(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 7 月 27 日(27.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/126566 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001598

(22) 国際出願日: 2017 年 1 月 18 日(18.01.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-009130 2016 年 1 月 20 日(20.01.2016) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子１丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川崎 貴史(KAWASAKI, Takafumi); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 金野 晴男(KONNO, Haruo); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 山田 英介(YAMADA, Eisuke); 〒4700392 愛知県豊田市八草町八千草１２４７番地 学校法人名古屋電気学園愛知工業大学内 Aichi (JP).

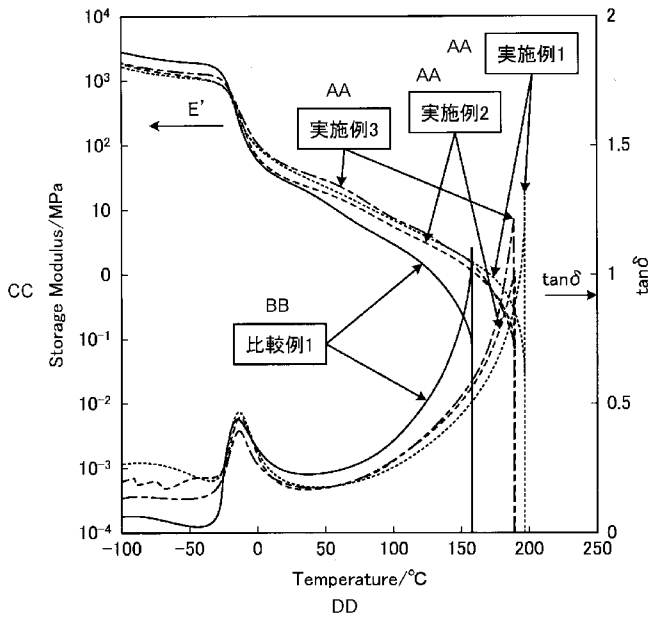
(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３丁目８番１号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) **Title**: POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法



AA Example
BB Comparative example
CC Storage Modulus/MPa
DD Temperature/°C

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a polyurethane resin composition having satisfactory strength, heat resistance, and water resistance and a process for producing the polyurethane resin composition. The polyurethane resin composition comprises a polyurethane resin and cellulose nanofibers that are fine fibers (average fiber diameter; about 3-500 nm) of unmodified cellulose or chemically modified cellulose, the content of the cellulose nanofibers being 0.1-10 parts by mass per 100 parts by mass of the polyurethane resin. Thus, the excellent effects are exhibited.

(57) 要約: 強度、耐熱性、耐水性が良好なポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法を提供することを目的とし、未変性セルロースまたは化学変性セルロースの微細繊維（平均繊維径：３～５００ｎｍ程度）であるセルロースナノファイバー、及びポリウレタン樹脂を含有するポリウレタン樹脂組成物であり、セルロースナノファイバーの含有量を、ポリウレタン樹脂１００質量部に対して、０．１～１０質量部とすることで優れた効果が発現する。

WO 2017/126566 A1

SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂組成物は、接着剤、床材、シーリング材、成形体、弾性体、フィルム、光学用材料、クッションや断熱材等の各種フォームなど様々な分野で広く利用されている。

[0003] 前記ポリウレタン樹脂組成物を含むプラスチック組成物は、あらゆる分野において、更なる高強度化（引張応力や引張強さ）や耐熱性、耐水性の向上が強く求められている。特にポリウレタンは、他のプラスチックと比べ、耐摩耗性、耐油性等には優れるけれども、耐熱性や耐水性は低い傾向がある。そのため、耐熱性や耐水性の改善が強く求められていた。

ところで、高強度化について、近年、環境面への配慮から、植物由来の天然原料ナノファイバーであるセルロースナノファイバーを強化材として用いる試みが注目されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、微細繊維状セルロースの水系懸濁液にポリウレタンを含む高分子エマルションを混合して混合液を製造する調製工程、該混合液を多孔性の基材上で濾過により脱水して水分を含んだシートを形成する抄紙工程、該水分を含んだシートを有機溶媒で置換する工程、有機溶媒で置換したシートを加熱乾燥する乾燥工程を有する微細繊維状セルロースコンポジット多孔性シートの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－１１６９０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１の方法では、混合液中における微細繊維状セルロース（セルロースナノファイバー）の分散性が十分でない。そのため、十分な高強度化効果が得られないので、改善が求められていた。

したがって、本発明は、強度、耐熱性、耐水性が良好な成形品を製造し得るポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下を提供する。

（１）セルロースナノファイバー、及びポリウレタン樹脂を含有するポリウレタン樹脂組成物。

（２）前記セルロースナノファイバーが、セルロースを構成する一部のグルコース単位中におけるＣ６位のヒドロキシル基がカルボキシル基である酸化セルロースナノファイバーを含み、前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基の量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対し０．１ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇである（１）に記載のポリウレタン樹脂組成物。

（３）前記セルロースナノファイバーの含有量が、ポリウレタン樹脂１００質量部に対して、０．１～１０質量部である（１）又は（２）に記載のポリウレタン樹脂組成物。

（４）前記ポリウレタン樹脂の水系分散体と前記セルロースナノファイバーの水系分散体とを混合する工程を有する（１）～（３）のいずれかに記載のポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

（５）少なくともポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を有機溶媒中で反応させてイソシアネート末端を有するウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体を調製するウレタンプレポリマー調製工程と、前記ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合して混合液を得る混合工程と、前記混合液に硬化剤を混合してポリウレタン樹脂を調製するポリウレタン樹脂調製工程と、を有する（１）～（３）の

いずれかに記載のポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、強度、耐熱性、耐水性が良好な成形品を製造し得るポリウレタン樹脂組成物、及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、実施例１～３、比較例１のTemperature－Storage Modulusの関係を表すグラフである。

[図2]図２は、実施例４～６、比較例１のTemperature－Storage Modulusの関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、セルロースナノファイバーとポリウレタン樹脂を含有する。

以下、セルロースナノファイバー、ポリウレタン樹脂（ウレタンプレポリマーを含む）、並びにポリウレタン樹脂組成物及びポリウレタン樹脂組成物の製造方法についてそれぞれ説明する。

[0011] ＜１．セルロースナノファイバー＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーは、未変性セルロースまたは化学変性セルロースの微細繊維である。セルロースナノファイバーは、通常、平均繊維径が３～５００ｎｍ程度であり、好ましくは３ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。また、本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーは、平均アスペクト比が通常５０以上である。アスペクト比の上限は特に限定されないが、通常１０００以下である。

[0012] セルロースナノファイバーの平均繊維径および平均繊維長は、例えば、次のようにして求めることができる。まず、セルロースナノファイバーの０．００１質量％水分散液を調製する。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、５０℃で加熱乾燥して観察用試料を作製する。該試料を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）にて観察した形状像の断面高さを計測することにより、数平

均繊維径あるいは数平均繊維長として算出することができる。また、平均アスペクト比は次式により算出することができる：平均アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径

本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーは、セルロース原料を解繊すること、セルロース原料を化学変性した後に解繊すること、または、セルロース原料を解繊した後に化学変性することにより得ることができる。本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーとして、公知の方法により製造されたセルロースナノファイバーを用いることができる。また、市販品を用いてもよい。

