

(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 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170747 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08L 23/02* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013024
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (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 2016-073613 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金 宰慶(KIM, Jae Kyung); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 八木 健(YAGI, Takeshi); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 康雄(NAKAJIMA, Yasuo); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 英史(KOZAWA, Eiji); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号 石井ビル 3 階 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, CELLULOSE-REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE-REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, CELLULOSE-REINFORCED RESIN MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE-REINFORCED RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法、セルロース強化樹脂成形品およびセルロース強化樹脂成形品の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a thermoplastic resin composition containing 10-70 parts by mass of cellulose per 100 parts by mass of a thermoplastic resin and containing an organic peroxide, wherein the resin comprising the thermoplastic resin composition has a tensile strength of 40 MPa or higher as measured in accordance with JIS K7161; a cellulose-reinforced thermoplastic resin composition; a cellulose-reinforced resin molded article; and a method for producing a cellulose-reinforced resin composition or molded article.

(57) 要約: 熱可塑性合成樹脂 100 質量部に対してセルロースを 10~70 質量部含有し、かつ有機過酸化物を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂の JIS K7161 に準拠して測定した引張強度が 40 MPa 以上である熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化樹脂成形品及びセルロース強化樹脂組成物もしくは成形品の製造方法。

WO 2017/170747 A1

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法、セルロース強化樹脂成形品およびセルロース強化樹脂成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法、セルロース強化樹脂成形品およびセルロース強化樹脂成形品の製造方法に関する。

さらに詳しくは、高い機械的強度を有する、熱可塑性樹脂とセルロース強化剤からなるセルロース強化熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化樹脂成形品およびこれらの製造方法に関する。また、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物を得るための熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] セルロース繊維は、軽量、高強度、高弾性率、低線熱膨張といった優れた特性を有することから、樹脂等の補強材料として広く知られている。しかしながら、セルロース繊維は、非常に親水性が高いため、ポリプロピレンやポリエチレン等の疎水性の高い樹脂とは親和性が乏しく、二軸押出機械等で機械的に混練しただけでは、均一に混合することができない。このため、得られる複合材料の機械的物性は必ずしも満足できるものでなく、不十分であった。

一般に、セルロース繊維を含む成形材料を製造する際に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性の高い熱可塑性樹脂を用いた場合、セルロース繊維の分散性が悪く、さらなる機械的強度を得ることが非常に困難である。

[0003] このような課題に対して、セルロースの樹脂中での分散性を改善させる目的で、相溶化剤を用いる。あるいは、セルロース、もしくは樹脂を変性剤等

によって変性処理し、樹脂中におけるセルロースの分散性を向上させようとする試みがなされている（例えば、特許文献１～４参照）。

[0004] 例えば、特許文献１、２では、セルロース系材料とポリオレフィンからなる樹脂組成物において、不飽和ジカルボン酸および／またはその無水物を溶化剤もしくは界面補強剤として使用することが提案されている。また、特許文献３では、ミクロフィブリル化セルロースの水酸基の一部に疎水変性剤として多価塩基酸無水物を用い、得られた疎水変性セルロース繊維を樹脂の補強材料として用いることが提案されている。さらに、特許文献４では、セルロースに存在する水酸基に対し親和性を有するカルボキシ基をもつ単量体を特定の方法でグラフト化したポリエチレンを用いることによって、セルロースの分散性を向上させることが提案されている。

[0005] 上記いずれの方法を用いても、セルロースの補強効果が得られ、成形体の機械的強度は向上するが、さらなる機械的強度の向上が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開昭６２－３９６４２号公報

特許文献２：米国特許出願公開第２００８／０１４６７０１号明細書

特許文献３：特開２０１２－２１４５６３号公報

特許文献４：特許第３４７９６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来のセルロース強化熱可塑性樹脂の製造方法における問題点を鑑み、疎水性の高い樹脂中にセルロースを簡便かつ均一に分散させることができ、しかも得られる樹脂組成物を成形してなる成形材料の機械的強度を向上させることができる熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物およびセルロース強化樹脂成形品を提供することを課題とする。

さらに、本発明は、上記のようなセルロース強化熱可塑性樹脂組成物およ

びセルロース強化樹脂成形品を簡便かつ低コストで製造できるこれらの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、樹脂組成物に、セルロース繊維、疎水性樹脂の熱可塑性合成樹脂および有機過酸化物を含有させ、該樹脂組成物を、加熱混練することにより、セルロース繊維の分散性を向上させた。この結果、得られる成形材料の機械的強度が大きく向上することがわかった。

[0009] 上記知見に基づき、さらに検討した結果、上記課題は、下記構成により達成されることがわかった。

(1) 熱可塑性合成樹脂100質量部に対してセルロースを10～70質量部含有し、かつ有機過酸化物を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂のJIS K7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(2) 前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含むことを特徴とする(1)に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(3) 前記有機過酸化物の1分間半減期温度が、130～190℃であることを特徴とする(1)または(2)に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4) 前記有機過酸化物が、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーオキシエステルおよびモノパーオキシカーボネートから選択される少なくとも1種の有機過酸化物であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) 前記有機過酸化物の含有量が、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01～0.3質量部であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(6) 前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグ

ラフト変性ポリオレフィン樹脂を含み、該不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする（１）～（５）のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

（７）前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂と、不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂との混合樹脂であることを特徴とする（１）～（６）のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

（８）前記セルロースが、植物繊維のセルロースであることを特徴とする（１）～（７）のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

（９）セルロースの水酸基とカルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有するセルロース強化熱可塑性樹脂組成物であって、該複合体中に占めるセルロース成分の含有量が、９．１～４１質量％であり、該セルロース強化熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂のＪＩＳ Ｋ ７ １ ６ １ に準拠して測定した引張強度が４ ０ Ｍ Ｐ ａ 以上であることを特徴とするセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

（１０）前記カルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂の主鎖の炭素原子と不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂の主鎖の炭素原子が２箇所以上で結合した架橋構造のポリオレフィン樹脂であることを特徴とする（９）に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

（１１）前記不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂の変性前のポリオレフィン樹脂と、前記不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂とが、異なったポリオレフィン樹脂であることを特徴とする（１０）に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

（１２）前記セルロースが、植物繊維のセルロースであることを特徴とする

(9) ～ (11) のいずれか1項に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

(13) セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、(1) ～ (8) のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を、加熱混練して含有成分を反応させることを特徴とするセルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(14) セルロースの水酸基と、カルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有するセルロース強化樹脂成形品であって、該複合樹脂中に占めるセルロース成分の含有量が、9.1～41質量%であり、該セルロース強化樹脂成形品のJIS K 7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上であることを特徴とするセルロース強化樹脂成形品。

(15) セルロース強化樹脂からなる成形品の製造方法であって、(9) ～ (12) のいずれか1項に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物または(13)に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法で製造されたセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を使用して成形することを特徴とするセルロース強化樹脂成形品の製造方法。

