

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635537号
(P7635537)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類		F I	
B 2 9 C	45/14 (2006.01)	B 2 9 C	45/14
B 3 2 B	23/02 (2006.01)	B 3 2 B	23/02
B 3 2 B	23/08 (2006.01)	B 3 2 B	23/08
B 2 9 C	45/26 (2006.01)	B 2 9 C	45/26
B 2 9 C	70/06 (2006.01)	B 2 9 C	70/06
請求項の数 8 (全50頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-197257(P2020-197257)	(73)特許権者	000122298
(22)出願日	令和2年11月27日(2020.11.27)		王子ホールディングス株式会社
(65)公開番号	特開2021-91217(P2021-91217A)		東京都中央区銀座4丁目7番5号
(43)公開日	令和3年6月17日(2021.6.17)	(74)代理人	110000109
審査請求日	令和5年8月16日(2023.8.16)		弁理士法人特許事務所サイクス
(31)優先権主張番号	特願2019-217329(P2019-217329)	(72)発明者	杉山 大輔
(32)優先日	令和1年11月29日(2019.11.29)		宮城県黒川郡大衡村中央平1番地 トヨタ自動車東日本株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	伏見 速雄
			東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内
		(72)発明者	小泉 一輝
			東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内
		審査官	田村 佳孝
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含むシートが配設された金型内に、溶融樹脂を注入する工程と、
前記溶融樹脂を固化する工程と、を含む積層体の製造方法であって、
前記積層体において、前記繊維状セルロースを含むシートは樹脂成分によって被包された状態である、積層体の製造方法。

【請求項2】
前記積層体においては、前記積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に前記繊維状セルロースが偏在している、請求項1に記載の積層体の製造方法。

【請求項3】
前記溶融樹脂を注入する工程では、前記繊維状セルロースを含むシートは、金型内壁の両面に沿って対向して配設され、
前記溶融樹脂の少なくとも一部は、対向する前記繊維状セルロースを含むシートの間充填される、請求項1又は2に記載の積層体の製造方法。

【請求項4】
前記溶融樹脂を注入する工程では、前記繊維状セルロースを含むシートは、樹脂シートを介して金型内壁に固定される、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

【請求項5】
前記積層体の最大面の面積は、前記繊維状セルロースを含むシートの最大面の面積より

も大きい、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 6】

前記積層体においては、前記繊維状セルロースを含むシートの端縁は前記溶融樹脂に由来する樹脂成分で被包されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 7】

前記溶融樹脂を固化する工程の後に、前記繊維状セルロースを含むシートの露出部分を被覆する工程をさらに含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】

前記溶融樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体の製造方法に関する。具体的には、本発明は、微細繊維状セルロース含有層を含む積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、石油資源の代替及び環境意識の高まりから、再生産可能な天然繊維を利用した材料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が 10 μm 以上 50 μm 以下の繊維状セルロース、特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅広く使用されてきた。

20

【0003】

繊維状セルロースとしては、繊維径が 1 μm 以下の微細繊維状セルロースも知られている。また、このような微細繊維状セルロースから構成されるシートや、微細繊維状セルロース含有シートと樹脂を含む複合シートが開発されている。微細繊維状セルロースを含有するシートや複合シートにおいては、繊維同士の接点が増加することから、得られるシートや複合シートの強度等が大きく向上することが知られている。

【0004】

例えば、特許文献 1 ~ 4 には、微細繊維状セルロースを含む層と、樹脂層を積層した複合シートが開示されている。特許文献 1 には、再生セルロースからなる透明フィルム層と、ポリアクリレート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂からなる 2 層の透明非晶性樹脂層を備える再生セルロース / 樹脂積層複合体が開示されている。また、特許文献 2 には、セルロースナノファイバーと溶剤を含む液状組成物を基材に塗布する工程と、液状組成物から溶剤を除去する工程と、溶剤を除去した後の基材と、樹脂を複合化する工程を含む繊維 - 樹脂複合体の製造方法が開示されている。

30

【0005】

特許文献 3 には、多繊維系で作られた織物の表面にセルロースナノファイバーが接着されてなるセルロースナノファイバー層と、ナノファイバー層に隣接する樹脂層とを備えるプリプレグ板で形成された筐体が開示されている。また、特許文献 4 には、ポリカーボネート樹脂層とセルロース繊維層とを備える積層体が開示されており、ここでは、セルロース繊維層の厚みに対して、ポリカーボネート樹脂層の厚みが 1 . 4 倍以上である積層体が開示されている。なお、特許文献 4 では、ポリカーボネート樹脂層とセルロース繊維層が積層されることで積層体が形成されており、セルロース繊維層の一部が露出した状態である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2018 - 016066 号公報

50

【文献】特開 2 0 1 7 - 2 2 2 7 8 6 号公報

【文献】特開 2 0 1 7 - 1 7 0 8 2 9 号公報

【文献】特開 2 0 1 0 - 0 2 3 2 7 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

微細繊維状セルロース含有シートと樹脂層を含む複合シートにおいては、微細繊維状セルロース含有シートと樹脂層を積層することで、高い弾性率と低い線熱膨張係数を示す積層体が得られることが望ましい。加えて、このような積層体には、耐久性が求められる場合もある。

10

そこで、本発明者らは、高い弾性率、低い線熱膨張係数及び優れた耐久性を兼ね備えた積層体を提供することを目的として検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、微細繊維状セルロース含有層と、樹脂層とを備える積層体を製造する工程において、微細繊維状セルロース含有シートが配設された金型内に熔融樹脂を注入し、その後、熔融樹脂を固化させて、微細繊維状セルロース含有シートを樹脂成分で被包することで、強度、寸法安定性及び耐久性を兼ね備えた積層体が得られることを見出した。

【 0 0 0 9 】

20

〔 1 〕 繊維幅が 1 0 0 0 n m 以下の繊維状セルロースを含むシートが配設された金型内に、熔融樹脂を注入する工程と、

熔融樹脂を固化する工程と、を含む積層体の製造方法であって、

積層体において、繊維状セルロースを含むシートは樹脂成分によって被包された状態である、積層体の製造方法。

〔 2 〕 積層体においては、積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に繊維状セルロースが偏在している、〔 1 〕に記載の積層体の製造方法。

〔 3 〕 熔融樹脂を注入する工程では、繊維状セルロースを含むシートは、金型内壁の両面に沿って対向して配設され、

熔融樹脂の少なくとも一部は、対向する繊維状セルロースを含むシートの間充填される、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の積層体の製造方法。

30

〔 4 〕 熔融樹脂を注入する工程では、繊維状セルロースを含むシートは、樹脂シートを介して金型内壁に固定される、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔 5 〕 積層体の最大面の面積は、繊維状セルロースを含むシートの最大面の面積よりも大きい、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔 6 〕 積層体においては、繊維状セルロースを含むシートの端縁は熔融樹脂に由来する樹脂成分で被包されている、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔 7 〕 熔融樹脂を固化する工程の後に、繊維状セルロースを含むシートの露出部分を被覆する工程をさらに含む〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔 8 〕 熔融樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂を含む、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高い弾性率、低い線熱膨張係数及び優れた耐久性を兼ね備えた積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 (a) および (b) は、積層体の製造方法を説明する概略図である。

【図 2】図 2 (a) および (b) は、積層体の構成を説明する概略図である。

【図 3】図 3 (a) および (b) は、積層体の構成を説明する断面図である。

50

【図４】図４（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図５】図５（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図６】図６（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図７】図７（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図８】図８（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図９】図９（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図１０】図１０は、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するＮａＯＨ滴下量とｐＨの関係を示すグラフである。

【図１１】図１１は、カルボキシ基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するＮａＯＨ滴下量とｐＨの関係を示すグラフである。

10

【図１２】図１２（ａ）および（ｂ）は、積層体の構成を説明する断面図である。

【図１３】図１３（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

【図１４】図１４（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

【図１５】図１５（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

【図１６】図１６（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

【図１７】図１７（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

20

【図１８】図１８（ａ）および（ｂ）は、比較例で得られる積層体の構成を説明する断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下において、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

【００１３】

（積層体の製造方法）

30

本発明の一実施形態は、積層体の製造方法である。ここで、本実施形態の積層体の製造方法は、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含むシートが配設された金型内に、熔融樹脂を注入する工程と、熔融樹脂を固化する工程と、を含む。そして、本発明の積層体の製造方法を経て製造される積層体においては、繊維状セルロースを含むシートは樹脂成分によって被包された状態である。

なお、本明細書において、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを微細繊維状セルロースもしくはＣＮＦと呼ぶこともある。

【００１４】

図１は、本実施形態の積層体の製造方法を説明する概略図である。図１（ａ）に示されるように、積層体の製造方法においては、まず、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含むシート（微細繊維状セルロース含有シート１０）を金型５０内に配設する。この際、微細繊維状セルロース含有シート１０には、積層材が積層されていてもよい。積層材は、樹脂シートであることが好ましく、図１（ａ）では、積層材として樹脂シート２０を例示している。

40

【００１５】

図１に示されるように、金型５０は、空隙部を形成する。なお、空隙部は一連の金型構成部材から形成されるものであってもよいが、１組の金型構成部材を組み合わせで形成されるものであってもよい。図１では、凹部を有する金型構成部材と凸部を有する金型構成部材を組み合わせで１組の金型５０を構成している。この際、凹部を有する金型構成部材と凸部を有する金型構成部材を組み合わせで接合することで１つの内部空隙が形成される

50

。なお、金型構成部材の形状は金型の内側に空隙部が形成されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、凹部を有する金型構成部材と凹部を有する金型構成部材を組み合わせることで金型を構成してもよい。

【0016】

微細繊維状セルロース含有シート10を金型50内に配設する際には、固定手段を用いて、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50内に固定することが好ましい。図1では、固定部材52を用いて、微細繊維状セルロース含有シート10と樹脂シート20を金型50の空隙部内に固定している。固定部材52としては、例えば、耐熱テープやクランプ機構、吊り下げ用のフックまたはピン、静電吸着装置、真空吸引装置等が挙げられる。なお、金型50が1組の金型構成部材から構成される場合には、微細繊維状セルロース含有シート10を固定手段を用いて固定した後に、金型50を組み立てることが好ましい。

10

【0017】

微細繊維状セルロース含有シート10を金型50内に配設する際には、その固定位置を適宜調整することができる。例えば、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50の金型平面上に固定してもよく、微細繊維状セルロース含有シート10を金型平面から離して固定してもよい。このように、金型50の空隙部における微細繊維状セルロース含有シート10の固定位置を適宜調整することで、得られる積層体100における微細繊維状セルロース含有シートの配置位置をコントロールすることができる。なお、本明細書において、金型平面とは、金型を組み立てることで形成される空隙部の最大面を構成する面である。例えば、金型が凹部を有する金型構成部材と凸部を有する金型構成部材を組み合わせものである場合、金型平面は、凹部を有する金型構成部材であれば、凹部底面であり、凸部を有する金型構成部材であれば凸部上面である。

20

【0018】

金型50により形成される空隙部内に微細繊維状セルロース含有シート10を固定した後は、金型50の空隙部内に溶融樹脂を注入する工程が設けられる。この際、溶融樹脂は、金型50の注入口51から注入され、溶融樹脂は、所定の圧力で射出されることが好ましい。なお、金型50において注入口51が設けられる位置は特に限定されるものではない。例えば、図1に示されるように注入口51は、上方側に設けられた固定部材近郊部に設けられてもよい。また、注入口51は金型50において複数箇所設けられてもよい。また、溶融樹脂の射出工程では、溶融樹脂の温度（成形時の樹脂溶融温度）や、成形時の型締力、溶融樹脂を射出した後の保持時間（成形時の保持時間）、溶融樹脂を射出する際の金型温度（成形時の金型温度）等を適宜調整することが好ましい。

30

【0019】

溶融樹脂を射出する圧力としては、例えば10MPa～500MPaが好ましく、50MPa～400MPaがより好ましく、100MPa～300MPaがさらに好ましい。

成形時の樹脂溶融温度としては、例えば100～400℃が好ましく、150～400℃がより好ましく、200～400℃がさらに好ましい。

成形時の型締力としては、例えば200kN～100000kNが好ましく、500kN～50000kNがより好ましく、1000kN～10000kNがさらに好ましい。

成形時の保持時間としては、例えば0.1～600秒が好ましく、1～300秒がより好ましく、10～60秒がさらに好ましい。

40

成形時の金型温度としては、例えば100～400℃が好ましく、100～300℃がより好ましく、150～250℃がさらに好ましい。

【0020】

溶融樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等を溶融した樹脂を挙げることができる。なお、アクリル樹脂は、ポリアクリロニトリル及びポリ（メタ）アクリレートから選択される少なくともいずれか1種であることが好ましい。中でも、溶融樹脂は、ポリカーボネート樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも1種を主成分として含む溶融樹脂であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂を主成分として含む溶融樹脂であることが特に好ましい。な

50

お、溶融樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂を溶融した樹脂であってもよい。アロイ樹脂を用いた場合、積層体の曲げ弾性率がより高まり、線熱膨張係数はより小さくなる傾向が見られる。

【0021】

溶融樹脂を注入する工程の後には、溶融樹脂を固化する工程が設けられる。溶融樹脂を固化する工程では、例えば、金型温度を低下させることで樹脂を固化させてもよい。この場合、溶融樹脂を固化する工程における金型温度は、射出した溶融樹脂種によって適宜調整することが好ましいが、例えば150 未満とすることが好ましく、130 以下とすることがより好ましく、110 以下とすることがさらに好ましい。これにより、金型50 内において積層体100 が形成される。

10

【0022】

なお、溶融樹脂を固化する工程は、用いられる溶融樹脂が活性エネルギー線硬化性樹脂である場合には、活性エネルギー線照射工程であってもよい。この場合、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光線、X線、イオン線等が挙げられる。また、溶融樹脂を固化する工程は、用いられる溶融樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、加熱工程であってもよい。

【0023】

溶融樹脂を固化した後は、金型50 を積層体100 から外して、積層体100 を得る。この際、固定部材52 は積層体100 に残留してもよいし、固定部材52 も金型50 と共に積層体100 から除去されてもよい。