[0013] ＜１－１．セルロース原料＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーの原料には特に限定はなく、公知のセルロース原料からセルロースナノファイバーを製造することができる。セルロース原料としては、例えば、植物由来の原料（例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ（針葉樹未漂白クラフトパルプ（ＮＵＫＰ）、針葉樹漂白クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（ＬＵＫＰ）、広葉樹漂白クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹未漂白サルファイトパルプ（ＮＵＳＰ）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ）、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ）、再生パルプ、古紙等））、動物（例えばホヤ類）由来の原料、藻類由来の原料、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））由来の原料、微生物産生物等が挙げられる。本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーのセルロース原料は、これらのいずれであってもよく、これらの２種以上の組み合わせであってもよい。本発明のポリウレタン樹脂組成物におけるセルロースナノファイバーのセルロース原料は、好ましくは植物または微生物由来のセルロース繊維であり、より好ましくは植物由来のセルロース繊維である。

[0014] セルロース原料の数平均繊維径は特に制限されるものではなく、一般的なパルプである針葉樹クラフトパルプの場合は３０～６０μｍ程度、広葉樹ク

ラフトパルプの場合は１０～３０μｍ程度である。その他のパルプの場合、一般的な精製を経たものは５０μｍ程度である。例えばチップ等の数ｃｍ大のものを精製したものである場合、リファイナーやビーター等の離解機で機械的処理を行い、５０μｍ程度にすることができる。

[0015] ＜１－２．分散＞

セルロース原料の解繊処理または変性処理を行う際には、セルロース原料の分散処理を行って、セルロース原料の分散体を調製してもよい。セルロース原料を分散させる分散媒は、セルロース原料が親水性であることから、水であることが好ましい。

[0016] ＜１－３．変性＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物では、繊維を構成するセルロースの少なくとも一部が化学変性されている、化学変性セルロースナノファイバーをセルロースナノファイバーとして用いてもよい。本発明のポリウレタン樹脂組成物に含有されるセルロースナノファイバーは、その全量が、化学変性セルロースナノファイバーであってもよく、その一部の量のみが化学変性セルロースナノファイバーであってもよい。

[0017] 変性処理により、繊維の微細化が十分に進み、均一な繊維長および繊維径が得られる。そのため、本発明の所望の効果を発揮しやすくなるので、本発明のポリウレタン樹脂組成物に用いられるセルロースナノファイバーは、好ましくは化学変性セルロースナノファイバーを含み（即ち、一部の量が化学変性セルロースナノファイバー）、より好ましくは化学変性セルロースナノファイバーである（即ち、全量が化学変性セルロースナノファイバー）。

[0018] 化学変性セルロースナノファイバーを得るための変性方法は特に限定されないが、例えば、酸化、エーテル化、エステル化、アセチル化、シランカップリング、フッ素変性、カチオン化などが挙げられる。中でも酸化、エーテル化、エステル化が好ましい。以下これらの変性について説明する。

[0019] ＜１－３－１．酸化＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物において、酸化により変性されているセ

ルロースナノファイバー（以下、酸化セルロースナノファイバーともいう。）を用いる場合、酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基の量の下限は、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、好ましくは、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、さらに好ましくは１．２ｍｍｏｌ／ｇ以上である。また、その上限は、好ましくは３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、より好ましくは２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、さらに好ましくは２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である。したがって、酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基の量は、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、０．１ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、１．０ｍｍｏｌ／ｇ～２．５ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、１．２ｍｍｏｌ／ｇ～２．０ｍｍｏｌ／ｇがさらに好ましい。

[0020] セルロース原料またはセルロース原料を解繊した後に得られるセルロース繊維（以下、解繊セルロース繊維ともいう。）の酸化は公知の方法を用いて行うことができ、特に限定されるものではない。但し、セルロース原料を酸化により変性して得られるセルロース繊維（以下、酸化セルロース繊維ともいう。）または酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、カルボキシル基の量が０．１ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇになるように調整することが好ましい。

[0021] 酸化の方法は特に限定されないが、一例として、Ｎ－オキシル化合物、および、臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物の存在下で酸化剤を用いて水中でセルロース原料または解繊セルロース繊維を酸化する方法が挙げられる。

この酸化方法によれば、セルロース表面のグルコピラノース環のＣ６位の一級水酸基が選択的に酸化され、その表面にアルデヒド基、カルボキシル基、およびカルボキシレート基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基が生じる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、５質量％以下が好ましい。

[0022] Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう

。Ｎ－オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。

[0023] Ｎ－オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、下限は、好ましくは０．０１ｍｍｏｌ以上であり、より好ましくは０．０５ｍｍｏｌ以上である。上限は、好ましくは１０ｍｍｏｌ以下であり、より好ましくは１ｍｍｏｌ以下であり、さらに好ましくは０．５ｍｍｏｌ以下である。したがって、Ｎ－オキシル化合物の使用量は、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、０．０１～１０ｍｍｏｌが好ましく、０．０１～１ｍｍｏｌがより好ましく、０．０５～０．５ｍｍｏｌがさらに好ましい。また、Ｎ－オキシル化合物の使用量は、反応系に対して、０．１～４ｍｍｏｌ／Ｌ程度の濃度となる量が好ましい。

[0024] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属（例えば臭化ナトリウム等）が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で調整してよい。臭化物およびヨウ化物の合計量の下限は、例えば、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、好ましくは０．１ｍｍｏｌ以上であり、より好ましくは０．５ｍｍｏｌ以上である。その上限は、好ましくは１００ｍｍｏｌ以下であり、より好ましくは１０ｍｍｏｌ以下であり、さらに好ましくは５ｍｍｏｌ以下である。したがって、臭化物およびヨウ化物の合計量は、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、０．１～１００ｍｍｏｌが好ましく、０．１～１０ｍｍｏｌがより好ましく、０．５～５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0025] 酸化剤としては、特に限定がなく、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸、それらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などが挙げられる。中でも、安価で環境負荷の少ないことから、次亜ハロゲン酸またはその塩が好ましく、次亜塩素酸またはその塩がより好ましく、次亜塩

素酸ナトリウムがさらに好ましい。酸化剤の使用量の下限は、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、好ましくは０．５ｍｍｏｌ以上であり、より好ましくは１ｍｍｏｌ以上であり、さらに好ましくは３ｍｍｏｌ以上である。その上限は、好ましくは５００ｍｍｏｌ以下であり、より好ましくは５０ｍｍｏｌ以下であり、さらに好ましくは２５ｍｍｏｌ以下、１０ｍｍｏｌ以下である。したがって、酸化剤の使用量は、絶乾質量１ｇのセルロースに対して、０．５～５００ｍｍｏｌが好ましく、０．５～５０ｍｍｏｌがより好ましく、１～２５ｍｍｏｌ、３～１０ｍｍｏｌがさらに好ましい。また、酸化剤の使用量の下限は、Ｎ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して、好ましくは１ｍｏｌ以上である。その上限は好ましくは４０ｍｏｌ以下である。したがって、酸化剤の使用量は、Ｎ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して、好ましくは１～４０ｍｏｌである。