(16) 前記(1) ～ (8) のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物で成形されてなることを特徴とするセルロース強化樹脂成形品。

発明の効果

[0010] 本発明により、疎水性の高い樹脂中に簡便かつセルロースを均一に分散させることができ、しかも得られる樹脂組成物を成形してなる成形材料の機械的強度を向上させることができる熱可塑性樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物およびセルロース強化樹脂成形品を提供することが可能となった。

さらに、本発明により、上記のようなセルロース強化熱可塑性樹脂組成物およびセルロース強化樹脂成形品を簡便かつ低コストで製造できるこれらの製造方法を提供することが可能となった。

本発明のセルロース強化樹脂組成物もしくはその成形品が広く使用されることで、軽量化、高強度化、薄肉化、廃棄時の焼却灰の低減などにも期待できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性合成樹脂、セルロースおよび有機過酸化物を含有する。

セルロースの含有量は、上記熱可塑性合成樹脂 100 質量部に対して 10 ～ 70 質量部である。

また、熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂の J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した引張強度が 40 MPa 以上である。

[0012] 本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物およびセルロース強化熱可塑性樹脂成形品は、上記熱可塑性樹脂組成物を加熱混練して含有成分を反応させて得られるものである。

このため、熱可塑性合成樹脂とセルロース繊維のセルロースとの間に架橋構造を有し、さらに、セルローの水酸基とカルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有し、該複合体中に占めるセルロース成分の含有量が、9.1 ～ 41 質量%である。上記セルロース強化熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂およびセルロース強化熱可塑性樹脂成形品の J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した引張強度は 40 MPa 以上である。

[0013] <<引張強度>>

本発明において、熱可塑性樹脂組成物の引張強度はこの熱可塑性樹脂組成物の特性もしくは物性であり、熱可塑性樹脂組成物を加熱混練して、含有成分を反応させることで得られるセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を、J I S K 7 1 2 7 の試験片タイプ 2 号に準拠する引張強度評価に適合した形態に試験片を加工して評価する。

一方、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、既に含有成分が反応しており、J I S K 7 1 2 7 の試験片タイプ 2 号に準拠する引張強度評価用に適

合した形態に試験片に加工するのみである。

[0014] ラジカル重合開始剤として有機過酸化物を使用して、熱可塑性樹脂組成物中の含有成分を反応させるには、一般的に、有機過酸化物が熱分解して、ラジカル反応が開始する温度以上、具体的には有機過酸化物の1分間半減期温度以上（好ましくは、1分間半減期温度より20℃高い温度）であればよく、一般的な二軸押出機で、加熱混練すれば、セルローズ強化熱可塑性樹脂組成物をペレットとして作製できる。

[0015] 以下に、加熱混練の条件を記載するが、これは、本発明における製造方法を規定するものでなく、物性、特性としてのパラメーターである引張強度を測定するための条件である。

[0016] 熱可塑性樹脂組成物の混練温度は、組成物中に存在する有機過酸化物が分解する温度以上であり、好ましくは、使用する有機過酸化物の1分間半減期温度より20℃高い温度である。なお、攪拌は、特に限定されるものではないが、例えば、スクリー径15mm、 $L/D=45$ により回転速度100rpmで行えば十分である。

この加熱混練は、製造に使用する加熱混練機でなく、モデル的な加熱混練機でも構わない。

[0017] 二軸押出機〔例えば、（株）テクノベル製 KZW15TW-45MG-NH〕で加熱混練する場合、各成分をそれぞれ時間当たり供給質量で制御したフィーダーにより、スクリー径15mm、 $L/D=45$ の二軸押出機のホッパーに投入し、混練ゾーンの平行温度は有機過酸化物の1分間半減期温度より20℃高く設定し、スクリー回転速度は100rpmで加熱混練する。

[0018] 引張強度の測定は、熱可塑性樹脂組成物を加熱混練して含有成分を反応させて得られたセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物を、JIS K7127の試験片タイプ2号に準拠して、引張試験片を作製し、JIS K7161に準拠して測定する。

[0019] なお、二軸押出機で加熱混練する場合、二軸押出機で加熱混練して得られ

た熱可塑性樹脂組成物ペレットを80℃、24時間乾燥し、射出成形機〔例えば、ファナック（株）製 ロボットショット α -30C〕で、上記試験片を作製する。

引張強度は、引張試験機〔例えば、インストロン社製のインストロン試験機 5567型〕により、票線間距離25mm、試験速度：50mm/minの条件で測定する。

[0020] これらの引張強度は、高いほど好ましく、本発明では、40MPa以上であるが、45MPa以上がより好ましく、50MPa以上がさらに好ましく、55MPa以上が特に好ましい。

なお、引張強度の上限は、現実的には100MPaである。

[0021] 引張強度は、上記の各樹脂組成物、セルロース強化熱可塑性樹脂、セルロース強化熱可塑性樹脂成形品中に含有する成分の種類および含有量で調整できるが、特に、有機過酸化物の配合量を調整するのが効果的であり、有機過酸化物と、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの配合量をバランス良く併用することで調整するのがさらに効果的である。

[0022] 以下に、熱可塑性樹脂組成物から順に説明する。

[0023] <<熱可塑性樹脂組成物>>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、少なくとも、熱可塑性合成樹脂、セルロースおよび有機過酸化物を含有する。熱可塑性合成樹脂に、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含有してもよい。

最初に、熱可塑性合成樹脂から説明する。

[0024] <熱可塑性合成樹脂>

本発明では、ベース樹脂が熱可塑性合成樹脂であり、このうちの1種が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂であってもよい。

[0025] [ベース樹脂]

ベース樹脂とは、熱可塑性樹脂組成物中に含有する熱可塑性合成樹脂の中

で最も含有量の多い樹脂成分であり、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂と同質量以上含有してもよい。なお、以下では、説明のため、便宜上、ベース樹脂と不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂とに分けて説明する。

ただし、セルロースは合成樹脂でないことから、熱可塑性合成樹脂には含まれない。

[0026] 本発明で使用するベース樹脂の熱可塑性合成樹脂は、特に限定されるものではなく、一般的に熱可塑性合成樹脂として使用されているものであればどのような合成樹脂でも構わない。このため、後述する不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂であっても構わない。

ベース樹脂の熱可塑性合成樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、セルロースアシレート樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂などが挙げられる。

このうち、本発明では、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

[0027] ポリオレフィン樹脂は、少なくとも1種のオレフィンを重合してなるポリオレフィン樹脂であり、単独重合体であっても共重合体であっても構わない。

このようなオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、イソブテン（1-ブテン）を含む炭素原子数4～12の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。

[0028] なお、炭素原子数4～12の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メ

チルー 1-ペンテン、3, 3-ジメチルー 1-ブテン、1-ヘプテン、メチルー 1-ヘキセン、ジメチルー 1-ペンテン、エチルー 1-ペンテン、トリメチルー 1-ブテン、メチルエチルー 1-ブテン、1-オクテン、メチルー 1-ペンテン、エチルー 1-ヘキセン、ジメチルー 1-ヘキセン、プロピルー 1-ヘプテン、メチルエチルー 1-ヘプテン、トリメチルー 1-ペンテン、プロピルー 1-ペンテン、ジエチルー 1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

