

(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1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/006997 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)
B29B 7/10 (2006.01) *C08L 1/00* (2006.01)
B29B 7/46 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *D06M 13/395* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070154
- (22) 国際出願日: 2016年7月7日(07.07.2016)
- (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 2015-136227 2015年7月7日(07.07.2015) JP
特願 2016-115881 2016年6月10日(10.06.2016) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 Kyoto (JP). 地方独立行政法人京都市産業技術研究所 (KYOTO MUNICIPAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY AND CULTURE) [JP/JP]; 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 水上 新也 (MIZUKAMI, Shinya); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 宮村 岳志 (MIYAMURA, Takeshi); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 山路 直貴 (YAMAJI, Naoki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 橋本 賀之 (HASHIMOTO, Masayuki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 高橋 克夫 (TAKAHASHI, Katsuo); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 北野 結花 (KITANO, Yuka); 〒6008873 京都府京都市下京区

西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 西岡 聡史 (NISHIOKA, Satoshi); 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内 Kyoto (JP). 仙波 健 (SEMBA, Takeshi); 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内 Kyoto (JP). 伊藤 彰浩 (ITO, Akihiro); 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目15番14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: MIXTURE FOR RESIN REINFORCEMENT, FIBER-REINFORCED RESIN MIXTURE, FIBER-REINFORCED RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂補強用混合物、繊維強化樹脂混合物、並びに、繊維強化樹脂及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a mixture for resin reinforcement (X1) containing a blocked isocyanate compound (A) and cellulose fibers (B). Also provided is a mixture for resin reinforcement (X1) containing a blocked isocyanate compound (A) or polyurethane compound (D), cellulose fibers (B), and an anionic surfactant (E) or silicone-based or acetylene-based nonionic surfactant (F).

(57) 要約: ブロックイソシアネート化合物 (A) と、セルロース繊維 (B) とを含有する、樹脂補強用混合物 (X1) が提供される。また、ブロックイソシアネート化合物 (A) またはポリウレタン化合物 (D) と、セルロース繊維 (B) と、アニオン性の界面活性剤 (E) またはシリコン系またはアセチレン系のノニオン性界面活性剤 (F) とを含有する、樹脂補強用混合物 (X1) が提供される。



WO 2017/006997 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂補強用混合物、繊維強化樹脂混合物、並びに、繊維強化樹脂及びその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、2015年7月7日出願の日本国特願2015-136227号、及び、2016年6月10日出願の日本国特願2016-115881号の優先権を主張し、その内容は引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、樹脂補強用混合物、繊維強化樹脂混合物、並びに、繊維強化樹脂及びその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 従来、熱可塑性樹脂にセルロース繊維を含有させることによって、該熱可塑性樹脂の強度が向上されてなる繊維強化樹脂が用いられている。

[0004] この種の繊維強化樹脂として、例えば、特定の異なる2種類の溶媒を用いて、シート状のセルロース繊維に熱可塑性樹脂を含浸させ、該熱可塑性樹脂を溶融して硬化させてなる繊維強化樹脂が提案されている（特許文献1参照）。また、熱可塑性樹脂と、特定の表面処理が施されたセルロース繊維とを溶融混練して硬化させてなる繊維強化樹脂（特許文献2参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2005-42283号公報

特許文献2：日本国特開2006-241450号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献 1 に記載された繊維強化樹脂では、繊維強化樹脂を得るために、特定の 2 種類の溶媒を用いる必要があり、また、特許文献 2 に記載された繊維強化樹脂では、繊維強化樹脂を得るために、セルロース繊維に特定の表面処理を施す必要があるため、繊維強化樹脂が簡易に製造できるとはいえない。

また、特許文献 1、2 に記載された繊維強化樹脂では、硬化体の強度が十分に高められているとはいえない。

[0007] 上記事情に鑑み、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂を簡易に形成し得る樹脂補強用混合物及び繊維強化樹脂混合物、並びに、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成された繊維強化樹脂及びそ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、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、熱可塑性樹脂（X 2）とを用いて繊維強化樹脂（Y）を作製することにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が十分に高められることを見いだして、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明に係る樹脂補強用混合物（X 1）は、
ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）とを含有する。

[0010] ここで、「樹脂補強用混合物」とは、ブロックイソシアネート化合物（A）のイソシアネート基が解離されていない状態で、ブロックイソシアネート化合物（A）とセルロース繊維（B）とが混合されているものを意味する。

[0011] また、上記構成の樹脂補強用混合物（X 1）においては、
前記ブロックイソシアネート化合物（A）が、親水性基を有することが好ましい。

[0012] ここで、ブロックイソシアネート化合物が有する「親水性基」とは、アニ

オン性基、カチオン性基、又はノニオン性基を意味する。アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等が挙げられ、さらに、それらの一部又は全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基、スルホネート基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基等も挙げられる。

カチオン性基としては、例えば3級アミノ基が挙げられ、3級アミノ基の酸中和塩、または4級化剤で4級化した4級アミノ基等も挙げられる。

ノニオン性基としては、例えば、ポリエチレングリコール鎖等が挙げられる。

[0013] また、上記構成の樹脂補強用混合物（X1）においては、
前記ブロックイソシアネート化合物（A）中の前記親水性基の含有量が、
0.07～2.10 mmol/gであることが好ましい。

[0014] また、上記構成の樹脂補強用混合物（X1）においては、
前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アミン系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、重亜硫酸塩系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤からなる群より選択される少なくとも1種によってポリイソシアネート化合物のイソシアネート基がブロックされてなるものであってもよい。

[0015] また、上記構成の樹脂補強用混合物（X1）においては、
さらに水（C）を含有していてもよい。

[0016] 本発明の繊維強化樹脂混合物（X）は、
前記樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する。

[0017] ここで、「繊維強化樹脂混合物」とは、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、熱可塑性樹脂（X2）とが、ブロックイソシアネート化合物のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱混合される前において混合しているものを意味する。

[0018] 本発明の繊維強化樹脂混合物（X）は、前記水を含有する樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなる。

[0019] また、本発明の繊維強化樹脂（Y）は、
前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱された状態で、混合されてなる。

[0020] 本発明の繊維強化樹脂（Y）の製造方法は、
ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備える。

[0021] 上記構成の繊維強化樹脂（Y）の製造方法においては、
前記繊維強化樹脂混合物（X）が、さらに水（C）を含有していてもよい。

[0022] 一方、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、イソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコーン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（F）と、熱可塑性樹脂（X2）とを用いて繊維強化樹脂（Y）を作製することにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が十分に高められることを見出して、本発明を完成させるに至った。

[0023] すなわち、本発明に係る他の樹脂補強用混合物（X1）は、
ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、
セルロース繊維（B）と、
アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコーン系若しくはアセチレン系のノニオン性の界面活性剤（F）とを含有する。

[0024] ここで、樹脂補強用混合物（X1）がブロックイソシアネート化合物（A

）を含有する場合には、「樹脂補強用混合物」とは、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離されていない状態で、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または上記界面活性剤（F）とが混合されているものを意味する。

また、樹脂補強用混合物（X1）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、「樹脂補強用混合物」とは、ポリウレタン化合物が融着されていない状態で、ポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが混合されているものを意味する。

さらに、「ポリウレタン化合物（D）」には、水酸基及び／またはアミノ基など、イソシアネート基以外の置換基を末端に有するものが含まれる一方、ポリウレタン化合物の該イソシアネート基がブロック化されたものは含まれない。かかるブロック化されたものは、「ブロックイソシアネート化合物（A）」に含まれる。

[0025] 上記構成の樹脂補強用混合物（X1）においては、

前記ブロックイソシアネート化合物（A）または前記ポリウレタン化合物（D）が、親水性基を有していてもよい。

[0026] ここで、「前記ブロックイソシアネート化合物（A）または前記ポリウレタン化合物（D）が親水性基を有する」とは、「前記ブロックイソシアネート化合物（A）が親水性基を有する、または、前記ポリウレタン化合物（D）が親水性基を有する」を意味する。また、「親水性基」とは、アニオン性基、カチオン性基、又はノニオン性基を意味する。

アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等が挙げられ、さらに、それらの一部又は全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基、スルホネート基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基等も挙げられる。

カチオン性基としては、例えば3級アミノ基が挙げられ、3級アミノ基の酸中和塩、または4級化剤で4級化した4級アミノ基等も挙げられる。

ノニオン性基としては、例えば、ポリエチレングリコール鎖等が挙げられる。

[0027] また、上記構成の樹脂補強用混合物（X 1）においては、さらに水（C）を含有していてもよい。

[0028] 本発明の他の繊維強化樹脂混合物（X）は、前記樹脂補強用混合物（X 1）と、熱可塑性樹脂（X 2）とを含有する。

[0029] ここで、樹脂補強用混合物（X 1）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、「繊維強化樹脂混合物」とは、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱混合される前において混合しているものを意味する。

また、樹脂補強用混合物（X 1）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、「繊維強化樹脂混合物」とは、ポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが、ポリウレタン化合物（D）が融着し、且つ、熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱混合される前において混合しているものを意味する。

[0030] 本発明の他の繊維強化樹脂混合物（X）は、前記水（C）を含有する樹脂補強用混合物（X 1）と、熱可塑性樹脂（X 2）とが混合されて、乾燥されてなる。

[0031] また、本発明の他の繊維強化樹脂（Y）は、前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上に加熱された状態で、混合されてなる。

[0032] 例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）は、繊維強化樹脂混合物（X）が、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱した状態で、混合されてなる態様が採用され得る。

また、例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）は、繊維強化樹脂混合物（X）が、ポリウレタン化合物（D）が融着し且つ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱した状態で、混合されてなる態様が採用され得る。

[0033] 本発明の他の繊維強化樹脂（Y）の製造方法は、

ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコーン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（F）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する繊維強化樹脂混合物（X）を、前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で混合する工程を備える。

[0034] 例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、上記加熱し、且つ、混合する工程においては、繊維強化樹脂混合物（X）を、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱した状態で、混合する態様が採用され得る。

また、例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、上記加熱し、且つ、混合する工程においては、繊維強化樹脂混合物（X）を、ポリウレタン化合物（D）が融着し且つ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱した状態で、混合する態様が採用され得る。

[0035] 上記構成の繊維強化樹脂（Y）の製造方法においては、

前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ブロックイソシアネート化合物（A）を含有し、

前記繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備えてもよい。

[0036] 上記構成の繊維強化樹脂（Y）の製造方法においては、

前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ポリウレタン化合物（D）を含有

し、

前記繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ポリウレタン化合物（D）が融着し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備えてもよい。

なお、ポリウレタン化合物（D）が融着するとは、ポリウレタン化合物（D）同士が融着することを意味し、さらに換言すると、ポリウレタン化合物（D）が融着状態となることを意味する。

[0037] 上記構成の繊維強化樹脂（Y）の製造方法においては、
前記繊維強化樹脂混合物（X）が、さらに水（C）を含有していてもよい。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の第1の実施の形態について説明する。

[0039] 本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）は、
ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）とを含有する。

[0040] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤と反応させてなるものであって、加熱することによりイソシアネート基を再生するものである。

[0041] 前記樹脂補強用混合物（X1）が、ブロックイソシアネート化合物（A）とセルロース繊維（B）とを含有していることによって、該樹脂補強用混合物（X1）を、繊維強化樹脂（Y）用の原料として用いることができる。

このとき、繊維強化樹脂（Y）が作製される際に、樹脂補強用混合物（X1）と熱可塑性樹脂（X2）とが、ブロックイソシアネート化合物のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）がセルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用を緩和するため、セルロース繊維（B）が微細化されて、その分散が促進される。

これにより、セルロース繊維が、十分にほぐされ、且つ、十分に分散され

る。

また、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し、イソシアネート基が再生し、セルロース繊維（B）を取り込むようにして重合がなされるため、繊維強化樹脂（Y）中で、樹脂成分とセルロース繊維（B）との密着性が向上する。

このように、セルロース繊維（B）が、ブロックイソシアネート化合物（A）を介して熱可塑性樹脂（X2）に分散されるため、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、十分に高められる。

また、セルロース繊維に表面処理工程が施されなくても、複数種類の溶媒が用いられなくても、上記のように硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が、簡易に形成される。

[0042] 前記ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。また、該ポリイソシアネート化合物としては、該イソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーも挙げられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせられて用いられ得る。

[0043] 前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0044] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

- [0045] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0046] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α , α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0047] また、前記ポリイソシアネート化合物としては、上記のポリイソシアネートの2量体もしくは3量体、ビュレット化イソシアネートなどの変性体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）等も挙げられる。
- [0048] 前記ポリイソシアネート化合物としては、強度および弾性率の観点から、TDI、MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート、またはその変性体と、ポリオール化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが好ましく、ポリメリックMDIと、ポリオール化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーがより好ましい。
- [0049] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに用いられるポリオール化合物としては、特に限定されないが、例えば、分子量400以下の低分子量ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ひまし油系ポリオール、ポリカーボネートポリオール、又は炭化水素系ポリオール等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせられて用いられ得る。
- [0050] 前記低分子量ポリオールは、分子量400以下のものであれば、特に限定

されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ビスフェノールF、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、又はトリメチロールプロパン等が挙げられる。なかでも、トリメチロールプロパンが好ましい。

[0051] 前記ポリエステルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、前記低分子量ポリオールと多価カルボン酸とを反応させてなる水酸基末端エステル化縮合物等が挙げられる。前記多価カルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフラン酸、エンドメチンテトラヒドロフラン酸、又はヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、芳香族環式構造を有するフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が好ましい。

[0052] 前記ポリエーテルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの前記低分子量ポリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、又はショ糖などにアルキレンオキシドを付加重合したもの等があげられる。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、芳香族環式構造を有するもの、すなわち、ビスフェノールAおよびビスフェノールFにアルキレンオキシドを付加重合したものが好ましく、ビスフェノールAにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加重合したものがより好ましい。

