘度は、ＴＡＰＰＩ Ｔ ２３０に準拠して測定した値である。

【０１６９】

(B 型 粘 度)

分散液の B 型粘度 (固形分濃度 1 %) は、 J I S - Z 8 8 0 3 (2 0 1 1) の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。 B 型粘度は分散液を攪拌したときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。

【 0 1 7 0 】

(フリーネス)

フリーネスは、 J I S P 8 1 2 1 - 2 (2 0 1 2) に準拠して測定した値である。

【 0 1 7 1 】

(置換度)

カルバメート基の置換度は、ケルダール法による窒素定量により測定した。

10

【 実施例 】

【 0 1 7 2 】

次に、本発明の実施例を説明する。

固形分濃度 2 . 7 5 重量 % のマイクロ繊維セルロース (M F C) 水分散液 3 6 5 g に、尿素 6 g 、及びポリプロピレン粉末 (P P) 7 9 g を添加し、 1 0 5 で加熱乾燥し、繊維状セルロース混合物を得た。この繊維状セルロース混合物の含水率は、 1 0 % 未満であった。この繊維状セルロース混合物を 1 4 0 、 4 時間加熱処理してマイクロ繊維セルロースをカルバメート化 (カルバメート変性) した。

【 0 1 7 3 】

このカルバメート化した混合物 9 5 g と無水マレイン酸変性ポリプロピレン (M A P P) 5 g とを、 1 8 0 、 2 0 0 r p m の条件で二軸混練機にて混練し、繊維状セルロース複合樹脂を得た。この繊維状セルロース複合樹脂をペレッターで 2 m m 径、 2 m m 長の円柱状にカットし、 1 8 0 で直方体試験片 (長さ 5 9 m m 、幅 9 . 6 m m 、厚さ 3 . 8 m m) に射出成形した (試験例 1) 。表 1 に示すように、混合物の配合割合等を種々変化させてその他の試験を行った (その他の試験例) 。曲げ試験の結果を表 1 に示した。

20

【 0 1 7 4 】

なお、曲げ試験においては、まず、 J I S K 7 1 7 1 : 2 0 0 8 に準拠して曲げ弾性率を調べた。そして、表中には、樹脂自体の曲げ弾性率を 1 として複合樹脂の曲げ弾性率 (倍率) が 1 . 3 倍以上の場合を「」、 1 . 3 倍未満の場合を「 x 」とした。

【 0 1 7 5 】

30

40

50

【表 1】

	配合割合 繊維：尿素：MAPP：PP (質量比)	繊維				加熱処理 ℃	曲げ試験
		種類 μ m	平均繊維長 mm	ファイバリル化率 %	カルバメート置換度 -		
試験例 1	10:4:5:81	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
試験例 2	10:6:5:79	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
試験例 3	10:8:5:77	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
試験例 4	10:10:5:75	MFC	1.60	2.49	0.05~0.5	140	○
試験例 5	10:4:1:85	MFC	0.16	10.17	0.05~0.5	140	○
試験例 6	10:4:3:83	MFC	0.16	10.17	0.05~0.5	140	○
試験例 7	10:6:5:79	CNF	-	-	0.05~0.5	140	×
試験例 8	10:6:5:79	MFC	2.10	0.50	0.05~0.5	140	×
試験例 9	10:6:0:84	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
試験例 1 0	10:0:5:85	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
試験例 1 1	10:0:0:90	MFC	0.16	2.49	0.05~0.5	140	×
試験例 1 2	10:6:5:79	MFC	0.16	2.49	0.05未満	90	×

【産業上の利用可能性】
【0176】

本発明は、繊維状セルローズ複合樹脂及びその製造方法、並びに樹脂の補強材として利用可能である。例えば、繊維状セルローズ複合樹脂は、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品、オフィス機器、玩具、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築物、家具等の内装材、外装材、構造材等；文具等の事務機器等；その他、包装体、トレイ等の収容体、保護用部材、パー

ーション部材等；に利用可能である。

10

20

30

40

50

(51) 国際特許分類

B 2 9 B 15/08 (2006.01)
B 2 9 K 105/12 (2006.01)

B 2 9 B 15/08
B 2 9 K 105:12

特開 2017-105983 (JP, A)

特開 2019-001876 (JP, A)

特開 2012-158842 (JP, A)

特許第5327411(JP,B1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 2 9 B 1 5 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0

C 0 8 L 3 3 / 0 0

C 0 8 B 1 5 / 0 6

B 2 9 K 1 0 5 / 1 2