20

【0024】

上述したように、本実施形態の積層体の製造方法は、上述したように射出成形法による積層体の製造方法である。なお、本実施形態の積層体の製造方法は、射出圧縮成形法であってもよい。射出圧縮成形法は、コイニング成形法、スタンピング成形法、圧縮 - 充填成形法、ハイブリッド成形法とも呼ばれる成形法である。射出圧縮成形法では、溶融樹脂を射出している間、及び/又は溶融樹脂を射出した後に圧縮工程が設けられる。圧縮工程を設けることにより、より薄く、かつ内部残留応力が少ない積層体を得ることも可能となる。

【0025】

本実施形態においては上述したような製造方法を経て得られる積層体において、微細繊維状セルロース含有シートは、樹脂成分によって被包された状態となる。すなわち、本実施形態の積層体の製造方法は、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分によって被包された積層体の製造方法である。なお、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分によって被包された状態とは、微細繊維状セルロース含有シートのいずれの部分も表面に露出しておらず、少なくとも1種の樹脂によってその周囲が覆われている状態をいう。なお、樹脂成分とは、主に射出成形時に用いられる樹脂であり、樹脂成分は、射出成形時に用いられる樹脂からなるものであってもよいが、樹脂成分の一部は他の樹脂部材に由来する成分であってもよい。例えば、他の樹脂部材とは微細繊維状セルロース含有シートに予め積層した樹脂シートであってもよく、また、積層体を形成後に微細繊維状セルロース含有シートの露出部分を覆うカバー樹脂であってもよい。すなわち、樹脂成分には、射出成形時に金型内に注入される樹脂に加えて、予め積層された樹脂シートに由来する樹脂成分や、後工程において微細繊維状セルロース含有シートの露出端部をヒートシールする際に用いられる樹脂成分が含まれる。

30

40

【0026】

本実施形態の積層体の製造方法で製造された積層体は、微細繊維状セルロース含有シートを含む構成であるため強度と寸法安定性に優れている。具体的には、本実施形態の製造方法で得られる積層体は、高い弾性率と低い線熱膨張係数を有している。

【0027】

本実施形態の製造方法で得られる積層体の曲げ弾性率は、2.2 GPa より大きいことが好ましく、2.3 GPa 以上であることがより好ましく、2.5 GPa 以上であることがさらに好ましく、3.0 GPa 以上であることが一層好ましく、3.5 GPa 以上であ

50

ることがより一層好ましく、4.0 GPa以上であることが特に好ましい。なお、積層体の曲げ弾性率は、JIS K 7171:2016に準拠し、支点間距離64 mm、たわみ速度2 mm/minの条件で測定した値である。この際、試験片は、長さ80 mm×幅10 mmの試験片とし、試験温度は23 とする。そして、歪みが0.0005~0.0025の間の応力・歪み曲線の傾きから、曲げ弾性率を算出する。曲げ弾性率の測定機器としては万能材料試験機を用いることができ、例えば、エーアンドデイ社製、テンシロンRTC-1250Aを用いることができる。

【0028】

本実施形態の製造方法で得られる積層体の高温下での曲げ弾性率は、2.0 GPaより大きいことが好ましく、2.1 GPa以上であることがより好ましく、2.3 GPa以上であることがさらに好ましく、2.5 GPa以上であることが一層好ましく、3.0 GPa以上であることがより一層好ましく、4.0 GPa以上であることが特に好ましい。なお、積層体の高温下での曲げ弾性率は、試験温度を80 とする以外はJIS K 7171:2016に準拠し、支点間距離64 mm、たわみ速度2 mm/minの条件で測定した値である。この際、試験片は、長さ80 mm×幅10 mmの試験片とし、試験温度は80 とする。そして、歪みが0.0005~0.0025の間の応力・歪み曲線の傾きから、曲げ弾性率を算出する。曲げ弾性率の測定機器としては万能材料試験機を用いることができ、例えば、エーアンドデイ社製、テンシロンRTC-1250Aを用いることができる。

【0029】

本実施形態の製造方法で得られる積層体の線熱膨張係数は、70 ppm/K以下であることが好ましく、65 ppm/K以下であることがより好ましく、60 ppm/K以下であることがさらに好ましく、55 ppm/K以下であることが一層好ましく、50 ppm/K以下であることが特に好ましい。なお、積層体の線熱膨張係数は、長さ50 mm×幅10 mmの試験片の温度範囲23~90 、昇温速度5 /minの条件における長さ変化量を測定し、温度範囲30~80 における長さの変化量をその温度の変化量で除算することによって、算出される値である。長さ変化量の測定には熱機械分析装置を用いることができ、例えば、セイコーインスツル社製、TMA/SS6100を用いることができる。

【0030】

さらに、本実施形態の積層体の製造方法で製造された積層体は、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分によって被包された状態であるため、優れた耐久性を発揮する。本明細書において、積層体の耐久性は、積層体を温水に浸漬した後にその外観を観察し、積層体の外観に変化が見られないこと、そして層間密着性が保たれていることをもって良好であると判定できる。具体的には、積層体を温度60 の温水に24時間浸漬した後に、積層体の外観等の観察を行う。本実施形態で得られる積層体は温水中に長時間浸漬させた場合であっても、積層体の膨張が見られず、層間剥離等の発生が抑制されている。

【0031】

本実施形態の積層体の製造方法で製造された積層体は、高温下における耐久性にも優れている。本明細書において、積層体の高温下における耐久性は、積層体を高温に暴露した後にその外観を観察し、積層体の外観に変化が見られないこと、そして層間密着性が保たれていることをもって良好であると判定できる。具体的には、積層体を空気雰囲気下、温度110 の恒温槽に720時間静置した後に、積層体の外観等の観察を行う。本実施形態で得られる積層体は高温下に長時間暴露された場合であっても、積層体に欠陥の発生等が見られず、層間剥離等の発生が抑制されている。

【0032】

本実施形態の積層体の製造方法で製造された積層体は、透明性にも優れており、その黄色度も低く抑えられている。具体的には、積層体のヘーズは、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。また、積層体の黄色度(YI値)は、40以下であることが好ましく、30以下であるこ

10

20

30

40

50

とがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。なお、積層体のヘーズは、JIS K 7136:2000に準拠してヘーズメータを用いて測定された値である。積層体の黄色度(YI値)は、JIS K 7373:2006に準拠し、カラーメータを用いて測定される値である。

【0033】

また、積層体の全光線透過率は、20%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが一層好ましく、85%以上であることが特に好ましい。なお、積層体の全光線透過率の上限値は、とくに限定されず、たとえば100%であってもよい。ここで、積層体の全光線透過率は、たとえばJIS K 7361-1:1997に準拠し、ヘーズメータ(村上色彩技術研究所社製、HM-150)を用いて測定される値である。

【0034】

上述したように、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50内に配設する際には、その固定位置を適宜調整することで、得られる積層体100における微細繊維状セルロース含有シートの配置位置をコントロールすることができる。すなわち、積層体100における微細繊維状セルロースの偏在領域を調整することができる。本実施形態の製造方法においては、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50が形成する空隙部の厚み方向の中心面に配設してもよい。この場合、得られる積層体100は図2(a)に示されるような構成となり、積層体100の断面は図3に示された構成となる。図2及び3において、積層体100は、微細繊維状セルロース含有シート10と樹脂層30を有し、微細繊維状セルロース含有シート10は樹脂層30に包埋された状態である。図3(a)は、積層体100の断面図であり、長さ方向(図2(a)におけるLの方向)に平行な断面における層構成を示している。図3(b)は、積層体100の断面図であり、幅方向(図2(a)におけるWの方向)に平行な断面における層構成を示している。なお、断面は積層体100の中心点を通る面であり、厚み方向に切断した際に現れる面である。また、本明細書において積層体の構成を説明する図は、各層構成を理解しやすいように描いているため、各層の厚みや厚み比率は実際の積層体における構成とは必ずしも同一ではない。

【0035】

本実施形態の製造方法においては、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50の金型平面に沿って配設することが好ましい。例えば、微細繊維状セルロース含有シート10を金型平面に接さないように金型平面から所定距離分だけ離して配設してもよい。この場合、微細繊維状セルロース含有シート10と金型50の間にも熔融樹脂が流入するため、得られる積層体100の断面は、図4に示されるような構成となる。図4(a)は、積層体100の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図4(b)は、積層体100の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0036】

また、微細繊維状セルロース含有シート10を金型50の金型平面に沿って配設する場合には、金型平面上に他のシートを配設し、その上に微細繊維状セルロース含有シート10を配設してもよい。この場合、得られる積層体100の断面は、図5に示されるような構成となる。図5において、微細繊維状セルロース含有シート10は、樹脂シート20に積層された状態であり、微細繊維状セルロース含有シート10が積層体100の厚み方向の内側に配置されている。図5(a)は、積層体100の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図5(b)は、積層体100の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

以上のようにして得られる積層体100においては、積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に繊維状セルロースが偏在することになる。なお、本明細書において、積層体の厚み方向の表層近傍領域とは、積層体の表面から積層体の全体厚みの30%までの領域に存在する領域であり、かつ、露出最表面(積層体最表面)を除く領域のことを言う。このように、積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に繊維状セルロースを偏在させることで、積層体の曲げ弾性率をより効果的に高めることができる。

【 0 0 3 7 】

また、微細繊維状セルロース含有シート 10 を金型 50 内に配設する際には、複数枚の微細繊維状セルロース含有シート 10 を金型 50 内に配設することも好ましい。例えば、微細繊維状セルロース含有シート 10 を金型内壁（金型平面）の両面に沿って対向するように配設することができる。この場合、熔融樹脂の少なくとも一部は、対向する微細繊維状セルロース含有シートの間に充填されることとなる。なお、一部の熔融樹脂は、微細繊維状セルロース含有シートと金型内壁（金型平面）の間に充填されてもよい。このようにして得られる積層体 100 の断面は図 6 に示されるような構成となる。図 6（a）は、積層体 100 の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図 6（b）は、積層体 100 の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。なお、微細繊維状セルロース含有シートは、積層体の一方の面側と他方の面側に均等に配置されていることが好ましい。「積層体の一方の面側と他方の面側に均等に配置されている」とは、積層体を厚み方向に二分する中心線を基準として略対称に配置されていることを意味する。このような積層体においては、積層体の強度のバラツキを抑えることができ、積層体に反りが発生することを抑制することができる。なお、積層体の反りを評価する際には、積層体を温度 23℃、相対湿度 50% の環境下に 24 時間静置した後に、積層体を観察し、積層体に湾曲が見られず、製造直後の形状が維持されている場合に、反りの発生が抑制されており良好であると判定できる。

10

【 0 0 3 8 】

また、複数枚の微細繊維状セルロース含有シート 10 を金型内壁（金型平面）の両面に沿って対向するように配設する場合には、各金型の平面上に他のシートを配設し、その上に微細繊維状セルロース含有シート 10 を配設してもよい。このようにして得られる積層体 100 の断面は図 7 に示されるような構成となる。図 7（a）は、積層体 100 の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図 7（b）は、積層体 100 の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。このように、積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に繊維状セルロース含有シートを対向するように配置させることで、積層体の曲げ弾性率をより効果的に高めることができ、さらに、積層体に反りが発生することを抑制することができる。

20

【 0 0 3 9 】

図 5 や図 7 に示されるように、微細繊維状セルロースシート 10 を金型 50 内に配設する際には、微細繊維状セルロースシート 10 は、他のシートを介して金型内壁（金型平面）に固定されていてもよい。この場合、他のシートとしては、樹脂シート、金属シート等を好ましく例示できる。中でも、他のシートは樹脂シートであることが好ましい。すなわち、微細繊維状セルロースシート 10 は、樹脂シート 20 を介して金型 50 の内壁に固定されることが好ましい。なお、樹脂シートを構成する樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。中でも、樹脂シートを構成する樹脂は、ポリカーボネート樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂であることが特に好ましい。なお、樹脂シートを構成する樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂であってもよい。

30

40

【 0 0 4 0 】

なお、上述したような樹脂シート 20 は、微細繊維状セルロース含有シート 10 と非接触状態で存在していてもよい。例えば、樹脂シート 20 を金型内壁（金型平面）の両面上に対向するように配設し、一方で、微細繊維状セルロース含有シート 10 を金型 50 が形成する空隙部の厚み方向の中心面に配設してもよい。この場合、得られる積層体 100 の断面は図 8 に示されるような構成となる。図 8（a）は、積層体 100 の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図 8（b）は、積層体 100 の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【 0 0 4 1 】

図 2 ～ 8 に示されるような構成を有する積層体 100 においては、微細繊維状セルロース

50

ス含有シート１０の端縁は、金型内に注入される溶融樹脂に由来する樹脂成分で被包されている。本明細書において、微細繊維状セルロース含有シート１０の端縁とは、微細繊維状セルロース含有シート１０の端面であり、微細繊維状セルロース含有シート１０の外周縁であり、図２（ｂ）において斜線で示される領域である。本実施形態で得られる積層体においては、微細繊維状セルロース含有シートの端縁の全領域が溶融樹脂に由来する樹脂成分で被包されているため、積層体は、高い弾性率及び低い線熱膨張係数を有することに加えて、優れた耐久性を発揮することができる。

【００４２】

なお、本実施形態の積層体の製造方法においては、溶融樹脂を固化する工程の後に、微細繊維状セルロース含有シート１０の露出部分を被覆する工程をさらに含んでもよい。このような場合、被覆する工程の前には、微細繊維状セルロース含有シート１０の端縁の少なくとも一部は、金型内に注入される溶融樹脂に由来する樹脂成分によって被包されており、積層体１００から露出している。このため、積層体１００を形成し、金型を取り外した後に、微細繊維状セルロース含有シート１０の端縁であって、露出している端縁を樹脂成分によって被覆することで、微細繊維状セルロース含有シート１０が樹脂成分によって被包された状態の積層体を得ることとしてもよい。被覆する工程は、微細繊維状セルロース含有シート１０の露出部分を、樹脂成分を用いてヒートシールする工程であってもよく、微細繊維状セルロース含有シート１０の露出部分に溶融樹脂を塗工する工程であってもよい。なお、被覆する工程で用いる樹脂成分は、射出成形工程において、射出される溶融樹脂と同種の樹脂であってもよく、異種の樹脂であってもよい。このような工程を経て得られる積層体１００の断面は図９に示されるような構成となる。図９（ａ）は、積層体１００の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。図９（ｂ）は、積層体１００の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。図９（ｂ）では、積層体１００の端縁が被覆樹脂３５（カバー樹脂）によって被覆されている。その結果、微細繊維状セルロース含有シート１０の端縁も被覆樹脂３５（カバー樹脂）によって被覆されている。このように、後工程によって微細繊維状セルロース含有シート１０を被覆することで、繊維状セルロースを含むシートが樹脂成分によって被包された状態とすることも可能である。