[0053] 前記ひまし油系ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ひまし油、ひまし油に水素付加した水添ひまし油、ひまし油脂肪酸又はこれに水

素付加した水添ひまし油脂肪酸を用いて製造されたポリオール等が挙げられる。また、ひまし油と他の天然油脂とのエステル交換物、ひまし油と多価アルコールとの反応物、ひまし油脂肪酸と多価アルコールとのエステル化反応物、又はこれらにアルキレンオキサイドを付加重合したポリオール等が挙げられる。

[0054] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、特に限定されず、従来公知のものが挙げられる。このようなポリカーボネートポリオールは、例えば、前記低分子量ポリオールとジフェニルカーボネートとの反応により、または、前記低分子量ポリオールとホスゲンとの反応により得られる。

[0055] 前記炭化水素系ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、又は水添ポリイソプレンポリオール等が挙げられる。

[0056] 前記ブロック剤としては、特に限定されず、従来公知のものが挙げられる。例えば、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アミン系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、重亜硫酸塩系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤等が挙げられる。かかるブロック剤は、1種又は2種以上を組み合わせられて用いることができる。

[0057] 前記オキシム系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムが好ましい。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、130～190℃である。

[0058] 前記フェノール系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、オルト-セカンダリーブチルフ

エノールが好ましい。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、120～180℃である。

[0059] 前記ラクタム系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、カプロラクタム、バレロラクタム、ブチロラクタム、プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、カプロラクタムが好ましい。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、130～200℃である。

[0060] 前記アルコール系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、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ブチルエーテル等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、メタノール、エタノールが好ましい。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、150～210℃である。

[0061] 前記活性メチレン系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等が挙げられる。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、80～160℃である。

[0062] 前記アミン系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、140～220℃である。

[0063] 前記ピラゾール系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等が挙げられる。これらの中で強度および弾性率の観点から、3,5-ジメチルピラゾールが好ましい。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、110～180℃である。

- [0064] 前記重亜硫酸塩系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、重亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらのブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は、80～170℃である。
- [0065] 前記イミダゾール系ブロック剤としては、特に限定されないが、例えば2-メチルイミダゾール2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。かかるブロック剤を用いる場合、ブロック基の解離温度は80～150℃である。
- [0066] これらのブロック剤の中では、強度および弾性率の観点から、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤および、アルコール系ブロック剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤がより好ましい。
- [0067] このように、本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）においては、
前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アミン系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、重亜硫酸塩系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤からなる群より選択される少なくとも1種によってポリイソシアネート化合物のイソシアネート基がブロックされてなるものであってもよい。
- [0068] ブロックイソシアネート化合物（A）が、上記群より選択される少なくとも1種であることによって、繊維強化樹脂（Y）を作製するとき、樹脂の強度及び弾性率を高め得るという利点がある。
- [0069] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基の解離温度は、強度および弾性率の観点から、70℃～210℃であることが好ましく、80℃～190℃であることがより好ましい。ブロック基の解離温度がこの範囲となるようなブロック剤としては、メチルエチルケトンオキシム、オルトセカンダリーブチルフェノール、カプロラクタム、重亜硫酸ナトリウム、3

、 5-ジメチルピラゾール、 2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0070] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、親水性基を有することが好ましい。親水性基を有するブロックイソシアネート化合物（A）が曲げ強度、曲げ弾性率に優れる理由は定かではないが、セルロース繊維（B）同士間の水素結合による相互作用が緩和され、ブロックイソシアネート化合物（A）中でのセルロース繊維の分散が促進されるという作用によるものと推察される。

[0071] このように、本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）においては、前記ブロックイソシアネート化合物（A）が、親水性基を有することが好ましい。

[0072] 上記したように、ブロックイソシアネート化合物（A）が、親水性基を有することによって、繊維強化樹脂（Y）が作製される際、ブロックイソシアネート化合物（A）がセルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用をより緩和するため、セルロース繊維（B）の分散が、より促進される。

これにより、熱可塑性樹脂（X2）中に、セルロース繊維が、より十分に分散される。

従って、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、より十分に高められる。

[0073] 親水性基は、上記アニオン性基、カチオン性基、またはノニオン性基のいずれであっても良く、特に限定されないが、これらのうち、曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、アニオン性基またはカチオン性基が好ましい。

[0074] ブロックイソシアネート化合物（A）に親水性基を含有させて導入するための親水性基化合物としては、特に限定されないが、例えば、（ジ）アルカノールカルボン酸又はスルホン酸の3級アミン又はアルカリ金属による中和物、（メトキシ）ポリアルキレンオキサイド、（ジ）アルカノールアミンの有機・無機酸中和物、これらにハロゲン化アルキル又はジアルキル硫酸を反応させた第4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、（ジ）アル

カノールカルボン酸又はスルホン酸の3級アミン又はアルカリ金属による中和物、(ジ) アルカノールアミンの有機・無機酸中和物、これにハロゲン化アルキル又はジアルキル硫酸を反応させた第4級アンモニウム塩が好ましい。

なお、前記(メトキシ) ポリアルキレンオキサイドは、アルキレンオキサイドとして、少なくともエチレンオキサイドを含有していればよく、他にプロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド等のエチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイドを含有していてもよい。複数種類のアルキレンオキサイドを含有する(メトキシ) ポリアルキレンオキサイドを用いる場合の付加形態(親水性基の導入形態)としては、ブロック付加の形態であってもランダム付加の形態であっても、いずれであってもよい。

[0075] これらの親水性基を導入し得る化合物として、以下のものが例示される。

親水性基を導入し得る化合物としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、乳酸、グリシン等のカルボン酸化合物、または、アミノエチルスルホン酸、スルホイソフタル酸とジオールからなるポリエステルジオール等のスルホン酸化合物を、トリエチルアミン、NaOH、ジメチルアミノエタノール等の3級アルカノールアミンにより中和することによって得られる塩が、アニオンタイプとして挙げられる。複合材の曲げ強度、曲げ弾性率の観点から、これらのうち、ジメチロールプロピオン酸、グリシン、アミノエチルスルホン酸のナトリウム塩が好ましい。

[0076] また、親水性基を導入し得る化合物としては、例えば、ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミンが、ギ酸、酢酸などの有機カルボン酸、または、塩酸、硫酸等の無機酸で中和されてなる塩；塩化メチル、臭化メチルなどのハロゲン化アルキル、または、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸により4級化したもの；が、カチオンタイプとして挙げられる。これらのうち、メチルジエタノールアミンと有機カルボン酸との組合せ及びメチルジエタノールアミンとジメチル硫酸との組合せが、工業的に製造することが容易であるという理由により好ましい。

[0077] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）中の親水性基の含有量は、特に限定されない。例えば、かかる含有量は、 $0.07 \sim 2.10 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.12 \sim 1.80 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.17 \sim 1.60 \text{ mmol/g}$ であることがさらに好ましい。

上記親水性基の含有量が $0.07 \sim 2.10 \text{ mmol/g}$ であることによって、繊維強化樹脂（Y）が作製されるとき、ブロックイソシアネート化合物（A）を介して、セルロース繊維が、一層十分にほぐされ、且つ、一層分散される。

よって、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度（例えば、曲げ強度、曲げ弾性率といった強度）が一層高められる。

かかる親水性基の含有量は、後述する実施例に記載された測定方法によって測定される値である。

[0078] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、芳香族環式構造を有することが好ましい。ブロックイソシアネート化合物（A）中の、前記芳香族環式構造の含有量は、4質量%～80質量%であることが好ましく、8質量%～70質量%であることがより好ましい。

なお、後述する実施例に示すように、前記芳香族環式構造の含有量は、前記ブロックイソシアネート化合物（A）の全質量に対する、前記ブロックイソシアネート化合物中に含まれる芳香族環式構造の割合を示す。すなわち、該含有量は、前記ブロックイソシアネート化合物の製造に使用するポリオールやポリイソシアネート等の全原料の合計質量と、前記ブロックイソシアネート化合物の製造に使用された、例えば芳香族環式構造含有ポリオールや芳香族環式構造含有ポリイソシアネート等の芳香族環式構造含有が有する芳香族環式構造の含有量とに基づいて算出される値である。前記芳香族環式構造としては、例えばフェニル基、ナフタレン基等が挙げられる。

[0079] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、短鎖ポリオール基を有する（短鎖ポリオール基が導入されている）ことも好ましい態様である。短鎖ポ

リオール基を有することによって、ブロックイソシアネート化合物（A）が水分体である場合に、該ブロックイソシアネート化合物（A）には、その分子内でウレタン結合が局在化され、分岐構造が導入され得る。前記ウレタン結合を局在化させるための短鎖ポリオール基としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。分岐構造を導入するための短鎖ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の混合物として用いられ得る。

[0080] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）には、鎖伸長剤が導入されることも好ましい態様である。鎖伸長剤が導入されることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）が、後述するように水分散体である場合に、その分子量が増大され得る。前記鎖伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、水、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどのジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアミン等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の混合物として用いられ得る。

[0081] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、水に分散されることなく樹脂補強用混合物（X1）に含有されていても、水（C）に分散された水分散体として、樹脂補強用混合物（X1）に含有されていてもよい。

このように、前記樹脂補強用混合物（X1）は、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、水（C）とを含有していてもよい。

このように、水を含有していることによって、繊維強化樹脂（Y）が作製される際、より十分にセルロース繊維が分散され易くなる。

これにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、より十分に高められる。

[0082] また、前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、水に分散された水分散体としてセルロース繊維（B）と混合された後、乾燥されることによって

、樹脂補強用混合物（X 1）に含有されていてもよい。

すなわち、前記樹脂補強用混合物（X 1）は、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、水（C）とが混合された後、乾燥されたものであってもよい。

このように、水が含有されていることによって、繊維強化樹脂（Y）が作製される際、より十分にセルロース繊維が分散される。

これにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、より十分に高められる。

[0083] なお、樹脂補強用混合物（X 1）は、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）とを含有していれば、その形態は、特に限定されない。

[0084] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）が水分散体として樹脂補強用混合物（X 1）に含有されている場合には、ブロックイソシアネート化合物を水に分散させるために界面活性剤が使用されることも好ましい態様である。前記界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0085] 前記非イオン系界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等が挙げられる。

前記アニオン系界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等が挙げられる。

これらのうち、非イオン界面活性剤が好適に使用される。

[0086] 前記界面活性剤の添加量としては、得られる繊維強化樹脂（Y）の曲げ強

度および曲げ弾性率といった強度に悪影響を及ぼさない範囲での添加量が好ましく、ブロックイソシアネート化合物（A）の固形分100質量部に対して20質量部以下、好ましくは15質量部以下の範囲で添加され得る。

[0087] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）が水分散体である場合、上記強度の観点から、前記ブロックイソシアネート化合物（A）の平均粒子径は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

かかる平均粒子径は、後述する実施例に記載された方法で測定される値である。

[0088] 前記セルロース繊維（B）としては、特に限定されないが、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物、布、紙等の天然植物原料から得られるパルプ；レーヨン、セロファン等の再生セルロース繊維などが挙げられる。これらの中で、パルプが好ましい。前記木材としては、特に限定されないが、例えば、シトカスプルス、スギ、ヒノキ、ユーカリ、アカシア等が挙げられる。前記紙としては、特に限定されないが、例えば、脱墨古紙、段ボール古紙、雑誌、コピー用紙等が挙げられる。

[0089] 前記パルプとしては、植物原料を化学的、若しくは機械的に、又は両者を併用してパルプ化することで得られるケミカルパルプ（クラフトパルプ（KP）、亜硫酸パルプ（SP））、セミケミカルパルプ（SCP）、ケミグラントパルプ（CGP）、ケミメカニカルパルプ（CMP）、砕木パルプ（GP）、リファイナーメカニカルパルプ（RMP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、及びこれらのパルプを主成分とする脱墨古紙パルプ、段ボール古紙パルプ、雑誌古紙パルプ等が挙げられる。これらの原材料は、必要に応じ、脱リグニン処理されたものであってもよく、漂白が行われることによって、当該パルプ中のリグニン量が調整されたものであってもよい。

[0090] これらのパルプの中でも、繊維の強度が強い針葉樹由来の各種クラフトパルプ（針葉樹未漂白クラフトパルプ（以下、NUKPということがある）、

針葉樹酸素晒し未漂白クラフトパルプ（以下、NOKPということがある）、針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKPということがある）が、特に好ましい。

[0091] 前記パルプは、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成される。パルプ中のリグニン含有量は、特に限定されるものではないが、通常0～40重量%程度、好ましくは0～10重量%程度である。リグニン含有量は、Klason法により測定される。

[0092] セルロース繊維としては、解繊処理されたものが使用され得るが、その他、解繊処理がされていないものも、好適に使用され得る。

[0093] 前記樹脂補強用混合物（X1）中の、ブロックイソシアネート化合物（A）とセルロース繊維（B）の含有比としては、特に限定されないが、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度及び曲げ弾性率といった強度の観点から、セルロース繊維（B）1質量部に対し、ブロックイソシアネート化合物（A）が0.01～4.0質量部であることが好ましく、0.03～3.0質量部であることがより好ましく、0.05～2.5質量部であることが更に好ましい。

[0094] 前記樹脂補強用混合物（X1）中の、水（C）の含有量としては、1～99質量%が好ましく、2～95質量%がより好ましい。水（C）の含有量が1～99質量%であることにより、樹脂補強用混合物（X1）と熱可塑性樹脂（X2）との混合性が良好になる。

[0095] 本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）は、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する。

[0096] 前記熱可塑性樹脂（X2）としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、熱可塑性ポリウレタン、ポリアセタール、ナイロン樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリスルホン系樹脂、トリアセチル化セルロース、ジアセチル

