

(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
2025年2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/033466 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 64/118 (2017.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
B29C 64/209 (2017.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
B29C 64/295 (2017.01) *C08L 1/02* (2006.01)
B29C 64/393 (2017.01) *C08L 59/00* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *C08L 77/00* (2006.01)
B33Y 50/02 (2015.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/028274

(22) 国際出願日: 2024年8月7日(07.08.2024)

(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 2023-128552 2023年8月7日(07.08.2023) JP
特願 2023-128577 2023年8月7日(07.08.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 楠本 紗良 (KUSUMOTO, Sara); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

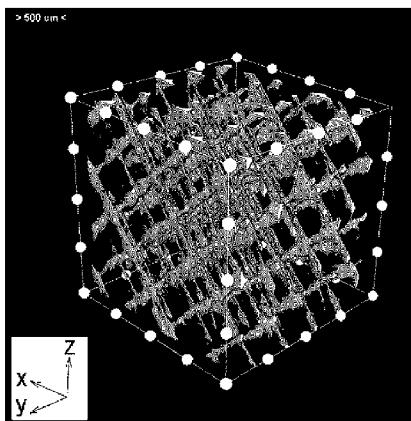
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: 3D-PRINTER MOLDED OBJECT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 3Dプリンター造形物及びその製造方法

図4



(57) Abstract: Provided are: a molded object having excellent strength and appearance and a method for producing same; and a resin composition and a 3D-printer molding material that yield such a molded object. In one embodiment, provided is a molded object that contains a thermoplastic resin and cellulose microfibrils. The molded object is outputted by a 3D printer and has a section having a thickness of 2.5 mm or more. At least one cubic region measures 2 mm × 2 mm × 2 mm and is selected from the section having a thickness of 2.5 mm or more so as not to include the outermost layer of the molded object, said cubic region having a porosity of 10 vol% or less, as determined using an X-Ray computer tomographic (CT) method.

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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))

(57) 要約: 強度及び外観に優れる造形物及びその製造方法、並びに、そのような造形物を与える樹脂組成物及び3Dプリンター用造形材料が提供される。一態様において、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物であって、前記造形物が、3Dプリンターの出力物であり、前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、前記厚み2.5mm以上の部位から前記造形物の最外層を含まないように選択した少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影(CT)法で求められる空隙率10体積%以下を有する、造形物が提供される。

明 細 書

発明の名称：３Ｄプリンター造形物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む３Ｄプリンター造形物及びその製造方法、等に関する。

背景技術

[0002] 従来、材料押出積層（ＭＥＸ）方式、光造形方式、材料噴射方式、粉末接着方式、粉末床熔融結合方式等、種々の造形方式に従った３Ｄプリンターが開発されている。３Ｄプリンターによる造形物は、製造が簡便であるため試作用途等に有用であるとともに、近年では実製品としての利用も有望視されている。一方、昨今の環境問題への関心の高まりから、３Ｄプリンター用造形材料においても、環境への負荷が少ない材料の使用が試みられている。例えば、造形物の物性向上のためのフィラーとして、軽量且つ生物由来であるセルロース系材料は有用である。中でも、セルロース微細繊維は、その微細構造の寄与によって、造形物に対して高弾性、加熱時の高い寸法安定性といった優れた特性を付与し得る。しかし、例えば材料押出積層（ＭＥＸ）方式の３Ｄプリントにおいては、造形材料を流体として積層する際、当該流体の流動挙動を適切に制御することが求められるところ、フィラーを含む造形材料の流動挙動の制御は難しい傾向がある。そこで、セルロース微細繊維のようなフィラーを含み且つ意図した特性（物性など）が実現された造形物を３Ｄプリンターによって製造するための種々の手法が提案されている。

[0003] 特許文献１は、３Ｄプリンタ用造形材料であって、（Ａ）ナノファイバー、（Ｂ）分散剤、および（Ｃ）熱可塑性樹脂または光硬化性樹脂からなる樹脂成分を主成分とする造形材料を記載する。特許文献１に記載される技術は、セルロースナノファイバーなどのナノファイバーを樹脂中に均一に分散させることにより、強度、弾性率が向上し、設計上の形状を造形物としてより正確に再現でき、表面平滑性に優れ、さらに透明性や染色性にも優れる三次

元造形物が得られる３Ｄプリンタ用の造形材料を提供することを目的とする。

[0004] 特許文献２は、熱溶解積層法３Ｄプリンターの造形材料用樹脂組成物であって、ポリアミド中にセルロース繊維を含有することを特徴とする樹脂組成物を記載する。特許文献２に記載される技術は、耐熱性が高く、熱溶解積層法３Ｄプリンターで設計通りの寸法で造形が可能であり、成形後の反りが小さく、吸水による寸法変化が小さい造形物を得ることができる樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0005] また、３Ｄプリントで高強度の造形物を高精細に形成するための造形技術も提案されている。

[0006] 特許文献３は、熔融した熱可塑性樹脂を吐出口から吐出し、基台の上で積層させて三次元造形物を形成する三次元造形物の製造方法において、前記吐出口を前記基台に対して相対的に移動させながら熔融した熱可塑性樹脂を吐出して壁を形成し、前記壁により水平方向が囲まれるが上方向は開放された空間を設ける壁形成工程と、前記空間の上方向から熔融した熱可塑性樹脂を吐出して前記空間に注入する注入工程を備える、ことを特徴とする三次元造形物の製造方法を記載する。特許文献３に記載される技術は、熱熔融積層造形法において、積層材の層間に隙間ができるのを抑制でき、形状精度がよく、強度が高い三次元造形物を形成する方法を提供することを目的とする。

[0007] 特許文献４は、結晶性熱可塑性樹脂を主成分とする造形材料を用い、熱溶解積層法により、特定の温度条件下で造形ステージ上に立体造形物を形成する第１工程と、前記第１工程後に、特定の温度条件下で、前記第１工程で形成した立体造形物を、前記造形ステージの表面から剥離する第２工程と、を含み、前記結晶性熱可塑性樹脂が、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、及びポリアミド樹脂からなる群より選択される１種である、立体造形物の製造方法を記載する。特許文献４に記載される技術は、熱溶解積層法による立体造形物の製造方法において、結晶性熱可塑性樹脂を主