【００４３】

（積層体）

本実施形態は、上述したような積層体の製造方法によって製造された積層体に関するものであってもよい。積層体は、少なくとも、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含む層（微細繊維状セルロース含有層、もしくは、微細繊維状セルロース含有シートともいう）と、樹脂層とを有する。そして、積層体において、微細繊維状セルロース含有層は樹脂成分によって被包されている。本実施形態で得られる積層体においては、微細繊維状セルロース含有層の全領域が溶融樹脂に由来する樹脂成分で被包されているため、積層体は、高い弾性率及び低い線熱膨張係数を有することに加えて、優れた耐久性を発揮することができる。

【００４４】

積層体が、本願明細書の記載の製造方法によって製造されたものであることは、以下のようにして確認することができる。

まず、積層体の製造工程において、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含む層が金型内に配設されていたことは、積層体の繊維層部分について、電子顕微鏡などにより形態の観察を行い、繊維幅１０００ｎｍ以下の繊維の存在を検出することと、フーリエ変換赤外分光光度計などにより化学組成の分析を行い、セルロース由来のスペクトルを検出することで確認することができる。また、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含む層が樹脂成分によって被包された状態であることは、積層体の末端部分について、フーリエ変換赤外分光光度計などにより化学組成の分析を行い、樹脂成分由来のスペクトルを検出することで確認することができる。さらに、積層体の製造工程において、金型内に、溶融樹脂を注入する工程と、溶融樹脂を固化する工程と、を含むことは、積層体

に射出ゲートが存在すること、積層体の末端部分の形状、積層体表面の平滑性が良好であること、残留応力の分布などから確認することができる。

【 0 0 4 5 】

積層体において、積層体の最大面の面積は微細繊維状セルロース含有シートの最大面の面積よりも大きいことが好ましい。これにより、微細繊維状セルロース含有シートは、積層体に包埋された状態となる。これにより、より優れた耐久性を発揮することができる。なお、積層体の最大面の面積は、積層体の長さ×幅から算出される値であり、微細繊維状セルロース含有シートの最大面の面積は、該シートの長さ×幅から算出される値である。なお、当然ながら、微細繊維状セルロース含有シートの厚みは、積層体の全体の厚みよりも薄い。

10

【 0 0 4 6 】

積層体において、微細繊維状セルロース含有層は、積層体の厚み方向の中心部に存在していてもよい。また、微細繊維状セルロース含有層は、積層体の厚み方向の表層近傍領域に存在していてもよい。なお、積層体の厚み方向の表層近傍領域とは、積層体の表面から積層体の全体厚みの30%までの領域に存在する領域であり、かつ、露出最表面を除く領域のことを言う。このように、積層体の厚み方向の表層近傍領域であって、非露出領域に繊維状セルロースを偏在させることで、積層体の曲げ弾性率をより効果的に高めることができる。さらに、積層体において微細繊維状セルロース含有層は、2層以上存在していてもよい。例えば、2層の微細繊維状セルロース含有層を表面側と裏面側の表層近傍領域にそれぞれ存在させることが好ましい。このように、積層体の一方の面側と他方の面側に均等に微細繊維状セルロースを存在させることで、積層体の強度のバラツキを抑えることができ、積層体に反りが発生することを抑制することができる。

20

【 0 0 4 7 】

積層体は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む層と、樹脂層に加えて、樹脂シートからなる層を有していてもよい。また、積層体は後述するような任意層を有していてもよい。なお、積層体において、各層は1層のみ設けられていてもよく、2層以上設けられていてもよい。積層体が樹脂シートからなる層などを有することにより、積層体の耐久性や耐衝撃性をより効果的に高めることができる。

【 0 0 4 8 】

積層体の全体の厚みは、1.0mm以上であることが好ましく、2.0mm以上であることがより好ましく、3.0mm以上であることがさらに好ましい。また、積層体の全体の厚みの上限値は特に限定されるものではなく、例えば10mm以下としてもよい。

30

【 0 0 4 9 】

(微細繊維状セルロース含有層)

微細繊維状セルロースを含む層(微細繊維状セルロース含有層ともいう)は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロース(微細繊維状セルロース)を含む。繊維状セルロースの繊維幅は100nm以下であることが好ましく、8nm以下であることがより好ましい。これにより、微細繊維状セルロース含有層の透明性が高まり、積層体を形成した際には積層体の強度が高められる。

【 0 0 5 0 】

40

繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば1000nm以下である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば2nm以上1000nm以下であることが好ましく、2nm以上100nm以下であることがより好ましく、2nm以上50nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上10nm以下であることが特に好ましい。繊維状セルロースの平均繊維幅を2nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくすることができる。なお、繊維状セルロースは、たとえば単繊維状のセルロースである。なお、繊維状セルロースの平均繊維幅は上記範囲内であることが好ましいが、微細繊維状セルロース含有層には、繊維幅が1000nmを超える粗大繊維が含まれてい

50

てもよい。

【0051】

繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば電子顕微鏡を用いて以下のようにして測定される。まず、濃度0.05質量%以上0.1質量%以下の繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

(1) 観察画像内の任意箇所一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

10

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を目視で読み取る。このようにして、少なくとも互いに重なっていない表面部分の観察画像を3組以上得る。次いで、各画像に対して、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を読み取る。これにより、少なくとも20本 $\times 2 \times 3 = 120$ 本の繊維幅を読み取る。そして、読み取った繊維幅の平均値を、繊維状セルロースの平均繊維幅とする。

【0052】

繊維状セルロースの繊維長は、特に限定されないが、たとえば0.1 μm 以上1000 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上800 μm 以下であることがより好ましく、0.1 μm 以上600 μm 以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、繊維状セルロースの繊維長は、たとえばTEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

20

【0053】

繊維状セルロースはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、繊維状セルロースがI型結晶構造を有することは、グラファイトで単色化したCuK α ($\lambda = 1.5418$)を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。微細繊維状セルロースに占めるI型結晶構造の割合は、たとえば30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。これにより、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる(Seagala、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

30

【0054】

繊維状セルロースの軸比(繊維長/繊維幅)は、特に限定されないが、たとえば20以上10000以下であることが好ましく、50以上1000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。また、溶媒分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

40

【0055】

本実施形態における繊維状セルロースは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有している。特に、結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が高い微細繊維状セルロースは、後述する微細繊維状セルロースの製造方法により実現されるものである。

【0056】

繊維状セルロースは、イオン性置換基および非イオン性置換基のうちの少なくとも一種

50

を有していてもよい。分散媒中における繊維状セルロースの分散性を向上させ、解繊処理における解繊効率を高める観点からは、繊維状セルロースがイオン性置換基を有することがより好ましい。イオン性置換基としては、たとえばアニオン性基およびカチオン性基のいずれか一方または双方を含むことができる。また、非イオン性置換基としては、たとえばアルキル基およびアシル基などを含むことができる。本実施形態においては、イオン性置換基としてアニオン性基を有することが特に好ましい。なお、繊維状セルロースには、イオン性置換基を導入する処理が行われていなくてもよい。

【 0 0 5 7 】

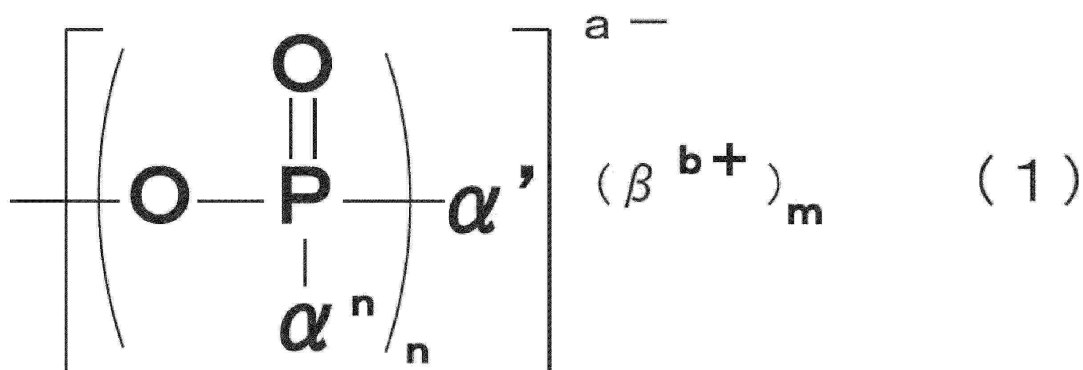
イオン性置換基としてのアニオン性基としては、たとえばリンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基（単にリンオキソ酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、およびスルホン基またはスルホン基に由来する置換基（単にスルホン基ということもある）から選択される少なくとも1種であることが好ましい。中でも、アニオン性基は、リンオキソ酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リンオキソ酸基であることが特に好ましい。アニオン性基としてリン酸基や亜リン酸基といったリンオキソ酸基を導入することにより、例えば、アルカリ性条件下や酸性条件下においても、繊維状セルロースの分散性をより高めることができ、微細繊維状セルロース含有シートの強度を高めることができ、結果として積層体の強度を高めることができる。また、リン酸基や亜リン酸基といったリンオキソ酸基を導入することにより、得られる積層体の透明性をより効果的に高め、黄変を抑制することもできる。

【 0 0 5 8 】

リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基は、たとえば下記式（1）で表される置換基である。リンオキソ酸基は、たとえばリン酸からヒドロキシ基を取り除いたものにあたる、2価の官能基である。具体的には $-PO_3H_2$ で表される基である。リンオキソ酸基に由来する置換基には、リンオキソ酸基の塩、リンオキソ酸エステル基などの置換基が含まれる。なお、リンオキソ酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基（たとえばピロリン酸基）として繊維状セルロースに含まれていてもよい。また、リンオキソ酸基は、たとえば、亜リン酸基（ホスホン酸基）であってもよく、リンオキソ酸基に由来する置換基は、亜リン酸基の塩、亜リン酸エステル基などであってもよい。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 】



【 0 0 6 0 】

式（1）中、 a 、 b および n は自然数であり、 m は任意の数である（ただし、 $a = b \times m$ である）。 α^1 、 α^2 、 $\dots$ 、 α^n および α' のうち a 個がOであり、残りはR、ORのいずれかである。なお、各 α^n および α' の全てがOであっても構わない。Rは、各々、水素原子、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、不飽和 - 環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。また、式（1）においては、 n は1であるこ

とが好ましい。

【0061】

飽和 - 直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、又は *n* - ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和 - 分岐鎖状炭化水素基としては、*i* - プロピル基、又は *t* - ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和 - 環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、又はアリル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 分岐鎖状炭化水素基としては、*i* - プロペニル基、又は 3 - ブテニル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、特に限定されない。芳香族基としては、フェニル基、又はナフチル基等が挙げられるが、特に限定されない。

10

【0062】

また、Rにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はアミノ基などの官能基のうち、少なくとも1種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。Rの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リンオキソ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、微細セルロース繊維の収率を高めることもできる。

【0063】

β^b+ は有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンである。有機物からなる1価以上の陽イオンとしては、脂肪族アンモニウム、又は芳香族アンモニウムが挙げられ、無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の2価金属の陽イオン、又は水素イオン等が挙げられるが、特に限定されない。これらは1種又は2種類以上を組み合わせて適用することもできる。有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、 β を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、又はカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。なお、 β^b+ は有機オニウムイオンであってもよい。

20

【0064】

繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g（質量）あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.50mmol/g以下であることがさらに好ましく、3.00mmol/g以下であることが特に好ましい。イオン性置換基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。また、イオン性置換基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの増粘剤などの種々用途において良好な特性を発揮することができる。ここで、単位mmol/gにおける分母は、イオン性置換基の対イオンが水素イオン(H^+)であるときの繊維状セルロースの質量を示す。

30

40

【0065】

繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば中和滴定法により測定することができる。中和滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながらpHの変化を求めることにより、導入量を測定する。

【0066】

図10は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴

50

下量とpHの関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図10の上側部に示すような滴定曲線を得る。図10の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図10の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分(微分値)(1/mmole)をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が二つ確認される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第1解離酸量と等しくなり、第1終点から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第2解離酸量と等しくなり、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの総解離酸量と等しくなる。そして、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量を滴定対象スラリー中の固形分(g)で除して得られる値が、リンオキソ酸基導入量(mmole/g)となる。なお、単にリンオキソ酸基導入量(またはリンオキソ酸基量)と言った場合は、第1解離酸量のことを表す。

なお、図10において、滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼び、第1終点から第2終点までの領域を第2領域と呼ぶ。例えば、リンオキソ酸基がリン酸基の場合であって、このリン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上、リンオキソ酸基における弱酸性基量(本明細書では第2解離酸量ともいう)が低下し、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、リンオキソ酸基における強酸性基量(本明細書では第1解離酸量ともいう)は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。また、リンオキソ酸基が亜リン酸基の場合は、リンオキソ酸基に弱酸性基が存在しなくなるため、第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなるか、第2領域に必要としたアルカリ量はゼロとなる場合もある。この場合、滴定曲線において、pHの増分が極大となる点は一つとなる。

【0067】

なお、上述のリンオキソ酸基導入量(mmole/g)は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量を示すことから、酸型の繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(酸型)と呼ぶ)を示している。一方で、リンオキソ酸基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(C型))を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

リンオキソ酸基量(C型) = リンオキソ酸基量(酸型) / { 1 + (W - 1) × A / 1000 }

A [mmole/g] : 繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基由来の総アニオン量(リンオキソ酸基の総解離酸量)