化セルロース等のセルロース系樹脂等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上が組み合わされて用いられ得る。これらの中でも、ウッドプラスチックとして、木粉などの木質材料と混合されて強度が高められ易い点で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン等のポリオレフィンが好ましい。また構造部材等の汎用性の観点から、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ乳酸、ポリアミド樹脂が好ましい。また、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンの共重合合成樹脂）は、その一成分であるポリアクリロニトリルとセルロース系材料の相容性パラメーターが近接していることから相容性に優れるという点で、好ましい。前記熱可塑性樹脂（X2）としては、上記例示された樹脂の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン又はABS樹脂が好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。

[0097] ポリプロピレンとしては、マレイン酸変性ポリプロピレンが併用されることが、上記曲げ弾性率及び曲げ強度といった強度の観点から、好ましい。この際のマレイン酸変性ポリプロピレンの含有量としては、熱可塑性樹脂（X2）に対し、5～40質量%であることが好ましく、8～30質量%であることがより好ましい。マレイン酸変性ポリプロピレンの併用により、上記曲げ弾性率及び曲げ強度といった強度が十分に高められる理由は定かではないが、セルロース、ブロックイソシアネートおよびマレイン酸変性ポリプロピレンが相互に架橋または相溶化することによるものと推察される。

[0098] 前記熱可塑性樹脂（X2）の平均粒子径としては、特に限定されないが、セルロースファイバーの凝集が低減されるという理由から、1～1000 μm 程度が好ましく、1～500 μm 程度がより好ましく、1～100 μm 程度が更に好ましい。

かかる平均粒子径は、後述する実施例に記載された方法で測定される値である。

[0099] 前記繊維強化樹脂混合物（X）におけるセルロース繊維（B）と熱可塑性樹脂（X2）との配合比は、特に限定されない。例えば、力学的特性、耐熱性、表面平滑性及び外観に優れるという観点を考慮すれば、セルロース繊維

(B)の配合量は、熱可塑性樹脂(X2)100質量部に対し、1～300質量部程度が好ましく、1～200質量部程度がより好ましく、1～100質量部程度がさらに好ましい。

[0100] 前記繊維強化樹脂混合物(X)におけるブロックイソシアネート化合物(A)と熱可塑性樹脂(X2)との配合は、特に限定されない。例えば、力学的特性、耐熱性、表面平滑性及び外観に優れるという観点を考慮すれば、セルロース繊維(B)の配合量は、熱可塑性樹脂(X2)100質量部に対し、1～300質量部程度が好ましく、1～200質量部程度がより好ましく、1～100質量部程度が更に好ましい。

[0101] 前記繊維強化樹脂混合物(X)は、さらに任意の添加剤を含有していてもよい。任意の添加剤は、特に限定されない。例えば、かかる添加剤として、相溶化剤；界面活性剤；でんぷん類、アルギン酸などの多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼインなどの天然たんぱく質；タンニン、ゼオライト、セラミックス、金属粉末などの無機化合物；着色剤；可塑剤；香料；顔料；流動調整剤；レベリング剤；導電剤；帯電防止剤；紫外線吸収剤；紫外線分散剤；消臭剤等が挙げられる。

[0102] かかる添加剤の配合割合は、得られる繊維強化樹脂(Y)の効果が損なわれない範囲で、適宜設定され得る。例えば、繊維強化樹脂混合物(X)に10質量%程度以下が好ましく、5質量%程度以下がより好ましい。

[0103] 上記のように、本実施形態の繊維強化樹脂混合物(X)は、上記した前記樹脂補強用混合物(X1)と、熱可塑性樹脂(X2)とを含有する。

[0104] これにより、かかる樹脂補強用混合物(X1)が、繊維強化樹脂(Y)用の原料として用いられ得る。このとき、繊維強化樹脂(Y)が作製される際に、樹脂補強用混合物(X1)と熱可塑性樹脂(X2)とが、ブロックイソシアネート化合物のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂(X2)が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、ブロックイソシアネート化合物(A)がセルロース繊維(B)内の水素結合による相互作用を緩和するため、セルロース繊維(B)が微細化されて、その分散が促進

される。

これにより、セルロース繊維が、十分にほぐされ、且つ、十分に分散される。

また、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し、イソシアネート基が再生し、セルロース繊維（B）を取り込むようにして重合がなされるため、繊維強化樹脂（Y）中で、樹脂成分とセルロース繊維（B）との密着性が向上される。

このように、セルロース繊維（B）が、ブロックイソシアネート化合物（A）を介して熱可塑性樹脂（X2）に分散されるため、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、十分に高められる。

また、セルロース繊維に表面処理工程が施されなくても、複数種類の溶媒が用いられなくても、上記のように硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が形成されるため、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が簡易に形成される。

上記の通り、本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）によれば、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが、ブロックイソシアネート化合物のブロック基が解離され、且つ、熱可塑性樹脂（X2）が熔融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、繊維強化樹脂（Y）に関して、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

[0105] ブロックイソシアネート化合物（A）が水分散体であるような場合には、繊維強化樹脂混合物（X）は、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、水（C）とを含有していてもよい。

上記の通り、水（C）が含有されていることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）に、セルロース繊維（B）が、より十分に分散される。

これにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度を、より十分に高めることができる。

[0106] また、本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）は、前記水（C）を含有す

る樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなるものであってもよい。

例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）が水分散体であるような場合において、繊維強化樹脂混合物（X）は、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなるものであってもよい。

これによれば、繊維強化樹脂（Y）が作製されるとき、水が除去される必要がないため、繊維強化樹脂（Y）が、より簡易に形成されたものとなる。

[0107] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）は、前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離しつつ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱され、且つ、混合されてなる。

[0108] かかる構成によれば、上記の通り、繊維強化樹脂（Y）は、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

[0109] 上記した本実施形態の繊維強化樹脂（Y）の製造方法は、

ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離しつつ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱し、且つ、混合する工程（加熱混合工程）を備える。

[0110] この製造方法によれば、上記の通り、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が、簡易に形成される。

[0111] また、本実施形態の繊維強化樹脂（Y）の製造方法では、繊維強化樹脂混合物（X）が、さらに水（C）を含有していてもよい。

このように、水（C）が含有されていることによって、上記の通り、硬化体の強度がより十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が、より簡易に形成される。

[0112] 本実施形態で用いるブロックイソシアネート化合物（A）の製造方法は、

特に限定されないが、必要に応じてポリオール化合物を反応させたポリイソシアネート化合物の、イソシアネート基をブロック剤で封鎖する方法が採用され得る。

ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とポリオール化合物の水酸基の当量比は特に限定されないが、 $1 : 0.3 \sim 1.2$ であることが好ましい。このとき、イソシアネート基に対して不活性な有機溶剤にて、両化合物が任意の固形分比に希釈されているほうが、攪拌効率などの観点から好ましい。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、イソホロンなどの脂環族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤等が使用される。

これらの反応は、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の通常のブロック化反応条件に従って行われ得る。このとき、公知のウレタン化触媒が用いられてもよい。

ブロックされたイソシアネート基量は、上記強度の観点から、 $0.1 \text{ mmol/g} \sim 5 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、特に $0.3 \text{ mmol/g} \sim 4.7 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。

[0113] ブロックイソシアネート化合物（A）に親水性基が含有されるためには、上記の反応系において、さらに親水性基含有化合物が反応されればよい。

また、ブロックイソシアネート化合物（A）の水分散体が得られるためには、ブロックイソシアネート化合物（A）が製造された後、例えば、さらに必要に応じて界面活性剤とともに水が加えられ、その後、脱溶剤が行われればよい。

[0114] 本実施形態で用いる樹脂補強用混合物（X 1）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）とを公知の方法で混合する方法が採用され得る。

また、ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、水（C）とを公知の方法で混合する方法が採用され得る。

なお、水（C）は、前述したようにブロックイソシアネート化合物（A）水分散体として添加されても良いし、これとは別途、添加されても良い。

[0115] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）の加熱混合工程においては、例えば、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）とを、溶融混練することができる。

これらの配合量は、前述したような配合量に、調整されればよい。

また、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）の他、前述したように、任意の添加剤が配合されてもよい。

溶融混練する際の温度は、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上であれば、特に限定されるものではなく、ブロック基の解離温度及び熱可塑性樹脂（X 2）の融点等に応じて適宜設定できる。例えば、溶融混練する際の温度は、80～250℃が好ましく、100～230℃がより好ましく、120～220℃がさらに好ましい。

また、溶融混練する際には、この分野で通常使用される装置が使用される。

[0116] 上記のように、繊維強化樹脂混合物（X）が水（C）を含有している場合には、例えば、前述したように、ブロックイソシアネート化合物（A）の水分散体と、セルロース繊維（B）とを混合し、この混合物を直接、または、この混合物を乾燥した後、熱可塑性樹脂（X 2）と混合し、溶融混練することができる。

このように、ブロックイソシアネート化合物（A）の水分散体を用いることによって、前述したように、セルロース繊維（B）を十分に分散させる分

散媒として水が作用し、これにより、熱可塑性樹脂（X2）中にセルロースファイバーが均一に分散される。

また、熔融混練する際に、さらに水と相溶性のある有機溶媒が加えられても良い。かかる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン（THF）や、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等がエーテル化されたエーテル類のジメチル化物及びジエチル化物といったエーテル系溶媒等が挙げられる。

[0117] 樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）と、その他の成分とを混合する方法は、特に限定されない。例えば、混合方法として、ミキサー、ブレンダー、単軸スクリー混練機、二軸スクリー混練機、ニーダー、ラボプラスミル、ホモジナイザー、高速ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、遊星攪拌装置、3本ロール等の混合又は攪拌できる装置を用いて混合、攪拌する方法が挙げられる。

[0118] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）は、公知慣用の樹脂成形体の成型方法を用いて、所望の形状の樹脂形成体に成型され得る。このような成型としては、例えば圧縮成型、射出成型、押出成型、発泡成型等が挙げられる。成型の条件は樹脂の成型条件を必要に応じて適宜調節して適応されればよい。

なお、繊維強化樹脂混合物（X）が水（C）を含有している場合には、成型に先立って、予め、繊維強化樹脂混合物（X）が乾燥されることが好ましい。

このように乾燥されることによって、得られる繊維強化樹脂（Y）中のセルロース繊維（B）の均一分散性が向上し、繊維強化樹脂（Y）が、強度等の物性に一層優れたものとなる。

[0119] 繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度は、特に限定されない。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維が10質量%含有されている場合には、その曲げ強度は、60MPa以上であることが好ましく、62MPa以上であることが、より好ましい。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース

ス繊維が20質量%含有されている場合には、その曲げ強度は、67MPa以上であることが好ましく、69MPa以上であることが、より好ましい。

また、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）を含有していない繊維強化樹脂と比較して、それを含有している繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度が、3%以上向上していることが好ましく、5%以上向上していることがより好ましい。

なお、かかる曲げ強度は、後述する実施例に記載の方法で測定される値である。

[0120] 繊維強化樹脂（Y）の曲げ弾性率は、特に限定されない。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維が10質量%含有されている場合には、2300MPa以上であることが好ましく、2350MPa以上であることが、より好ましい。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維が20質量%含有されている場合には、その曲げ弾性率は、2850MPa以上であることが好ましく、2900MPa以上であることが、より好ましい。

また、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）を含有していない繊維強化樹脂と比較して、それを含有している繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ弾性率が、3%以上向上していることが好ましく、5%以上向上していることがより好ましい。

なお、かかる曲げ弾性率は、後述する実施例に記載の方法で測定される値である。

[0121] 以下、本発明の第2の実施の形態について説明する。

なお、前述した第1の実施形態と重複する部分については、その旨を記載して、説明を繰り返さない。

[0122] 本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）は、
ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、
セルロース繊維（B）と、
アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコーン系若しくはアセチレン

系のノニオン性界面活性剤（F）とを含有する。

[0123] 前記樹脂補強用混合物（X 1）が、イソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とを含有していることによって、該樹脂補強用混合物（X 1）を、繊維強化樹脂（Y）用の原料として用いることができる。

[0124] このとき、繊維強化樹脂（Y）が作製される際に、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）とが、熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、イソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが、セルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用を緩和するため、セルロース繊維（B）が微細化されて、その分散が促進される。

例えば、樹脂補強用混合物（X 1）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）が作製される際に、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離しつつ熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが、セルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用を緩和し得る。

また、樹脂補強用混合物（X 1）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）が作製される際に、ポリウレタン化合物（D）が融着しつつ熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、ポリウレタン化合物（D）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが、セルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用を緩和し得る。

このようにして、セルロース繊維（B）が、十分にほぐされ、且つ、十分に分散される。

[0125] さらに、上記した加熱混合の際、樹脂補強用混合物（X 1）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、ブロックイソシアネート化

合物（Ａ）のイソシアネート基が、セルロース繊維（Ｂ）を取り込むようにして重合がなされるため、繊維強化樹脂（Ｙ）中で、樹脂成分とセルロース繊維（Ｂ）との密着性が向上される。

また、樹脂補強用混合物（Ｘ１）がポリウレタン化合物（Ｄ）を含有する場合には、ポリウレタン化合物（Ｄ）同士が、セルロース繊維（Ｂ）を取り込むようにして融着するため、繊維強化樹脂（Ｙ）中で、樹脂成分とセルロース繊維（Ｂ）との密着性が向上される。

[0126] しかも、繊維強化樹脂（Ｙ）の作製の際、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）が存在することによって、セルロース繊維（Ｂ）に対するブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）の濡れ性が向上し、これによって、セルロース繊維（Ｂ）に対してブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）が浸透または均一に付着することができる。

またセルロース繊維（Ｂ）の間に上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）が存在することによって、セルロース繊維（Ｂ）に滑り性が付与される。