[0029] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブチレン樹脂、ポリイソブテン樹脂、ポリイソプレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、(メタ)アクリル樹脂(いわゆるアリル樹脂)、ポリ塩化ビニル樹脂などのビニル樹脂、ポリ(メタ)アクリルアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、エチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

[0030] これらの樹脂のうち、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)が好ましく、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂がなかでも好ましい。

[0031] ポリエチレン樹脂としては、エチレン単独重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体などが挙げられる。 α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

[0032] エチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体などが挙げられる。

[0033] なお、密度もしくは形状で分類した場合、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)のいずれでも構わない。

[0034] ビニル樹脂としては、例えば、塩化ビニル樹脂[塩化ビニルモノマーの単

独重合体（ポリ塩化ビニル樹脂など）、塩化ビニル単量体と他の単量体との共重合体（塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）など]、ビニルアルコール樹脂（ポリビニルアルコールなどの単独重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体などの共重合体など）、ポリビニルホルマールなどのポリビニルアセタール樹脂などが挙げられる。これらのビニル系樹脂は、単独でもまたは2種以上組み合わせても使用することができる。

[0035] 本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂は架橋性ポリオレフィン樹脂が好ましい。例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン－プロピレンブロック共重合体、エチレン－プロピレンランダム共重合体、エチレン－ブテンブロック共重合体、エチレン－ブテンランダム共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－メチルメタクリレート共重合体、エチレン－メチルアクリレート共重合樹脂、エチレン－エチルアクリレート共重合樹脂、エチレン－ブチルアクリレート共重合樹脂などが挙げられる。

[0036] ベース樹脂のポリオレフィン樹脂は、単独で使用しても、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、複数のポリオレフィン樹脂を用いた場合には、特に断らない限り、その総量をポリオレフィン樹脂100質量部として、その他の成分の配合量を規定する。

[0037] ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート（MFR）は、通常、0.01～400 g／10分であり、機械的強度や生産安定性を高めるという観点から、好ましくは1～400 g／10分であり、より好ましくは0.1～50 g／10分であり、さらに好ましくは0.4～10 g／10分である。

なお、本発明では、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂も含め、JIS K7210に準拠し、190℃、2.16 kg荷重下で10分間あたりに流出するポリマーの質量（g／10分）である。

[0038] 〔不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂〕

熱可塑性合成樹脂は、例えば、代表的なポリエチレンやポリプロピレン、ポリスチレンでは、炭素原子と水素原子のみから構成されており、疎水性が極めて高い。

一方、セルロース繊維の表面は、水酸基を有する極性の高い表面であり、疎水性の高い熱可塑性樹脂との相溶性が低く、セルロース繊維を均一に分散することが困難である。

本発明では、疎水性が高い熱可塑性合成樹脂中に、極性基の水酸基を有し、親水性の高いセルロース繊維を均一に分散させるため、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を使用する。

[0039] 不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂に存在するカルボキシ基 ($-\text{CO}_2\text{H}$) や酸無水物に基づく $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 結合は、セルロース繊維の表面の水酸基 ($-\text{OH}$) と水素結合や双極子相互作用などの相互作用により、セルロース繊維の表面との親和性、相溶性が高い。

一方、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂のポリオレフィン部分は、熱可塑性合成樹脂と同様に疎水性が高く、構造も類似しており、相溶性、親和力が高い。

このため、熱可塑性合成樹脂中に、セルロース繊維を均一に分散することを促す。

[0040] 不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂は、上記のように、分子内に、疎水性の熱可塑性樹脂と親水性のセルロースと相互作用する部分構造を併せ持ち、疎水性の熱可塑性樹脂と親水性のセルロースとを結びつける仲介役としての働きをすることから、カップリング剤に分類される。

[0041] しかも、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂中の不飽和カルボン酸もしくはその無水物構造部分が、上記のよう

に、セルロース繊維表面の水酸基と極めて近い距離に存在することから、セルロースの水酸基とのエステル化反応が容易かつ効率的に起こり、セルロースと不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂が、化学結合した複合樹脂が形成される。

[0042] 本発明では、有機過酸化物の分解からなるラジカルにより、ベース樹脂とセルロース繊維のセルロースの間に架橋反応が進行し、強固な複合樹脂が形成され、さらに該有機化酸化物が不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂とベース樹脂のラジカル反応による架橋構造を形成させることで、セルロース、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂およびベース樹脂のいずれもが、化学結合（共有結合）し、より強固な複合樹脂が形成されることになる。

[0043] 不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂におけるグラフト変性する不飽和カルボン酸もしくはその無水物は、鎖状の化合物でも環状の化合物でも構わないが、本発明では、環状の化合物が好ましく、環状の不飽和カルボン酸無水物がより好ましい。

[0044] 不飽和カルボン酸もしくはその無水物によるグラフト変性量は、未変性のポリオレフィン樹脂 100 質量部に対し、不飽和カルボン酸もしくはその無水物 0.1～25 質量部が好ましく、0.1～10 質量部がより好ましく、0.1～4 質量部がさらに好ましい。

[0045] 不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

[0046] 不飽和カルボン酸無水物のうち、環状の酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物（メチルマレイン酸無水物）、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、2-（2-カルボキシエチル）-3-メチルマレイン酸無水物、2-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2,3-ジフェニルマレイン酸無水物、5,6-ジヒドロ-1,4-ジチン-2,3-ジカルボン酸無水物、2,3-ビス（2,4,5-トリメチル-3-チエニル）マレイン酸無水物などのマレイン

酸骨格の酸無水物、4-エチニルフタル酸無水物、4,4'-(エチン-1,2-ジイル)ジフタル酸無水物、4-(1-プロピニル)フタル酸無水物、4-フェニルエチニルフタル酸無水物などのフタル酸骨格の酸無水物が挙げられる。

[0047] 不飽和カルボン酸無水物のうち、鎖状の酸無水物としては、例えば、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸の各酸無水物、および、これらの不飽和カルボン酸と飽和脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、ヘテロ環カルボン酸との混合酸無水物が挙げられる。

[0048] 本発明では、環状の不飽和カルボン酸無水物が好ましく、マレイン酸骨格の酸無水物がより好ましく、マレイン酸無水物が特に好ましい。

[0049] 無水マレイン酸変性ポリオレフィンのポリオレフィンハース樹脂との相溶性が良ければ特に限定されない。無水マレイン酸変性ポリオレフィンとしては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリスチレンが好ましいが、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンがより好ましい。