成分として含む造形材料を用いながらも、積層時の反りの発生が抑えられ、かつ、造形中、形成した立体造形物が造形ステージ上にしっかりと固定されるとともに、形成後の立体造形物を造形ステージから容易に剥離することができる立体造形物の製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 特許文献5は、熱可塑性樹脂を含むフィラメントを、3Dプリンタを用いて熔融し、基材上に積層することを含む、立体構造物の製造方法であって、前記フィラメントの一端を、基材表面に基材との接着力が15N以上となるように接着し、前記フィラメントを、3Dプリンタのノズルから、前記基材と前記ノズルの少なくとも一方を移動させながら、前記基材表面に、吐出して、積層することを含む、立体構造物の製造方法を記載する。特許文献5に記載される技術は、造形性に優れた立体構造物を製造可能な立体構造物の製造方法を提供することを目的とする。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2017-170881号公報
特許文献2：国際公開第2019/088014号
特許文献3：特開2018-86829号公報
特許文献4：特開2021-172084号公報
特許文献5：国際公開第2017/126477号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、上記特許文献1～5に記載される技術によっても、フィラーを含む造形材料の流動挙動の制御はなお困難であり、強度及び外観に優れる造形物の安定的な製造は未だ達成されていない。

[0011] 本発明の一態様は、上記の課題を解決し、強度及び外観に優れる造形物及びその製造方法、並びに、そのような造形物を与える樹脂組成物及び3Dプリンター用造形材料の提供を目的とする。また本発明の一態様は、強度及び

外観に優れる造形物を安定的に製造可能である、3Dプリンター造形物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本開示は、以下の項目を包含する。

[1]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物であって、
前記造形物が、3Dプリンターの出力物であり、
前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、
前記厚み2.5mm以上の部位から選択した少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影（CT）法で求められる空隙率10体積%以下を有する、造形物。

[2]

前記立方体領域が、前記造形物の最外層を含まないように選択した領域である、項目1に記載の造形物。

[3]

前記少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が5つであり、前記空隙率の前記5つにおける数平均値が10体積%以下である、項目1又は2に記載の造形物。

[4]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂を含む、項目1～3のいずれか一項に記載の造形物。

[5]

示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される、前記造形物の結晶化度が、50%以下である、項目1～4のいずれか一項に記載の造形物。

[6]

前記熱可塑性樹脂が、融点150℃～300℃の結晶性樹脂を含む、項目1～5のいずれか一項に記載の造形物。

[7]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径 1 0 0 0 n m 以下を有する、項目 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の造形物。

[8]

前記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、前記セルロース微細繊維 1 質量部～ 1 5 0 質量部を含む、項目 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の造形物。

[9]

項目 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3 D プリンターの吐出口から吐出して積層することを含む、方法。

[1 0]

前記樹脂組成物を、フィラメント状の 3 D プリント用造形材料として前記 3 D プリンターに供給し、

前記 3 D プリント用造形材料の熔融物を前記吐出口から吐出する、項目 9 に記載の方法。

[1 1]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、
前記方法が、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3 D プリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記造形物が、厚み 2 . 5 m m 以上の部位を有し、

前記厚み 2 . 5 m m 以上の部位から選択した少なくとも 1 つの 2 m m × 2 m m × 2 m m の立方体領域が、X 線コンピュータ断層撮影 (C T) 法で求められる空隙率 1 0 体積 % 以下を有する、方法。

[1 2]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3 D プリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記吐出口の温度を、前記樹脂組成物が剪断速度 1 0 0 0 秒⁻¹で剪断粘度 6 0 0 k P a . s 未満を示し且つ伸長速度 1 0 秒⁻¹で伸長粘度 1 0 k P a . s 超

を示す温度に設定する、方法。

[1 3]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度 ($T1$) は、前記樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度 ($T2$) よりも低く、且つ前記温度 ($T1$) と前記温度 ($T2$) との差は 40°C 以上であり、

前記吐出口の温度 ($T3$) を、前記温度 ($T1$) 超且つ前記温度 ($T2$) 未満に設定する、方法。

[1 4]

前記造形物が、厚み 2.5 mm 以上の部位を有し、

前記厚み 2.5 mm 以上の部位から選択した少なくとも1つの $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影 (CT) 法で求められる空隙率 $10 \text{ 体積}\%$ 以下を有する、項目 12 又は 13 に記載の方法。

[1 5]

前記立方体領域が、前記造形物の最外層を含まないように選択した領域である、項目 11 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

[1 6]

前記樹脂組成物を、フィラメント状の3Dプリント用造形材料として前記3Dプリンターに供給し、

前記3Dプリント用造形材料の溶融物を前記吐出口から吐出する、項目 11 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

[1 7]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される1種以上である、項目 11 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

[1 8]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂を含む、項目 1 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

[1 9]

示差走査熱量計（D S C）を用いて測定される、前記造形物の結晶化度が、5 0 % 以下である、項目 1 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

[2 0]

前記熱可塑性樹脂が、融点 1 5 0 °C ～ 3 0 0 °C の結晶性樹脂を含む、項目 1 1 ～ 1 9 のいずれか一項に記載の方法。

[2 1]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径 1 0 0 0 n m 以下を有する、項目 1 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

[2 2]

前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、前記セルロース微細繊維 1 質量部～ 1 5 0 質量部を含む、項目 1 1 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

[2 3]

前記造形物の L 値が 3 5 以上である、項目 1 1 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の方法。

[2 4]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物が剪断速度 1 0 0 0 秒⁻¹で剪断粘度 6 0 0 k P a . s 以下を示す最低温度（T 1）は、前記樹脂組成物が伸長速度 1 0 秒⁻¹で伸長粘度 1 0 k P a . s 以上を示す最高温度（T 2）よりも低く、