[0026] セルロースの酸化反応時のｐＨ、温度、反応時間などの条件は特に限定されず、一般に、比較的温和な条件であっても反応は効率よく進行する。よって、反応温度の下限は、好ましくは４℃以上であり、より好ましくは１５℃以上である。その上限は、好ましくは４０℃以下であり、より好ましくは３０℃以下である。したがって、反応温度は、４～４０℃が好ましく、また１５～３０℃程度、すなわち室温であってもよい。反応液のｐＨ値の下限は、好ましくは８以上であり、より好ましくは１０以上である。その上限は、好ましくは１２以下であり、より好ましくは１１以下である。したがって、反応液のｐＨ値は、好ましくは８～１２であり、より好ましくは１０～１１程度である。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のｐＨ値は低下する傾向にある。そのため、酸化反応を効率よく進行させるために、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を反応液中に添加して、反応液のｐＨ値を上記範囲に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等の理由から、水が好ましい。

[0027] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定するこ

とができる。その下限は、通常、０．５時間以上である。また、その上限は、通常、６時間以下であり、好ましくは４時間以下である。したがって、反応時間は、通常、０．５～６時間であり、好ましくは０．５～４時間程度である。

[0028] また、酸化反応は、２段階に分けて実施してもよい。例えば、１段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、１段目の反応で塩（例、塩化ナトリウム）が副生して反応を阻害する場合であっても、効率よくセルロースを酸化することができる。

[0029] カルボキシル化を含む、酸化方法の別の例として、オゾン処理により酸化する方法が挙げられる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも２位および６位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾン処理は、通常、オゾンを含む気体とセルロース原料または解繊セルロース繊維とを接触させることにより行われる。

[0030] オゾンを含む気体中のオゾン濃度の下限は、好ましくは５０ｇ／ｍ^{3}以上である。その上限は、好ましくは２５０ｇ／ｍ^{3}以下であり、より好ましくは２２０ｇ／ｍ^{3}以下である。したがって、オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、５０～２５０ｇ／ｍ^{3}であることが好ましく、５０～２２０ｇ／ｍ^{3}であることがより好ましい。

[0031] セルロース原料または解繊セルロース繊維に対するオゾン添加量の下限は、セルロース原料または解繊セルロース繊維の固形分を１００質量％とした際に、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは５質量％以上である。その上限は、好ましくは３０質量％以下である。したがって、セルロース原料または解繊セルロース繊維に対するオゾン添加量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維の固形分を１００質量％とした際に、０．１～３０質量％であることが好ましく、５～３０質量％であることがより好ましい。

[0032] オゾン処理温度の下限は、好ましくは０℃以上であり、より好ましくは２

０℃以上である。その上限は、好ましくは５０℃以下である。したがって、オゾン処理温度は、０～５０℃であることが好ましく、２０～５０℃であることがより好ましい。

[0033] オゾン処理時間は、特に限定されない。その下限は、通常、１分間以上であり、好ましくは３０分間以上である。その上限は、通常３６０分間以下である。したがって、オゾン処理時間は、通常１～３６０分間程度であり、３０～３６０分間程度が好ましい。

[0034] オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度に酸化および分解されることを抑制することができ、酸化セルロースの収率が良好となる。

[0035] オゾン処理後に得られる結果物に対してさらに、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物；酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を調製し、当該溶液中にセルロース原料または解繊セルロース繊維を浸漬することにより追酸化処理を行うことができる。

[0036] 酸化セルロース繊維または酸化セルロースナノファイバーに含まれるカルボキシル基、カルボキシレート基、アルデヒド基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応時間などの酸化条件をコントロールすることで調整することができる。

[0037] カルボキシル基の量の測定方法の一例を以下に説明する。酸化セルロース繊維または酸化セルロースナノファイバーの０．５質量％スラリー（水分散液）６０ｍｌを調製し、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５とした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から、下式を用いてカルボキシル基の量を算出することができる：

カルボキシル基の量〔ｍｍｏｌ／ｇ酸化セルロース繊維または酸化セルロースナノファイバー〕＝ａ〔ｍｌ〕×０．０５／酸化セルロース繊維または酸化セルロースナノファイバー質量〔ｇ〕。

[0038] ＜１－３－２．エーテル化＞

エーテル化としては、カルボキシメチル（エーテル）化、メチル（エーテル）化、エチル（エーテル）化、シアノエチル（エーテル）化、ヒドロキシエチル（エーテル）化、ヒドロキシプロピル（エーテル）化、エチルヒドロキシエチル（エーテル）化、ヒドロキシプロピルメチル（エーテル）化などが挙げられる。この中から一例としてカルボキシメチル化の方法を以下に説明する。

[0039] カルボキシメチル化によりセルロース原料を変性する場合、得られるカルボキシメチル化セルロース又はカルボキシメチル化セルロースナノファイバー中の無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度の下限は、０．０１以上が好ましく、０．０５以上がより好ましく、０．１０以上がさらに好ましい。その上限は、０．５０以下が好ましく、０．４０以下がより好ましく、０．３５以下が更に好ましい。従って、カルボキシメチル置換度は、０．０１～０．５０が好ましく、０．０５～０．４０がより好ましく、０．１０～０．３５が更に好ましい。

[0040] カルボキシメチル化の方法は特に限定されないが、例えば、出発原料としてのセルロース原料をマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。カルボキシメチル化反応の際は、通常、溶媒を用いる。溶媒としては例えば、水、アルコール（例えば低級アルコール）及びこれらの混合溶媒が挙げられる。低級アルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第３級ブチルアルコールが挙げられる。混合溶媒における低級アルコールの混合割合は、６０～９５質量％であることが好ましい。溶媒の量の下限は、セルロース原料に対し、質量換算で、通常、３倍以上である。その上限は特に限定されないが２０倍以下である。従って、溶媒の

量は、セルロース原料に対し、質量換算で３～２０倍であることが好ましい。

[0041] マーセル化は通常、出発原料とマーセル化剤を混合して行う。マーセル化剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。マーセル化剤の使用量の下限は、出発原料の無水グルコース残基当たり、モル換算で、０．５倍以上が好ましく、１．０倍以上がより好ましく、１．５倍以上がさらに好ましい。その上限は、通常２０倍以下であり、１０倍以下が好ましく、５倍以下がより好ましい。従って、マーセル化剤の使用量は、出発原料の無水グルコース残基当たり、モル換算で、０．５～２０倍が好ましく、１．０～１０倍がより好ましく、１．５～５倍がさらに好ましい。

[0042] マーセル化の反応温度の下限は、通常、０℃以上であり、好ましくは１０℃以上である。その上限は、通常、７０℃以下であり、好ましくは６０℃以下である。従って、反応温度は、通常、０～７０℃であり、好ましくは１０～６０℃である。反応時間の下限は、通常、１５分以上であり、好ましくは３０分以上である。その上限は、通常、８時間以下であり、好ましくは７時間以下である。従って、反応時間は、通常、１５分～８時間であり、好ましくは３０分～７時間である。

[0043] エーテル化反応は通常、カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に追加して行う。カルボキシメチル化剤としては例えば、モノクロロ酢酸ナトリウムが挙げられる。カルボキシメチル化剤の添加量の下限は、セルロース原料のグルコース残基当たり、モル換算で、０．０５倍以上が好ましく、０．５倍以上がより好ましく、０．８倍以上がさらに好ましい。その上限は、通常、１０．０倍以下であり、５倍以下が好ましく、３倍以下がより好ましい。従って、カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース化原料のグルコース残基当たり、モル換算で、好ましくは０．０５～１０．０倍であり、より好ましくは０．５～５倍であり、更に好ましくは０．８～３倍である。反応温度の下限は、通常、３０℃以上、好ましくは４０℃以上である。また、