なお、エチレン、プロピレンおよびスチレンから選択される2種の共重合体の無水マレイン酸変性共重合体も好ましい。

[0050] 無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンとしては、無水マレイン酸変性のエチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性のエチレン- α -オレフィン共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体など）、無水マレイン酸を含む基を有するスチレン/エチレン/ブチレン/スチレン（SEBS）が挙げられる。また、グラフトもしくは共重合される極性基として無水マレイン酸のみでなく、極性基〔アルキレングリコール系、（メタ）アクリル酸系のモノマー成分〕を含有していてもよい。

この中でも特に好ましいのは、無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンまたはそれらの共重合体）、無水マレイン酸変性のエチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性のエ

チレン- α -オレフィン共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体など）、無水マレイン酸を含む基を有するスチレン/エチレン/ブチレン/スチレン（SEBS）である。

[0051] 無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂は、無水マレイン酸変性ポリエチレンが最も好ましい。

特に、190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（MFR）が0.3～10g/10分の無水マレイン酸変性ポリエチレンが好ましい。また、赤外吸収スペクトルで測定した赤外吸収スペクトルの相対強度比が0.1～0.2の無水マレイン酸変性ポリエチレンが好ましい。

[0052] 赤外吸収スペクトルの相対強度比は、無水マレイン酸変性ポリエチレンを150℃、200kgf/cm²で5分間熱プレスして、厚さ100μmのフィルムを作製し、このフィルムの赤外吸収スペクトルを測定する。

1791cm⁻¹付近の吸収強度（無水マレイン酸由来の飽和5員環酸無水物のC=O伸縮振動の吸収ピーク）/719cm⁻¹付近の吸収強度（ポリエチレン由来のメチレン基の横揺れ振動吸収ピーク）の比から、無水マレイン酸変性ポリエチレンの相対強度比を求めることで測定できる。

[0053] 赤外吸収スペクトルの相対強度比が、0.1～0.2であることによって、熱可塑性樹脂組成物をセルロースと強固にその界面を密着させることができる。

赤外吸収スペクトルの相対強度比は、0.15～0.2がより好ましい。

[0054] 本発明では、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂は、変性前のポリオレフィン樹脂と、不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィンベース樹脂とが、異なったポリオレフィン樹脂であることが好ましい。

ここで、異なるとは、樹脂成分の種類、構成するモノマー成分の差、MFRのような物性の差を含むものである。

不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂

の含有量は、ベース樹脂 100 質量部に対し、0.5～20 質量部が好ましく、1～15 質量部がより好ましく、1～10 質量部がさらに好ましい。

不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂の含有量が少なすぎる場合、セルロースと樹脂の界面密着効果が十分に得られず、樹脂組成物の機械強度の向上効果が十分に得られず、含有量が多すぎる場合ベース樹脂の強度に悪影響を与え、樹脂組成物全体の強度が低下する。

[0055] <有機過酸化物>

有機過酸化物は、ベース樹脂や不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂などの熱可塑性合成樹脂のポリマー分子間をラジカル反応により架橋する重合開始剤である。

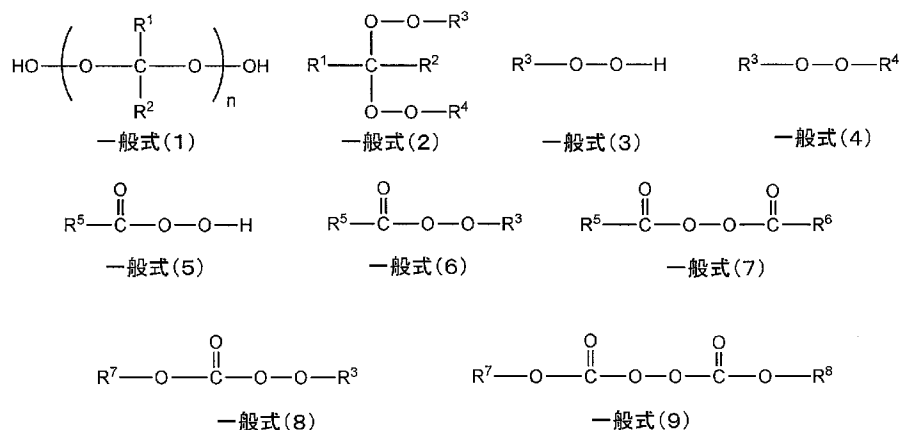
有機過酸化物としては、少なくとも炭素原子と—O—O—結合を有する化合物であり、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、アルキルパーエステル、ジアシルパーオキサイド、モノパーオキシカーボネート、パーオキシジカーボネートが挙げられる。

このうち、本発明では、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーオキシエステルおよびモノパーオキシカーボネートが好ましく、特にジアルキルパーオキサイドが好ましい。

有機過酸化物を一般式で示すと、としては下記一般式(1)～(9)で表される有機過酸化物が好ましい。

[0056]

[化1]



[0057] 式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示す。ここで、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 が互いに結合して環を形成してもよい。 n は1～6の整数を表す。

[0058] 上記アルキル基は直鎖でも分岐していても構わない。アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。

上記シクロアルキル基の環員数は3～7が好ましく、5または6がより好ましい。シクロアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、3～12がより好ましい。例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

[0059] 上記のアルキル基およびシクロアルキル基は置換基を有してもよく、このような置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、カルボキシ基が挙げられる。

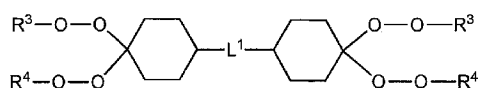
[0060] 上記アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。アリール基は、例えば、フェニル、ナフチルが挙げられ、フェニルが好ましい。

[0061] R^1 と R^2 が互いに結合して形成する環は、5または6員環の飽和炭素環が好ましく、シクロペンタン環、シクロヘキサン環が好ましい。

R^3 と R^4 が互いに結合して形成する環は、7～12員環が好ましく、該環を構成する結合に、 $-O-O-$ を含んでもよい。

[0062] 一般式(2)で表される有機過酸化物は、 R^1 と R^2 が互いに結合して環を形成し、下記一般式(2a)のようなビス体となったものも好ましい。

[0063] [化2]

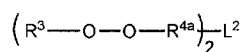


一般式(2a)

[0064] 式中、 R^3 および R^4 は、一般式(2)の R^3 および R^4 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^2 は2価の連結基を示し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、アルキレン基またはアリーレン基が好ましい。

[0065] 一般式(4)で表される有機過酸化物は、 R^4 が置換基を有するアルキル基の場合、下記一般式(4a)のようなビス体となったものも好ましい。

[0066] [化3]



一般式(4a)

[0067] 式中、 R^3 は、一般式(4)の R^3 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 R^{4a} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、 L^2 は2価の連結基を示し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、アルキレン基、エテニレン基、エチニレン基またはアリーレン基が好ましい。

[0068] 一般式(1)～(9)で表される有機過酸化物のうち、一般式(2)、(4)、(6)～(8)で表される有機過酸化物が好ましく、特に一般式(4)で表される有機過酸化物が好ましい。