前記温度（T 1）と前記温度（T 2）との差が、4 0 °C 以上である、樹脂組成物。

[2 5]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からな

る群から選択される１種以上である、項目２４に記載の樹脂組成物。

[２６]

前記熱可塑性樹脂が、融点１５０℃～３００℃の結晶性樹脂を含む、項目２４又は２５に記載の樹脂組成物。

[２７]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径１０００ｎｍ以下を有する、項目２４～２６のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[２８]

前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂１００質量部に対して、前記セルロース微細繊維１質量部～１５０質量部を含む、項目２４～２７のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[２９]

項目２４～２８のいずれか一項に記載の樹脂組成物で構成されるフィラメントである、３Ｄプリント用造形材料。

[３０]

Ｌ値が３５以上である、項目２９に記載の３Ｄプリント用造形材料。

[３１]

項目２４～２８のいずれか一項に記載の樹脂組成物、又は項目２９若しくは３０に記載の３Ｄプリント用造形材料を３Ｄプリンターにより造形してなる、造形物。

[３２]

Ｌ値が３５以上である、項目３１に記載の造形物。

発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、強度及び外観に優れる造形物及びその製造方法、並びに、そのような造形物を与える樹脂組成物及び３Ｄプリンター用造形材料が提供され得る。また本発明の一態様によれば、強度及び外観に優れる造形物を安定的に製造可能である、３Ｄプリンター造形物の製造方法が提供され得る。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ディスクリファイナーの刃及び溝の配置例について説明する図である。

[図2]ディスクリファイナーの刃幅、溝幅及び刃間距離について説明する図である。

[図3]ダンベル形状の造形物の寸法を示す図である。

[図4]実施例 A 1 の部位 3 における、X 線 C T による 3 次元画像を示す図である。

[図5]比較例 A 1 の部位 3 における、X 線 C T による 3 次元画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の例示の形態（以下、本実施形態ともいう。）について説明するが、本発明はこれらの形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0016] 《造形物及びその製造方法》

本発明の一態様は、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物を提供する。一態様において造形物は 3 D プリンターの出力物である。一態様において、造形物は厚み 2. 5 m m 以上の部位を有し、当該厚み 2. 5 m m 以上の部位から（一態様において、造形物の表面を含まないように）選択した少なくとも 1 つの 2 m m × 2 m m × 2 m m の立方体領域が、空隙率 1 0 体積 % 以下を有する。

本発明の一態様はまた、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物（一態様において上記の造形物）の製造方法であって、

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3 D プリンターの吐出口から吐出して積層することを含む、方法を提供する。当該方法の一態様においては、樹脂組成物を、フィラメント状の 3 D プリント用造形材料として 3 D プリンターに供給し、3 D プリント用造形材料の熔融物を吐出口から吐出する。

[0017] 本発明の一態様は、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の

製造方法であって、

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

下記(1)及び／又は(2)を満たす、方法を提供する。

(1) 吐出口の温度を、樹脂組成物（一態様において3Dプリンター用造形材料の形態である。以下同様。）が剪断速度 1000秒^{-1} で剪断粘度 $600\text{kPa}\cdot\text{s}$ 未満を示し且つ伸長速度 10秒^{-1} で伸長粘度 $10\text{kPa}\cdot\text{s}$ 超を示す温度に設定する。

(2) 樹脂組成物が剪断速度 1000秒^{-1} で剪断粘度 $600\text{kPa}\cdot\text{s}$ 以下を示す最低温度（ $T1$ ）は、樹脂組成物が伸長速度 10秒^{-1} で伸長粘度 $10\text{kPa}\cdot\text{s}$ 以上を示す最高温度（ $T2$ ）よりも低く、温度（ $T1$ ）と温度（ $T2$ ）との差は 40°C 以上であり、吐出口の温度（ $T3$ ）を、温度（ $T1$ ）超且つ温度（ $T2$ ）未満に設定する。

[0018] 本実施形態において、3Dプリンターは、典型的には材料押出積層（ME X）方式である。3Dプリンターは従来公知の構成を有してよく、典型的には以下の手順で造形を行う。所望の造形物形状に係る各種の3次元データに基づいて3Dプリンター用データを生成する。当該3Dプリンター用データに基づいて、樹脂組成物である造形材料を流体として吐出して積層する。一態様において、流体は、樹脂組成物である造形材料の溶融物である。ノズルの吐出口から流体をステージ（すなわちプラットフォーム）の表面上に吐出する。ステージ及び／又は吐出口を移動させることで、吐出口とステージとの相対的位置を移動（典型的には走査）させる。これにより、流体が線状に堆積して積層される。堆積した流体が固化して、所望形状の造形物を形成する。造形材料は、典型的にはフィラメントである。一態様において、造形材料は、搬送部（例えばギア）を通過し、加熱部で加熱溶融された後、ノズルに導入され、ノズルの吐出口から吐出される。ノズルは、所望の吐出口温度を与えるように加熱されていてよい。造形物の形状と積層方向との関係は造形物の用途に応じて適宜設計してよい。例えば、ステージは水平又は傾斜し

ていてよい。所望に応じて、造形物を支えるためのサポート材を用いてもよい。

[0019] ステージ表面の材質は、造形物の材質に応じて適宜選択でき、有機材料（例えば樹脂系材料）、無機材料（例えば金属、ガラス等）、又はこれらの組合せであってよい。樹脂組成物由来である造形物が造形中にステージに良好に密着する点で、ステージ表面は一態様において樹脂系材料である。ステージ表面には必要に応じて表面処理がされていてもよい。

[0020] 吐出口の移動態様は特に限定されず、目的に応じて適宜設定される。例えば、まず造形物の枠部を形成し、次いで枠部の内側を充填してよい。枠部は、例えば1～2層で構成されてよいがこれに限定されない。