その上限は、通常、９０℃以下、好ましくは８０℃以下である。従って反応温度は、通常、３０～９０℃、好ましくは４０～８０℃である。反応時間は、通常、３０分以上であり、好ましくは１時間以上である。その上限は、通常、１０時間以下、好ましくは４時間以下である。従って、反応時間は、通常、３０分～１０時間であり、好ましくは１時間～４時間である。カルボキシメチル化反応の間必要に応じて、反応液を撹拌してもよい。

[0044] カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は例えば、次の方法によって求めることができる。すなわち、１）カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約２．０ｇを精秤して、３００ｍＬ用共栓付き三角フラスコに入れる。２）メタノール１０００ｍＬに特級濃硝酸１００ｍＬを加えた液１００ｍＬを該三角フラスコに加え、３時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（カルボキシメチル化セルロース）を水素型カルボキシメチル化セルロースにする。３）水素型カルボキシメチル化セルロース（絶乾）を１．５～２．０ｇ精秤し、３００ｍＬ用共栓付き三角フラスコに入れる。４）８０％メタノール１５ｍＬで水素型カルボキシメチル化セルロースを湿潤し、０．１ＮのＮａＯＨを１００ｍＬ加え、室温で３時間振とうする。５）指示薬として、フェノールフタレインを用いて、０．１ＮのH_2SO_4で過剰のＮａＯＨを逆滴定する。６）カルボキシメチル置換度（ＤＳ）を、次式によって算出することができる：

Ａ＝［（１００×Ｆ’－（０．１ＮのH_2SO_4）（ｍＬ）×Ｆ）×０．１］／（水素型カルボキシメチル化セルロースの絶乾質量（ｇ））

ＤＳ＝０．１６２×Ａ／（１－０．０５８×Ａ）

Ａ：水素型カルボキシメチル化セルロースの１ｇの中和に要する１ＮのＮａＯＨ量(ｍＬ)

Ｆ’：０．１ＮのＮａＯＨのファクター

Ｆ：０．１ＮのH_2SO_4のファクター

[0045] ＜１－３－３．エステル化＞

セルロース原料または解繊セルロース繊維をエステル化して、エステル化

セルロース繊維またはエステル化セルロースナノファイバーを得る方法は、特に限定されない。例えば、セルロース原料または解繊セルロース繊維に対しリン原子含有化合物（以下、「化合物Ａ」ともいう。）を反応させる方法が挙げられる。化合物Ａについては後述する。

[0046] セルロース原料または解繊セルロース繊維に対し化合物Ａを反応させる方法としては、例えば、セルロース原料または解繊セルロース繊維に化合物Ａの粉末又は水溶液を混合する方法、セルロース原料または解繊セルロース繊維のスラリーに化合物Ａの水溶液を添加する方法等が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高まり、且つエステル化効率が高くなることから、セルロース原料または解繊セルロース繊維又はそのスラリーに化合物Ａの水溶液を混合する方法が好ましい。

[0047] 化合物Ａとしては例えば、リン酸系化合物（例、リン酸、ポリリン酸）、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸、これらのエステル等が挙げられる。化合物Ａは、塩の形態でもよい。上記の中でも、低コストであり、扱いやすく、またセルロース原料（例、パルプ繊維）のセルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れるなどの理由から、リン酸系化合物が好ましい。リン酸系化合物は、リン酸基を有する化合物であればよく、例えば、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。用いられるリン酸系化合物は、１種単独であってもよく、２種以上の組み合わせであってもよい。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、下記解繊工程で解繊しやすく、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸のナトリウム塩がより好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムがさらに好ましい。また、反応の均一性

が高まり、且つリン酸基導入の効率が高くなることから、エステル化においてはリン酸系化合物の水溶液を用いることが好ましい。リン酸系化合物の水溶液のｐＨ値は、リン酸基導入の効率が高くなることから、７以下が好ましい。パルプ繊維の加水分解を抑える観点から、ｐＨ値は３～７がより好ましい。

[0048] エステル化の方法としては例えば、以下の方法が挙げられる。セルロース原料または解繊セルロース繊維の懸濁液（例えば、固形分濃度０．１～１０質量％）に化合物Ａを撹拌しながら添加し、セルロースにリン酸基を導入することができる。化合物Ａがリン酸系化合物の場合、化合物Ａの添加量の下限は、セルロース原料または解繊セルロース繊維１００質量部に対して、リン元素量換算で、０．２質量部以上が好ましく、１質量部以上がより好ましい。これにより、エステル化セルロース繊維またはエステル化セルロースナノファイバーの収率をより向上させることができる。その上限は、５００質量部以下が好ましく、４００質量部以下がより好ましい。これにより、化合物Ａの使用量に見合った収率を効率よく得ることができる。従って、０．２～５００質量部が好ましく、１～４００質量部がより好ましい。

[0049] セルロース原料または解繊セルロース繊維に対し化合物Ａを反応させる際、さらに塩基性を示す化合物Ｂ（以下、「化合物Ｂ」ともいう。）を反応系に加えてもよい。化合物Ｂを反応系に加える方法としては例えば、セルロース原料または解繊セルロース繊維のスラリー、化合物Ａの水溶液、或いはセルロース原料もしくは解繊セルロース繊維と化合物Ａのスラリーに、化合物Ｂを添加する方法が挙げられる。

[0050] 化合物Ｂは特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物がより好ましい。「塩基性を示す」とは通常、フェノールフタレイン指示薬の存在下で化合物Ｂの水溶液が桃～赤色を呈すること、及び／又は化合物Ｂの水溶液のｐＨ値が７より大きいことを意味する。塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。アミノ基を有する化合物として例えば、尿素、メチルアミン、エチ

ルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。この中でも低コストで扱いやすい点で、尿素が好ましい。化合物Ｂの添加量は、２～１０００質量部が好ましく、１００～７００質量部がより好ましい。反応温度は０～９５℃が好ましく、３０～９０℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常１～６００分程度であり、３０～４８０分が好ましい。エステル化反応の条件がこれらのいずれかの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを抑制でき、リン酸エステル化セルロースの収率を向上させることができる。

[0051] セルロース原料または解繊セルロース繊維に化合物Ａを反応させた後、通常はエステル化セルロース繊維またはエステル化セルロースナノファイバーの懸濁液が得られる。エステル化セルロース繊維またはエステル化セルロースナノファイバーの懸濁液は必要に応じて脱水される。脱水後には加熱処理を行うことが好ましい。これにより、セルロース原料または解繊セルロース繊維の加水分解を抑制することができる。加熱温度は、１００～１７０℃が好ましく、加熱処理の際に水が含まれている間は１３０℃以下（更に好ましくは１１０℃以下）で加熱し、水を除いた後１００～１７０℃で加熱処理することがより好ましい。

[0052] リン酸エステル化セルロースにおいては、セルロースにリン酸基が置換基として導入されており、セルロース同士が電気的に反発する。そのため、リン酸エステル化セルロース繊維は容易にセルロースナノファイバーまで解繊することができる（このようにセルロースナノファイバーとなるまで行う解繊を、「ナノ解繊」ともいう。）。リン酸エステル化セルロース繊維のグルコース単位当たりのリン酸基置換度の下限は、０．００１以上が好ましい。これにより、十分な解繊（例えばナノ解繊）を実施できる。その上限は、０．４０以下が好ましい。これにより、リン酸エステル化セルロース繊維の膨潤又は溶解を抑制し、セルロースナノファイバーが得られない事態の発生を