その結果、上記したブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）によるセルロース繊維（Ｂ）の分散作用と相俟って、繊維強化樹脂（Ｙ）中で、樹脂成分とセルロース繊維（Ｂ）との密着性が、一層向上されると推察される。

また、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）の添加によってセルロース繊維（Ｂ）に滑り性が付与されることに起因して、混練されるとき、セルロース繊維（Ｂ）が損傷することなく、熱可塑性樹脂（Ｘ２）に均一に分散されることができ、これによって、繊維強化樹脂（Ｙ）の硬化体の強度が十分に発現される。

このように、セルロース繊維（Ｂ）が、イソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）と、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）とを介して熱可塑性樹脂（Ｘ２）に分散されるため、繊維強化樹脂（Ｙ

）の硬化体の強度が、十分に高められる。

これにより、セルロース繊維（Ｂ）が、十分にほぐされ、且つ、十分に分散される。よって、繊維強化樹脂（Ｙ）の硬化体の強度が、十分に高められる。

また、セルロース繊維（Ｂ）に表面処理工程が施されなくても、複数種類の溶媒が用いられなくても、上記のように硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Ｙ）が、簡易に形成される。

[0127] 前記ブロックイソシアネート化合物（Ａ）は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤と反応させてなる反応生成物であって、加熱することによりイソシアネート基を再生するものである。

[0128] 前記樹脂補強用混合物（Ｘ１）が、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）を含有していることによって、該樹脂補強用混合物（Ｘ１）を、セルロース繊維（Ｂ）と、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）と共に、繊維強化樹脂（Ｙ）用の原料として用いられ得る。

このとき、繊維強化樹脂（Ｙ）が作製される際に、樹脂補強用混合物（Ｘ１）と熱可塑性樹脂（Ｘ２）とが、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（Ｘ２）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）がセルロース繊維（Ｂ）内の水素結合による相互作用を緩和するため、セルロース繊維（Ｂ）が微細化されて、その分散が促進される。

このようにして、セルロース繊維（Ｂ）が、十分にほぐされ、且つ、十分に分散される。

また、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）のブロック基が解離し、イソシアネート基が再生し、セルロース繊維（Ｂ）を取り込むようにして重合がなされるため、繊維強化樹脂（Ｙ）中で、樹脂成分とセルロース繊維（Ｂ）との密着性が向上される。

このように、セルロース繊維（Ｂ）が、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）と、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）とを介して熱可塑性

樹脂（X2）に分散されるため、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、十分に高められる。

また、セルロース繊維（B）に表面処理工程が施されなくても、複数種類の溶媒が用いられなくても、上記のように硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Y）が、簡易に形成される。

[0129] 本実施形態では、前記ブロックイソシアネート化合物（A）としては、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0130] 前記ポリウレタン化合物（D）は、ポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物とを反応させて生成させた反応生成物である。

[0131] ポリウレタン化合物（D）の生成に用いられるポリオール化合物は、特に限定されるものではない。

かかるポリオール化合物としては、例えば、例えば、前述したブロックイソシアネート化合物（A）におけるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの生成に用いられるポリオール化合物が挙げられる。

[0132] ポリウレタン化合物（D）の生成に用いられるポリイソシアネート化合物は、特に限定されるものではない。

かかるポリイソシアネート化合物としては、例えば、前述したブロックイソシアネート化合物（A）の生成に用いられるポリイソシアネート化合物が挙げられる。

また、かかるポリイソシアネート化合物としては、前述したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、前述したポリオール化合物とをさらに反応させて生成した反応生成物も挙げられる。

また、必要により、上記プレポリマーのイソシアネート基と反応し得る活性水素化合物が、鎖伸長剤として使用されることも可能であり、鎖伸長剤としては、アミン化合物が挙げられる。アミン化合物としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどのジアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン；トリエチレントトラミンなどのポリアミン等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の

混合物として用いられ得る。

[0133] ポリウレタン化合物（D）は、ポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物とを用いて反応させて生成させたポリウレタン樹脂を、水に乳化させてなる水性ポリウレタン化合物であってもよい。

[0134] 本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）においては、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）は、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、親水性基を有することが好ましい。親水性基を有するブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が曲げ強度、曲げ弾性率に優れる理由は定かではないが、セルロース繊維（B）同士間の水素結合による相互作用を緩和し、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）中でのセルロース繊維（B）の分散を促進するという作用によるものと推察される。

[0135] このように、本実施形態の樹脂補強用混合物（X1）においては、前記ブロックイソシアネート化合物（A）または前記ポリウレタン化合物（D）が、親水性基を有していてもよい。

[0136] このように、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が、親水性基を有することによって、繊維強化樹脂（Y）が作製される際、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が、セルロース繊維（B）内の水素結合による相互作用をより緩和するため、セルロース繊維（B）の分散が、より促進される。

これにより、熱可塑性樹脂（X2）中に、セルロース繊維（B）が、より十分に分散される。

従って、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が、より十分に高められる。

[0137] 親水性基は、前述した第1の実施の形態と同様、上記アニオン性基、カチオン性基、またはノニオン性基のいずれであっても良く、特に限定されないが、これらのうち、曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、アニオン性基またはカチオン性基が好ましい。

[0138] ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）に親水性基を含有させて導入するための親水性基化合物としては、特に限定されないが、例えば、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0139] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）中の親水性基の含有量は、特に限定されない。例えば、かかる含有量は、 $0.07 \sim 2.10 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.12 \sim 1.80 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.17 \sim 1.60 \text{ mmol/g}$ であることがさらに好ましい。

上記親水性基の含有量が $0.07 \sim 2.10 \text{ mmol/g}$ であることによって、繊維強化樹脂（Y）が作製されるとき、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）を介して、セルロース繊維（B）が、一層十分にほぐされ、且つ、一層分散される。

よって、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度、曲げ弾性率といった強度が、一層高められる。

かかる親水性基の含有量は、後述する実施例に記載された測定方法によって測定される値である。

[0140] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）は、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度、曲げ弾性率といった強度の観点から、芳香族環式構造を有することが好ましい。ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）中の、前記芳香族環式構造の含有量は、4質量%～80質量%であることが好ましく、8質量%～70質量%であることがより好ましい。

なお、後述する実施例に示すように、前記芳香族環式構造の含有量は、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）の全質量に対する、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）中に含まれる芳香族環式構造の割合を示す。すなわち、該含有量は、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化

合物（D）の製造に使用するポリオール化合物やポリイソシアネート化合物等の全原料の合計質量と、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）の製造に使用した、例えば芳香族環式構造含有ポリオールや芳香族環式構造含有ポリイソシアネート等の芳香族環式構造含有が有する芳香族環式構造の含有量とに基づいて算出される値である。前記芳香族環式構造としては、例えばフェニル基、ナフタレン基等が挙げられる。

[0141] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）は、短鎖ポリオール基を有する（短鎖ポリオール基が導入されている）ことも好ましい態様である。短鎖ポリオール基を有することによって、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が水分散体である場合に、該ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）には、その各分子内でウレタン結合が局在化され、分岐構造が導入され得る。前記ウレタン結合を局在化させるための短鎖ポリオール基、及び、分岐構造を導入するための短鎖ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、前述した第1の実施形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0142] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）には、鎖伸長剤が導入されることも好ましい態様である。鎖伸長剤が導入されることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が、後述するように水分散体である場合に、その各分子が増大され得る。前記鎖伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、前述した第1の実施形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0143] 前記アニオン性界面活性剤（E）は、アニオン性の置換基を有する界面活性剤である。

アニオン性界面活性剤（E）は、特に限定されない。

アニオン性界面活性剤（E）としては、例えば、硫酸エステル基を有する硫酸エステル系、リン酸エステル基を有するリン酸エステル系、カルボン酸基を有するカルボン酸系、スルホン酸（硫酸）基を有するスルホン酸系のア

ニオン性界面活性剤等が挙げられる。

硫酸エステル系のアニオン性界面活性剤（E）としては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば、第一工業製薬社製の商品名：モノゲン、ハイテノール、アクアロン（例えば、アクアロンBC、アクアロンHS、アクアロンKH）で表されるもの等が挙げられる。

リン酸エステル系のアニオン性界面活性剤（E）としては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば、第一工業製薬社製の商品名：フライサーフで表されるもの等が挙げられる。

カルボン酸系のアニオン性界面活性剤（E）としては、市販品を用いることができ、該市販品として、例えば、第一工業製薬社製の商品名：ネオハイテノール、DKカリソープで表されるもの等が挙げられる。

スルホン酸系のアニオン性界面活性剤（E）としては、市販品を用いることができ、該市販品として、例えば、第一工業製薬社製の商品名：ネオゲン、ネオコールで表されるもの等が挙げられる。

[0144] 前記シリコーン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（F）は、イオン性（アニオン性及びカチオン性）の置換基を有しない界面活性剤であって、シリコーン基若しくはアセチレン基を置換基として有する界面活性剤である。

これらのうち、シリコーン系のノニオン性界面活性剤（F1）は、シロキン結合のケイ素に有機基が結合して形成されたオルガノシロキサン基を有するノニオン性界面活性剤であれば、特に限定されない。

シリコーン系のノニオン性界面活性剤（F1）としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサンが好ましい。

ポリエーテル変性シロキサンとしては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば、ビックケミー社製の商品名：BYK-349、信越シリコーン社製の商品名：変性シリコーンオイル（例えば、KF-351A、KF-615）で表されるもの等が挙げられる。

アセチレン系のノニオン性界面活性剤（F2）は、アセチレン基を有する

ノニオン性界面活性剤であれば、特に限定されない。

アセチレン系のノニオン性界面活性剤（F 2）としては、例えば、ポリエーテルアセチレンが好ましく、エチンオキシド変性アセチレンがより好ましい。

エチレンオキシド変性アセチレンとしては、市販品を用いることができ、該市販品としては、例えば、日信化学工業社製の商品名：サーフィノール（例えば、サーフィノール 440）で表されるもの等が挙げられる。

[0145] 樹脂補強用混合物（X 1）が、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）を含有していることによって、繊維強化樹脂（Y）の作製の際、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）が存在することによって、セルロース繊維（B）に対するブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）の濡れ性が向上し、これによって、セルロース繊維（B）に対してブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が浸透または均一に付着することができる。

またセルロース繊維（B）の間に上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）が存在することによって、セルロース繊維（B）に滑り性が付与される。

その結果、繊維強化樹脂（Y）の作製の際、上記したブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）によるセルロース繊維（B）の分散作用と相俟って、繊維強化樹脂（Y）中で、樹脂成分とセルロース繊維（B）との密着性が、一層向上されると推察される。

また、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）の添加によってセルロース繊維（B）に滑り性が付与されることに起因して、混練されるとき、セルロース繊維（B）が損傷することなく、熱可塑性樹脂（X 2）に均一に分散されることができ、これによって、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度が十分に発現される。

[0146] 上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）の添加量は、特に限定されるものではなく、適宜設定し得る。

例えば、上記のように、セルロース繊維（Ｂ）に十分な滑り性を付与し得る点を考慮すれば、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）の添加量は、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）の固形分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、０．３質量部以上であることがより好ましい。

一方、得られる繊維強化樹脂（Ｙ）の曲げ強度および曲げ弾性率といった強度に悪影響が及ぼされることを抑制し得る点を考慮すれば、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）の添加量は、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）の固形分１００質量部に対して３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましい。

[0147] 本実施形態の樹脂補強用混合物（Ｘ１）においては、前記ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）は、水（Ｃ）に分散されることなく樹脂補強用混合物（Ｘ１）に含有されていても、水（Ｃ）に分散された水分散体として、樹脂補強用混合物（Ｘ１）に含有されていてもよい。

このように、前記樹脂補強用混合物（Ｘ１）は、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）と、セルロース繊維（Ｂ）と、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）と、水（Ｃ）とを含有していてもよい。

このように、水（Ｃ）が含有されていることによって、繊維強化樹脂（Ｙ）が作製される際、より十分にセルロース繊維が分散され易くなる。

これにより、繊維強化樹脂（Ｙ）の硬化体の強度が、より十分に高められる。

[0148] また、前記ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）は、上記界面活性剤（Ｅ）または界面活性剤（Ｆ）を含有する水（Ｃ）に分散された水分散体として、セルロース繊維（Ｂ）と混合された後、乾燥されることによって、樹脂補強用混合物（Ｘ１）に含有されていてもよ

い。

すなわち、前記樹脂補強用混合物（X1）は、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）と、水（C）とが混合された後、乾燥されたものであってもよい。

このように、混合した後、乾燥されたものであることによって、繊維強化樹脂（Y）が作製される際、水（C）が除去される必要がないため、繊維強化樹脂（Y）が、より簡便に形成されたものとなる。

[0149] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が水分散体である場合、上記強度の観点から、前記ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）の平均粒子径は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

かかる平均粒子径は、後述する実施例に記載された方法で測定される値である。

[0150] なお、樹脂補強用混合物（X1）は、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とを含有していれば、その形態は、特に限定されない。

[0151] 前記セルロース繊維（B）としては、特に限定されないが、例えば、前述した第1の実施形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0152] 前記樹脂補強用混合物（X1）中の、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）との含有比としては、特に限定されないが、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度及び曲げ弾性率といった強度の観点から、セルロース繊維（B）1質量部に対し、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が $0.01\sim 4.0$ 質量部であることが好ましく、 $0.03\sim 3.0$ 質量部であることがより好ましく、 $0.05\sim 2.5$ 質量部であることが更に好まし