[0021] 造形物の強度及び外観には、造形材料の材質に加えて、積層構造の均一性が大きく影響する。本発明者は、造形物が良好な強度及び外観を示すための望ましい積層構造の詳細を種々検討し、その結果、積層構造の層間の形態と、各層における固化物自体の形態との両方が、強度及び外観に大きく寄与していることを見出した。具体的には、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物において、本実施形態の手法で求められる空隙率を特定以下とすることが、高い強度と良好な外観との両立に有利であることを見出した。

[0022] 一般に、熱可塑性樹脂とフィラーとを含む造形材料を3Dプリンターの吐出口から流体として吐出すると、流体中のフィラー同士の干渉によって、空隙を内包する固化物が生じ易い。このような層内の空隙は、造形物の強度及び外観を悪化させ得る。また、吐出された流体の流動性が過度に低いと、形成済の層の表面に対する流体の濡れ性が低いために層間密着性が低くなる傾向があり、場合によっては層間の空隙が生じる。層間密着性の不足、特に層間の空隙もまた、造形物の強度及び外観を悪化させ得る。一方、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形材料では、フィラー同士の干渉が生じ難いことで固化物中の空隙が少ない傾向がある。その要因は定かではないが、セルロース微細繊維の特性、すなわち、微細構造であること、無機繊維と比べて軟質であること、等が寄与していると推測される。また、流体をより

低粘度で吐出できれば、層間密着性は向上する傾向がある。熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形材料は、吐出条件の制御による粘度制御の自由度が高い傾向にある。その要因は定かではないが、セルロース微細繊維を含む樹脂組成物がチキソトロピー性を示し易いこと等が寄与していると推測される。本発明者は、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形材料の流体を制御された条件下で吐出して、本実施形態の空隙率を有する造形物を形成することで、強度及び外観に優れる造形物が提供され得ることを見出した。

[0023] <空隙率>

一態様においては、造形物が厚み 2.5 mm 以上の部位を有し、当該厚み 2.5 mm 以上の部位から（一態様において、造形物の最外層を含まないように）選択した少なくとも 1 つの 2 mm × 2 mm × 2 mm の立方体領域が、X 線コンピュータ断層撮影（X 線 CT）法で求められる空隙率 10 体積% 以下を有する。

[0024] X 線 CT 法では、試料の断層撮影を行って断層像を取得し、当該断層像から 3 次元像を構築し、当該 3 次元像の画像解析により目的の構造部位を特定する。ボクセル毎の数値データを解析することで体積基準の空隙率を算出可能である。本実施形態では、造形物の内部構造を代表する部位として、2 mm × 2 mm × 2 mm の立方体領域を評価対象とし、当該立方体領域に存在する空隙を画像解析により特定する。3D プリントにおいては、流体を線状に積層して造形物を形成するという原理上、造形物の表面では、当該造形物の所望外形を形成する必要性に起因して、空隙率のばらつきが大きくなる傾向がある。一態様においては、このような表面を含まず且つ一辺 2 mm という比較的大サイズを有する立方体領域を評価対象とすることによって、得られる空隙率の値は、造形物の内部構造を適切に代表する。したがって、一態様において、空隙率は、造形物における層間の密着性と層内の均一性とを総合的に反映しており、造形物の強度及び外観の有用な指標であり得る。なお、空隙率は造形物の内部構造を代表できるところ、本実施形態の空隙率が小さ

い造形物は、層間の密着性及び層内の均一性が共に良好であることにより、強度に加えて外観にも優れ得る。

[0025] 空隙率は、一態様において、10体積%以下、又は9体積%以下、又は8体積%以下である。空隙率は小さい方が有利であるが、造形物の製造容易性の観点から、一態様において、1体積%以上、又は1.5体積%以上、又は2体積%以上であってよい。

[0026] 造形物から厚み2.5mm以上の部位を選択する際には、一態様において、最外層を含まないように行う。また、厚み2.5mm以上の部位から2mm×2mm×2mmの立方体領域を選択する際、一態様においては、造形物の形状に応じ、当該造形物の全体を代表するよう選択する。立方体領域の数は、造形物の全体を代表するのに適した数とする。選択する立方体領域の数は、一態様において、5以上であってよく、一態様において、50以下であってよい。例えば、造形物が平歯車形状である場合、歯先、歯元、ハブ、及びリムから計5つ（歯先からは2つ、他からは1つ選択）の立方体領域を選択してよい。一態様において、空隙率は、選択した上記立方体領域の各々の値の数平均値である。一態様においては、上記立方体領域が5つであり、空隙率の当該5つにおける数平均値が、上記で例示した範囲である。空隙率のより詳細な測定手順は、本開示の〔実施例〕の項に記載する。

[0027] 空隙率を調整する手段としては、樹脂組成物の組成及び3Dプリンターの造形条件について、本開示で例示する要素の1つ以上を調整することが挙げられる。特に、セルロース微細繊維が樹脂組成物中で良好に分散していること、及びセルロース微細繊維の繊維径がノズル径に対して顕著に小さいことは、流体中のセルロース微細繊維同士の干渉抑制に有利であり得、剪断粘度の調整は層間密着性向上に有利であり得る。

[0028] <結晶化度>

示差走査熱量計（DSC）で測定される、造形物の結晶化度は、造形時の反り抑制の観点から、好ましくは、50%以下、又は45%以下、又は40%以下である。結晶化度は、造形物の製造容易性、造形物の強度の観点から

、一態様において、10%以上であることができる。

一態様においては、本実施形態の熱可塑性樹脂の結晶化度が、50%以下、又は45%以下、又は40%以下であってよく、10%以上であってよい。一態様においては、ポリアミド系樹脂の結晶化度が上記範囲であってよい。

一態様においては、本実施形態の樹脂組成物の結晶化度が、50%以下、又は45%以下、又は40%以下であってよく、10%以上であってよい。

[0029] <造形条件>

第1の側面において、造形物の層間及び層内の空隙を低減する観点から、吐出口から吐出される流体は、良好な流動性を有していること（一態様において、低粘度であること）が有利である。しかし、流体が低粘度である場合、下記（1）及び（2）が生じる。（1）造形中に、吐出を中断した状態でステージに対する吐出口の相対位置を移動させる際、吐出口から流体が垂れ落ちて糸引きが生じることで、形成済の層の上に不所望の流体が付着して毛羽立ち等の欠陥を生じること、及び（2）樹脂組成物からフィラメント状の造形材料を製造する際、樹脂組成物が自重で不所望に垂れ落ちる（すなわちドロダウン）ことでフィラメント径が不均一になり（すなわち、ドロダウンとその後の細線化との繰返しによるフィラメント径の不均一化が生じ）、造形時のフィラメントの加熱が不均一になって不均一な造形物が形成されること。