抑制することができる。従って、リン酸エステル化セルロース繊維のグルコース単位当たりのリン酸基置換度は、０．００１～０．４０が好ましい。また、リン酸エステル化により変性されているセルロースナノファイバー（リン酸エステル化セルロースナノファイバー）のグルコース単位当たりのリン酸基置換度は、０．００１以上が好ましい。その上限は、０．４０以下が好ましい。したがって、リン酸エステル化セルロースナノファイバーのグルコース単位当たりのリン酸基置換度は０．００１～０．４０が好ましい。

[0053] リン酸エステル化セルロース繊維に対して、煮沸後冷水で洗浄する等の洗浄処理がなされることが好ましい。これにより解繊を効率よく行うことができる。

[0054] ＜１－４．解繊＞

解繊は、セルロース原料に対して変性処理を施す前に行ってもよいし、セルロース原料に変性処理を施した後の、化学変性されているセルロース繊維（例、酸化セルロース繊維、カルボキシメチル化セルロース繊維、エステル化セルロース繊維（リン酸エステル化セルロース繊維））に対して行ってもよい。変性により解繊に必要なエネルギーが低減されるため、解繊は、セルロース原料に変性処理を施した後に行うことが好ましい。

[0055] 解繊は、１回のみ行ってもよいし、複数回行ってもよい。複数回行う場合、それぞれの解繊の時期はいつでもよく、一度に行ってもよい。

[0056] 解繊に用いる装置は特に限定されないが、例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの方式の装置が挙げられ、高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましく、湿式の、高圧または超高圧ホモジナイザーがより好ましい。これらの装置は、セルロース原料または化学変性されているセルロース繊維（通常は水系分散体）に強力なせん断力を印加することができるので好ましい。

[0057] 効率よく解繊するために、セルロース原料または化学変性されているセルロース繊維（通常は水系分散体）に印加する圧力は、好ましくは５０ＭＰａ以上であり、より好ましくは１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１

４０ＭＰａ以上である。装置は、セルロース原料または化学変性されているセルロース繊維（通常は水系分散体）に上記圧力を印加することができ、かつ、強力なせん断力を印加できるので、湿式の、高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましい。

[0058] また、解繊（好ましくは高圧ホモジナイザーでの解繊）、または必要に応じて解繊前に行う分散処理に先立って、必要に応じて予備処理を行ってもよい。予備処理としては、例えば、混合、撹拌、乳化、分散が挙げられ、公知の装置（例、高速せん断ミキサー）を用いて行えばよい。

[0059] 解繊をセルロース原料または化学変性されているセルロース繊維の分散体（通常は水系分散体）に対して行う場合、分散体中のセルロース原料または化学変性されているセルロース繊維としての固形分濃度の下限は、通常、０．１質量％以上、好ましくは０．２質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上である。これにより、処理するセルロース原料または化学変性されているセルロース繊維の量に対して液量が適量となり効率的である。その上限は、通常、１０質量％以下であり、好ましくは６質量％以下である。これにより、流動性を保持することができる。

[0060] ＜２．ポリウレタン樹脂＞

ポリウレタン樹脂とは、一般にウレタン樹脂、ウレタンゴムとも呼ばれ、ウレタン結合（－ＮＨ・ＣＯ・Ｏ－）を有する重合体の総称である。ポリウレタン樹脂は、通常、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物の縮合反応により生成する。

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させる際の比率は、ポリウレタン樹脂の強度やポットライフ等の観点から、ポリオール化合物が有する水酸基と、ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基のモル比（［ＮＣＯ／ＯＨ］）が１．１～８．０の範囲であることが好ましい。

[0061] ポリウレタン樹脂の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、ポリオール化合物が有する水酸基とポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基が化学当量となる量で、ポリオール化合物とポリイソシアネー

ト化合物を反応させてポリウレタン樹脂を製造することができる。また、ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基がポリオール化合物が有する水酸基と比べて過剰となる量で、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させてウレタンプレポリマーを調製し、その後、硬化剤と反応させてポリウレタン樹脂を製造することもできる。

[0062] ＜２－１．ポリオール化合物＞

ポリオール化合物としては、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリアクリルポリオール、ダイマージオール等を用いることができる。これらのポリオールは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。

[0063] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートジオール、ポリカーボネートトリオール、ポリカーボネートテトラオールなどが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネートジオールを用いることが好ましい。

[0064] ＜２－２．ポリイソシアネート化合物＞

ポリイソシアネート化合物としては、分子中にイソシアネート基を２個以上有するものを用いることができる。例えば、トルエンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート（クルードＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等を用いることがで

きる。これらの中でも、イソホロンジイソシアネートを用いることが好ましい。

[0065] ＜３．ポリウレタン樹脂組成物＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、上記＜１．セルロースナノファイバー＞に記載のセルロースナノファイバー、及び上記＜２．ポリウレタン樹脂＞に記載のポリウレタン樹脂を含有する。

[0066] セルロースナノファイバーの含有量は、ポリウレタン樹脂１００質量部に対して、０．１～１０が好ましく、０．２～７がより好ましく、０．３～５がさらに好ましい。斯かる範囲であることで、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、強度、耐熱性、耐水性を高い水準で両立した成形品を製造し得る。

[0067] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、必要に応じてその他の添加剤を一種類以上含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、充填剤、着色剤、強化剤、離型剤、難燃剤、他の熱可塑性樹脂、界面活性剤、触媒、安定剤、顔料、発泡剤等を用いることができる。これらはポリウレタン樹脂水系分散体に対して加えてもよく、また混練りの際に加えてもよい。添加剤の含有量は、必要とするポリウレタン樹脂組成物の性能に応じて自由に調整することができる。

[0068] ＜４．ポリウレタン樹脂組成物の製造方法＞

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、１）ポリウレタン樹脂の水系分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合し、溶媒を除去する方法、２）プレポリマー法を用いたポリウレタンの製造方法を応用し、少なくともポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を有機溶媒中で反応させてイソシアネート末端を有するウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体を調製し、該ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合して混合液を得、該混合液に硬化剤を混合してポリウレタン樹脂を調製し、その後溶媒を除去する方法で製造することができる。

中でも、プレポリマー法を用いたポリウレタンの製造方法を応用した方法

が強度などの点から好ましい。また、プレポリマー法を用いたポリウレタンの製造方法を応用した製造方法は、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、触媒などを一度に反応させてウレタン樹脂を製造するワンショット法と比較して、反応がマイルドなため副生成物が少なく、また混合性も良好であるために、均一な品質のポリウレタン樹脂組成物を安定して得ることができるので好ましい。なお、ウレタンプレポリマーとは、ポリオール化合物と過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られるポリウレタンの製造方法であり、分子末端にイソシアネート基を含有することを特徴とする。イソシアネート基当量としては、特に制限されないが、貯蔵弾性率及びクリープ性の点から、１５０～２，０００ｇ／ｅｑ．の範囲であることが好ましい。