[0069] 有機過酸化物は、以下の具体例が挙げられる。

(1) ケトンパーオキサイド化合物

シクロヘキサノンパーオキサイド、鎖状メチルエチルケトンパーオキサイド等

(2) パーオキシケタール化合物

1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、環状メチルエチルケトンパーオキサイド等

(3) ハイドロパーオキサイド化合物

t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド等

(4) ジアルキルパーオキサイド化合物

ジt-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3等

[0070] (5) アシルパーオキサイド化合物

アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等

[0071] (6) アルキルパーエステル化合物

t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾ

エート、ジ t -ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシマレイックアシッド、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシネオヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等

[0072] (7) ジアシルパーオキサイド化合物

ジアセチルパーオキサイド、ジイソブチリルパーオキサイド、ジオクタノイルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ビス(m -トルオイル)パーオキサイド等

(8) モノパーオキシカーボネート化合物

t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 t -アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート等

(9) パーオキシジカーボネート化合物

ジ n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ s -ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシルジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等

[0073] 本発明では、有機過酸化物の1分間半減期温度は、130～190℃が好ましい。

ここで、有機過酸化物の半減期とは、有機過酸化物が熱によって分解して、その活性酸素量が分解前の量の半分になるまでの時間である。

有機過酸化物の1分間半減期温度が高すぎると二軸押出機での温度設定が困難になり、逆に低すぎると有機過酸化物自体が不安定となり、保管中に分解してしまう。

有機過酸化物の1分間半減期温度を上記のような範囲とすることで、通常に行われる二軸押出機で加熱混練が可能となり、疎水性の高い樹脂中にセルロースを均一に分散させることが可能となる。

[0074] 有機過酸化物の1分間半減期温度は、ベンゼン等の比較的不活性な溶剤を使用し、0.1モル/L濃度の有機過酸化物溶液を調整して、熱分解させたときの有機過酸化物濃度の時間変化を測定して求められる（「架橋剤ハンドブック（初版）」大成社発行、第162頁参照）。

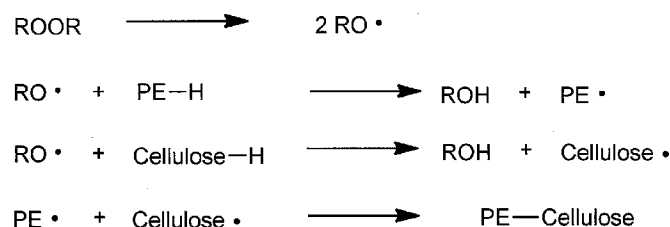
[0075] 有機過酸化物の含有量は、ベース樹脂100質量部に対して、0.01～0.30質量部が好ましく、0.05～0.20質量部がより好ましく、0.05～0.1質量部がさらに好ましい。

有機過酸化物の含有量が少なすぎる場合、樹脂組成物の機械強度の向上効果が十分に得られず、多すぎる場合、樹脂組成物の熱流動性が低くなり成形加工が困難となる。

[0076] 有機過酸化物の分解からなる $RO\cdot$ （ラジカル）は、ベース樹脂およびセルロースの水素原子をそれぞれ引き抜き、これらのラジカルを生成する。生成したベース樹脂のラジカルとセルロースのラジカルが結合反応して、ベース樹脂とセルロース間の界面が接着すると推測される。

上記の界面密着反応を、ベース樹脂をポリエチレンとした場合を例にすると、下記の通りである。

[0077] [化4]



[0078] ここで、 $PE-H$ はポリエチレン、 $Cellulose-H$ はセルロースであり、 $PE\cdot$ 、 $Cellulose\cdot$ は生じたラジカルである。

[0079] <セルロース>

本発明で使用するセルロースは、繊維状のセルロースであり、植物繊維の

セルロースが好ましく、特に、微細な植物繊維状のセルロース（粉状パルプ）が好ましい。

パルプは、紙の原料ともなるもので、植物から抽出される仮道管を主成分とする。化学的に見ると、主成分は多糖類であり、その主成分はセルロースである。

植物繊維のセルロースは、特に限定されるものではないが、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農作物残廃物（例えば、麦や稲などの藁、とうもろこし、綿花などの茎、サトウキビ）、布、再生パルプ、古紙などの植物に由来のものが挙げられるが、本発明では、木材もしくは木材由来のものが好ましく、クラフトパルプが特に好ましい。

なお、クラフトパルプは、木材もしくは植物原料から、苛性ソーダなどの化学処理によって、リグニン・ヘミセルロースを除去し、純粋に近いセルロースを取り出したパルプの総称である。

[0080] 本発明で使用するセルロースは、直径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また長さ（繊維長）は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0081] セルロースの配合量は、本発明では、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含む熱可塑性合成樹脂 100 質量部に対して、 $5 \sim 70$ 質量部が好ましく、 $10 \sim 60$ 質量部がより好ましく、 $10 \sim 30$ 質量部がさらに好ましい。

セルロースの配合量が 5 質量部未満であると、十分な樹脂補強効果が得られなく、逆に 70 質量部を超えると、樹脂組成物の熱流動性が低下して成形加工性が低下したり、場合によっては機械強度が低下することもある。

[0082] <その他の添加物>

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、無機系の充填剤、例えばタルク、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス繊維等、あるいは有機系の充填剤、例えばポリエステル、ポリアミド繊維等、その他に難燃剤、安定剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤等の各種添加剤、染料、顔料の着色剤を添加するこ

とができる。

[0083] 本発明では、熱可塑性樹脂組成物を構成する成分は、熱可塑性合成樹脂または不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含む熱可塑性合成樹脂100質量部に対してセルロースを10～70質量部含有すること以外は、一般的な範囲にある量で配合することができるが、全ての成分が好ましい範囲にある量で配合するのが最も好ましい。

ただし、特定の成分が好ましい範囲にあり、かつ他の成分が一般的な範囲にある量で配合することも好ましい態様であることに変わりがない。

[0084] <<セルロース強化熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法>>

本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、前述の熱可塑性樹脂組成物から製造される。

本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、前述の熱可塑性樹脂組成物を加熱混練して、含有成分が反応したものである。

上記の反応で、ラジカル反応開始剤である有機過酸化物により熱可塑性合成樹脂およびセルロース繊維のセルロースの水素原子が反応し、熱可塑性樹脂とセルロース繊維との間に架橋反応が進行する。さらに、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂とセルロースが反応し、セルロースの水酸基とカルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合が形成される。

[0085] 従って、本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性合成樹脂とセルロース繊維のセルロースとの間に架橋構造を有し、さらに、セルロースの水酸基とカルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有する。ここで、該複合体中に占めるセルロース成分の含有率は、9.1～41質量%であり、該セルロース強化熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂のJIS K7161に準拠して測定した引張強度は40MPa以上である。

[0086] 上記に加えて、ラジカル反応開始剤である有機過酸化物により起こる架橋反応は、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィ

ン樹脂の主鎖の炭素原子と不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂の主鎖の炭素原子が2箇所以上で結合した架橋構造も形成する。