また、第2の側面において、造形物の強度及び外観には、造形材料の材質に加えて、積層構造の均一性が大きく影響する。従来技術では、強度及び外観に優れる造形物を安定的に製造することは困難であった。その要因として、上記（1）及び（2）が挙げられる。

このような糸引き及びドロダウンによって、高精細且つ均一な積層構造の形成が妨げられ、これにより、造形物の強度及び外観が悪化する場合がある。糸引きを防止するために、通常は、吐出を中断する際、ノズル奥の送出ギアを逆回転させて造形材料の引き戻し（リトラクション）を行う。しかし

、このリトラクションを行っても、糸引きを良好に防止できない場合がある。

[0030] 本発明者は、糸引き及びドロダウンの程度には、吐出された流体の特性の中でも特に伸長粘度が大きく寄与することを見出した。流体が、特定剪断速度における特定剪断粘度と、特定伸長速度における特定伸長粘度との組合せを具備する場合、易造形性の実現と、糸引き及びドロダウンの抑制との両立という利点を得られる。

第2の側面に係る造形物の安定的な製造に関し、糸引き及びドロダウンは、流体を高粘度化することで低減され得るが、過度に高粘度の流体は吐出が困難である。吐出容易性（すなわち易造形性）を維持しつつ、糸引き及びドロダウンを抑制するような造形条件は、見出すことが不可能であるか、可能であるとしても過大な試行錯誤を要していた。伸長粘度が過度に低い場合、糸引き及びドロダウンの低減が困難である。流体が、特定剪断速度における特定剪断粘度と、特定伸長速度における特定伸長粘度との組合せを具備する場合に、易造形性の実現と、糸引き及びドロダウンの抑制との両立という利点を得られることは、造形物の安定的な製造に有利である。

[0031] 一態様においては、吐出口の温度を、樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 未満を示す温度に設定する。一態様においては、吐出口の温度を、樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 未満を示し且つ伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 超を示す温度に設定する。剪断速度 1000 秒^{-1} は、吐出時に流体に掛かる剪断速度の指標であり、流体の吐出を安定的にして造形物を精度良く形成するためには、当該剪断速度における剪断粘度は高過ぎないことが有利である。一態様において、上記剪断粘度が高過ぎないことは、造形物の層間及び／又は層内の空隙を低減して良好な強度及び／又は外観を得る点で有利であり得る。一方、伸長速度 10 秒^{-1} は、吐出中断時のリトラクションにより吐出口の流体に掛かる伸長速度の指標であり、糸引き及びドロダウンを抑制するためには、当該伸長速度における伸長粘度は低過ぎないことが有利である。すなわち、樹脂

組成物が、剪断速度 1000 秒^{-1} において所定未満の剪断粘度を示すとともに、伸長速度 10 秒^{-1} において所定超の伸長粘度を示す状態にあるとき、当該樹脂組成物は、吐出口から安定的に吐出可能であり且つ糸引き又はドロダウんがし難いという特徴を示し得る。そして、ある樹脂組成物において、上記の特徴を示し得る温度範囲が広範であることは、当該樹脂組成物が、造形条件（特に温度）の厳密な制御を必要とせず、易造形性、糸引き抑制及びドロダウん抑制を簡便に同時達成できることを意味する。

[0032] 樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度（ T_1 ）は、熱可塑性樹脂、セルロース微細繊維、及び任意の追加の成分の各々の種類及び量によって異なるが、一態様において、 170°C 以上、又は 180°C 以上、又は 190°C 以上であり、一態様において、 260°C 以下、又は 250°C 以下、又は 240°C 以下である。

[0033] 樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度（ T_2 ）は、熱可塑性樹脂、セルロース微細繊維、及び任意の追加の成分の各々の種類及び量によって異なるが、一態様において、 220°C 以上、又は 230°C 以上、又は 240°C 以上であり、一態様において、 310°C 以下、又は 300°C 以下、又は 290°C 以下である。

[0034] 温度（ T_1 ）及び温度（ T_2 ）は、熱可塑性樹脂の融点がより高い場合、熱可塑性樹脂の分子量がより大きい場合、セルロース微細繊維の含有量がより多い場合等において、より高い傾向がある。

[0035] 樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 未満を示し且つ伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 超を示す温度としての吐出口の温度は、熱可塑性樹脂、セルロース微細繊維、及び任意の追加の成分の各々の種類及び量によって異なるが、一態様において、 230°C 以上、又は 235°C 以上、又は 240°C 以上であり、一態様において、 300°C 以下、又は 295°C 以下、又は 290°C 以下である。一態様において、吐出口の温度はノズル温度として制御される。吐出口は、1つ又は2つ以上であってよいが、高精細な造形物を形成する場合、好ましくは1つである。

[0036] 一態様においては、樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度 ($T1$) は、樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度 ($T2$) よりも低い。このような樹脂組成物は、吐出温度が適切に制御された場合に、吐出口から安定的に吐出可能であり且つ糸引き又はドロダウんがし難いという特徴を示し得る。造形条件（特に温度）の厳密な制御を必要とせず、易造形性、糸引き抑制及びドロダウん抑制を簡便に同時達成する観点から、温度 ($T1$) と温度 ($T2$) との差は、大きい方が有利であり、一態様において、 40°C 以上、又は 45°C 以上、又は 50°C 以上である。上記差は、樹脂組成物の調製容易性の観点から、一態様において、 100°C 以下、又は 90°C 以下、又は 80°C 以下であってよい。一態様において、熱可塑性樹脂に対するセルロース微細繊維の添加は、剪断粘度を顕著には変化させない一方で、伸長粘度を顕著に上昇させる傾向がある。したがって、熱可塑性樹脂に対してセルロース微細繊維を組合せることは、上記差を大きくする一要因であり得る。上記差をより大きくする手段としては、セルロース微細繊維の繊維径を小さくすること、セルロース微細繊維を熱可塑性樹脂中により微細に分散させること、セルロース微細繊維による補強性をより高くすること（例えば、セルロース微細繊維の原料として、コットンリントー等の非木材材料を用いること）等も挙げられる。