W : 陽イオンCの1価あたりの式量(たとえば、Naは23、Alは9)

【0068】

滴定法によるリンオキソ酸基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液1滴の滴下量が多すぎる場合や、滴定間隔が短すぎる場合、本来より低いリンオキソ酸基量となるなど正確な値が得られないことがある。適切な滴下量、滴定間隔としては、例えば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5～30秒に10～50μLずつ滴定するなどが望ましい。

また、繊維状セルロース含有スラリーに溶解した二酸化炭素の影響を排除するため、例えば、滴定開始の15分前から滴定終了まで、窒素ガスなどの不活性ガスをスラリーに吹き込みながら測定するなどが望ましい。

【0069】

図11は、カルボキシ基を有する第1のセルロース繊維を含有するスラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。第1のセルロース繊維に対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、第1のセルロース繊維を含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図11の上側部に示すような滴定曲線を得る。図11の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図11の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分(微分値)(1/mmol)をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が一つ確認され、この極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図11における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量(mmol)を、滴定対象の第1のセルロース繊維を含有するスラリー中の固形分(g)で除すことで、カルボキシ基の導入量(mmol/g)を算出する。

なお、上述のカルボキシ基導入量(mmol/g)は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン(H⁺)であるときの第1のセルロース繊維の質量1gあたりの置換基量(以降、カルボキシ基量(酸型)と呼ぶ)である。

【0070】

なお、上述のカルボキシ基導入量(mmol/g)は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量であることから、酸型の繊維状セルロースが有するカルボキシ基量(以降、カルボキシ基量(酸型)と呼ぶ)を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量(以降、カルボキシ基量(C型))を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

カルボキシ基量(C型) = カルボキシ基量(酸型) / {1 + (W - 1) × (カルボキシ基量(酸型)) / 1000}

W: 陽イオンCの1価あたりの式量(たとえば、Naは23、Alは9)

【0071】

滴定法による置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液の滴定間隔が短すぎる場合、本来より低い置換基量となることがあるため、適切な滴定間隔、例えば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5~30秒に10~50μLずつ滴定するなどが望ましい。

【0072】

繊維状セルロースの含有量は、微細繊維状セルロース含有層の全質量に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが一層好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースの含有量は、微細繊維状セルロース含有層の全質量に対して、100質量%であってもよい。すなわち、微細繊維状セルロース含有層は、微細繊維状セルロースからなる層であってもよい。

【0073】

微細繊維状セルロース含有層の1層の厚みは、20μm以上であることが好ましく、40μm以上であることがより好ましく、60μm以上であることがさらに好ましい。また

10

20

30

40

50

、微細繊維状セルロース含有層の１層の厚みは、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $250\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、積層体において、微細繊維状セルロース含有層が２層以上設けられている場合であっても、各層の厚みは上記範囲内であることが好ましい。微細繊維状セルロース含有層の厚みを上記範囲内とすることにより、積層体を補強するための強度が得られやすくなる。また、微細繊維状セルロース含有層の生産効率を高めることもできる。ここで、微細繊維状セルロース含有層の１層の厚みは、たとえばウルトラミクロトームUC-7（J E O L社製）によって、積層体の断面を切り出し、当該断面を電子顕微鏡で観察して測定することができる。

【0074】

10

微細繊維状セルロース含有層の密度は、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましく、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが特に好ましい。また、微細繊維状セルロース含有層の密度の上限値は特に限定されるものではなく、例えば、 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ としてもよい。微細繊維状セルロース含有層の密度を上記範囲内とすることにより、積層体を補強するための強度が得られやすくなる。なお、微細繊維状セルロース含有層の密度は、該層の坪量を厚みで除すことで算出される値である。

【0075】

微細繊維状セルロース含有層の１層の坪量は、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましく、 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが特に好ましい。また、微細繊維状セルロース含有層の１層の坪量は、 $1500\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $750\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。また、微細繊維状セルロース含有層が複数層設けられている場合は、微細繊維状セルロース含有層の合計坪量は、 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。また、微細繊維状セルロース含有層の合計坪量は、 $3000\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $1000\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。なお、微細繊維状セルロース含有層の１層の坪量は $150\text{g}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以上であってもよい。また、微細繊維状セルロース含有層の合計坪量は $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $400\text{g}/\text{m}^2$ 以上であってもよい。微細繊維状セルロース含有層の坪量を大きくすることで、積層体の曲げ弾性率をより効果的に高め、かつ積層体の線熱膨張係数をより小さくすることができる。ここで、微細繊維状セルロース含有層の坪量は、たとえばウルトラミクロトームUC-7（J E O L社製）によって、繊維層のみが残るように切削し、以下の方法にしたがって算出される値である。 2cm 角以上の大きさに切削した繊維層の重量を測定し、この重量を切削した繊維層の面積で除し、繊維層の坪量を算出する。

20

30

【0076】

微細繊維状セルロース含有層のヘーズは、たとえば２％以下であることが好ましく、１．５％以下であることがより好ましく、１％以下であることがさらに好ましい。一方で、微細繊維状セルロース含有層のヘーズの下限値は、とくに限定されず、たとえば０％であってもよい。ここで、微細繊維状セルロース含有層のヘーズは、たとえばウルトラミクロトームUC-7（J E O L社製）によって、微細繊維状セルロース含有層のみが残るように切削し、J I S K 7136：2000に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。

40

【0077】

微細繊維状セルロース含有層の全光線透過率は、たとえば８５％以上であることが好ましく、９０％以上であることがより好ましく、９１％以上であることがさらに好ましい。一方で、微細繊維状セルロース含有層の全光線透過率の上限値は、とくに限定されず、たとえば１００％であってもよい。ここで、微細繊維状セルロース含有層の全光線透過率は、たとえばウルトラミクロトームUC-7（J E O L社製）によって、微細繊維状セルロ

50

ース含有層のみが残るように切削し、J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7 に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、H M - 1 5 0 ）を用いて測定される値である。

【 0 0 7 8 】

微細繊維状セルロース含有層は、微細繊維状セルロースの他に任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、親水性高分子、親水性低分子、有機イオン等と挙げることができる。また、微細繊維状セルロース含有層は、任意成分として、界面活性剤、カップリング剤、無機層状化合物、無機化合物、レベリング剤、防腐剤、消泡剤、有機系粒子、潤滑剤、帯電防止剤、紫外線防御剤、染料、顔料、安定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、分散剤、および架橋剤から選択される一種または二種以上を含んでいてもよい。

【 0 0 7 9 】

親水性高分子は、親水性の含酸素有機化合物（但し、上記セルロース繊維は除く）であることが好ましく、含酸素有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル化ポリビニルアルコール等）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

親水性低分子は、親水性の含酸素有機化合物であることが好ましく、多価アルコールであることがさらに好ましい。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、例えばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラ n - プロピルオニウムイオン、テトラ n - ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

【 0 0 8 2 】

なお、微細繊維状セルロース含有層の末端は、被覆樹脂（カバー樹脂）によって覆われたものであってもよい。被覆樹脂に用いられる樹脂種として、樹脂層に用いられる樹脂種を挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

< 微細繊維状セルロースの製造工程 >

< 繊維原料 >

微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、特に限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（L B K P）、針葉樹クラフトパルプ（N B K P）、サルファイトパルプ（S P）、溶解パルプ（D P）、ソーダパルプ（A P）、未晒しクラフトパルプ（U K P）および

10

20

30

40

50

酸素漂白クラフトパルプ（OKP）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（SCP）およびケミグラウンドウッドパルプ（CGP）等の半化学パルプ、碎木パルプ（GP）およびサーモメカニカルパルプ（TMP、BCTMP）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえばコットンリントーおよびコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わらおよびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、特に限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の１種を単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプおよび脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

10

【0084】

セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

【0085】

<リンオキシ酸基導入工程>

微細繊維状セルロースの製造工程は、リンオキシ酸基導入工程を含むことが好ましい。リンオキシ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リンオキシ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも１種の化合物（以下、「化合物A」ともいう）を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リンオキシ酸基導入繊維が得られることとなる。

20

【0086】

本実施形態に係るリンオキシ酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも１種（以下、「化合物B」ともいう）の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Bが存在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を行ってもよい。

30

【0087】

化合物Aを化合物Bとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態、湿潤状態またはスラリー状の繊維原料に対して、化合物Aと化合物Bを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、特に乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、特に限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物Aおよび化合物Bは、それぞれ粉末状または溶媒に溶解させた溶液状または融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、特に水溶液の状態に添加することが好ましい。また、化合物Aと化合物Bは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよく、混合物として添加してもよい。化合物Aと化合物Bの添加方法としては、特に限定されないが、化合物Aと化合物Bが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Aと化合物Bを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Aと化合物Bをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Aと化合物Bを除去してもよい。

40

【0088】

本実施態様で使用する化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸（五酸化二リン）などが挙げられるが特に限定

50

されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸（正リン酸）や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、99%亜リン酸（ホスホン酸）が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合したものであり、例えばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。これらのうち、リン酸基の導入効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、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、またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、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、またはリン酸二水素アンモニウムがより好ましい。

10

【0089】

繊維原料に対する化合物Aの添加量は、特に限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

20

【0090】

本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、および1-エチル尿素などが挙げられる。反応の均一性を向上させる観点から、化合物Bは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Aと化合物Bの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

【0091】

繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Bの添加量は、特に限定されないが、たとえば1質量%以上500質量%以下であることが好ましく、10質量%以上400質量%以下であることがより好ましく、100質量%以上350質量%以下であることがさらに好ましい。

30

【0092】

セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応においては、化合物Bの他に、たとえばアミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、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などが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

40

【0093】

リンオキシ酸基導入工程においては、繊維原料に化合物A等を添加又は混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リンオキシ酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば50以上300以下であることが好ましく、100以上250以下であることがより好ましく、130以上200以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置を用いることができる。

50

【0094】

本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物Aを含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物Aを混練又は攪拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物Aの濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へより均一にリンオキシ酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物Aが表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物Aの濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

【0095】

10

また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分、及び化合物Aと繊維原料中のセルロース等が含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分、を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、例えば送風方式のオープン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

【0096】

加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから1秒以上300分以下であることが好ましく、1秒以上1000秒以下であることがより好ましく、10秒以上800秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リンオキシ酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

20

【0097】

リンオキシ酸基導入工程は、少なくとも1回行えば良いが、2回以上繰り返して行うこともできる。2回以上のリンオキシ酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリンオキシ酸基を導入することができる。本実施形態においては、好ましい態様の一例として、リンオキシ酸基導入工程を2回行う場合が挙げられる。

【0098】

繊維原料に対するリンオキシ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、繊維原料に対するリンオキシ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g（質量）あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。リンオキシ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。

30

【0099】

<カルボキシ基導入工程>

40

カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、TEMPO酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、またはカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

【0100】

カルボン酸由来の基を有する化合物としては、特に限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水

50

物の誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、とくに限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

【0101】

カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、特に限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

10

【0102】

カルボキシ基導入工程において、TEMPO酸化処理を行う場合には、たとえばその処理をpHが6以上8以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性TEMPO酸化処理ともいう。中性TEMPO酸化処理は、たとえばリン酸ナトリウム緩衝液(pH=6.8)に、繊維原料としてパルプと、触媒としてTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに次亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。また、TEMPO酸化処理は、その処理をpHが10以上11以下の条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリTEMPO酸化処理ともいう。アルカリTEMPO酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてTEMPO等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

20

【0103】

繊維原料に対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばTEMPO酸化によりカルボキシ基を導入する場合、微細繊維状セルロース1g(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.90mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、2.5mmol/g以下であることが好ましく、2.20mmol/g以下であることがより好ましく、2.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、微細繊維状セルロース1g(質量)あたり5.8mmol/g以下であってもよい。

30

【0104】

<洗浄工程>

本実施形態における微細繊維状セルロースの製造方法においては、必要に応じてイオン性置換基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりイオン性置換基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、洗浄工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、特に限定されない。

40

【0105】

<アルカリ処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、イオン性置換基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、イオン性置換基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

【0106】

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムをアルカリ化合物として用

50

いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水または有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、またはアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

【0107】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5以上80以下であることが好ましく、10以上60以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるリンオキソ酸基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上30分以下であることが好ましく、10分以上20分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえばリンオキソ酸基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

10

【0108】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、イオン性置換基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、リンオキソ酸基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったイオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

20

【0109】

<酸処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、イオン性置換基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。例えば、イオン性置換基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行ってもよい。

【0110】

酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のpHは、特に限定されないが、たとえば0以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることが特に好ましい。

30

【0111】

酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5以上100以下が好ましく、20以上90以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上120分以下が好ましく、10分以上60分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して100質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

40

【0112】

<解繊処理>

イオン性置換基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉

50

砕機)、高圧ホモジナイザーや超高压ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモミキサー、超音波分散機、またはピーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

【0113】

解繊処理工程においては、たとえばイオン性置換基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される1種または2種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン性極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、*N*-メチル-2-ピロリジノン(NMP)等が挙げられる。

【0114】

解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。また、イオン性置換基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、例えば水素結合性のある尿素などのリンオキソ酸基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

【0115】

<微細繊維状セルロース含有シートの製造工程>

微細繊維状セルロース含有シートの作製方法としては、例えば、上述した解繊処理工程を経て得られた微細繊維状セルロース含有スラリーを抄紙又は塗布(塗工)し、乾燥することによって微細繊維状セルロース含有シートを形成する方法が挙げられる。

【0116】

微細繊維状セルロース含有シートの製造工程において用いられるスラリーは、たとえば親水性高分子をさらに含むことが好ましい。これにより、シートの透明性や機械的強度をさらに向上させることができる。親水性高分子としては、たとえば前述に例示したものから選択される1種または2種以上を含むことができる。

【0117】

<塗工工程>

塗工工程では、たとえば繊維状セルロースを含むスラリーを基材上に塗工し、これを乾燥して形成されたシートを基材から剥離することによりシートを得ることができる。また、塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。