[0087] 本発明では、上記のように、熱可塑性樹脂組成物を加熱混練して、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物を製造する。

加熱混練に用いられる装置としては、有機過酸化物が熱分解する温度で加熱混練が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ブレンダー、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー、一軸もしくは二軸の押出機などが挙げられる。

このうち、本発明では、二軸押出機が好ましい。

二軸押出機では、各成分を重量フィーダーにより二軸押出機のホッパー部へ直接投入し、二軸押出機で混練ゾーンの設定温度を上記温度に設定して混練し、この混練物を加熱下で反応させることで、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

[0088] セルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を別途調製して製造したものを使用してもよいが、本発明では、例えば、押出機〔例えば、(株)テクノベル製 KZW15TW-45MG-NHなどの二軸押出機〕でセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を製造する段階において、この押出機に各成分をそれぞれ時間当たり供給質量で制御したフィーダーにより押出機のホッパーに投入し、この結果、得られた熱可塑性樹脂組成物を加熱混練することで、製造するのが好ましい。

このような方法では、設備変更なく、既存の装置、設備が使用でき、本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製と同時に、セルロース強化熱可塑性樹脂組成物が製造できる。

[0089] 上記のように、各成分を押出機のホッパーに投入し、例えば、混練ゾーンの平行温度を有機過酸化物が熱分解する温度に設定して加熱混練する。

混練温度は、有機過酸化物の1分間半減期温度より高く設定する。本発明では有機過酸化物の1分間半減期温度より5℃以上高い温度が好ましく、1

0℃以上高い温度がより好ましく、15℃以上高い温度がさらに好ましく、20℃以上高い温度が最も好ましい。

本発明では、一般的な有機過酸化物を使用する場合、混練温度は150～200℃が好ましい。

[0090] 加熱混練は、例えば、スクリー径15mm、L/D=45で、スクリー回転速度は100rpmで加熱混練すれば十分である。

混練時間は、特に制限されるものでないが、通常の有機過酸化物を使用する際の一般的な反応時間でよい。

[0091] 押出機を用いてセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物を製造した場合、セルローズ強化熱可塑性樹脂組成物をペレットとすることで、どのようなセルローズ強化熱可塑性樹脂成形品の製造にも使用できる。

[0092] なお、本発明のセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物は、有機過酸化物を配合しているので、加熱混練して反応することにより有機過酸化物の分解残渣が残留することもあり、この結果、セルローズ強化熱可塑性樹脂組成物に含まれていても構わない。

[0093] <<セルローズ強化樹脂成形品およびその製造方法>>

本発明のセルローズ強化樹脂もしくはセルローズ強化樹脂成形品は、本発明のセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物を使用して成形する。

セルローズ強化樹脂成形品の製造は、本発明のセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物を使用すること以外は、目的とする成形品に応じて、これらの成形品を製造する通常の方法で製造される。

[0094] 本発明のセルローズ強化樹脂成形品は、本発明のセルローズ強化熱可塑性樹脂組成物を使用して成形することから、セルローズ強化樹脂成形品は、セルローズと、熱可塑性合成樹脂との結合複合樹脂を含有するセルローズ強化樹脂成形品であって、該複合樹脂中に占めるセルローズ成分の含有量が、9.1～41質量%であり、該セルローズ強化樹脂成形品のJIS K7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上である。

[0095] 本発明のセルローズ強化樹脂成形品は、前述のように、熱可塑性合成樹脂

とセルロースとの界面密着性が改善されているため、各種成形により得られた成形品は機械的強度、例えば引張強度などに優れている。

しかも、前述のように、製造設備、装置の新設や改造せずに、既存の設備、装置が利用できるため、製造コストが安くなる。

[0096] 本発明のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物で形成される成形品の用途としては、例えば、自動車、二輪車などの車両用材料、ロボットアームの構造部材、アミューズメント用ロボット部品、義肢部材、家電材料、OA機器筐体、建材部材、排水設備、トイレタリー材料、各種タンク、コンテナ、シート、玩具、スポーツ用品等が挙げられる。

車両用材料としては、例えば、ドアトリム、ピラー、インストルメンタルパネル、コンソール、ロッカーパネル、アームレスト、ドアインナーパネル、スペアタイヤカバー、ドアノブ等の内装部品や、バンパー、スポイラー、フェンダー、サイドステップ、ドア・アウターパネル等の外装部品、その他エアインテークダクト、クーラントリザーブタンク、ラジエターリザーブタンク、ウインドウ・ウォッシャータンク、フェンダーライナー、ファン等の部品、また、フロント・エンドパネル等の一体成形部品等が挙げられる。

実施例

[0097] 以下、本発明を実施例に基づき、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。

使用した素材を以下に示す。

[0098] <使用素材>

(1) 熱可塑性合成樹脂

・ベース樹脂：高密度ポリエチレン (HDPE)

MFR (190℃/2.16kg) = 5g/10分

密度 = 0.953g/cm³

(2) セルロース

・パルプ〔日本製紙ケミカル(株)製 商品名 KCブロックW-200、

平均粒径約 $3.2 \mu\text{m}$ の粉末状セルロース]

[0099] (3) 無水マレイン酸変性ポリエチレン

・無水マレイン酸変性ポリエチレンA

MFR (190℃/2.16 kg) = 9.0 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.15

・無水マレイン酸変性ポリエチレンB

MFR (190℃/2.16 kg) = 0.4 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.14

・無水マレイン酸変性ポリエチレンC

MFR (190℃/2.16 kg) = 3.4 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.10

・無水マレイン酸変性ポリエチレンD

MFR (190℃/2.16 kg) = 4.4 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.16

・無水マレイン酸変性ポリエチレンE

MFR (190℃/2.16 kg) = 1.3 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.17

・無水マレイン酸変性ポリエチレンF

MFR (190℃/2.16 kg) = 1.2 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.16

・無水マレイン酸変性ポリエチレンG

MFR (190℃/2.16 kg) = 1.1 g/10分

赤外吸収スペクトルの相対強度比 = 0.12

[0100] (4) 有機過酸化物

・パーオキシケタール〔日油(株)製 商品名 パーヘキサC〕

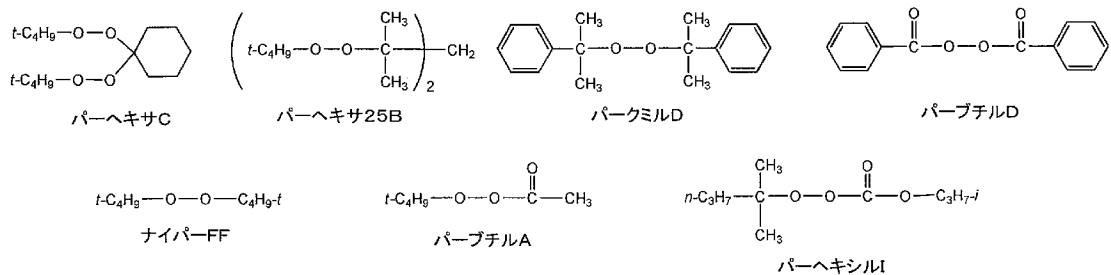
・ジアルキルパーオキサイドA〔日油(株)製 商品名 パーヘキサ25B

〕

・ジアルキルパーオキサイドB〔日油(株)製 商品名 パークミルD〕

- ・ジアルキルパーオキサイドC〔日油（株）製 商品名 パーブチルD〕
- ・ジアシルパーオキサイド〔日油（株）製 商品名 ナイパーFF〕
- ・アルキルパーオキシエステル〔日油（株）製 商品名 パーブチルA〕
- ・モノパーオキシカーボネート〔日油（株）製 商品名 パーヘキシルI〕