[0037] 一態様においては、吐出口の温度 ($T3$) を、温度 ($T1$) 超且つ温度 ($T2$) 未満に設定する。この場合、 $(T3 - T1) / (T2 - T1)$ 比は、熱可塑性樹脂、セルロース微細繊維、及び任意の追加の成分の各々の種類及び量によって異なるが、一態様において、 0.25 以上、又は 0.3 以上、又は 0.35 以上であってよく、一態様において、 1.0 未満、又は 0.95 以下、又は 0.9 以下であってよい。

[0038] 剪断粘度及び伸長粘度は、ツインキャピラリーレオメーターで測定される値である。樹脂組成物が示す剪断粘度及び伸長粘度は、当該樹脂組成物で構成される3Dプリンター用造形材料又は造形物においても同様であると見做

してよい。但し、発泡が見られる造形物はこの限りではない。

[0039] 吐出口の温度は、流体と形成済の層との密着性を良好にすることで造形物の強度を良好にする観点から、好ましくは、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合の融点、又は非晶性樹脂の場合のガラス転移点（樹脂組成物においてこれらが複数存在する場合には最も高温の値）（本開示で、溶融温度ともいう。）よりも、 10°C 以上、又は 15°C 以上、又は 20°C 以上、高い温度であり、流体の糸引きを防止して造形物の良好な外観を得る観点から、好ましくは、当該溶融温度よりも、 80°C 以下、又は 70°C 以下、又は 60°C 以下、高い温度である。例えば、溶融温度が 225°C である樹脂組成物を用いる場合、吐出口の温度は、好ましくは、 235°C 以上、又は 240°C 以上、又は 245°C 以上であり、好ましくは、 305°C 以下、又は 295°C 以下、又は 285°C 以下である。

[0040] ステージの表面温度は、ステージが造形物を急激に冷却することによる造形物の収縮を防止する観点、及びステージと造形物との密着不足による造形中の造形物落下を防止する観点から、好ましくは、 40°C 以上、又は 50°C 以上、又は 60°C 以上であり、造形物の1層目（すなわちステージと接する部位）の固化を妨げないようにする観点から、好ましくは、 160°C 以下、又は 140°C 以下、又は 130°C 以下である。

[0041] 吐出口径は、造形材料の種類、造形物の所望の形状等に応じて適宜設計してよく、一態様において、 0.1 mm 以上、又は 0.2 mm 以上、又は 0.4 mm 以上であり、一態様において、 1.5 mm 以下、又は 1.0 mm 以下、又は 0.8 mm 以下である。

[0042] 造形速度は、一態様において、ステージに対する吐出口の相対的な位置の走査速度である。造形速度は、造形材料の種類、造形物の所望の形状等に応じて適宜設計してよく、一態様において、 5 mm/秒 以上、又は 8 mm/秒 以上、又は 10 mm/秒 以上であってよく、一態様において、 200 mm/秒 以下、又は 100 mm/秒 以下、又は 50 mm/秒 以下であってよい。走査速度は、一定でもよいし造形物の部位に応じて適宜変更してもよい。変更

の例としては、反りが発生しやすい箇所の反り収縮抑制のために造形速度を調整すること等が挙げられる。

[0043] 層高さ（積層ピッチ）は、造形材料の種類、造形物の所望の形状等に応じて適宜設計してよい。積層回数が少ないために迅速なプリントが可能である点で、好ましくは、0.1 mm以上、又は0.15 mm以上、又は0.2 mm以上であり、高精細な造形物を形成できる点で、好ましくは、0.8 mm以下、又は0.6 mm以下、又は0.4 mm以下である。吐出口径（mm）に対する積層ピッチ（mm）の比は、一態様において、0.1以上、又は0.25以上であってよく、一態様において、1以下、又は0.8以下、又は0.6以下であってよい。

[0044] ≪樹脂組成物≫

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンター用造形材料として用いて造形に供してよい。以下、樹脂組成物の好適例を説明する。

[0045] <セルロース微細繊維>

本実施形態のセルロース微細繊維は、未修飾でも化学修飾されていてもよい。セルロース微細繊維は、一態様において、化学修飾されたセルロース微細繊維である。本開示で、化学修飾されたセルロース微細繊維とは、セルロース繊維に存在するセルロース分子の骨格におけるグルコピラノース単位に含まれる三つの水酸基のうち少なくとも一部が化学修飾されているセルロース微細繊維を意味する。ここでいう少なくとも一部とは、グルコピラノース単位が複数重合したセルロース構造のうち、少なくとも一つのグルコピラノース単位の少なくとも一つの水酸基が化学修飾されていることを示す。典型的な態様において、セルロース全体は化学修飾されておらず、化学修飾セルロース微細繊維は化学修飾前のセルロースの結晶構造を保持している。例えば、X線回折（XRD）で分析したときに、セルロースⅠ型の結晶構造を確認できる。

[0046] [セルロース原料]

セルロース微細繊維の原料としては、特に限定されず、木材系セルロース原料（例えば、針葉樹チップ、及び広葉樹チップ）、或いは非木材系セルロース原料（コットン由来、麻由来、バガス由来、ケナフ由来、竹由来、ワラ由来、海藻由来、藻類由来、ホヤ由来及びバクテリアセルロース由来など）が使用できる。針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等のいわゆる木材パルプ、及び、コットンリントールパルプ、麻パルプ、バガスパルプ、ケナフパルプ、竹パルプ、及びワラパルプ等の非木材パルプなどの、Ⅰ型結晶化度の高いセルロース原料を用いることが好ましい。セルロース微細繊維は、一態様において植物由来であり、一態様において木材由来であり、一態様においてコットン由来である。