【0118】

塗工工程で用いる基材の材質は、とくに限定されないが、組成物(スラリー)に対する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂製のフィルムや板または金属製のフィルムや板が好ましいが、とくに限定されない。たとえばアクリル、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂のフィルムや板、アルミ、亜鉛、銅、鉄板の金属のフィルムや板、および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレスのフィルムや板、真ちゅうのフィルムや板等を用いることができる。

【 0 1 1 9 】

塗工工程において、スラリーの粘度が低く、基材上で展開してしまう場合には、所定の厚みおよび坪量のシートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠としては、とくに限定されないが、たとえば乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。このような観点から、樹脂板または金属板を成形したものがより好ましい。本実施形態においては、たとえばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリプロピレン板、ポリカーボネート板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛板、銅板、鉄板等の金属板、およびこれらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものをを用いることができる。

10

【 0 1 2 0 】

スラリーを基材に塗工する塗工機としては、とくに限定されないが、たとえばロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。シートの厚みをより均一にできることから、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターがとくに好ましい。

【 0 1 2 1 】

スラリーを基材へ塗工する際のスラリー温度および雰囲気温度は、とくに限定されないが、たとえば5 以上80 以下であることが好ましく、10 以上60 以下であることがより好ましく、15 以上50 以下であることがさらに好ましく、20 以上40 以下であることがとくに好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、スラリーをより容易に塗工できる。塗工温度が上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

20

【 0 1 2 2 】

塗工工程は、上述のとおり、基材上に塗工したスラリーを乾燥させる工程を含む。スラリーを乾燥させる工程は、とくに限定されないが、たとえば非接触の乾燥方法、もしくはシートを拘束しながら乾燥する方法、またはこれらの組み合わせにより行われる。

【 0 1 2 3 】

非接触の乾燥方法としては、とくに限定されないが、たとえば熱風、赤外線、遠赤外線もしくは近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、または真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、とくに限定されないが、たとえば赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができる。加熱乾燥法における加熱温度は、とくに限定されないが、たとえば20 以上150 以下とすることが好ましく、25 以上105 以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができる。また、加熱温度を上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制および繊維状セルロースの熱による変色の抑制を実現できる。

30

【 0 1 2 4 】

< 抄紙工程 >

抄紙工程は、抄紙機によりスラリーを抄紙することにより行われる。抄紙工程で用いられる抄紙機としては、とくに限定されないが、たとえば長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、またはこれらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等の公知の抄紙方法を採用してもよい。

40

【 0 1 2 5 】

抄紙工程は、スラリーをワイヤーにより濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、このシートをプレス、乾燥することにより行われる。スラリーを濾過、脱水する際に用いられる濾布としては、とくに限定されないが、たとえば繊維状セルロースは通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないものであることがより好ましい。このような濾布としては、とくに限定されないが、たとえば有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしてはとくに限定されないが、たとえばポリエチレンテレフタレートや

50

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。本実施形態においては、たとえば孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であるポリテトラフルオロエチレンの多孔膜や、孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であるポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられる。

【0126】

シート化工程において、スラリーからシートを製造する方法は、たとえば繊維状セルロースを含むスラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出されたスラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させてシートを生成する乾燥セクションとを備える製造装置を用いて行うことができる。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

10

【0127】

微細繊維状セルロース含有スラリーからシートを製造する方法としては、特に限定されないが、例えばWO2011/013567に記載の製造装置を用いる方法等が挙げられる。この製造装置は、微細繊維状セルロースを含むスラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出されたスラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させてシートを生成する乾燥セクションとを備えている。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

【0128】

本実施形態において使用できる脱水方法としては特に限定されないが、紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられ、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、ロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、乾燥方法としては特に限定されないが、紙の製造で用いられている方法が挙げられ、例えば、シリンダードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどの方法が好ましい。

20

【0129】

スラリーを乾燥してシートを形成する方法としては、例えば、加熱乾燥、送風乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。乾燥と並行して加圧してもよい。加熱温度は $50\sim 250$ 程度が好ましい。上記温度範囲であると、乾燥を短時間で完了し、変色や着色を抑制することができる。加圧は $0.01\text{MPa}\sim 5\text{MPa}$ が好ましい。上記圧力範囲であると、ひび割れや皺の発生を抑制し、微細繊維状セルロース含有シートの密度を高めることができる。

30

【0130】

微細繊維状セルロース含有シートに任意成分を添加する場合には、繊維スラリー中に当該任意成分を均一に混合させて、任意成分が分散された微細繊維状セルロース含有シートを形成することが好ましい。例えば、繊維スラリー中に任意成分としての含酸素有機化合物を混合しておく、繊維スラリーを抄紙又は塗布してなる繊維スラリーの薄層を乾燥させてシートを形成する過程において、乾燥が穏やかに進行し、微細繊維状セルロース含有シートにひび割れや皺が生じることを抑制できる。この結果、高密度で透明なフィルム状の微細繊維状セルロース含有シートを形成することができる。抄紙工程において用いられる脱水方法としては、とくに限定されないが、たとえば紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられる。これらの中でも、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、さらにロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、抄紙工程において用いられる乾燥方法としては、とくに限定されないが、たとえば紙の製造で用いられている方法が挙げられる。これらの中でも、シリンダードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどを用いた乾燥方法がより好ましい。

40

【0131】

（樹脂層）

樹脂層は、上述した積層体の製造方法において、金型内に注入された熔融樹脂を固化させることで形成される層である。樹脂層は、樹脂を主成分として含む層であり、樹脂層の全質量に対する樹脂の含有量は、 $50\text{質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{質量}\%$ 以上

50

であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。なお、樹脂層の全質量に対する樹脂の含有量は100質量%であってもよく、樹脂層は、樹脂からなる層であってもよい。

【0132】

樹脂層の厚みは、1000 μm 以上であることが好ましく2000 μm 以上であることがより好ましく、3000 μm 以上であることがさらに好ましい。また、樹脂層の全体の厚みの上限値は特に限定されるものではなく、例えば10mm以下としてもよい。なお、積層体において、樹脂層が2層以上設けられている場合には、各層の合計厚みが上記範囲内であることが好ましい。樹脂層の厚みを上記範囲内とすることにより、高い弾性率を有する積層体が得られやすくなる。ここで、積層体を構成する樹脂層の厚さは、たとえばウルトラミクロトームUC-7(JEOL社製)によって積層体の断面を切り出し、当該断面を電子顕微鏡、拡大鏡又は目視で観察して、測定することができる。

10

【0133】

本実施形態において、微細繊維状セルロース含有層は、樹脂層の補強層として機能するため、樹脂層の厚みは、微細繊維状セルロース含有層の厚みよりも厚いことが好ましい。なお、樹脂層の合計厚みをPとし、微細繊維状セルロース含有層の合計厚みをQとした場合、P/Qの値は、1.2以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることがさらに好ましい。なお、P/Qの値は、80以下であることが好ましい。

【0134】

樹脂層に含まれる樹脂としては、例えば、天然樹脂や合成樹脂を挙げることができる。天然樹脂としては、例えば、ロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル等のロジン樹脂を挙げることができる。

20

【0135】

合成樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。なお、アクリル樹脂は、ポリアクリロニトリル及びポリ(メタ)アクリレートから選択される少なくともいずれか1種であることが好ましい。また、樹脂層は、溶融樹脂を固化して形成される層であるため、溶融樹脂としては熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。中でも、合成樹脂は、ポリカーボネート樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂であることが特に好ましい。なお、合成樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂であってもよい。アロイ樹脂を用いた場合、積層体の曲げ弾性率がより高まり、線熱膨張係数はより小さくなる傾向が見られる。

30

【0136】

樹脂層を構成するポリカーボネートとしては、例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリカーボネート樹脂が挙げられる。これらの具体的なポリカーボネート樹脂は公知であり、例えば特開2010-023275号公報に記載されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0137】

樹脂層には合成樹脂以外の任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、例えば、フィラー、顔料、染料、紫外線吸収剤等の樹脂フィルム分野で使用される公知成分が挙げられる。

40

【0138】

(樹脂シート)

積層体は、樹脂層とは別に樹脂シート(樹脂シートからなる層)を含むものであってもよい。なお、樹脂シートは、積層体の製造工程において、微細繊維状セルロース含有シートと共に金型内に配設されるシートであり、射出成形工程において注入される溶融樹脂から形成される樹脂層とは区別されるものであるが、積層体の製造工程において、樹脂シートの一部もしくは全部が溶融し、射出成形工程において注入される溶融樹脂と相溶し、樹脂層と樹脂シートの境界面が明確ではない場合もある。このような場合は、樹脂層に樹脂

50

シートからなる層が含まれると考えてもよい。なお、樹脂層を構成する樹脂種と樹脂シートを樹脂種は同種であってもよく、異種であってもよい。樹脂層を構成する樹脂種と樹脂シートを樹脂種が区別できる場合には、たとえば、樹脂層と樹脂シートの境界面が明確ではない場合であっても、積層体には樹脂シートからなる層が存在していると言える。

【0139】

樹脂シートを構成する樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。なお、アクリル樹脂は、ポリアクリロニトリル及びポリ(メタ)アクリレートから選択される少なくともいずれか1種であることが好ましい。中でも、樹脂シートを構成する樹脂は、ポリカーボネート樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂であることが特に好ましい。なお、樹脂シートを構成する樹脂は、ポリカーボネート樹脂とアクリル樹脂を含むアロイ樹脂であってもよい。

10

【0140】

樹脂シートからなる層の1層の厚みは、50 μm 以上であることが好ましく、100 μm 以上であることがより好ましく、150 μm 以上であることがさらに好ましい。また、樹脂シートからなる層の1層の厚みは、1000 μm 以下であることが好ましく、500 μm 以下であることがより好ましく、300 μm 以下であることがさらに好ましい。なお、積層体において、樹脂シートからなる層が2層以上設けられている場合であっても、各層の厚みは上記範囲内であることが好ましい。

20

【0141】

このように、積層体が、樹脂層とは別に樹脂シート(樹脂シートからなる層)を含む場合、積層体の耐久性をより効果的に高めることができる。また、目的に応じた樹脂シートを積層体の表面に配置することができるため、例えば、耐薬品性や耐傷性、耐候性を高めるために、樹脂シートを用いることもできる。

【0142】

樹脂シートの曲げ弾性率は、0.5 GPa以上であることが好ましく、1 GPa以上であることがより好ましく、2 GPa以上であることがさらに好ましい。なお、樹脂シートの曲げ弾性率は、JIS K 7171:2016に準拠し、支点間距離64 mm、たわみ速度2 mm/minの条件で測定した値である。この際、試験片は、長さ80 mm×幅10 mmの試験片とし、試験温度は23 とする。そして、歪みが0.0005~0.0025の間の応力・歪み曲線の傾きから、曲げ弾性率を算出する。曲げ弾性率の測定機器としては万能材料試験機を用いることができ、例えば、エーアンドデイ社製、テンシロンRTC-1250Aを用いることができる。

30

【0143】

また、樹脂シートの全光線透過率は、20%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが一層好ましく、85%以上であることが特に好ましい。なお、樹脂シートの全光線透過率の上限値は、とくに限定されず、たとえば100%であってもよい。ここで、樹脂シートの全光線透過率は、たとえばJIS K 7361-1:1997に準拠し、ヘーズメータ(村上色彩技術研究所社製、HM-150)を用いて測定される値である。

40

【0144】

樹脂シートの線熱膨張係数は、150 ppm/K以下であることが好ましく、100 ppm/K以下であることがより好ましく、75 ppm/K以下であることがさらに好ましい。なお、樹脂シートの線熱膨張係数は、長さ50 mm×幅10 mmの試験片の温度範囲23~90、昇温速度5 /minの条件における長さ変化量を測定し、温度範囲30~80における長さの変化量をその温度の変化量で除算することによって、算出される値である。長さ変化量の測定には熱機械分析装置を用いることができ、例えば、セイコーインスツル社製、TMA/SS6100を用いることができる。

【0145】

50

樹脂シートは、任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、例えば、フィラー、顔料、染料、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0146】

(任意層)

積層体は、上述した層の他にさらに任意の層を含んでいてもよい。任意層としては、例えば、接着剤層、無機層、ハードコート層、防曇層、防眩層等を挙げることができる。

【0147】

<接着剤層>

積層体は接着剤層をさらに有していてもよく、この場合、接着剤層は、微細繊維状セルロース含有層と樹脂層の間に設けられることが好ましく、微細繊維状セルロース含有層は、接着剤層を介して樹脂層に強固に接着していてもよい。

【0148】

接着剤層の1層の厚さは、例えば、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.5 μm 以上であることがより好ましく、1 μm 以上であることがさらに好ましく、2 μm 以上であることが特に好ましい。また、接着剤層の1層の厚さは、100 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがより好ましく、30 μm 以下であることがさらに好ましく、20 μm 以下であることが一層好ましく、10 μm 以下であることが特に好ましく、7 μm 以下であることが最も好ましい。接着剤層の1層の厚さが上記下限値以上であると、微細繊維状セルロース含有層と樹脂層との十分な密着力が得られる。ここで、積層体を構成する接着剤層の厚さは、たとえばウルトラマイクロトームUC-7(JEOL社製)によって積層体の断面を切り出し、当該断面を電子顕微鏡で観察して、測定することができる。

【0149】

接着剤層は、主成分として、(メタ)アクリル酸エステル重合体、 α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、カゼイン、天然ゴム、およびでんぷんから選択される一種または二種以上の接着剤を含むことが好ましい。ここで、「主成分として」とは、接着剤層の総質量(100質量%)に対して50質量%以上であることを意味する。なお、(メタ)アクリル酸エステル重合体には、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の(メタ)アクリル樹脂以外の合成樹脂がグラフト重合してなる重合体、及び(メタ)アクリル酸エステルと他のモノマーとが共重合してなる共重合体が含まれる。

【0150】

接着剤層は、密着助剤を含有していてもよい。密着助剤としては、例えば、イソシアネート基、カルボジイミド基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基及びシラノール基から選択される少なくとも1種を含む化合物や、有機ケイ素化合物が挙げられる。中でも、密着助剤はイソシアネート基を含む化合物(イソシアネート化合物)及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましい。有機ケイ素化合物としては、例えば、シランカップリング剤縮合物や、シランカップリング剤を挙げることができる。