い。

- [0153] 前記樹脂補強用混合物（X 1）中の、水（C）の含有量としては、1～99質量%であることが好ましく、2～95質量%であることがより好ましい。水（C）の含有量が1～99質量%であることにより、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）との混合性が良好になる。
- [0154] 本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）は、樹脂補強用混合物（X 1）と、熱可塑性樹脂（X 2）とを含有する。
- [0155] 前記熱可塑性樹脂（X 2）としては、特に限定されないが、例えば、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。
- [0156] 前記繊維強化樹脂混合物（X）におけるセルロース繊維（B）と熱可塑性樹脂（X 2）との配合比は、特に限定されない。例えば、力学的特性、耐熱性、表面平滑性及び外観に優れるという観点を考慮すれば、セルロース繊維（B）の配合量は、熱可塑性樹脂（X 2）100質量部に対し、1～300質量部程度であることが好ましく、1～200質量部程度であることがより好ましく、1～100質量部程度であることがさらに好ましい。
- [0157] 前記繊維強化樹脂混合物（X）における、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、熱可塑性樹脂（X 2）との配合は、特に限定されない。例えば、力学的特性、耐熱性、表面平滑性及び外観に優れるという観点を考慮すれば、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）の配合量は、熱可塑性樹脂（X 2）100質量部に対し、1～300質量部程度であることが好ましく、1～200質量部程度であることがより好ましく、1～100質量部程度であることが更に好ましい。
- [0158] 前記繊維強化樹脂混合物（X）は、さらに任意の添加剤を含有していてもよい。任意の添加剤は、特に限定されない。例えば、かかる添加剤として、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。
- [0159] かかる添加剤の配合割合は、得られる繊維強化樹脂（Y）の効果が損なわれない範囲で、適宜設定され得る。例えば、繊維強化樹脂混合物（X）に1

0質量%程度以下であることが好ましく、5質量%程度以下であることがより好ましい。

[0160] 上記の通り、本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）は、上記した前記樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する。

[0161] かかる構成によれば、繊維強化樹脂混合物（X）が、加熱されるだけで、繊維強化樹脂（Y）が作製され得る。すなわち、樹脂補強用混合物（X1）を、繊維強化樹脂（Y）用の原料として用いることができる。

このとき、上記の通り、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが、熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、繊維強化樹脂（Y）は、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

例えば、樹脂補強用混合物（X1）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離しつつ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、繊維強化樹脂（Y）は、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

また、例えば、樹脂補強用混合物（X1）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが、ポリウレタン化合物（D）が融着しつつ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されることによって、繊維強化樹脂（Y）は、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

[0162] ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が水分散体であるような場合には、繊維強化樹脂混合物（X）は、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または上記界面活性剤（F）と、水（C）とを含有していてもよい。

上記の通り、水（C）を含有していることによって、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）に、セルロース繊維（B）が、より十分に分散される。

これにより、繊維強化樹脂（Y）の硬化体の強度を、より十分に高めることができる。

[0163] 本実施形態の繊維強化樹脂混合物（X）は、

前記水（C）を含有する樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなるものであってもよい。

例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）が水分散体であるような場合において、繊維強化樹脂混合物（X）は、樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなるものであってもよい。

これによれば、繊維強化樹脂（Y）が作製されるとき、水が除去される必要がないため、繊維強化樹脂（Y）が、より簡易に形成されたものとなる。

[0164] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）は、前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱され、且つ、混合されてなる。

[0165] 例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）は、繊維強化樹脂混合物（X）が、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離しつつ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されてなる態様が採用され得る。

また、例えば、繊維強化樹脂混合物（X）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、繊維強化樹脂（Y）は、繊維強化樹脂混合物（X）が、ポリウレタン化合物（D）が融着しつつ熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上で加熱され、且つ、混合されてなる態様が採用され得る。

[0166] かかる構成によれば、上記の通り、繊維強化樹脂（Y）は、硬化体の強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成されたものとなる。

- [0167] 上記した本実施形態の繊維強化樹脂（Ｙ）の製造方法は、
ブロックイソシアネート化合物（Ａ）またはポリウレタン化合物（Ｄ）と、セルロース繊維（Ｂ）と、アニオン性界面活性剤（Ｅ）、または、シリコン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（Ｆ）と、熱可塑性樹脂（Ｘ２）とを含有する繊維強化樹脂混合物（Ｘ）を、前記熱可塑性樹脂（Ｘ２）が溶融する温度以上に加熱し、且つ、混合する工程（加熱混合工程）を備える。
- [0168] かかる構成によれば、上記の通り、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Ｙ）が、簡易に形成される。
- [0169] 例えば、繊維強化樹脂混合物（Ｘ）がブロックイソシアネート化合物（Ａ）を含有する場合には、上記加熱混合工程においては、繊維強化樹脂混合物（Ｘ）を、ブロックイソシアネート化合物（Ａ）のブロック基が解離しつつ熱可塑性樹脂（Ｘ２）が溶融する温度以上で加熱し、且つ、混合する態様が採用され得る。
この態様によれば、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Ｙ）が、より簡易に形成される。
- [0170] また、例えば、繊維強化樹脂混合物（Ｘ）がポリウレタン化合物（Ｄ）を含有する場合には、上記加熱混合工程においては、繊維強化樹脂混合物（Ｘ）を、ポリウレタン化合物（Ｄ）が融着しつつ熱可塑性樹脂（Ｘ２）が溶融する温度以上で加熱し、且つ、混合する態様が採用され得る。
この態様によれば、硬化体の強度が十分に高められた繊維強化樹脂（Ｙ）が、より簡易に形成される。
- [0171] また、本実施形態の繊維強化樹脂（Ｙ）の製造方法では、繊維強化樹脂混合物（Ｘ）が、さらに水（Ｃ）を含有していてもよい。
このように、水（Ｃ）が含有されていることによって、上記の通り、硬化体の強度がより十分に高められた繊維強化樹脂（Ｙ）が、より簡易に形成される。
- [0172] 本実施形態で用いるブロックイソシアネート化合物（Ａ）の製造方法は、

特に限定されないが、例えば、前述した第 1 の実施の形態で説明したのと同じ方法が採用され得る。

[0173] 本実施形態で用いるポリウレタン化合物（D）の製造方法は、特に限定されない。例えば、例えば、前述した第 1 の実施の形態で説明したのと同じ方法が採用され得る。

[0174] 本実施形態で用いる樹脂補強用混合物（X 1）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とを、公知の方法で混合する方法が採用され得る。

また、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）と、水（C）とを公知の方法で混合する方法が採用され得る。

なお、水（C）は、前述したようにブロックイソシアネート化合物（A）水分散体またはポリウレタン化合物（D）水分散体として添加されても良いし、これとは別途、添加されても良い。

[0175] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）の加熱混合工程においては、例えば、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）とを、溶融混練することができる。

これらの配合量は、前述したように、調整されればよい。

また、樹脂補強用混合物（X 1）と熱可塑性樹脂（X 2）の他、前述したように、任意の添加剤が配合されてもよい。

[0176] 樹脂補強用混合物（X 1）がブロックイソシアネート化合物（A）を含有する場合には、溶融混練する際の温度は、ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し、且つ、熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上であれば、特に限定されるものではない。例えば、その温度は、ブロック基の解離温度及び熱可塑性樹脂（X 2）の融点等に応じて適宜設定され得る。例えば、溶融混練する際の温度は、80～250℃であることが好ましく、100～230℃であることがより好ましく、120～220℃であるこ

とがさらに好ましい。

また、溶融混練される際には、この分野で通常使用される装置が使用され得る。

[0177] 樹脂補強用混合物（X1）がポリウレタン化合物（D）を含有する場合には、溶融混練する際の温度は、ポリウレタン化合物（D）が融着し、且つ、熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上であれば、特に限定されるものではない。例えば、その温度は、ポリウレタン化合物（D）の融着温度及び熱可塑性樹脂（X2）の融点等に応じて適宜設定され得る。例えば、溶融混練される際の温度は、80～250℃であることが好ましく、100～230℃であることがより好ましく、120～220℃であることがさらに好ましい。

また、溶融混練される際には、この分野で通常使用される装置が使用され得る。

[0178] 上記のように、繊維強化樹脂混合物（X）が水（C）を含有している場合には、例えば、前述したように、ブロックイソシアネート化合物（A）の水分散体またはポリウレタン化合物（D）の水分散体と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とが混合され、この混合物が直接、または、この混合物が乾燥された後、熱可塑性樹脂（X2）と混合され、溶融混練され得る。

このように、ブロックイソシアネート化合物（A）の水分散体またはポリウレタン化合物（D）の水分散体が用いられることによって、前述したように、セルロース繊維（B）を十分に分散させる分散媒として水（C）が作用し、これにより、熱可塑性樹脂（X2）中にセルロース繊維（B）がより均一に分散される。

また、溶融混練する際に、さらに水（C）と相溶性のある有機溶媒が加えられても良い。かかる溶媒としては、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じものが挙げられる。

[0179] 樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）と、その他の成分と

を混合する方法は、特に限定されない。例えば、混合方法として、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じ方法が挙げられる。

[0180] 本実施形態の繊維強化樹脂（Y）は、公知慣用の樹脂成形体の成型方法を用いて、所望の形状の樹脂形成体に成型され得る。このような成型としては、例えば、前述した第1の実施の形態で挙げられたのと同じ成型が挙げられる。

なお、繊維強化樹脂混合物（X）が水（C）を含有している場合には、成型に先立って、予め、繊維強化樹脂混合物（X）が乾燥されることが好ましい。

このように乾燥されることによって、得られる繊維強化樹脂（Y）中のセルロース繊維（B）の均一分散性が向上し、繊維強化樹脂（Y）が、強度等の物性に一層優れたものとなる。

[0181] 繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度は、特に限定されない。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維（B）が10質量%含有されている場合には、その曲げ強度は、60MPa以上であることが好ましく、62MPa以上であることが、より好ましい。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維（B）が20質量%含有されている場合には、その曲げ強度は、67MPa以上であることが好ましく、69MPa以上であることが、より好ましい。

また、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）及びポリウレタン化合物（D）を含有していない繊維強化樹脂と比較して、それを含有している繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ強度が、3%以上向上していることが好ましく、5%以上向上していることがより好ましい。

なお、かかる曲げ強度は、後述する実施例に記載の方法で測定された値である。

[0182] 繊維強化樹脂（Y）の曲げ弾性率は、特に限定されない。例えば、繊維強化樹脂（Y）中にセルロース繊維（B）が20質量%含有されている場合には、2850MPa以上であることが好ましく、2900MPa以上である

ことが、より好ましい。

また、例えば、ブロックイソシアネート化合物（A）を含有していない繊維強化樹脂と比較して、それを含有している繊維強化樹脂（Y）の硬化体の曲げ弾性率が、3%以上向上していることが好ましく、5%以上向上していることがより好ましい。

なお、かかる曲げ弾性率は、後述する実施例に記載の方法で測定される値である。

[0183] 以上の通り、上記各実施形態によれば、強度が十分に高められた繊維強化樹脂を簡易に形成し得る樹脂補強用混合物及び繊維強化樹脂混合物、並びに、強度が十分に高められ、且つ、簡易に形成された繊維強化樹脂及びその製造方法が提供される。

[0184] 上記各実施形態の樹脂補強用混合物、繊維強化樹脂混合物、繊維強化樹脂、及びその製造方法によって得られる繊維強化樹脂の硬化体は、高強度かつ高弾性であるため、例えば、セルロース繊維の成型物、マイクロフィブリル化植物繊維含有樹脂成型物が使用されていた分野に加え、より高い機械強度（曲げ強度等）が要求される分野にも使用できる。例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等や、パソコン、テレビ、電話等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等、建築材、文具、OA機器等の事務機器等の筐体、スポーツ・レジャー用品、構造材として有効に使用できる。

実施例

[0185] 本発明について、実施例および比較例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。なお、以下において、「部」、「%」は、特に明示した場合を除き、「質量部」、「質量%」をそれぞれ表す。

[0186] 例1

（ブロックイソシアネート化合物の製造）

(ブロックイソシアネート化合物 A-1)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、下記の原料を加え、75℃で1時間反応させ、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。メチルエチルケトン溶液を40℃まで冷却し、メチルエチルケトンオキシム200質量部をブロック剤として反応させた後、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液を325質量部加えて、不揮発分に対する遊離のイソシアネート基に親水性基を導入した。その後ホジナイザーで攪拌しながら水2700質量部を徐々に加えて乳化分散させた。これを減圧下、50℃で脱溶剤を行い、ブロックイソシアネート化合物(A-1)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、Mw=約400) 130質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」(ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%) 540質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0187] (ブロックイソシアネート化合物 A-2)

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノールを300質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を275質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-2)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

)

商品名「ニューポールBPE-40」(三洋化成社製、 M_w =約400)

110質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」(ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%) 480質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0188] (ブロックイソシアネート化合物A-3)

原料として下記を使用した。ブロック剤として ϵ -カプロラクタムを240質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を300質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-3)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、 M_w =約400) 130質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」(ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%) 510質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0189] (ブロックイソシアネート化合物A-4)

原料として下記を使用した。ブロック剤として o -sec-ブチルフェノールを160質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を275質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-4)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ポリプロピレングリコール分子量2000（ポリエーテルポリオール）

商品名「エクセノール2020」（旭硝子製、 $M_w = 2000$ ） 410質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%） 320質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0190]（ブロックイソシアネート化合物A-5）

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノールを180質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を575質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物（A-1）と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物（A-5）を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物（ポリエーテルポリオール）

商品名「ニューポールBP-3P」（三洋化成社製、 $M_w = \text{約} 400$ ） 110質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%） 480質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0191]（ブロックイソシアネート化合物A-6）

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノールを300質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を125質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物（A-1）と同様の方法で行い、ブロックイソシアネー

ト化合物（A-6）を30質量%含有する水性分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物（ポリエーテルポリオール）

商品名「ニューポールBP-3P」（三洋化成社製、Mw＝約400） 1
80質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%） 470質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0192]（ブロックイソシアネート化合物A-7）