[0047] また、セルロース微細繊維を樹脂に複合化する際の熱による変色及び物性低下を抑制する観点から、セルロース原料の構成糖分析によるグルコース含有率は、90質量%以上であることが好ましく、91質量%以上であることがより好ましく、93質量%以上であることがさらに好ましい。グルコース含有率の上限は特に限定されないが、セルロース原料の収穫時若しくは精製工程、又はセルロース微細繊維の製造工程で混入し得る不純物（例えば多糖類以外の成分、例えば油脂成分、各種コンタミ成分等）の限界を考慮すると、99.5質量%以下であることが好ましい。セルロース原料において、グルコース含有率が高いことは、通常、セルロース純度が高いことを表す。高セルロース純度のセルロース原料を用いて得られるセルロース微細繊維は、弾性率及び耐熱性を低下させ得る成分、例えば、アルカリ可溶多糖類、酸不溶成分等の量が少ないという利点を有する。

[0048] 構成糖分析によるグルコース含有率の測定方法は以下の通りである。構成糖分析は米エネルギー省の国立再生可能エネルギー研究所の分析手順（Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. :Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory(NREL), USA, 2008.)により行うことができる。試料200mgに72%硫酸を3ml加えて、30

℃で1時間膨潤させたのち、純水84m lで125m lの耐圧ビンに流し込み、120℃で1時間加水分解させる。その後、1G-3ガラスフィルター（105℃で恒量したもの）で熱いうちに吸引濾過し、固液分離後、濾液を100m lに定容し、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（FL検出法）にて構成糖を定量することができる。

[0049] セルロース原料は精製されていてもよい。精製セルロース原料としては、前述のセルロース原料、例えば針葉樹チップ、広葉樹チップ、或いは非木材系セルロース原料（コットン由来、麻由来、バガス由来、ケナフ由来、竹由来、ワラ由来など）から、蒸解処理による脱リグニン、及びヘミセルロース除去を目的とした精製工程及び漂白工程を経て得られる、精製パルプ又は綿状精製物を使用することができる。さらに、再生セルロース繊維のカット糸、及びエレクトロスピング法により得られた再生セルロースのカット糸も、精製セルロース原料として使用することができる。セルロース原料の種類に応じて適切な精製処理の条件（例えば、蒸解温度、蒸解時のアルカリ濃度、漂白剤濃度、又は漂白時間）を設定し、高いセルロース純度を保持する精製セルロース繊維を製造し、セルロース原料として使用するのが好ましい。

[0050] 高いセルロース純度、工業的な入手容易性、及び品質の安定性の観点では、コットン（コットンリント又はコットンリント）由来のセルロース微細繊維が好ましく、コットンリントパルプ由来のセルロース微細繊維が特に好ましい。

[0051] 昨今のサステナブル社会実現の要求から、セルロース原料としては、リサイクルコットン、リサイクル木材等のリサイクル材を使用することも可能である。ここでいうリサイクルコットンとは、紡績工場及び縫製工場で廃棄されていた綿の裁断くず及び落ち綿を集め、破碎して作った繊維、一旦、布、衣類等の形態に調製されたコットンを破碎して得られた繊維等のことをいう。また、リサイクル木材とは、製材工場等の残材、建設発生木材、間伐材・林地残材等をチップ化し、常法によりパルプ化したものをいう。本実施形態のセルロース原料としては、上述のリサイクル材のなかでも、リサイクル

コットンが好ましい。

[0052] さらに、未精製セルロース原料又は精製セルロース原料（例えば精製パルプ）をさらに水中に浸漬して100℃以上の温度で熱処理を行うこと、及び、未精製セルロース原料又は精製セルロース原料を水酸化ナトリウム水溶液のような強アルカリ水溶液（アルカリ濃度：1質量%～10質量%）の中に浸漬して0℃～60℃の範囲で一定時間静置又は攪拌を行い、その後に水洗を繰り返すアルカリ処理を行うことは、熱安定性に優れるセルロース微細繊維を得る上で有効である。

[0053] また、未精製セルロース原料又は精製セルロース原料をさらに水中に浸漬して35℃～55℃の範囲でキシラーゼ、マンナーゼのようなヘミセルロース分解酵素又はセルラーゼを作用させた酵素処理を行うことも、高純度の精製セルロース原料を得るために有効であり得る。

[0054] 特に、上述の熱処理、アルカリ処理及び酵素処理のうち複数の処理を組み合わせることで精製を行うことは、より高純度の精製セルロース原料を得るために有効であり得る。これらの処理は、微細化処理の負荷を軽減するだけでなく、セルロース原料を構成するミクロフィブリルの表面及び間隙に存在するリグニン及びヘミセルロースなどの不純物成分を水相へ排出し、その結果、精製セルロース原料のセルロース純度を高める効果もあるため、顕著に有効であり得る。

[0055] なお、構成糖分析によるグルコース含有率は、セルロース原料に限らず、セルロース微細繊維においても高いことが好ましい。セルロース微細繊維のグルコース含有率は、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、上限は特に限定されないが、一態様において99.5質量%以下である。

[0056] [白色度]

本実施形態のセルロース微細繊維の白色度は、好ましくは、50%以上、又は60%以上、又は70%以上、又は80%以上、又は90%以上、又は95%以上である。ここでいう白色度は、分光白色度計・色差計（例えば、