[0069] 本発明のポリウレタン樹脂組成物の製造において、溶媒を除去する方法は特に限定されるものではない。例えば、ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体とセルロースナノファイバーの水系分散液の混合液を、不活性ガス雰囲気下において撹拌しながら硬化剤を加え、加熱などにより、有機溶媒成分を除去する方法が挙げられる。

[0070] セルロースナノファイバーの含有量の下限は、ポリウレタン樹脂の全成分の総重量に対して、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．２質量％以上であり、さらに好ましくは０．３質量％以上である。その上限は、好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは７質量％以下であり、さらに好ましくは５質量％以下である。０．１質量％以上であると十分な効果が得られ、１０質量％以下であると、破断伸びがより優れる成形品を製造し得る。

[0071] ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体に対して加えるセルロースナノファイバー水分散液の固形分濃度は、０．１～６質量％の範囲であることが好ましく、０．１～１質量％の範囲であることがさらに好ましく、０．１～０．６質量％の範囲であることがさらに好ましい。セルロースナノファイバーの水分散液を十分に希釈して加えることにより、セルロースナノファイバー

の分散性が良好になる。

有機溶媒としては、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。これらの中でも、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）を用いることが好ましい。

[0072] プレポリマー法を用いたポリウレタンの製造方法を応用した製造方法では、ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合して混合液を得た後、該混合液に硬化剤を加えて、ポリウレタン樹脂を調製する。硬化剤としては、例えば、アミノ基を有する化合物や水酸基を有する化合物等を用いることができる。これらの中でも、アミノ基を有する化合物を用いることが好ましい。

[0073] アミノ基を有する化合物としては、例えば、エチレンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、１，２－プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物（例えば、「パンデックスＥ－５０」、ＤＩＣ製）、ヒドラジン、酸ヒドラジド等を用いることができる。これらの化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、エチレンジアミンを用いることが好ましい。

硬化剤のほか、必要に応じて三級アミン触媒や有機金属系触媒等を用いてもよい。

[0074] 上記で得られたポリウレタン樹脂組成物の水系分散体は、必要に応じ脱泡処理し、水系溶媒を乾燥除去して本発明のポリウレタン樹脂組成物として使用することが可能である。また、得られた乾燥物（本発明のポリウレタン樹脂組成物）を混練りし、所望の形状になるようプレス成型し、さらに必要に応じてアニーリング（加熱して残留歪を緩和、形態寸法を固定化する）処理

、および研磨等の各種仕上げ処理を施すことで成形品が得られる。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] ＜実施例１＞

［酸化セルロースナノファイバーの製造］

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度８５％）５．００ｇ（絶乾）をＴＥＭＰＯ（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ社）３９ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し０．０５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム５１４ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し１．０ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが５．５ｍｍｏｌ／ｇになるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨ値が低下するので、３Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ値を１０に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のｐＨが変化しなくなった時点で反応を終了した。

反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプを分離した。分離したパルプを十分に水洗することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は９０％であり、酸化反応に要した時間は９０分、カルボキシル基の量は１．６ｍｍｏｌ／ｇであった。これを水で０．５５％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０Ｍｐａ）で３回処理して、酸化セルロースナノファイバーの水分散液を得た。酸化セルロースナノファイバーの平均繊維径は３ｎｍ、アスペクト比は２５０であった。

[0077] ［ポリウレタン樹脂の水系分散体の製造］

ポリオール化合物としてポリカーボネートジオール（ＰＣＤＬ。旭化成ケミカルズ社製）２８ｇ、イソシアネート化合物としてイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ。シグマアルドリッチジャパン社製）９．９ｇ、親水基導

入剤としてジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ。シグマアルドリッチジャパン社製）１．９ｇを窒素雰囲気下にてメチルエチルケトン（ＭＥＫ。シグマアルドリッチジャパン社製）４０ｇ中に混合し、さらに触媒としてジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ。東京化成工業社製）０．０２ｇを加え、８０℃で２．５時間撹拌することにより、イソシアネート末端のウレタンプレポリマーを得た。

[0078] 次に、これにイオン化剤としてトリエチルアミン（ＴＥＡ。シグマアルドリッチジャパン社製）１．７ｇ、前記酸化セルロースナノファイバーの水分散液１８ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し０．５質量部）、蒸留水７４．９ｇを加え、窒素雰囲気下にて３５℃で１０分間撹拌することにより、ウレタンプレポリマーと酸化セルロースナノファイバーを含む混合液を得た。

[0079] 次に、これに硬化剤としてエチレンジアミン（ＥＤＡ。シグマアルドリッチジャパン社製）０．４３ｇを混合し、窒素雰囲気化にて８０℃で２時間撹拌することにより、セルロースナノファイバーを含むポリウレタン樹脂の水系分散体を得た。

[0080] ［ポリウレタン樹脂組成物の製造および評価］

ポリウレタン樹脂の水系分散体１３５ｇを、減圧下で脱泡し、４０℃で７２時間乾燥することにより、板状の乾燥物（ポリウレタン樹脂組成物）を得た。この乾燥物を、８インチのオープンロール（勝喜鉄工社製）にて、２５℃で１０回混練りし、その後熱板プレス装置（小平製作所社製）にて１１０℃、５ＭＰａ、５分間の条件でプレス成型した。その後、減圧下にて１００℃で２４時間アニーリング（加熱して残留歪を緩和、形態寸法を固定化する）処理することにより、厚さ１ｍｍの板状のポリウレタン樹脂組成物のシート（成形品）を得た。

[0081] このポリウレタン樹脂組成物のシートについて、以下に示す方法で、補強性の指標として引張応力および引張強さ、耐熱性の指標として貯蔵弾性率（Ｅ’）および損失係数（ｔａｎδ）、耐水性の指標として吸水率をそれぞれ

測定した。

[0082] ［引張応力および引張強さ］

ＪＩＳ　Ｋ７１６１「プラスチック－引張特性の試験方法」に従い、上記ポリウレタン樹脂組成物のシートを所定のダンベル状試験片に切り出し、万能引張圧縮試験機（ＵＴＭ－１０Ｔ，エー・アンド・デイ社製）を用いて、試験片が破断するまで引張り、３００％ひずみ時における引張応力、および引張強さ（試験中に観察される最初の最大引張応力）をそれぞれ測定した。引張応力、および引張強さの値が大きいほど、補強性が良好であることを示す。

[0083] ［貯蔵弾性率（Ｅ’）および損失係数（ｔａｎδ）］

ＪＩＳ　Ｋ７２４４「プラスチック－動的機械特性の試験方法」に従い、上記ポリウレタン樹脂組成物のシートを所定の試験片に切り出し、動的粘弾性測定装置（型式：ＤＭＡＱ８００、ＴＡインスツルメント社製）を用いて、窒素雰囲気下において温度を－１００℃～＋２５０℃まで変化させながら、貯蔵弾性率（Ｅ’）および損失係数（ｔａｎδ）をそれぞれ測定した。いずれも得られたグラフが高温側にシフトしているほど、耐熱性が良好であることを示す。

[0084] ［吸水率］

ＪＩＳ　Ｋ７２０９「プラスチック－吸水率の求め方」に従い、上記ポリウレタン樹脂組成物のシートを所定の試験片に切り出し、水に４８時間浸漬した後に試験片が吸収した水の質量を測定し、試験片の質量に対する百分率として吸水率を計算した。吸水率が低いほど、耐水性が良好であることを示す。