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノールを335質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を37.5質量部とし、水を添加する前に界面活性剤ノイゲンEA-137を30質量部加えたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物（A-1）と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物（A-7）を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物（ポリエーテルポリオール）

商品名「ニューポールBP-3P」（三洋化成社製、Mw＝約400） 1
80質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%） 470質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0193]（ブロックイソシアネート化合物A-8）

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノ

ールを145質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の添加量を662.5質量部としたこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-8)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、Mw=約400) 110質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」(ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%) 480質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0194] (ブロックイソシアネート化合物A-9)

原料として下記を使用した。ブロック剤として重亜硫酸ナトリウムの10%水溶液を1200質量部使用したこと、溶媒として酢酸エチルを300質量部使用したこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-9)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、Mw=約400) 545質量部

・ヘキサメチレンジイソシアネート

商品名「デュラネート50M」(旭化成ケミカルズ製、イソシアネート基含有量50質量%) 335質量部

・酢酸エチル 300質量部

[0195] (ブロックイソシアネート化合物A-10)

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-s e c-ブチルフェノールを290質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の代わりに、ジメチルアミノエタノールを60質量部添加し、その後、硫酸ジメチルを80質量部添加し、40℃で約30分間、4級化工程を行ったこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-10)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、Mw=約400) 110質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」(ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%) 460質量部

・ジメチルアミノエタノール 60質量部

・硫酸ジメチル 80質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0196] (ブロックイソシアネート化合物A-11)

原料として下記を使用した。ブロック剤として3,5-ジメチルピラゾールを210質量部使用したこと以外全て、上記ブロックイソシアネート化合物(A-1)と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物(A-11)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポールBP-3P」(三洋化成社製、Mw=約400) 13

0質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%）530質量部

・メチルエチルケトン300質量部

[0197]（ブロックイソシアネート化合物A-12）

原料として下記を使用した。ブロック剤としてo-sec-ブチルフェノールを300質量部使用したこと、アミノエチルスルホン酸ナトリウムの40%水溶液の代わりに、アミノ酢酸ナトリウム40%水溶液を200質量部添加したこと以外全て、上記ブロックイソシアネート化合物（A-1）と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物（A-12）を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物（ポリエーテルポリオール）

商品名「ニューポールBP-3P」（三洋化成社製、Mw=約400）130質量部

・ポリメリックMDI

商品名「PAPI-27」（ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量32質量%）490質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0198]（ブロックイソシアネート化合物A-13）

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、下記の原料を加え、75℃で2時間反応させ、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。メチルエチルケトン溶液を40℃まで冷却し、メチルエチルケトンオキシム180質量部をブロック剤として反応させた後、水酸化ナトリウム10%水溶液を200質量部加えて、プレポリマー中のジメチロールプロピオン酸を中和した。その後ホ

モジナイザーで攪拌しながら水 2700 質量部を徐々に加えて乳化分散させた。これを減圧下、50℃で脱溶剤を行い、ブロックイソシアネート化合物 (A-13) を 30 質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物 (ポリエーテルポリオール)

商品名「ニューポール BP-3P」 (三洋化成社製、Mw=約 400) 200 質量部

・ポリメリック MDI

商品名「PAPI-27」 (ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量 32 質量%) 550 質量部

・ジメチロールプロピオン酸 70 質量部

・メチルエチルケトン 300 質量部

[0199] (ブロックイソシアネート化合物 A-14)

原料として下記を使用した。ブロック剤として o-sec-ブチルフェノールを 300 質量部使用したこと以外は全て、上記ブロックイソシアネート化合物 (A-1) と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート化合物 (A-14) を 30 質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ポリエチレングリコール分子量 600

商品名「PEG 600S」 (第一工業製薬社製、Mw=600) 250 質量部

・メトキシーポリエチレングリコール分子量 2500

商品名「m-PEG cp 2500」 (第一工業製薬社製、Mw=2500) 70 質量部

・ポリメリック MDI

商品名「PAPI-27」 (ダウ・ケミカル日本社製、イソシアネート基含有量 32 質量%) 380 質量部

・メチルエチルケトン 300質量部

[0200] (ブロックイソシアネート化合物A-15)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、下記の原料を加え、75℃で1時間反応させ、酢酸エチル溶液を冷却し、下記界面活性剤を添加し、その後ホモジナイザーで攪拌しながら水1600質量部を徐々に加えて乳化分散させた。これを減圧下、50℃で脱溶剤を行い、ブロックイソシアネート化合物(A-15)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・TDIアダクト

商品名「コロネートL」(酢酸エチル含有、有効成分75%品、イソシアネート基含有量13質量%)(東ソー製) 967質量部

・メチルエチルケトンオキシム 275質量部

・酢酸エチル 300質量部

・界面活性剤

商品名「エパン485」(第一工業製薬製) 70質量部

商品名「エパン785」(第一工業製薬製) 70質量部

[0201] (ブロックイソシアネート化合物A-16)

イソシアネートTDIアダクトを、ヌレートHMDI(商品名「デュラネートTPA-100」に代えてイソシアネート基含有量21%)を685質量部使用し、メチルエチルケトンオキシムを315質量部使用したこと以外は全て、ブロックイソシアネート化合物(A-15)と同様に行い、ブロックイソシアネート化合物(A-16)を30質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・酢酸エチル 400質量部

・界面活性剤

商品名「エパン485」(第一工業製薬製) 70質量部

商品名「エパン 7 8 5」（第一工業製薬製） 7 0 質量部

[0202]（ポリウレタン化合物の製造）

（ポリウレタン化合物 D-1）

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた 4 つ口フラスコに、下記の原料を加え、7 5℃で 1 時間反応させ、ポリウレタンのメチルエチルケトン溶液を得た。メチルエチルケトン溶液を 4 0℃まで冷却し、水酸化ナトリウムの 1 0 % 水溶液を 1 0 0 質量部加えて、ポリウレタン中のジメチロールプロピオン酸を中和した。その後ホモジナイザーで攪拌しながら水 2 7 0 0 質量部を徐々に加えて乳化分散させた。これを減圧下、5 0℃で脱溶剤を行い、ポリウレタン化合物（D-1）を 3 0 質量%含有する水分散体を得た。

<使用原料>

・ 3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、アジピン酸、及びイソフタル酸によって形成されたポリエステルポリオール

商品名「クラポール P-2 0 1 2」（クラレ社製、M_w=約 2 0 0 0） 8 2 0 質量部

・モノメリック MDI

商品名「ミリオネート MT、イソシアネート基含有量 3 2 質量%」（東ソー社製） 1 4 0 質量部

・ジメチロールプロピオン酸 4 0 質量部

・メチルエチルケトン 1 0 0 0 質量部

[0203]（実験例 1：繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂（成型体）の製造）

表 1 に示す組成（使用原料と配合部）に従って、セルロース繊維（B）（針葉樹クラフトパルプ）に、ブロックイソシアネート化合物（A）および水（C）を添加し、さらに熱可塑性樹脂（X 2-1）（PP パウダー）と熱可塑性樹脂（X 2-2）（マレイン酸変性 PP（MAPP））とを添加して、自動公転ミキサー（シンキー社製、商品名：泡取り練太郎）を用いて混合した。得られた混合物を、8 0℃で 6 時間乾燥させて、繊維強化樹脂混合物（

X)を得た。

得られた繊維強化樹脂混合物(X)に、さらに熱可塑性樹脂(X2-3)(PPペレット、融点 167℃)を混合し、二軸押出機(テクノベル社製、商品名:KZW15-60MG)によって溶融混練して、ペレット状の成型体を得た。二軸押出機のシリンダー温度を、上流側から140℃、150℃、160℃、170℃、170℃、170℃、170℃、170℃に設定した。

得られた成型体を、射出成型機(日精樹脂工業、NPX7)に投入し、厚さ4mm、幅10mm、長さ80mmの平板型の金型に注入し、樹脂成型体(試験片)を得た(成型温度180℃~185℃、金型温度30℃)。ブロックイソシアネート化合物(A)の種類を変更し、実施例1~16の繊維強化樹脂(Y)の成型体(試験片)を得た。

また、ブロックイソシアネート化合物(A)を用いる代わりに、ポリウレタン化合物(D)を用いて同様に製造し、また、ブロックイソシアネート化合物(A)もポリウレタン化合物(D)も用いることなく同様に製造して、比較例1、2の繊維強化樹脂の成型体(試験片)を得た。

結果を表3、表4に示す。

[0204] (実験例2:繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂(成型体)の製造)

表1に示す組成(使用原料と配合部)に従って、シリンダー温度が、上流側から150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、190℃、190℃、190℃とした以外は全て、製造例1と同様にして、実施例17~20、比較例3、4の繊維強化樹脂の成型体(試験片)を得た。

結果を表5に示す。

[0205] (実験例3:繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂(成型体)の製造)

表2に示す組成(使用原料と配合部)に変更した以外は、製造例1と同様にして、実施例21~24、比較例5、6の繊維強化樹脂の成型体(試験片)を得た。

結果を表6に示す。

[0206] [表1]

材料種類	質量部
ブロックイソシアネート化合物 (A) またはポリウレタン化合物 (D)	167
セルロースファイバー (B) 針葉樹クラフトパルプ (Harmac製、商品名: Harmac R)	50
水 (C)	1000
熱可塑性樹脂 (X2-1) PPパウダー (プライムポリマー製、商品名: J-105P)	150
熱可塑性樹脂 (X2-2) MAPP (東洋紡製、商品名: トーヨータックH3000P)	50
熱可塑性樹脂 (X2-3) PPペレット (プライムポリマー製、商品名: J-2003GP)	200

[0207] [表2]

材料種類	質量部
ブロックイソシアネート化合物 (A) またはポリウレタン化合物 (D)	167
セルロースファイバー (B) 針葉樹クラフトパルプ (Harmac製、商品名: Harmac R)	100
水 (C)	1000
熱可塑性樹脂 (X2-1) PPパウダー (プライムポリマー製、商品名: J-105P)	100
熱可塑性樹脂 (X2-2) MAPP (東洋紡製、商品名: トーヨータックH3000P)	50
熱可塑性樹脂 (X2-3) PPペレット (プライムポリマー製、商品名: J-2003GP)	200

[0208] ブロックイソシアネート化合物中の親水性基の含有量、ブロック基の含有量、及び、芳香族環式構造の含有量については、下記のように測定した。

ポリウレタン化合物中の親水性基の含有量、ブロック基の含有量、及び、芳香族環式構造の含有量についても、下記のように測定した。

[0209] (親水性基の含有量の測定方法)

親水性基の含有量 (mmol/g) を、ブロックイソシアネート化合物全質量に対する親水性基化合物のモル (仕込み量) の比として、下記計算式を用いて計算した。

$$\text{親水性基含有量 (mmol/g)} = \{ (\text{親水性基化合物の仕込み量 (g)} / \text{親水性基化合物の分子量}) / \text{ブロックイソシアネート化合物の全質量 (g)} \} \times 1000$$

親水性基の含有量 (mmol/g) を、ポリウレタン化合物全質量に対す

る親水性基化合物のモル（仕込み量）の比として、下記計算式を用いて計算した。

$$\text{親水性基含有量 (mmol/g)} = \{ (\text{親水性基化合物の仕込み量 (g)} / \text{親水性基化合物の分子量}) / \text{ポリウレタン化合物の全質量 (g)} \} \times 1000$$

なお、本実施例では、ジメチロールプロピオン酸、アミノエチルスルホン酸ナトリウム、アミノ酢酸ナトリウム、ジメチルアミノエタノール及び重亜硫酸ナトリウムが、親水性基化合物に相当する。

[0210]（ブロック基の含有量の測定方法）

ブロック基の含有量（mmol/g）を、ブロックイソシアネート化合物全質量に対するブロック剤のモル（仕込み量）の比として、下記計算式を用いて計算した。

$$\text{ブロック基含有量 (mmol/g)} = \{ (\text{ブロック剤の仕込み量 (g)} / \text{ブロック剤の分子量}) / \text{ブロックイソシアネート化合物の全質量 (g)} \} \times 1000$$

なお、本実施例では、メチルエチルケトンオキシム、o-sec-ブチルフェノール、カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール及び重亜硫酸ナトリウムが、ブロック化剤に相当する。

また、実施例9では、重亜硫酸ナトリウムが、親水性基化合物とブロック化剤との双方に相当する。

[0211]（芳香族環式構造の含有量の測定方法）

芳香族環式構造の含有量（質量%）を、ブロックイソシアネート化合物の全質量（g）に対する、ブロックイソシアネート化合物の製造に用いた原料中の芳香族環式構造（ベンゼン環：分子量78）の全質量（g）の比として、計算した。

本実施例では、具体的には、芳香族環式構造の含有量（質量%）を、ブロックイソシアネート化合物の全質量に対する、イソシアネート化合物中の芳香族環式構造（フェニル基）の質量と、ポリオール中の芳香族環式構造の質

量と、ブロック剤中の芳香族環式構造の質量との合計の比として、下記計算式を用いて計算した。

芳香族含有量（質量％）＝ {（イソシアネート化合物中の芳香族環式構造の質量（g）＋ポリオール中の芳香族環式構造の質量（g）＋ブロック剤中の芳香族環式構造の質量（g））／ブロックイソシアネート化合物の全質量（g）} × 100

具体的には、例えばブロックイソシアネート化合物A-1では、ブロック剤が芳香族環式構造を有しないため、イソシアネート化合物中の芳香族環式構造の質量（g）と、ポリオール化合物中の芳香族環式構造の質量（g）とを、下記のようにして計算した。

イソシアネート化合物中の芳香族環式構造の質量（g）については、PAP1-27は、イソシアネート基を32質量％有し、また、PAP1-27においては、イソシアネート基のモル数と、ベンゼン環のモル数とは約等量であるため、下記式を用いて計算した。なお、フェニル基の分子量としてベンゼンの分子量（78）を用いた。また、ナフチル基の分子量としてナフタレンの分子量（128）が採用され得る。