【0151】

密着助剤の含有量は、接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。また、密着助剤の含有量は、接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましい。

密着助剤がイソシアネート化合物である場合、イソシアネート化合物の含有量は接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、18質量部以上であることがさらに好ましい。また、イソシアネート化合物の含有量は接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、

40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。

密着助剤が有機ケイ素化合物である場合、有機ケイ素化合物の含有量は接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。また、有機ケイ素化合物の含有量は接着剤層に含まれる接着剤100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

【0152】

密着助剤がイソシアネート化合物である場合、接着剤層に含まれるイソシアネート基の含有量は、0.5mmol/g以上であることが好ましく、0.6mmol/g以上であることがより好ましく、0.8mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.9mmol/g以上であることが特に好ましい。また、接着剤層に含まれるイソシアネート基の含有量は、3.0mmol/g以下であることが好ましく、2.5mmol/g以下であることがより好ましく、2.0mmol/g以下であることがさらに好ましく、1.5mmol/g以下であることが特に好ましい。

10

【0153】

接着剤層は、例えば、微細繊維状セルロース含有シートに接着剤層形成用組成物を塗布することで形成することができる。接着剤層形成用組成物を塗布する際には、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。なお、このような接着剤層は微細繊維状セルロース含有シートの表面を覆う層であるため、表面処理層と呼ぶ場合もある。

20

【0154】

<無機層>

積層体は、さらに無機層を有していてもよい。無機層は、積層体の最外層に設けられてもよく、積層体の内側を構成する層として設けられてもよい。

【0155】

無機層を構成する物質としては、特に限定されないが、例えばアルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン；これらの酸化物、炭化物、窒化物、酸化炭化物、酸化窒化物、もしくは酸化炭化窒化物；またはこれらの混合物が挙げられる。高い防湿性が安定に維持できるとの観点からは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化炭化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化炭化窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化炭化アルミニウム、酸化窒化アルミニウム、またはこれらの混合物が好ましい。

30

【0156】

無機層の形成方法は、特に限定されない。一般に、薄膜を形成する方法は大別して、化学的気相成長法（Chemical Vapor Deposition、CVD）と物理成膜法（Physical Vapor Deposition、PVD）とがあるが、いずれの方法を採用してもよい。CVD法としては、具体的には、プラズマを利用したプラズマCVD、加熱触媒を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Cat-CVD）等が挙げられる。PVD法としては、具体的には、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等が挙げられる。

40

【0157】

また、無機層の形成方法としては、原子層堆積法（Atomic Layer Deposition、ALD）を採用することもできる。ALD法は、形成しようとする膜を構成する各元素の原料ガスを、層を形成する面に交互に供給することにより、原子層単位で薄膜を形成する方法である。成膜速度が遅いという欠点はあるが、プラズマCVD法以上に、複雑な形状の面でもきれいに覆うことができ、欠陥の少ない薄膜を成膜することが可能であるという利点がある。また、ALD法には、膜厚をナノオーダーで制御することができ、広い面を覆うことが比較的容易である等の利点がある。さらにALD法は、プラズマを用いることにより、反応速度の向上、低温プロセス化、未反応ガスの減少が期待できる。

50

【 0 1 5 8 】

無機層の厚みは、特に限定されないが、例えば、防湿性能の発現を目的とする場合は、5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、20 nm以上であることがさらに好ましい。無機層の厚みは、透明性、フレキシブル性の観点からは、1000 nm以下であることが好ましく、800 nm以下であることがより好ましく、600 nm以下であることがさらに好ましい。

【 0 1 5 9 】

(用途)

本実施形態の積層体は、透明で機械的強度及び寸法安定性に優れており、高湿度条件下においても優れた耐久性を発揮することができる。このため、本実施形態の積層体は、各種のディスプレイ装置における光学部材や基板、電子機器の基板、家電の部材、各種乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、太陽電池部材等に好ましく用いられる。

10

【 実施例 】

【 0 1 6 0 】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 1 6 1 】

< 製造例 1 >

20

(リン酸化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量%、坪量208 g / m²シート状、離解してJIS P 8121 - 2 : 2012に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700 mL）を使用した。この原料パルプに対してリンオキソ酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調製し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165の熱風乾燥機で200秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプを得た。

【 0 1 6 2 】

30

次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ100 g（絶乾質量）に対して10 Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するように攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100 μ S / cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

【 0 1 6 3 】

次いで、洗浄後のリン酸化パルプに対してアルカリ処理（中和処理）を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプを10 Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pHが12以上13以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリーを脱水して、アルカリ処理（中和処理）が施されたリン酸化パルプを得た。

40

【 0 1 6 4 】

次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。これにより得られたリン酸化パルプに対しFT - IRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1230 cm⁻¹付近にリン酸基のP = Oに基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、2 θ = 14°以上17°以下付近と2 θ = 22°以上23°以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

【 0 1 6 5 】

(解繊処理)

50

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（株式会社スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（A）を得た。

【0166】

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。なお、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（第1解離酸量）は、1.45mmol/gだった。なお、総解離酸量は、2.45mmol/gであった。

10

【0167】

（リン酸基量の測定）

微細繊維状セルロースのリン酸基量（リン酸化パルプのリン酸基量と等しい）は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液にイオン交換水を添加して、含有量を0.2質量%とし、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット1024；オルガノ株式会社、コンディショニング済）を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90μmのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

20

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を5秒に10μLずつ加えながら、スラリーが示すpHの値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の15分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分（pHのアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ（図10）。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第1解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除した値をリン酸基量（第1解離酸量）（mmol/g）とした。また、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除した値を総解離酸量（mmol/g）とした。

30

【0168】

<製造例2>

（TEMPO酸化パルプの製造）

原料パルプとして、王子製紙株式会社製の針葉樹クラフトパルプ（未乾燥）を使用した。この原料パルプに対してアルカリTEMPO酸化処理を次のようにして行った。まず、乾燥質量100質量部相当の上記原料パルプと、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）1.6質量部と、臭化ナトリウム10質量部を、水10000質量部に分散させた。次いで、13質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して3.8mmolになるように加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10以上10.5以下に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

40

【0169】

次いで、得られたTEMPO酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMPO酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5000質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

50

【 0 1 7 0 】

これにより得られた T E M P O 酸化パルプについて、後述する測定方法で測定されるカルボキシ基量は、 1.30 mmol/g だった。また、得られた T E M P O 酸化パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【 0 1 7 1 】

(解 織 処 理)

得られた T E M P O 酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量 % のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置 (株式会社スギノマシン製、スターバースト) で 200 MPa の圧力にて 4 回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液 (B) を得た。X 線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、 $3 \sim 5 \text{ nm}$ であった。なお、後述する測定方法で測定されるカルボキシ基量は、 1.30 mmol/g であった。

【 0 1 7 2 】

(カ ル ボ キ シ 基 量 の 測 定)

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量 (T E M P O 酸化パルプのカルボキシ基量と等しい) は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液にイオン交換水を添加して、含有量を 0.2 質量 % とし、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、0.2 質量 % の微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で $1/10$ の強酸性イオン交換樹脂 (アンバージェット 1024 ; オルガノ株式会社製、コンディショニング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き $90 \mu\text{m}$ のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、スラリーが示す pH の値の変化を計測することにより行った。水酸化ナトリウム水溶液を加えながら pH の変化を観察すると、図 11 に示されるような滴定曲線が得られる。図 11 に示されるように、この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定した pH をプロットした曲線において、増分 (pH のアルカリ滴下量に対する微分値) が極大となる点が一つ観測される。この増分の極大点を第 1 終点と呼ぶ。ここで、図 11 における滴定開始から第 1 終点までの領域を第 1 領域と呼ぶ。第 1 領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第 1 領域で必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有スラリー中の固形分 (g) で除すことで、カルボキシ基の導入量 (mmol/g) を算出した。

なお、上述のカルボキシ基導入量 (mmol/g) は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン (H^+) であるときの繊維状セルロースの質量 1 g あたりの置換基量 (以降、カルボキシ基量 (酸型) と呼ぶ) を示している。

【 0 1 7 3 】

< 製 造 例 3 >

(亜 リ ン 酸 化 パ ル プ の 製 造)

リン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸 (ホスホン酸) 33 質量部を用いた以外は、製造例 1 と同様に操作を行い、亜リン酸化パルプを得た。

【 0 1 7 4 】

これにより得られた亜リン酸化パルプに対し F T - I R を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1210 cm^{-1} 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基の $\text{P}=\text{O}$ に基づく吸収が観察され、パルプに亜リン酸基 (ホスホン酸基) が付加されていることが確認された。また、得られた亜リン酸化パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【 0 1 7 5 】

(解繊処理)

得られた亜リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量 % のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置 (株式会社スギノマシン製、スターバースト) で 2 0 0 M P a の圧力にて 4 回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液 (C) を得た。X 線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3 ~ 5 n m であった。なお、後述する測定方法で測定される亜リン酸基量 (第 1 解離酸量) は、1 . 5 1 m m o l / g であった。なお、総解離酸量は、1 . 5 4 m m o l / g であった。

10

【 0 1 7 6 】

(亜リン酸基量の測定)

微細繊維状セルロースの亜リン酸基量 (亜リン酸化パルプの亜リン酸基量と等しい) は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液にイオン交換水を添加して、含有量を 0 . 2 質量 % とし、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で 1 / 1 0 の強酸性イオン交換樹脂 (アンバージェット 1 0 2 4 ; オルガノ株式会社、コンディショニング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き 9 0 μ m のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

20

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0 . 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を 5 秒に 1 0 μ L ずつ加えながら、スラリーが示す p H の値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の 1 5 分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定した p H をプロットした曲線において、増分 (p H のアルカリ滴下量に対する微分値) が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第 1 終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第 2 終点と呼ぶ (図 1 0) 。滴定開始から第 1 終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第 1 解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第 2 終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第 1 終点までに必要としたアルカリ量 (m m o l) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除した値を亜リン酸基量 (第 1 解離酸量) (m m o l / g) とした。また、滴定開始から第 2 終点までに必要としたアルカリ量 (m m o l) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除した値を総解離酸量 (m m o l / g) とした。

30

【 0 1 7 7 】

< 実施例 1 >

(微細繊維状セルロースのシート化)

微細繊維状セルロース分散液 (A) を使用し、再表 2 0 1 4 / 1 9 6 3 5 7 号公報に記載の方法により、仕上がり坪量が 2 0 0 g / m ² の微細繊維状セルロース含有シートを得た。

40

【 0 1 7 8 】

(積層体の製造)

射出成型試験機 (日精樹脂工業社製、N E X 1 4 0) に、凹型と凸型の金型を組み合わせて空隙部を形成する射出成型用平板金型 (型締時空隙部のサイズ ; 長さ 2 8 0 m m 、幅 8 0 m m 、厚み 4 m m) をセットした。また、微細繊維状セルロース含有シートを長さ 1 7 0 m m 、幅 7 5 m m に裁断した。次いで、2 つの金型が形成する空隙部の厚み方向の中心面の端部に据え付けたクランプ機構により、裁断後の微細繊維状セルロース含有シートを金型内に固定した。このとき、金型平面の長さ方向および幅方向と、微細繊維状セルロ

50

ース含有シートの長さ方向および幅方向の中心線が重畳し、かつ金型平面と微細繊維状セルロース含有シートが平行になるよう配置した。微細繊維状セルロース含有シートを固定した後、金型を閉じ、金型温度 110、樹脂温度 290 の条件で、熔融されたポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロン S - 3000）を金型内に注入した（このとき、微細繊維状セルロース含有シートの両面にポリカーボネート樹脂が注入された）。さらに、金型温度を 60 に低下させ、ポリカーボネート樹脂を固化させた。上記の手順により、微細繊維状セルロース含有シート（CNFシート）が樹脂成分に被包された積層体を得た。

【0179】

図 2（a）は、実施例 1 で得られた積層体の構成を説明するための概略図である。また、図 3（a）は、実施例 1 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向（図 2（a）における L の方向）に平行な断面における層構成を示している。図 3（b）は、実施例 1 で得られた積層体の断面図であり、幅方向（図 2（a）における W の方向）に平行な断面における層構成を示している。なお、断面は積層体の中心点を通る面であり、厚み方向に切断した際に現れる面である。

【0180】

<実施例 2>

実施例 1 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートを金型内に固定する際、金型平面の長さ方向および幅方向と、微細繊維状セルロース含有シートの長さ方向および幅方向の中心線が重畳し、かつ型締め時に凹型の金型平面（空隙部形成面）から厚み方向内側に 500 μm 離れた位置に微細繊維状セルロース含有シートが配置されるように変更した以外は実施例 1 と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図 4（a）は、実施例 2 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 4（b）は、実施例 2 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0181】

<実施例 3>

（積層体の製造）

射出成型試験機（日精樹脂工業社製、NEX140）に、凹型と凸型の金型を組み合わせ、空隙部を形成する射出成型用平板金型（型締め時空隙部のサイズ；長さ 280 mm、幅 80 mm、厚み 4 mm）をセットした。また、実施例 1 で得た微細繊維状セルロース含有シートを長さ 170 mm、幅 75 mm に裁断した。次いで、裁断後の微細繊維状セルロース含有シートを、長さ 180 mm、幅 80 mm に裁断したポリカーボネート樹脂のシート（帝人社製、パンライト PC - 2151、厚み 200 μm）に、それぞれの中心点が一致するように重ね合わせた。その後、この積層シートを凹型の金型平面（空隙部形成面）上に耐熱テープで固定した。このとき、ポリカーボネート樹脂のシートが一方の凹型の金型平面（空隙部形成面）と接するようにし、また凹型の金型平面の長手方向端辺から 50 mm 内側の位置に、ポリカーボネート樹脂のシートの長手方向端辺が一致するよう配置した。その後、金型を閉じ、金型温度 110、樹脂温度 290 の条件で、熔融されたポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロン S - 3000）を金型内に注入した（このとき、微細繊維状セルロース含有シートの一方向の面上にポリカーボネート樹脂が注入された）。さらに、金型温度を 60 に低下させ、ポリカーボネート樹脂を固化させた。上記の手順により、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図 5（a）は、実施例 3 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 5（b）は、実施例 3 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0182】