[0085] ＜実施例２＞

実施例１のポリウレタン樹脂の水系分散体の製造において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を３６ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し１．０質量部）に変更した以外は、実施例１と同様の方法で実施した。

[0086] ＜実施例３＞

実施例１のポリウレタン樹脂の水系分散体の製造において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を１０６ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し３．０質量部）に変更した以外は、実施例１と同様の方法で実施した。

[0087] ＜実施例４＞

実施例１のポリウレタン樹脂の水系分散体の製造において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を加える前に、酸化セルロースナノファイバー水分散液と同量の蒸留水を加えた後、酸化セルロースナノファイバーの水分散液１８．１ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し０．５質量部）を加え、室温にて１０分間撹拌することにより、ポリウレタン樹脂の水系分散体とした以外は、実施例１と同様の方法で実施した。

[0088] ＜実施例５＞

実施例４において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を３６ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し１．０質量部）に変更した以外は、実施例４と同様の方法で実施した。

[0089] ＜実施例６＞

実施例４において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を１０６ｇ（酸化セルロースナノファイバーの含有量：プレポリマー１００質量部に対し３．０質量部）に変更した以外は、実施例４と同様の方法で実施した。

[0090] ＜比較例１＞

実施例１のポリウレタン樹脂水系分散体の製造において、酸化セルロースナノファイバー水分散液を同量の蒸留水に変更した以外は、実施例１と同様の方法で実施した。

[0091]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
セルロースナノファイバーの含有量[phr]	0.5	1	3	0.5	1	3	0
引張応力_300%[MPa]	31.3	24.4	19.8	13.3	14.8	26.9	11.6
引張強さ[MPa]	51.0	46.0	51.0	36.1	41.4	38.6	30.9
膨潤率_48h後[重量%]	42	70	41	74	64	71	74

[0092] 表１、図１、及び図２の結果から明らかなように、酸化セルロースナノファイバーを適切な配合量の範囲内で含有した実施例１～６のポリウレタン樹脂組成物のシートでは、比較例１のポリウレタン樹脂組成物のシートと比較して、引張応力、引張強さ、貯蔵弾性率、損失正接、膨潤率のいずれも良好であり、これらの強度、耐熱性、耐水性を高い水準で両立していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] セルロースナノファイバー、及びポリウレタン樹脂を含有するポリウレタン樹脂組成物。

[請求項2] 前記セルロースナノファイバーが、セルロースを構成する一部のグルコース単位中におけるＣ６位のヒドロキシル基がカルボキシル基である酸化セルロースナノファイバーを含み、

前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基の量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対し０．１ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇである請求項１に記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項3] 前記セルロースナノファイバーの含有量が、ポリウレタン樹脂１００質量部に対して、０．１～１０質量部である請求項１又は２に記載のポリウレタン樹脂組成物。

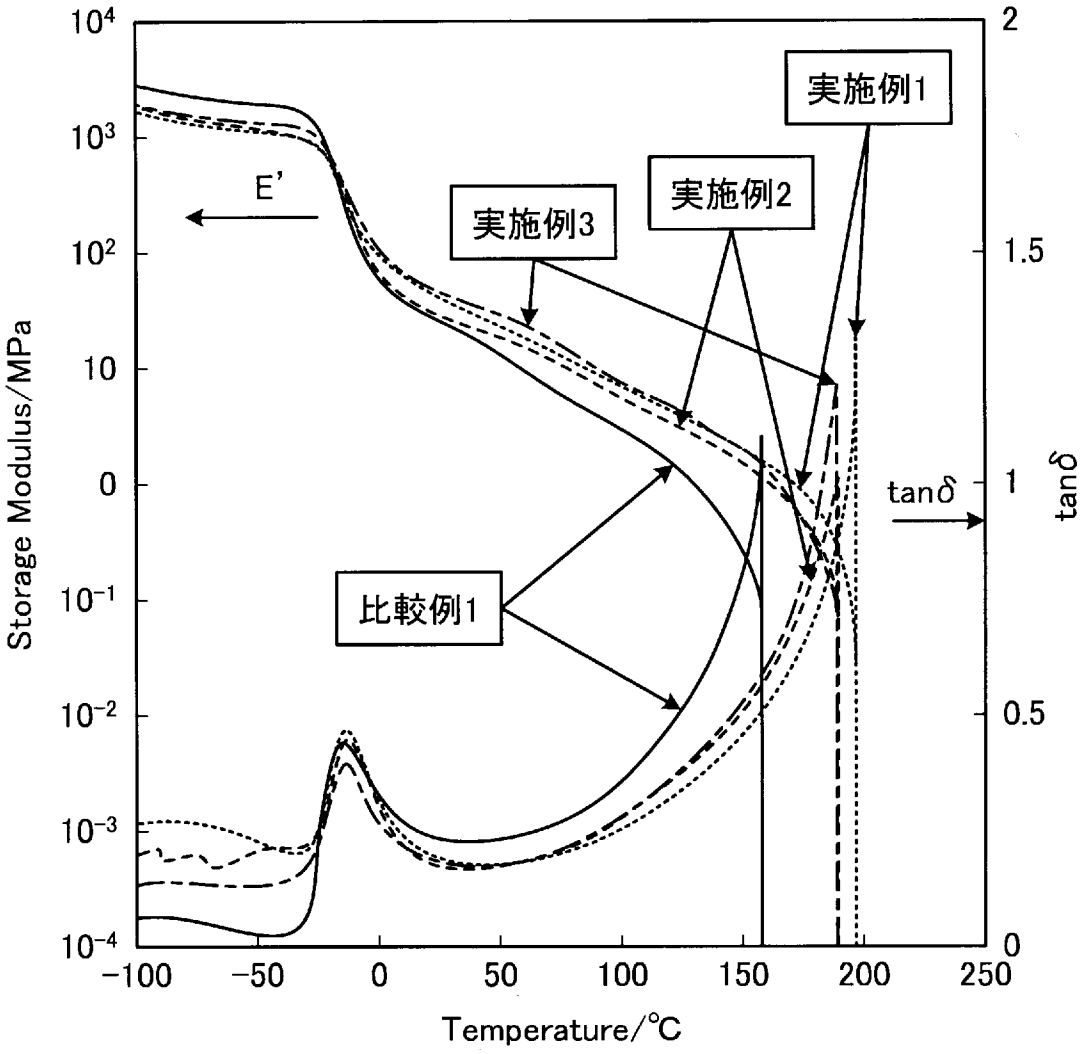
[請求項4] ポリウレタン樹脂の水系分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合する工程を有する請求項１～３のいずれか一項に記載のポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

[請求項5] 少なくともポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を有機溶媒中で反応させてイソシアネート末端を有するウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体を調製するウレタンプレポリマー調製工程と、