[0101] [化5]



[0102] 最初に、各実施例、比較例で行う共通の製造方法、成形方法および物性評価方法を示す。

[0103] <セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法>

上記（１）熱可塑性合成樹脂、（２）セルロース、（３）無水マレイン酸変性ポリエチレンおよび（４）有機過酸化物をそれぞれ時間当たり供給質量で制御したフィーダーにより、スクリー径 15 mm、 $L/D = 4.5$ の二軸押出機〔（株）テクノベル製 KZW15TW-45MG-NH〕のホッパーに投入した。平行温度は有機過酸化物の 1 分間半減期温度より 20℃ 高く設定し、スクリー回転速度は 100 rpm で、加熱混練してセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0104] <引張強度評価のための成形品の成形方法>

前記で得られたセルロース強化熱可塑性樹脂組成物ペレットを 80℃、24 時間乾燥し、射出成形機〔ファナック（株）製 ロボットショット $\alpha-30C$ 〕により、JIS K7127 の試験片タイプ 2 号に準拠して、引張試験片を作製した。

[0105] （引張強度の評価方法）

上記で作製した引張試験片の引張強度（MPa）を JIS K7161 に準拠して、引張試験機〔インストロン社製のインストロン試験機 5567

型〕により、票線間距離 25 mm、試験速度：50 mm/min の条件で測定した。

[0106] <使用素材の物性測定>

熱可塑性合成樹脂のベース樹脂と無水マレイン酸変性ポリエチレン A～G の MFR、無水マレイン酸変性ポリエチレン A～G の赤外吸収スペクトルの相対強度比および使用する有機過酸化物の 1 分間半減期温度は、以下のようにして測定した。

[0107] (MFR の測定方法)

JIS K7210 に準拠し、メルトインデクサー〔(株)東洋精機製作所製〕を用いて、190℃、2.16 kg 荷重下で 10 分間あたりに流出するポリマーの質量 (g/10 分) を求めた。

[0108] (赤外吸収スペクトルの相対強度比の測定方法)

各無水マレイン酸変性ポリエチレンを 150℃、200 kgf/cm² で 5 分間熱プレスして、厚さ 100 μm のフィルムを作製した。このフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、1791 cm⁻¹ 付近の吸収強度/719 cm⁻¹ 付近の吸収強度の比から、相対強度比を求めた。

[0109] (有機過酸化物の 1 分間半減期温度測定方法)

有機過酸化物が熱によって分解して、その活性酸素量が分解前の量の半分になるまでの時間である半減期は、0.1 モル/L 濃度の有機過酸化物のベンゼン溶液を調整し、熱分解させたときの有機過酸化物濃度の時間変化を測定して求めた。

[0110] 実施例 1

高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 1 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.1 質量部からなる熱可塑性樹脂組成物を、二軸押出機〔(株)テクノベル製 KZW15TW-45MG-NH〕にて加熱混練して、セルロース強化熱可塑性樹脂のペレットを得た。

次に、上記のペレットを射出成形機〔ファナック (株) 製 ロボットショ

ット $\alpha - 30^{\circ}\text{C}$ 〕で、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0111] 実施例 2 ～ 5

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、無水マレイン酸変性ポリエチレン A の配合量を下記表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0112] 実施例 6

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 2 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.05 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0113] 実施例 7

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.05 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0114] 実施例 8

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 10 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.05 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0115] 実施例 9

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.01 質量部に変更した以外は

実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0116] 実施例 1 0

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.03 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0117] 実施例 1 1

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.12 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0118] 実施例 1 2

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 43 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.1 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0119] 実施例 1 3

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 67 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド A 0.1 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0120] 実施例 1 4

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、無水マレイン酸変性ポリエチレン A を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様に、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0121] 実施例 1 5 ～ 2 0

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、無水マレイン酸変性ポリエチレンの種類を下記表 2 に示す種類に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0122] 実施例 2 1

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 1 0 0 質量部に対して、セルロース 1 1 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、パーオキシケタール O. 1 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0123] 実施例 2 2

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 1 0 0 質量部に対して、セルロース 1 1 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド B 0. 1 7 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0124] 実施例 2 3

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 1 0 0 質量部に対して、セルロース 1 1 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアシルパーオキサイド O. 3 0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0125] 実施例 2 4

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 1 0 0 質量部に対して、セルロース 1 1 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、ジアルキルパーオキサイド C 0. 0 9 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0126] 実施例 2 5

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 1 0 0 質量

部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、アルキルパーオキシエステル O. 16 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0127] 実施例 26

実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物において、高密度ポリエチレン 100 質量部に対して、セルロース 11 質量部、無水マレイン酸変性ポリエチレン A 5 質量部、モノパーオキシカーボネート O. 14 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0128] 比較例 1

無水マレイン酸変性ポリエチレン A および有機過酸化物を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0129] 比較例 2

有機過酸化物を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして、引張強度評価用の成形品としての試験片を作製した。

[0130] 得られた結果を、まとめて下記表 1～5 に示す。

なお、表中の各素材成分がブランクのものは、未使用であること、または、このため未評価であることを示す。

[0131] [表1]

項目	組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ベース樹脂	HDPE	100	100	100	100	100	100	100
セルロース	パルプ	11	11	11	11	11	11	11
有機過酸化物	ジアルキルパーオキサイド A	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05
	1分間半減期温度 [°C]	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8
カップリング剤	無水マレイン酸変性ポリエチレン A	1	2	3	5	10	2	5
	MFR [g/10min]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	赤外スペクトルの相対強度比	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
評価	引張強度 [MPa]	52	57	52	60	54	52	51

[0132]

[表2]

項目	組成	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ベース樹脂	HDPE	100	100	100	100	100	100	100
セルロース	パルプ	11	11	11	11	43	67	11
有機過酸化物	ジアルキルパーオキサイド A	0.05	0.01	0.03	0.12	0.10	0.10	0.10
	1分間半減期温度 [°C]	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8
カップリング剤	無水マレイン酸変性ポリエチレン A	10	5	5	5	5	5	
	MFR [g/10min]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
	赤外スペクトルの相対強度比	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
評価	引張強度 [MPa]	44	40	47	52	54	52	50

[0133] [表3]