イソシアネート化合物中の芳香族環式構造の質量（g）＝（イソシアネート基のモル数）×（フェニル基としてのベンゼンの分子量78）＝〔{イソシアネート化合物の仕込み量540（g）×（32（質量％）／100）}／42〕×78＝320.9（g）

また、ポリオール化合物中の芳香族環式構造の質量（g）は、例えば、ニューポールBP-3Pは、芳香族環式構造を38質量％有するため、下記式を用いて計算した。

ポリオール化合物中の芳香族環式構造の質量＝（ポリオール化合物の仕込み量（g））×（38（質量％）／100）＝130×0.38＝49.4（g）

よって、上記より、ブロックイソシアネート化合物A-1中の芳香族環式構造の含有量（質量％）は、{（320.9g＋49.4g）／1000}

$\times 100 = 37.0\%$ と計算される。

なお、ブロック剤が、芳香族環式構造を有する場合には、芳香族環式構造の質量（g）を、下記式を用いて計算したうえで、その結果を上記式に代入すればよい。

ブロック剤中の芳香族環式構造の質量（g）＝ブロック剤の仕込み量（g） $\times$ （ブロック剤中の芳香族環式構造の比（質量％） $\div 100$ ）

また、ポリウレタン化合物中の芳香族環式構造の含有量については、ブロックイソシアネート化合物の全質量に代えてポリウレタン化合物の全質量とすること以外は、上記と同様にして測定した。

[0212]（評価方法）

得られた試験片を用いて、下記方法により、評価を行った。

[0213]（曲げ強度、曲げ弾性率）

オートグラフ万能試験機（島津製作所製、ロードセル100kg）を用いて、試験速度10mm/min、支点間距離64mmで、JIS K 7017（繊維強化プラスチック―曲げ特性の求め方）に準じて、測定した。

[0214]（平均粒子径測定方法）

得られた水分散体におけるブロックイソシアネート化合物及びポリウレタン化合物の平均粒子径については、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150（日機装社製）を用いて測定した。

[0215]

[表3]

品名	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	質量部 実施例9
	ブロックイン シアネート 化合物 A-1	ブロックイン シアネート 化合物 A-2	ブロックイン シアネート 化合物 A-3	ブロックイン シアネート 化合物 A-4	ブロックイン シアネート 化合物 A-5	ブロックイン シアネート 化合物 A-6	ブロックイン シアネート 化合物 A-7	ブロックイン シアネート 化合物 A-8	ブロックイン シアネート 化合物 A-9
PAPI-27	540	480	510	320	480	470	470	480	
コロネートL (有効成分)									
デュラネートTPA-100									
デュラネート50M									335
ミリオネートMT									
ニューポールBP-3P	130		130		110	180	180	110	545
ニューポールBP-40		110							
クラポールP-2012				410					
エクセノール2020									
メチルエチルケトンシオキシム	200								
o-sec-ブチルフェノール		300		160	180	300	335	145	
カプロラクタム			240						
3, 5-ジメチルピラゾール									
PEG 600									
M-PEG cp2500									
ジメチロールプロピオン酸									
水酸化ナトリウム									
アミノエチルスルホン酸ナトリウム	130	110	120	110	230	50	15	265	
アミノ酢酸ナトリウム									
ジメチルアミノエタノール									
硫酸ジメチル									
重亜硫酸ナトリウム									120
計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ナイゲンEA-137							30		
エバン485/785									
ブロック基量 (mmol/g)	2.30	2.00	2.12	1.07	1.20	2.00	2.17	0.97	1.14
親水基量 (mmol/g)	0.883	0.748	0.815	0.748	1.563	0.340	0.102	1.801	1.143
平均粒子径 (μm)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.10	0.03	0.01
芳香族含有量 (mass%)	37.0	48.3	35.2	27.3	42.1	50.4	52.2	40.2	23.4
曲げ強度 (MPa)	65.2	66.0	54.0	64.5	66.3	64.0	63.1	62.0	64.0
曲げ弾性率 (MPa)	2600	2670	2450	2550	2670	2560	2420	2400	2520

[0216]

[表4]

品名	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2
	ブロックイン シアネート 化合物 A-10	ブロックイン シアネート 化合物 A-11	ブロックイン シアネート 化合物 A-12	ブロックイン シアネート 化合物 A-13	ブロックイン シアネート 化合物 A-14	ブロックイン シアネート 化合物 A-15	ブロックイン シアネート 化合物 A-16	ポリウレタン 化合物 D-1	ブロックイン シアネート化 合物、ポリウ レタン化合物 なし
PAPI-27	460	530	490	550	380				
コロネートL (有効成分)						725			
デュラネートTPA-100							685		
デュラネート50M									
ミリオネートMT								140	
ニューポールBP-3P	110	130	130	200					
ニューポールBPE-40									
クラポールP-2012									
エクセノール2020								820	
メチルエチルケトンオキシム									
o-sec-ブチルフェノール	290		300	180		275	315		
カプロラクタム					300				
3,5-ジメチルピラゾール		210							
PEG 600					250				
M-PEG cp2500					70				
ジメチロールプロピオン酸				70				40	
水酸化ナトリウム				20				10	
アミノエチルスルホン酸ナトリウム		130							
アミノ酢酸ナトリウム			80						
ジメチルアミノエタノール	60								
硫酸ジメチル	80								
重亜硫酸ナトリウム									
計	1000	1000	1000	1020	1000	1000	1000	1010	
ノイゲンEA-137									
エバン485/785						70/70	70/70		
ブロック基量 (mmol/g)	1.93	2.19	2.00	2.07	2.00	2.77	3.18	0.00	
親水基量 (mmol/g)	0.674	0.883	0.825	0.522	0.445	0.000	0.000	0.298	
平均粒子径 (μm)	0.15	0.01	0.01	0.01	0.30	0.50	0.40	0.20	
芳香族含有量 (mass%)	46.6	36.4	49.7	40.3	38.2	23.3	0.0	13.1	
曲げ強度 (MPa)	62.0	64.0	62.3	62.2	61.4	61.0	60.0	58.2	57.8
曲げ弾性率 (MPa)	2380	2530	2380	2380	2320	2280	2260	2280	2240

[0217]

[表5]

品名	質量部			
	実施例17	実施例18	実施例19	比較例4
	ブロックイン シアネート 化合物 A-6	ブロックイン シアネート 化合物 A-7	ブロックイン シアネート 化合物 A-8	ブロックイン シアネート 化合物 A-13
PAPI-27	470	470	480	550
コロネートL (有効成分)				
デュラネートTPA-100				
デュラネート50M				
ミリオネートMT				140
ニューポールBP-3P	180	180	110	200
ニューポールBPE-40				
クラポールP-2012				820
エクセノール2020				
メチルエチルケトンオキシム				180
o-sec-ブチルフェノール	300	335	145	
カプロラクタム				
3,5-ジメチルピラゾール				
PEG 600				
M-PEG cp2500				
ジメチロールプロピオン酸ナトリウム				70
水酸化ナトリウム				20
アミノエチルスルホン酸ナトリウム	50	15	265	
アミノ酢酸ナトリウム				
ジメチルアミノエタノール				
硫酸ジメチル				
重亜硫酸ナトリウム				
計	1000	1000	1000	1020
ノイゲンEA-137		30		
エバン485/785				
ブロック基量 (mmol/g)	2.00	2.17	0.97	2.07
親水性基量 (mmol/g)	0.340	0.102	1.801	0.522
平均粒子径 (μm)	0.03	0.10	0.03	0.01
芳香族含有量 (mass%)	50.4	52.2	40.2	40.3
曲げ強度 (MPa)	64.5	63.2	63.5	62.0
曲げ弾性率 (MPa)	2570	2420	2480	2350
				2180
				2200

[0218]

[表6]

品名	質量部					
	実施例21 ブロックイソシアネート化合物 A-6	実施例22 ブロックイソシアネート化合物 A-7	実施例23 ブロックイソシアネート化合物 A-8	実施例24 ブロックイソシアネート化合物 A-13	比較例5 ポリウレタン化合物 D-1	比較例6 ブロックイソシアネート化合物、ポリウレタン化合物
PAPI-27	470	470	480	550		
コロネートL (有効成分)						
デュラネートTPA-100						
デュラネート50M						
ミリオネートMT					140	
ニューポールBP-3P	180	180	110	200		
ニューポールBPE-40						
クラポールP-2012						
エクセノール2020					820	
メチルエチルケトンオキシム				180		
o-sec-ブチルフエノール	300	335	145			
カプロラクタム						
3,5-ジメチルピラゾール						
PEG 600						
M-PEG cp2500						
ジメチロールプロピオン酸ナトリウム				70	40	
水酸化ナトリウム				20	10	
アミノエチルスルホン酸ナトリウム	50	15	265			
アミノ酢酸ナトリウム						
ジメチルアミノエタノール						
硫酸ジメチル						
重亜硫酸ナトリウム						
計	1000	1000	1000	1020	1010	
ノイゲンEA-137		30				
エバン485/785						
ブロック基量 (mmol/g)	2.00	2.17	0.97	2.07	0.00	
親水性基量 (mmol/g)	0.340	0.102	1.801	0.522	0.298	
平均粒子径 (μm)	0.03	0.10	0.03	0.01	0.20	
芳香族含有量 (mass%)	50.4	52.2	40.2	40.3	13.1	
曲げ強度 (MPa)	77.0	75.0	76.4	75.2	66.2	65.0
曲げ弾性率 (MPa)	3500	3420	3460	3320	2800	2750

[0219] <評価結果>

実施例1～24、比較例1～6より、実施例の樹脂成型体は比較例と比較して、曲げ強度及び曲げ弾性率が高いことが分かった。

[0220] 例2

(ブロックイソシアネート化合物の製造)

上記と同様にして、ブロックイソシアネート化合物 (A-1)、(A-2)、(A-9) をそれぞれ含有する水分散体をそれぞれ製造した。

[0221] (ポリウレタン化合物の製造)

上記と同様にして、ポリウレタン化合物 (D) として、ポリウレタン化合物 (D-1) を含有する水分散体を製造した。

[0222] (実験例 4 : 繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂 (成型体) の製造)

表 7 に示す組成 (使用原料と配合部) に従って、セルロース繊維 (B) (針葉樹クラフトパルプ) に、ブロックイソシアネート化合物 (A) と、水 (C) とを添加し、さらに熱可塑性樹脂 (X2-1) (PP パウダー) と熱可塑性樹脂 (X2-2) (マレイン酸変性 PP (MAPP)) とを添加したこと以外は、実験例 1 と同様にして、製造例 1 の繊維強化樹脂混合物 (X) を得た。

得られた繊維強化樹脂混合物 (X) に、さらに熱可塑性樹脂 (X2-3) (PP ペレット、融点 167℃) を混合したこと以外は、実験例 1 と同様にして、ペレット状の成型体を得た。

得られた成型体を、実験例 1 と同様にして、製造例 1 の樹脂成型体 (試験片) を得た。

また、表 7 に示す組成に従って、ブロックイソシアネート化合物 (A) の種類を変更し、また、ブロックイソシアネート化合物 (A) に代えてポリウレタン化合物 (D) を用いること以外は製造例 1 と同様にして、製造例 2 ~ 4 の繊維強化樹脂混合物 (X) 及び繊維強化樹脂 (Y) の成型体 (試験片) を得た。

結果を表 7 に示す。

[0223] (実験例 5 : 繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂 (成型体) の製造)

表 7、8 に示す組成 (使用原料と配合部) に従って、セルロース繊維 (B) (針葉樹クラフトパルプ) に、ブロックイソシアネート化合物 (A) またはポリウレタン化合物 (D) と、水 (C) と、さらに、アニオン性界面活性剤 (E) またはシリコーン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤 (F) とを添加したこと以外は製造例 1 ~ 4 と同様にして、製造例 5 ~ 14 の繊維強化樹脂混合物 (X) 及び繊維強化樹脂 (Y) の成形体 (試験片) を

作製した。

結果を表 7、8 に示す。

[0224] (実験例 6 : 繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂 (成型体) の製造)

表 8 に示す組成 (使用原料と配合部) に従って、アニオン性界面活性剤 (E) も、シリコン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤 (F) も用いず、代わりに、高級アルコール系のノニオン性界面活性剤 (G) を用いたこと以外は製造例 5 ~ 14 と同様にして、製造例 15、16 の繊維強化樹脂混合物及び繊維強化樹脂の成型体 (試験片) を得た。

結果を表 8 に示す。

[0225] (実験例 7 : 繊維強化樹脂混合物および繊維強化樹脂 (成型体) の製造)

表 8 に示す組成 (使用原料と配合部) に従って、ブロックイソシアネート化合物 (A) もポリウレタン化合物 (D) も用いず、且つ、上記界面活性剤 (E)、(F)、(G) も用いないこと以外は製造例 1 ~ 4 と同様にして、製造例 17 の繊維強化樹脂混合物及び繊維強化樹脂の成型体 (試験片) を得た。

また、表 8 に示す組成 (使用原料と配合部) に従って、ブロックイソシアネート化合物 (A) もポリウレタン化合物 (D) も用いず、一方、上記界面活性剤 (F) を用いること以外は製造例 5 ~ 14 と同様にして、製造例 18 の繊維強化樹脂の成型体 (試験片) を得た。

結果を表 8 に示す。

[0226] ブロックイソシアネート化合物中の親水性基の含有量、ブロック基の含有量、及び、芳香族環式構造の含有量を、上記と同様にして、測定した。

また、ポリウレタン化合物中の親水性基の含有量、及び、芳香族環式構造の含有量を、上記と同様にして、測定した。

[0227] (評価方法)