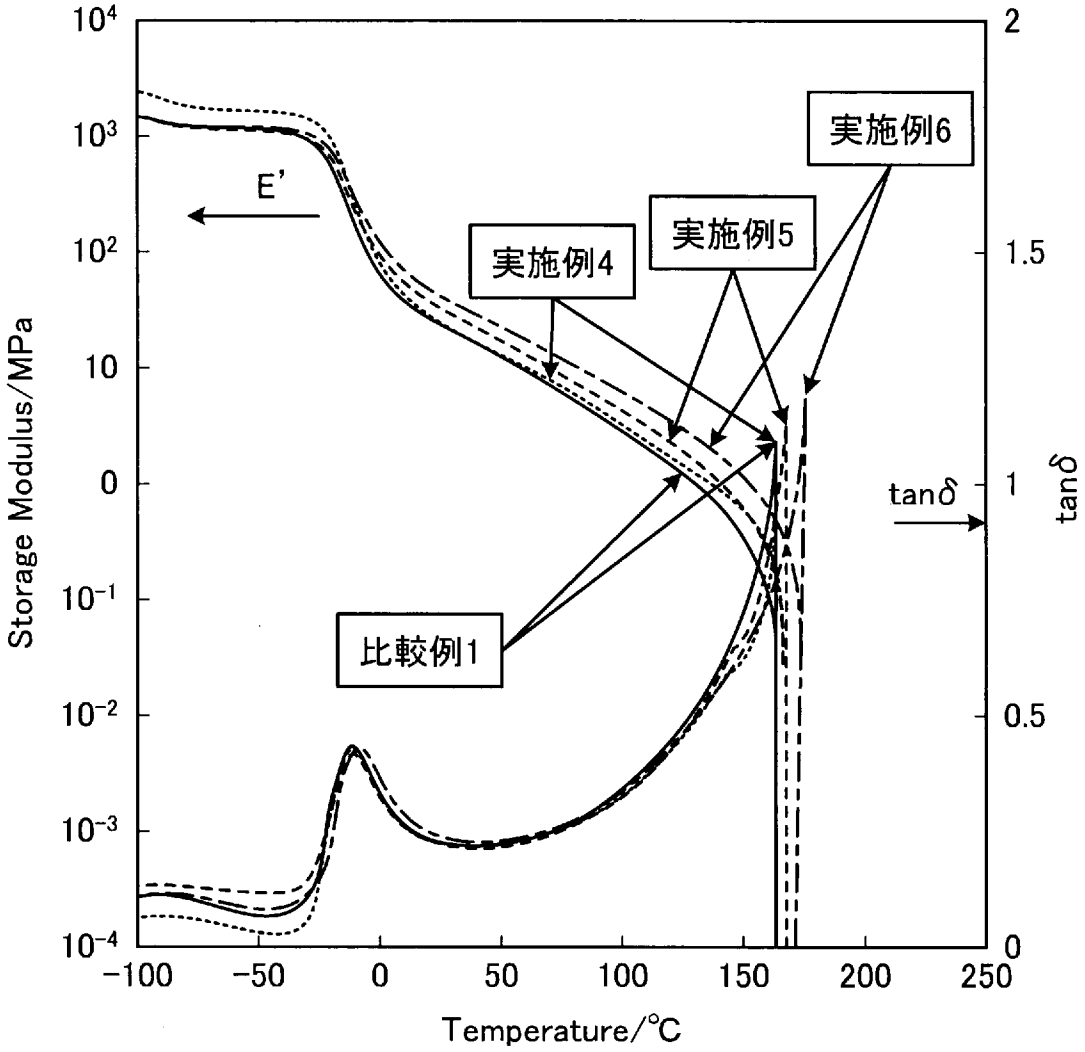
前記ウレタンプレポリマーの有機溶媒分散体とセルロースナノファイバーの水系分散体とを混合して混合液を得る混合工程と、

前記混合液に硬化剤を混合してポリウレタン樹脂を調製するポリウレタン樹脂調製工程と、を有する請求項１～３のいずれか一項に記載のポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

[図1]


Storage Modulus/MPa
Temperature/°C
tanδ
E'
実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
10^4
10^3
10^2
10
0
10^-1
10^-2
10^-3
10^-4
2
1.5
1
0.5
0
-100
-50
0
50
100
150
200
250

[図2]


Storage Modulus/MPa
Temperature/°C
tanδ
E'
実施例6
実施例5
実施例4
比較例1
10^4
10^3
10^2
10
0
10^-1
10^-2
10^-3
10^-4
2
1.5
1
0.5
0
-100
-50
0
50
100
150
200
250

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L75/04(2006.01)i, *C08L1/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-203412 A (Inoac Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0022], [0031] to [0042]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-5
X	JP 2013-194162 A (DIC Corp.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0010] to [0015], [0020] to [0022], [0035] to [0043]; tables 1 to 2 (Family: none)	1-5
X	WO 2014/057740 A1 (DIC Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; paragraphs [0035] to [0050], [0061] to [0073]; table 1 & JP 5565645 B1	1-5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 February 2017 (02.02.17)	21 February 2017 (21.02.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-086308 A (DIC Corp.), 07 May 2015 (07.05.2015), claims; paragraphs [0020] to [0031], [0039] to [0047]; table 1 (Family: none)	1-5
X	WO 2014/190428 A1 (CELLUFORCE INC.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; page 5, line 34 to page 9, line 34; tables I to VIII & US 2016/0108236 A1 & EP 3004247 A1 & CA 2913359 A	1-5
A	JP 64-011156 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January 1989 (13.01.1989), entire text (Family: none)	1-5
A	Eisuke YAMADA, "Recent trends of rubber and elastomer composites", Seikei Kako, 20 June 2011 (20.06.2011), vol.23, no.7, pages 397 to 401	1-5
A	Eisuke YAMADA, "Fukugo Zairyo to Doteki Nendansei ni yoru Hyoka", Secchaku no Gijutsu, 30 June 2011 (30.06.2011), vol.31, no.1, pages 59 to 65	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００１５９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L75/04(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08K3/00 - 13/08, C08L 1/00 - 101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-203412 A（株式会社イノアックコーポレーション）2009.09.10, 特許請求の範囲, 段落［００２２］, ［００３１］－［００４２］, ［表１］－［表３］（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2013-194162 A（ＤＩＣ株式会社）2013.09.30, 特許請求の範囲, 段落［００１０］－［００１５］, ［００２０］－［００２２］, ［００３５］－［００４３］, ［表１］－［表２］（ファミリーなし）	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０２．２０１７	２１．０２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５５７９
安田　周史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2014/057740 A1（ＤＩＣ株式会社）2014.04.17，特許請求の範囲，段落［００３５］－［００５０］，［００６１］－［００７３］，［表１］ & JP 5565645 B1	1-5
X	JP 2015-086308 A（ＤＩＣ株式会社）2015.05.07，特許請求の範囲，段落［００２０］－［００３１］，［００３９］－［００４７］，［表１］（ファミリーなし）	1-5
X	WO 2014/190428 A1（ＣＥＬＬＵＦＯＲＣＥ　ＩＮＣ．）2014.12.04，請求の範囲，第５頁第３４行－第９頁第３４行，Ｔａｂｌｅ　Ｉ－Ｔａｂｌｅ　ＶＩＩＩ & US 2016/0108236 A1 & EP 3004247 A1 & CA 2913359 A	1-5
A	JP 64-011156 A（旭化成工業株式会社）1989.01.13，全文（ファミリーなし）	1-5
A	山田英介，複合材料の成形－最近のゴム・エラストマー系コンポジット－，成形加工，2011.06.20，第２３巻第７号，第３９７頁－第４０１頁	1-5
A	山田英介，複合材料と動的粘弾性による評価，接着の技術，2011.06.30，第３１巻第１号，第５９頁－第６５頁	1-5