<実施例 4>

(微細繊維状セルロースのシート化)

実施例 1 の微細繊維状セルロースのシート化において、シートの仕上がり坪量が 100 g/m^2 になるようにした。その他の手順は同様にし、微細繊維状セルロース含有シートを得た。なお、同様にして坪量が 100 g/m^2 の微細繊維状セルロース含有シートをさらにもう 1 枚作製した。

【0183】

(表面処理層の積層)

実施例 1 の表面処理層の積層と同様の手順で、微細繊維状セルロース含有シートの両面に表面処理層が積層された、微細繊維状セルロース含有シートを 2 枚得た。

【0184】

(積層体の製造)

射出成型試験機(日精樹脂工業社製、NEX140)に、凹型と凸型の金型を組み合わせ、射出成型用平板金型(型締時空隙部のサイズ;長さ280mm、幅80mm、厚み4mm)をセットした。また、微細繊維状セルロース含有シート2枚を長さ170mm、幅75mmに裁断した。次いで、各々の裁断後の微細繊維状セルロース含有シートを、長さ180mm、幅80mmに裁断した2枚のポリカーボネート樹脂のシート(帝人社製、パンライトPC-2151、厚み200 μm)に、中心点が一致するようにそれぞれ重ね合わせた。その後、これらの2つの積層シートを1組の金型平面(空隙部形成面)上にそれぞれ耐熱テープで固定した。このとき、ポリカーボネート樹脂のシートがそれぞれの金型平面(空隙部形成面)と接するようにし、また凹型の金型平面の長手方向

図7(a)は、実施例4で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図7(b)は、実施例4で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0185】

<実施例5>

実施例4の積層体の製造において、ポリカーボネート樹脂の代わりに、熔融されたポリカーボネート/アクリルアロイ樹脂(三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンMB6001UR)を金型内に注入した。その他の手順は実施例4と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図7(a)は、実施例5で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図7(b)は、実施例5で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0186】

<実施例6>

実施例4の微細繊維状セルロースのシート化において、シートの仕上がり坪量が 200 g/m^2 になるようにした。その他の手順は実施例4と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図12(a)は、実施例6で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図12(b)は、実施例6で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0187】

<実施例7>

実施例 6 の積層体の製造において、ポリカーボネート樹脂の代わりに、熔融されたポリカーボネート / アクリルアロイ樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロン MB 6 0 0 1 UR) を金型内に注入した。その他の手順は実施例 6 と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図 1 2 (a) は、実施例 7 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 1 2 (b) は、実施例 7 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【 0 1 8 8 】

< 実施例 8 >

実施例 7 の積層体の製造において、ポリカーボネート樹脂のシートの代わりに、ポリカーボネート / アクリルアロイ樹脂のシート (三菱ガス化学社製、厚み 2 0 0 μ m) を使用した。その他の手順は実施例 7 と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

10

図 1 2 (a) は、実施例 8 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 1 2 (b) は、実施例 8 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【 0 1 8 9 】

< 実施例 9 >

実施例 8 の微細繊維状セルロースのシート化において、微細繊維状セルロース分散液 (A) の代わりに、微細繊維状セルロース分散液 (B) を使用した。その他の手順は実施例 8 と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

20

図 1 2 (a) は、実施例 9 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 1 2 (b) は、実施例 9 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【 0 1 9 0 】

< 実施例 1 0 >

実施例 8 の微細繊維状セルロースのシート化において、微細繊維状セルロース分散液 (A) の代わりに、微細繊維状セルロース分散液 (C) を使用した。その他の手順は実施例 8 と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図 1 2 (a) は、実施例 1 0 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 1 2 (b) は、実施例 1 0 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

30

【 0 1 9 1 】

< 実施例 1 1 >

実施例 8 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 1 7 0 mm、幅 8 0 mm に裁断した。その他の手順は実施例 8 と同様にし、積層体を得た。この積層体においては、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

次いで、上記積層体において、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が露出している部分に、ホットメルト塗布器 (白光社製、H A K K O M E L T E R 8 0 4) で熔融したポリアミド系樹脂 (白光社製、ホットメルト用接着剤 No. 8 1 0) を塗布した。このとき、ポリアミド系樹脂の塗布厚が 2 mm となるようにした。上記の手順により、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

40

図 9 (a) は、実施例 1 1 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 9 (b) は、実施例 1 1 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【 0 1 9 2 】

< 実施例 1 2 >

実施例 1 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートとは別に、ポリカーボネート樹脂のシート (帝人社製、パンライト PC - 2 1 5 1、厚み 2 0 0 μ m) を凹

50

型の金型平面（空隙部形成面）、および凸型の金型平面（空隙部形成面）にそれぞれ耐熱テープで固定した。このとき、凹型の金型平面の長手方向端辺から50mmの位置、および凸型の金型平面（凸部上平面）の長手方向端辺から50mmの位置に、それぞれポリカーボネート樹脂のシートの長手方向端辺が一致するように配置した。その他の手順は実施例1と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図8（a）は、実施例12で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図8（b）は、実施例12で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0193】

<実施例13>

実施例2の積層体の製造において、さらにもう1枚の微細繊維状セルロース含有シートを金型内の厚み方向において対向するように配置した。なお、この微細繊維状セルロース含有シートを金型内に固定する際、凹型の金型平面の長さ方向および幅方向と、微細繊維状セルロース含有シートの長さ方向および幅方向の中心線が重畳し、かつ型締め時にそれぞれの金型平面（空隙部形成面）から厚み方向内側に500μm離れた位置に微細繊維状セルロース含有シートが配置されるようにした。その他の手順は実施例2と同様にし、微細繊維状セルロース含有シートが樹脂成分に被包された積層体を得た。

図6（a）は、実施例13で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図6（b）は、実施例13で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0194】

<比較例1>

実施例1の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートを金型内に配置しなかった。その他の手順は実施例1と同様にし、ポリカーボネート樹脂のみからなる成形体を得た。

図13（a）は、比較例1で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図13（b）は、比較例1で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0195】

<比較例2>

実施例1の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートを長さ170mm、幅80mmに裁断した。その他の手順は実施例1と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図14（a）は、比較例2で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図14（b）は、比較例2で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0196】

<比較例3>

実施例2の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートを長さ170mm、幅80mmに裁断した。その他の手順は実施例2と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図15（a）は、比較例3で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図15（b）は、比較例3で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0197】

<比較例4>

実施例3の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シートを長さ170mm、幅80mmに裁断した。その他の手順は実施例3と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図16（a）は、比較例4で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面に

10

20

30

40

50

における層構成を示している。また、図 16 (b) は、比較例 4 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0198】

< 比較例 5 >

実施例 4 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 170 mm、幅 80 mm に裁断した。その他の手順は実施例 4 と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図 17 (a) は、比較例 5 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 17 (b) は、比較例 5 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

10

【0199】

< 比較例 6 >

実施例 5 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 170 mm、幅 80 mm に裁断した。その他の手順は実施例 5 と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図 17 (a) は、比較例 6 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 17 (b) は、比較例 6 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

20

【0200】

< 比較例 7 >

実施例 6 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 170 mm、幅 80 mm に裁断した。その他の手順は実施例 6 と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図 18 (a) は、比較例 7 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 18 (b) は、比較例 7 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

【0201】

< 比較例 8 >

実施例 7 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 170 mm、幅 80 mm に裁断した。その他の手順は実施例 7 と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図 18 (a) は、比較例 8 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 18 (b) は、比較例 8 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

30

【0202】

< 比較例 9 >

実施例 8 の積層体の製造において、微細繊維状セルロース含有シート 2 枚を長さ 170 mm、幅 80 mm に裁断した。その他の手順は実施例 8 と同様にし、積層体を得た。この積層体は、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂成分に被包されずに露出していた。

図 18 (a) は、比較例 9 で得られた積層体の断面図であり、長さ方向に平行な断面における層構成を示している。また、図 18 (b) は、比較例 9 で得られた積層体の断面図であり、幅方向に平行な断面における層構成を示している。

40

【0203】

< 評価 >

(曲げ弾性率)

50

積層体及び成形体（比較例１）から長さ８０mm×幅１０mmの試験片を切り出した。なお、積層体については微細繊維状セルローズ含有シートが存在する部分から切り出しを行った。この試験片を使用し、JIS K 7171：2016に準拠し、支点間距離６４mm、たわみ速度２mm/minの条件で万能材料試験機（エーアンドデイ社製、テンシロンRTC-1250A）による曲げ試験を行った。試験温度は２３℃とした。歪みが０.０００５～０.００２５の間の応力・歪み曲線の傾きから、曲げ弾性率（GPa）を算出した。

【０２０４】

（線熱膨張係数）

積層体及び成形体（比較例１）から長さ５０mm×幅１０mmの試験片を切り出した。なお、積層体については微細繊維状セルローズ含有シートが存在する部分から切り出しを行った。この試験片を使用し、熱機械分析装置（セイコーインスツル社製、TMA/SS6100）を用い、温度範囲２３～９０℃、昇温速度５℃/minの条件で試験片の長さの変化量を測定し、温度範囲３０～８０℃における長さの変化量をその温度の変化量で除算することによって、線熱膨張係数（ppm/K）を算出した。

【０２０５】

（黄色度）

積層体及び成形体（比較例１）から５０mm角の試験片を切り出した。なお、積層体については微細繊維状セルローズ含有シートが存在する部分から切り出しを行った。この試験片を使用し、JIS K 7373：2006に準拠し、カラーメーター（スガ試験機株式会社製、Colour Cute i）を用いて黄色度を測定した。

【０２０６】

（反り）

積層体及び成形体（比較例１）を温度２３℃、相対湿度５０％の環境下に２４時間静置した。その後、積層体及び成形体を観察し、以下の基準にしたがって反りの程度を評価した。

A：積層体（成形体）に湾曲がみられず、平板形状を維持している。

B：積層体（成形体）に軽微な湾曲がみられるが、平板形状を概ね維持している。

C：積層体（成形体）に著しい湾曲がみられ、平板形状を維持していない。

【０２０７】

（耐久性）

積層体及び成形体（比較例１）を温度６０℃の温水に２４時間浸漬した。その後、積層体及び成形体を観察し、以下の基準にしたがって耐久品質を評価した。

A：積層体（成形体）に外観変化がみられず、積層構造及び平板形状を維持している。

B：積層体（成形体）軽微な外観変化がみられるが、積層構造及び平板形状を概ね維持している。

C：積層体（成形体）に著しい外観変化がみられ、積層構造及び平板形状を維持していない。

【０２０８】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

溶融樹脂種	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		実施例8	
	[-]	ポリカーボネート	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化	ポリカーボネート	リン酸化
微細繊維状セルローズの 変性方法	[-]	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化
微細繊維状セルローズ 含有シートの合計米坪	[g/m ²]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	400	400	400	400	400	400
樹脂シートの樹脂種	[-]	—	—	—	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート
CNFシートの状態	[-]	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される
曲げ弾性率	[GPa]	2.3	2.8	2.8	2.8	2.8	3.2	3.2	3.4	3.4	4.0	4.0	4.2	4.2	4.5	4.5
線熱膨張係数	[ppm/K]	62	65	65	64	64	62	62	60	60	45	45	43	43	40	40
黄色度	[-]	17.2	18.2	18.2	16.8	16.8	17.0	17.0	16.3	16.3	24.5	24.5	23.5	23.5	23.4	23.4
反り	[-]	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐久性	[-]	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【 0 2 0 9 】

【表 2】

溶融樹脂種	実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13	
	[-]	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート
微細繊維状セルロースの 変性方法	[-]	TEMPO酸化	亜リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化
微細繊維状セルロース 含有シートの合計米坪	[g/㎡]	400	400	400	400	400	200	400	400	400
樹脂シート of 樹脂種	[-]	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート ／アクリルアロイ	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート
CNFシートの状態	[-]	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される	CNFシートが 樹脂成分に 被包される
曲げ弾性率	[GPa]	4.4	4.5	4.5	4.5	4.5	2.3	4.0	4.0	4.0
線熱膨張係数	[ppm/K]	41	40	40	40	40	62	45	45	45
黄色度	[-]	30.2	21.2	22.9	22.9	22.9	17.1	24.5	24.5	24.5
反り	[-]	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐久性	[-]	A	A	A	A	A	A	B	B	B

【 0 2 1 0 】

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
溶解樹脂種	[-]	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート ／ アクリルアロイ	ポリカーボネート	ポリカーボネート ／ アクリルアロイ	ポリカーボネート ／ アクリルアロイ
微細繊維状セルロースの 変性方法	-	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化	リン酸化
微細繊維状セルロース 含有シートの合計米坪	-	200	200	200	200	200	400	400	400
樹脂シートの樹脂種	-	-	-	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート ／ アクリルアロイ
CNFシートの状態	-	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する	CNFシートが 露出する
曲げ弾性率	[GPa]	2.2	2.3	2.7	2.8	3.1	4.0	4.2	4.4
線熱膨張係数	[ppm/K]	75	62	65	65	62	45	43	40
黄色度	[-]	1.7	16.9	17.9	16.9	17.3	24.8	22.9	23.6
反り	[-]	A	A	B	B	A	A	A	A
耐久性	[-]	A	C	C	C	C	C	C	C

【 0 2 1 1 】

表 1 から明らかなように、実施例で得られた積層体では、曲げ弾性率が向上し、線熱膨張係数が低減されており、さらに耐久性に優れていた。

特に、微細繊維状セルロース含有シートを表層近傍領域に配置した実施例 2 では、実施例 1 に対し曲げ弾性率の向上効果がより大きかった。実施例 2 では、軽度の耐久品質低下がみられたが、樹脂シートを積層体の最外層に配置し、その樹脂シート上に微細繊維状セルロース含有シートを積層した実施例 3 では、より耐久品質が良好であった。また、実施例 2 および実施例 3 では、積層体に軽度の反りがみられたが、微細繊維状セルロース含有シートを両平面の表層近傍領域に配置した実施例 4 では反りが抑制され、また曲げ弾性率