項目	組成	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
ベース樹脂	HDPE	100	100	100	100	100	100
セルロース	パルプ	11	11	11	11	11	11
有機過酸化物	ジアルキルパーオキサイド A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	1分間半減期温度 [°C]	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8
カップリング剤	無水マレイン酸変性ポリエチレン B	5					
	無水マレイン酸変性ポリエチレン C		5				
	無水マレイン酸変性ポリエチレン D			5			
	無水マレイン酸変性ポリエチレン E				5		
	無水マレイン酸変性ポリエチレン F					5	
	無水マレイン酸変性ポリエチレン G						5
	MFR [g/10min]	0.4	3.4	4.4	1.3	1.2	1.1
	赤外スペクトルの相対強度比	0.14	0.10	0.16	0.17	0.16	0.12
評価	引張強度 [MPa]	57	56	56	59	59	58

[0134] [表4]

項目	組成	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
ベース樹脂	HDPE	100	100	100	100	100	100
セルロース	パルプ	11	11	11	11	11	11
有機過酸化物	パーオキシケタール	0.10					
	ジアルキルパーオキサイド B		0.17				
	ジアシルパーオキサイド			0.30			
	ジアルキルパーオキサイド C				0.09		
	アルキルパーオキシエステル					0.16	
	モノパーオキシカーボネート						0.14
	1分間半減期温度 [°C]	153.8	175.2	130	185.9	159.9	155
カップリング剤	無水マレイン酸変性ポリエチレン A	5	5	5	5	5	5
	MFR [g/10min]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	赤外スペクトルの相対強度比	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
評価	引張強度 [MPa]	55	57	51	57	56	53

[0135] [表5]

項目	組成	比較例 1	比較例 2
ベース樹脂	HDPE	100	100
セルロース	パルプ	11	11
有機過酸化物	ジアルキルパーオキサイド A		
	パーオキシケタール		
	ジアルキルパーオキサイド B		
	ジアシルパーオキサイド		
	ジアルキルパーオキサイド C		
	アルキルパーオキシエステル		
	モノパーオキシカーボネート		
カップリング剤	無水マレイン酸変性ポリエチレン A		5
	MFR [g/10min]		9.0
	赤外スペクトルの相対強度比		0.15
評価	引張強度[MPa]	33	35

[0136] 上記表 1 ～ 5 から明らかなように、本発明の実施例 1 ～ 26 のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、比較例 1、2 のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物に比べて、J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した引張強度が 4 0 M P a 以上を達成し、簡便で、安価な製造コストで引張強度を 4 0 M P a 以上にすることができた。

[0137] 本発明の実施例 1 ～ 26 のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物は、引張強度が向上し、セルロース強化熱可塑性樹脂の強化効率が高いこと、およびこれを簡便かつ安価な方法で製造できることから、セルロース強化樹脂としての各種成形品として有用であることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性合成樹脂 100質量部に対してセルロースを10～70質量部含有し、かつ有機過酸化物を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂のJIS K7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記有機過酸化物の1分間半減期温度が、130～190℃であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記有機過酸化物が、ジアルキルパーオキシaid、パーオキシケタール、ジアシルパーオキシaid、アルキルパーオキシエステルおよびモノパーオキシカーボネートから選択される少なくとも1種の有機過酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記有機過酸化物の含有量が、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01～0.3質量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂を含み、該不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂が、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記熱可塑性合成樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂と、不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂との混合樹脂であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組

成物。

[請求項8] 前記セルロースが、植物繊維のセルロースであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] セルロースの水酸基とカルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有するセルロース強化熱可塑性樹脂組成物であって、該複合体中に占めるセルロース成分の含有量が、9.1～41質量%であり、該セルロース強化熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂のJIS K 7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上であることを特徴とするセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 前記カルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂が、不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂の主鎖の炭素原子と不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂の主鎖の炭素原子が2箇所以上で結合した架橋構造のポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項9に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

[請求項11] 前記不飽和カルボン酸もしくはその無水物のグラフト変性ポリオレフィン樹脂の変性前のポリオレフィン樹脂と、前記不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性されていないポリオレフィン樹脂とが、異なったポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項10に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

[請求項12] 前記セルロースが、植物繊維のセルロースであることを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物。

[請求項13] セルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を、加熱混練して含有成分を反応させることを特徴とするセルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

- [請求項14] セルロースの水酸基と、カルボキシ基を有する架橋構造のポリオレフィン樹脂とのエステル結合複合樹脂を含有するセルロース強化樹脂成形品であって、該複合樹脂中に占めるセルロース成分の含有量が、9.1～41質量％であり、該セルロース強化樹脂成形品のJISK7161に準拠して測定した引張強度が40MPa以上であることを特徴とするセルロース強化樹脂成形品。
- [請求項15] セルロース強化樹脂からなる成形品の製造方法であって、請求項9～12のいずれか1項に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物または請求項13に記載のセルロース強化熱可塑性樹脂組成物の製造方法で製造されたセルロース強化熱可塑性樹脂組成物を使用して成形することを特徴とするセルロース強化樹脂成形品の製造方法。
- [請求項16] 請求項1～8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物で成形されてなることを特徴とするセルロース強化樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L23/26(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)

C08L101/12, C08K5/14, C08L1/02, C08L23/02, C08L23/26

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-131031 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 11 October 1980 (11.10.1980), claims; table 4 (Family: none)	1-16
A	JP 9-316248 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 09 December 1997 (09.12.1997), claims; tables 1 to 4 (Family: none)	1-16
A	JP 10-1575 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 January 1998 (06.01.1998), claims; tables 1 to 3 (Family: none)	1-16

☒ 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
20 June 2017 (20.06.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-10612 B1 (The Champion Paper Co., Ltd.), 05 April 1973 (05.04.1973), entire text & US 3645939 A1 entire text & US 3725174 A1 entire text & US 3956230 A1 entire text & US 4317765 A1 entire text & US 4071494 A1 entire text & GB 1246850 A & GB 1255310 A & GB 1300640 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L23/26(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. C08L101/12, C08K5/14, C08L1/02, C08L23/02, C08L23/26

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)

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 55-131031 A (出光石油化学株式会社) 1980.10.11, 特許請求の範囲, 表-4 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-316248 A (三井石油化学工業株式会社) 1997.12.09, 【特許請求の範囲】, 表 1-4 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 10-1575 A (三井化学株式会社) 1998.01.06, 【特許請求の範囲】, 表 1-3 (ファミリーなし)	1-16

☑ 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

20.06.2017

国際調査報告の発送日

04.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

藤代 亮

4 J

3850

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
A	JP 48-10612 B1 (ザ・チャンピオン・ペーパー・コンパニー・リミテッド) 1973.04.05, 全文 & US 3645939 A1, 全文 & US 3725174 A1, 全文 & US 3956230 A1, 全文 & US 4317765 A1, 全文 & US 4071494 A1, 全文 & GB 1246850 A & GB 1255310 A & GB 1300640 A	1-16