得られた試験片を用いて、上記と同様にして曲げ強度及び曲げ弾性率を測定することにより、評価を行った。

また、上記と同様にして、得られた水分散体におけるブロックイソシアネ

ート化合物及びポリウレタン化合物の平均粒子径を、測定した。

[0228] [表7]

品名	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
	ブロックイソシアネート化合物 A-1	ブロックイソシアネート化合物 A-2	ブロックイソシアネート化合物 A-9	ポリウレタン化合物 D-1	ブロックイソシアネート化合物 A-1 + 界面活性剤 F1-1	ブロックイソシアネート化合物 A-1 + 界面活性剤 F1-1	ブロックイソシアネート化合物 A-1 + 界面活性剤 F1-1	ブロックイソシアネート化合物 A-2 + 界面活性剤 F1-1	ブロックイソシアネート化合物 A-9 + 界面活性剤 F1-1
ブロックイソシアネート化合物(A-1)	84				84	84	84	84	
ブロックイソシアネート化合物(A-2)		84						84	
ブロックイソシアネート化合物(A-9)			84						84
ポリウレタン化合物(B-1)				84					
セルロース繊維(C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
針葉樹クラフトパルプ(Harmac製、商品名Harmac R)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
水(F)									
シリコン系界面活性剤(F1-1)					0.5	1.5	3	0.5	0.5
(ビツケミー製、商品名BYK-349)									
熱可塑性樹脂(X2-1)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
PPパウダー(プライムポリマー製、商品名J-105P)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
熱可塑性樹脂(X2-2)									
MAPP(東洋紡製、商品名トーヨータックH-1000P)	205	205	205	205	205	205	205	205	205
熱可塑性樹脂(X2-3)									
PPペレット(プライムポリマー製、商品名J-2003GP)	1559	1559	1559	1559	1559.5	1560.5	1562	1559.5	1559.5
計									
曲げ強度(MPa)	75.0	75.4	74.6	68.0	80.5	80.0	80.6	80.5	79.6
曲げ弾性率(MPa)	3180	3220	3140	2850	3560	3600	3580	3670	3580

[0229] [表8]

品名	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18
	ポリウレタン 化合物 D-1 + 界面活性剤 F1-1	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 F1-2	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 F1-3	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 F2-1	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 E-1	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 G-1	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 G-2	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 G-2	ブロックイ シアネート 化合物 A-1 + 界面活性剤 G-2
ブロックイシアネート化合物(A-1)		84	84	84	84	84	84	84	84
ブロックイシアネート化合物(A-2)									
ブロックイシアネート化合物(A-9)									
ポリウレタン化合物(D-1)	84								
セルロース繊維(B)									
針葉樹クラフトパルプ(Harmac製、商品名Harmac R)									
水(F)	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 1.5	100 1000 0.5
シリコン系のノニオン性界面活性剤(F1-1)									
(ビックケミー製、商品名BYK-349)									
シリコン系のノニオン性界面活性剤(F1-2)									
(信越シリコン製、商品名KF-615A)									
シリコン系のノニオン性界面活性剤(F1-3)									
(信越シリコン製、商品名KF-351)									
アセチレン系のノニオン性界面活性剤(F2-1)									
(日信化学工業製、商品名サーフイー-440)									
アニオン性界面活性剤(E-1)									
(第一工業製薬製、商品名オコルSW-C)									
高級アルコール系のノニオン性界面活性剤(G-1)									
(第一工業製薬製、商品名イグンJDS-80)									
高級アルコール系のノニオン性界面活性剤(G-2)									
(第一工業製薬製、商品名イグンXL-100)									
熱可塑性樹脂(X2-1)									
PPパウダー(プライムポリマー製、商品名J-105P)	120 50	120 50	120 50	120 50	120 50	120 50	120 50	120 50	120 50
熱可塑性樹脂(X2-2)									
熱可塑性樹脂(X2-3)									
PPペレット(プライムポリマー製、商品名J-2003GP)	230 1585.5	205 1560.5	205 1560.5	205 1560.5	205 1560.5	205 1560.5	205 1560.5	205 1560.5	230 1500.5
計									
曲げ強度(MPa)	76.0	80.2	80.6	80.6	80.0	72.5	71.8	66.6	67.0
曲げ弾性率(MPa)	3300	3510	3520	3520	3590	3230	3180	2780	2760

[0230] <評価結果>

表 7、8 より、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（E）とを含有する製造例 5～14 は、界面活性剤（E）、（F）、（G）を含有しない製造例 1～4 よりも、曲げ強度及び曲げ弾性率が高いことが分かった。

また、製造例 5～14 は、高級アルコール系のノニオン性界面活性剤（G）を含有する製造例 15、16 よりも、曲げ強度及び曲げ弾性率が高いことが分かった。

さらに、製造例 5～14 は、ブロックイソシアネート化合物（A）も、ポリウレタン化合物（D）も、上記界面活性剤（E）、（F）、（G）も含有しない製造例 17（すなわち、セルロース繊維（B）のみを含有する試料）よりも、曲げ強度及び曲げ弾性率が高いことが分かった。

加えて、製造例 5～14 は、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）を含有するものの、ブロックイソシアネート化合物（A）もポリウレタン化合物（D）も含有しない製造例 18 よりも、曲げ強度及び曲げ弾性率が高いことが分かった。

[0231] これらの結果、製造例 5～14 は、ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、上記界面活性剤（E）または界面活性剤（F）とを含有することによって、高い曲げ強度及び曲げ弾性率を奏し、しかも、この効果が相乗的なものであることが分かった。

[0232] 以上のように本発明の実施形態及び実施例について説明を行なったが、各実施形態及び実施例の特徴を適宜組み合わせることも当初から予定している。また、今回開示された実施形態及び実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施形態及び実施例ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲

と均等の意味及び範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

- [請求項1] ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）とを含有する、樹脂補強用混合物（X1）。
- [請求項2] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）が、親水性基を有する、請求項1に記載の樹脂補強用混合物（X1）。
- [請求項3] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）中の前記親水性基の含有量が、0.07～2.10 mmol/gである、請求項2に記載の樹脂補強用混合物（X1）。
- [請求項4] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）は、オキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アミン系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、重亜硫酸塩系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤からなる群より選択される少なくとも1種によって、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基がブロックされてなる、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂補強用混合物（X1）。
- [請求項5] さらに水（C）を含有する、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂補強用混合物（X1）。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する、繊維強化樹脂混合物（X）。
- [請求項7] 請求項5に記載の樹脂補強用混合物（X1）と、熱可塑性樹脂（X2）とが混合されて、乾燥されてなる、繊維強化樹脂混合物（X）。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱された状態で、混合されてなる、繊維強化樹脂（Y）。
- [請求項9] ブロックイソシアネート化合物（A）と、セルロース繊維（B）と、熱可塑性樹脂（X2）とを含有する繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ

前記熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備えた、繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

[請求項10] 前記繊維強化樹脂混合物（X）が、さらに水（C）を含有する、請求項9に記載の繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

[請求項11] ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、

セルロース繊維（B）と、

アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（F）とを含有する、樹脂補強用混合物（X 1）。

[請求項12] 前記ブロックイソシアネート化合物（A）または前記ポリウレタン化合物（D）が、親水性基を有する、請求項11に記載の樹脂補強用混合物（X 1）。

[請求項13] さらに水（C）を含有する、請求項11または12に記載の樹脂補強用混合物（X 1）。

[請求項14] 請求項11～13のいずれかに記載の樹脂補強用混合物（X 1）と、熱可塑性樹脂（X 2）とを含有する、繊維強化樹脂混合物（X）。

[請求項15] 請求項13に記載の樹脂補強用混合物（X 1）と、熱可塑性樹脂（X 2）とが混合されて、乾燥されてなる、繊維強化樹脂混合物（X）。

[請求項16] 請求項14または15に記載の繊維強化樹脂混合物（X）が、前記熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上に加熱された状態で混合されてなる、繊維強化樹脂（Y）。

[請求項17] ブロックイソシアネート化合物（A）またはポリウレタン化合物（D）と、セルロース繊維（B）と、アニオン性界面活性剤（E）、または、シリコン系若しくはアセチレン系のノニオン性界面活性剤（F）と、熱可塑性樹脂（X 2）とを含有する繊維強化樹脂混合物（X）を、前記熱可塑性樹脂（X 2）が溶融する温度以上に加熱した状態

で混合する工程を備えた、繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

[請求項18] 前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ブロックイソシアネート化合物（A）を含有し、

前記繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ブロックイソシアネート化合物（A）のブロック基が解離し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備えた、請求項17に記載の繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

[請求項19] 前記繊維強化樹脂混合物（X）が、前記ポリウレタン化合物（D）を含有し、

前記繊維強化樹脂混合物（X）を、前記ポリウレタン化合物（D）が融着し且つ前記熱可塑性樹脂（X2）が溶融する温度以上に加熱した状態で、混合する工程を備えた、請求項17に記載の繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

[請求項20] 前記繊維強化樹脂混合物（X）が、さらに水（C）を含有する、請求項17～19のいずれかに記載の繊維強化樹脂（Y）の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, B29B7/10(2006.01)i, B29B7/46(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, D06M13/395(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)

C08L1/00-101/16, B29B7/10, B29B7/46, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08K5/29, D06M13/395

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y A	JP 57-31567 A (Monsanto Co.), 20 February 1982 (20.02.1982), entire text & US 4323625 A full text & EP 42700 A1 & DE 3170105 D & CA 1159986 A	1, 6-9 2-4 5, 10-20
Y A	WO 2012/137881 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), entire text & JP 5855091 B & US 2014/0031484 A1 full text & EP 2695902 A1 & CN 103492448 A	2, 3 1, 4-20

☒ 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
07 September 2016 (07.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

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/JP2016/070154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-72520 A (Takeda Chemical Industries, Ltd., Ganz Chemical Co., Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), entire text (Family: none)	4 1-3, 5-20
X Y A	JP 2013-253331 A (Teijin Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text (Family: none)	1, 4-10 2, 3 11-20
X Y A	JP 2013-253332 A (Teijin Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text (Family: none)	1, 4-10 2, 3 11-20
E, X E, A	JP 5954759 B1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture), 20 July 2016 (20.07.2016), entire text (Family: none)	1-10 11-20
A	JP 2013-1831 A (Teijin Fibers Ltd.), 07 January 2013 (07.01.2013), (Family: none)	1-20
A	JP 2013-166818 A (Kyoto-Shi, Kyoto University), 29 August 2013 (29.08.2013), & WO 2013/122171 A1	1-20
A	JP 2012-521450 A (Evonik Degussa GmbH), 13 September 2012 (13.09.2012), & US 2012/0003891 A1 & US 2014/0065911 A1 & WO 2010/108701 A1 & DE 102009001793 A & CA 2755936 A & AU 2010227757 A & KR 10-2011-0139702 A & CN 102361917 A & ES 2423802 T & RU 2011142633 A & ZA 201107682 B	1-20
A	JP 2003-105100 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), (Family: none)	1-20
A	JP 2011-6518 A (Polyplastics Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), (Family: none)	1-20
A	JP 2013-14741 A (Kao Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070154

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 6-502430 A (Weyerhaeuser Co.), 17 March 1994 (17.03.1994), & JP 6-503115 A & US 5008359 A & US 5140086 A & US 5280097 A & WO 1992/003286 A1 & WO 1992/009645 A1 & WO 1993/025384 A1 & CA 2089489 A & CA 2096534 A & AU 9115691 A & AU 4406893 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B29B7/10(2006.01)i, B29B7/46(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, D06M13/395(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. C08L1/00-101/16, B29B7/10, B29B7/46, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08K5/29, D06M13/395

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y A	JP 57-31567 A（モンサント・カンパニー）1982.02.20, 全文 & US 4323625 A, full text & EP 42700 A1 & DE 3170105 D & CA 1159986 A	1, 6-9 2-4 5, 10-20
Y A	WO 2012/137881 A1（関西ペイント株式会社）2012.10.11, 全文 & JP 5855091 B & US 2014/0031484 A1, full text & EP 2695902 A1 & CN 103492448 A	2, 3 1, 4-20

☒ 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

07.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

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）

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

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
Y A	JP 10-72520 A (武田薬品工業株式会社, ガンツ化成株式会社) 1998.03.17, 全文 (ファミリーなし)	4 1-3, 5-20
X Y A	JP 2013-253331 A (帝人株式会社) 2013.12.19, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-10 2, 3 11-20
X Y A	JP 2013-253332 A (帝人株式会社) 2013.12.19, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-10 2, 3 11-20
E, X E, A	JP 5954759 B1 (第一工業製薬株式会社, 地方独立行政法人京都市産業技術研究所) 2016.07.20, 全文 (ファミリーなし)	1-10 11-20
A	JP 2013-1831 A (帝人ファイバー株式会社) 2013.01.07 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2013-166818 A (京都市, 国立大学法人京都大学) 2013.08.29 & WO 2013/122171 A1	1-20
A	JP 2012-521450 A (エボニック デグサ ゲーエムベアーハー) 2012.09.13 & US 2012/0003891 A1 & US 2014/0065911 A1 & WO 2010/108701 A1 & DE 102009001793 A & CA 2755936 A & AU 2010227757 A & KR 10-2011-0139702 A & CN 102361917 A & ES 2423802 T & RU 2011142633 A & ZA 201107682 B	1-20
A	JP 2003-105100 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003.04.09 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2011-6518 A (ポリプラスチック株式会社) 2011.01.13 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2013-14741 A (花王株式会社) 2013.01.24 (ファミリーなし)	1-20

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 6-502430 A (ウェヤーハウザー・カンパニー) 1994. 03. 17 & JP 6-503115 A & US 5008359 A & US 5140086 A & US 5280097 A & WO 1992/003286 A1 & WO 1992/009645 A1 & WO 1993/025384 A1 & CA 2089489 A & CA 2096534 A & AU 9115691 A & AU 4406893 A	1-20