の向上効果はさらに大きくなった。

一方、積層体において、微細繊維状セルロース含有シートの端縁が樹脂材料から露出していた、比較例 2 ~ 9 では、耐久品質が著しく低下した。

【 0 2 1 2 】

樹脂材料としてポリカーボネート / アクリルアロイ樹脂を使用した実施例 5、実施例 7、および実施例 8 では、より優れた曲げ弾性率、線熱膨張係数が発揮されていた。

また、微細繊維状セルロースの変性方法としてリン酸化、または亜リン酸化を採用した実施例 8、および実施例 10 では、TEMP O 酸化を採用した実施例 9 に対して積層体の黄色度が低く抑えられていた。

【 0 2 1 3 】

< 評価 >

(高温下における曲げ弾性率)

なお、実施例 8 で得た積層体については、さらに高温下での曲げ弾性率を、以下の手順で測定した。積層体の微細繊維状セルロース含有シートが存在する部分から、長さ 80 mm × 幅 10 mm の試験片を切り出した。この試験片を使用し、試験温度を 80 とした以外は J I S K 7171 : 2016 に準拠し、支点間距離 64 mm、たわみ速度 2 mm / min の条件で万能材料試験機 (エーアンドデイ社製、テンシロン R T C - 1250 A) による曲げ試験を行った。歪みが 0 . 0005 ~ 0 . 0025 の間の応力・歪み曲線の傾きから、曲げ弾性率 (G P a) を算出した。算出された曲げ弾性率は 4 . 3 G P a であり、高温下でも曲げ弾性率が維持されることが確認された。

【 0 2 1 4 】

(高温下における耐久性)

また、実施例 8 で得た積層体については、さらに高温下における耐久性を、以下の手順で評価した。積層体を空気雰囲気下、温度 110 の恒温槽に 720 時間静置した後に、積層体の外観等の観察を行った。積層体の外観には顕著な変化が見られず、また層間密着性が保たれており、高温下における耐久性が良好であることが確認された。

【 符号の説明 】

【 0 2 1 5 】

- 10 微細繊維状セルロース含有シート
- 20 樹脂シート
- 30 樹脂層
- 30 a 熔融樹脂
- 35 被覆樹脂
- 50 金型
- 51 注入口
- 52 固定部材
- 100 積層体
- 101 成形体

10

20

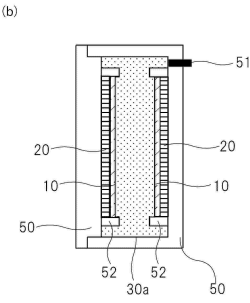
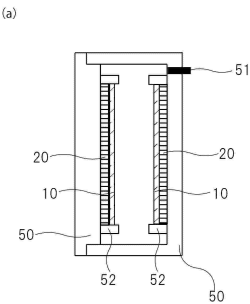
30

40

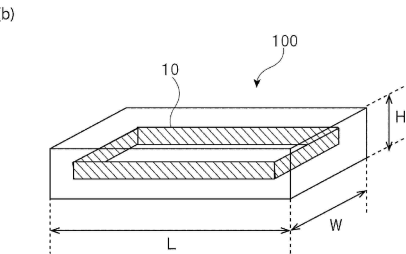
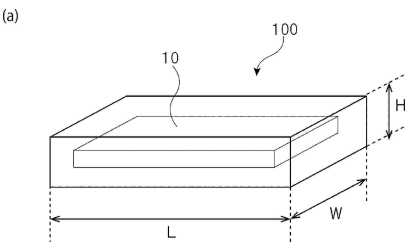
50

【図面】

【図 1】



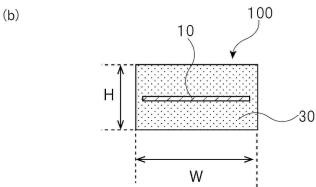
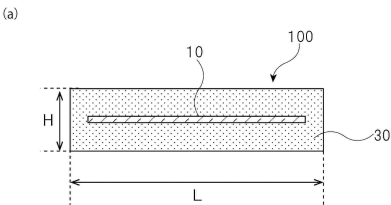
【図 2】



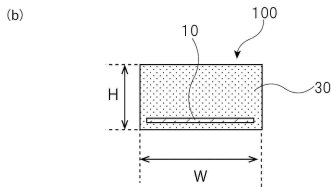
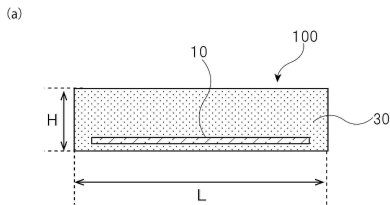
10

20

【図 3】



【図 4】

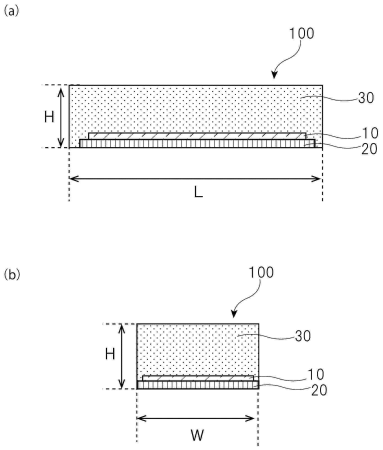


30

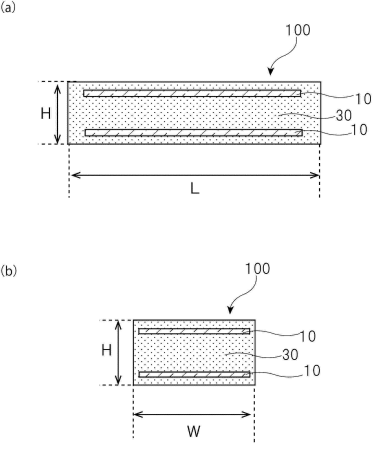
40

50

【図 5】

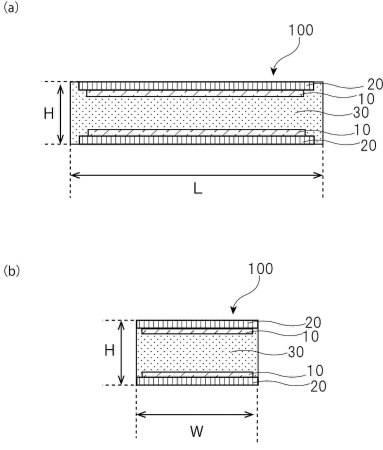


【図 6】

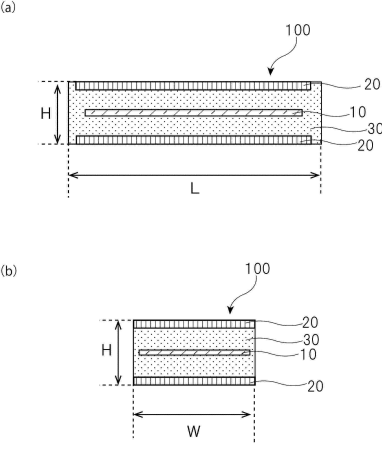


10

【図 7】



【図 8】



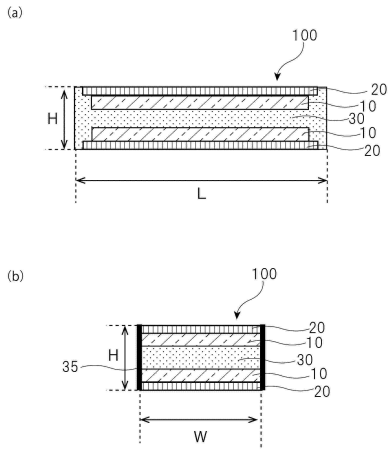
20

30

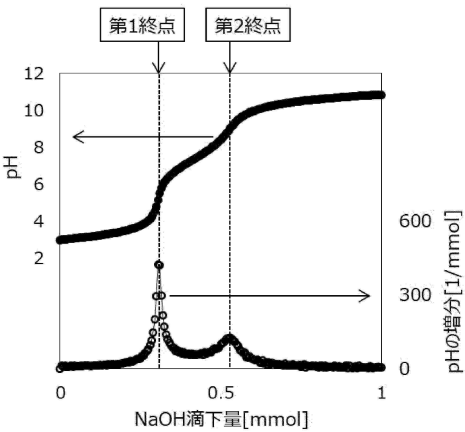
40

50

【図 9】

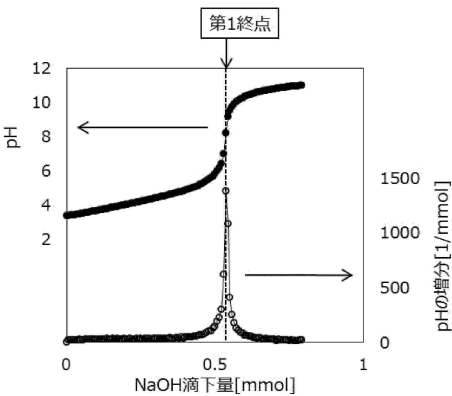


【図 10】

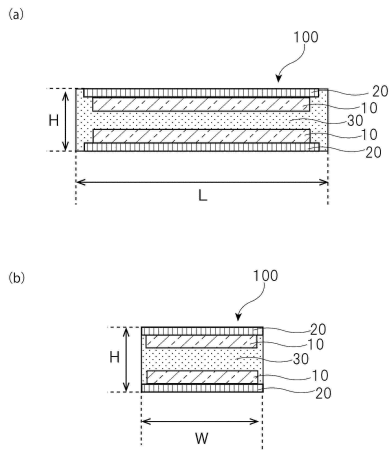


10

【図 11】



【図 12】



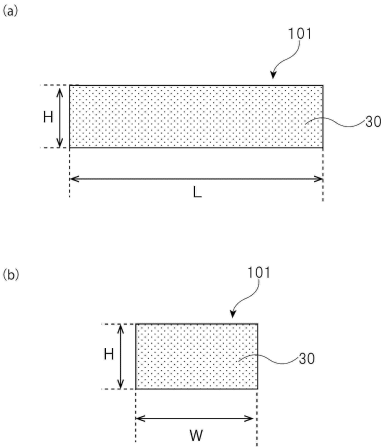
20

30

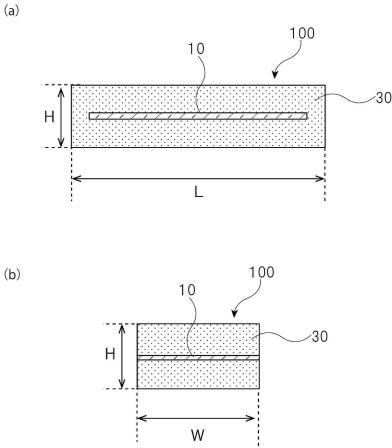
40

50

【 図 1 3 】

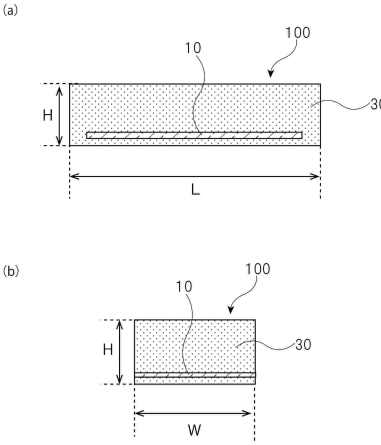


【 図 1 4 】

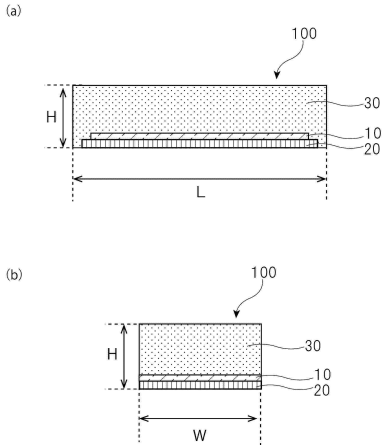


10

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



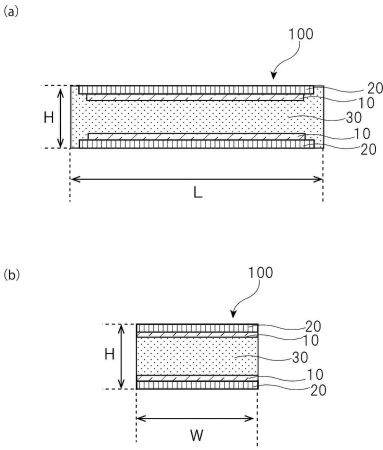
20

30

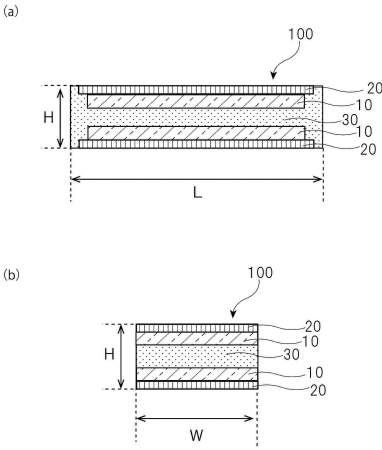
40

50

【 図 17 】



【 図 18 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
<i>B 2 9 C 70/70 (2006.01)</i>	B 2 9 C 70/70
<i>B 2 9 C 70/42 (2006.01)</i>	B 2 9 C 70/42
<i>B 2 9 K 105/12 (2006.01)</i>	B 2 9 K 105:12
<i>B 2 9 L 9/00 (2006.01)</i>	B 2 9 L 9:00

- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 2 0 3 4 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 2 0 7 1 0 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 2 0 2 7 7 1 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- B 2 9 C 4 5 / 1 4
 - B 3 2 B 2 3 / 0 2
 - B 3 2 B 2 3 / 0 8
 - B 2 9 C 4 5 / 2 6
 - B 2 9 C 7 0 / 0 6
 - B 2 9 C 7 0 / 7 0
 - B 2 9 C 7 0 / 4 2
 - B 2 9 K 1 0 5 / 1 2
 - B 2 9 L 9 / 0 0