日本電色工業株式会社製 PF700型)を使用し、「紙・板紙及びパルプのISO白色度拡散青色光反射率の測定方法(JIS P8148、ISO 2470)」で測定される値のことをいう。セルロース原料又はセルロース微細繊維がシート状で得られる場合、これらをそのまま測定に供する。一方、湿潤状態の場合は、セルロース原料又はセルロース微細繊維を目付け50g/m²以上となるように、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製メンブレンフィルターを備えた吸引濾過装置で抄紙し、80℃で平衡水分になるまで乾燥して、セルロースシートを作製し、これを用いて、上述の装置で白色度の測定を行う。白色度が高いほど、セルロース微細繊維は耐熱性に優れるため、樹脂と熔融混練で複合化して得られる樹脂組成物をメカニカルリサイクルした際の強度、弾性率、及び寸法安定性が向上するため好ましい。セルロース微細繊維の白色度は、大きいほど上記効果が高まるため上限は限定されないが、セルロース微細繊維の実質的に得られる白色度は、一態様において99%以下である。

[0057] 上述のセルロース微細繊維の白色度を達成する手段としては、セルロース原料に対し、解繊処理に先立って漂白処理等の処理を行うことが挙げられる。本実施形態の解繊工程において、通常、白色度は大きく低下しないことから、解繊に供されるセルロース原料の白色度は、セルロース微細繊維の白色度と一致する。したがって、セルロース原料の白色度は、好ましくは、50%以上、又は60%以上、又は70%以上、又は80%以上、又は90%以上、又は95%以上である。この値が大きいほど上記効果が高まるため上限は限定されないが、セルロース原料の実質的に得られる白色度は、一態様において99%以下である。

[0058] [セルロース原料の繊維長分布]

一態様において、セルロース原料は、繊維形状自動分析計における、平均繊維長(具体的には後述の長さ加重平均繊維長)が3mm以下であり、及び/又は、繊維長が3mm以上の繊維の数割合が20%以下である。セルロース原料が特定の繊維長分布を有することで、解繊工程(例えば、ディスクリ

ファイナー又は高圧ホモジナイザー等を使用する叩解)の際に、微細化又は叩解部のエネルギー伝達が良好になり、更に詰まりが発生しにくいため、セルロースが比較的高濃度で存在するスラリーにおいても安定した解繊処理が達成される。

[0059] 平均繊維長は、より好ましくは2.5 mm以下であり、さらに好ましくは2.0 mm以下であり、特に好ましくは1.6 mm以下である。この平均繊維長は小さいほど上記の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、叩解処理後のセルロース微細繊維をフィラーとして使用する際の機械特性を考慮すると0.1 mm以上が好ましく、0.5 mm以上がより好ましい。

[0060] 繊維長が3 mm以上の繊維の数割合は、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。この値が小さいほど上記の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、現実的な前処理で得られる範囲としては0.5%以上が好ましく、1%以上がより好ましい。

[0061] 上述のセルロース原料の繊維長は、繊維形状自動分析計(Techpap社製Morphi Neo)を用いて測定できる。以下に測定手順を説明する。

[0062] セルロース原料を純水に分散し、1 Lの水分散体を用意する。ここで、セルロース原料の固形分濃度は0.003~0.005質量%とする。なお、希釈前のセルロース原料が2質量%未満の水分散体である場合には、スパチュラ等で簡易的に混ぜるだけで良いが、2質量%以上の水分散体、含水ケーキ若しくは粉末状等である場合においては、高せん断ホモジナイザー(例えば、IKA製、商品名「ウルトラタックスT18」)を用い処理条件:回転数25,000 rpm×5分間で分散処理を行う。水以外の媒体に分散されている場合、上記高せん断ホモジナイザーを用い、処理条件:回転数25,000 rpm×5分間で、充分量の純水中に分散処理を行ったのち、吸引濾過等の手段で、媒体を除去し、再度、上記高せん断ホモジナイザーを用い、純水中に、処理条件:回転数25,000 rpm×5分間で、固形分濃度0.003~0.005質量%となるように分散処理を行うことで、媒

体を水に置換する。

[0063] 次に、上記で調製した水分散体をオートサンプラーに供し、測定を行う。得られた測定結果を $t \times t$ 形式（又は $c \times v$ 形式）で出力し、測定結果より各形状パラメータを抽出、又は算出する。なお、各パラメータは測定結果のうち次の値を利用するものとする。

[0064] 1) 長さ加重平均繊維長 : Mean length-weighted Length [μm]

2) 繊維長 3 mm 以上の繊維の割合 : 1) の繊維長分布のヒストグラムから、全繊維に占める繊維長 3 mm 以上の繊維の本数の割合を以下の式から算出する。

繊維長 3 mm 以上の繊維の割合 (%) = 繊維長 3 mm 以上の繊維の本数 / 全測定本数 $\times 100$

3) 平均繊維径 : Mean fiber width [μm]

[0065] セルロース原料の繊維長を特定の範囲に制御するために、粉砕、磨砕、及び分級から選ばれる 1 つ以上前処理を施された後、解繊（例えば叩解処理）に用いてもよい。一態様に係る前処理は、平均繊維長が 3 mm 超であり、且つ繊維長 3 mm 以上の繊維の数割合が 20 % 超であるセルロース原料から、平均繊維長が 3 mm 以下、及び／又は、繊維長 3 mm 以上の繊維の数割合が 20 % 以下である前処理済セルロース原料を生成する処理である。粉砕処理は、セルロース原料を乾式で粉砕する処理であり、粉砕機として、粗粉砕機、中間粉砕機、微粉砕機などを用いることができる。磨砕処理は、セルロース原料を水系媒体に分散し、その水分散体に粉砕処理を施す処理であり、湿式である点で上記粉砕処理とは区別される。磨砕機としては、回転式石臼、擂潰機、プラネタリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ビーズミル等が挙げられる。分級処理は、乾式分級又は湿式分級であってよい。乾式分級としては、重力場分級、慣性力場分級、及び遠心力場分級（自然渦流型、若しくは強制渦流型）が挙げられ、湿式分級としては、重力場分級、遠心力場分級（自由渦型）、及び遠心力場分級（強制渦型）が挙げられる。また、ふる

い、スクリーン、ワイヤー（エッジワイヤー）、ネット等の目開きを利用した分級、及び遠心分離による分級も使用できる。

[0066] [化学修飾]

セルロース微細繊維は、一態様において化学修飾セルロース微細繊維である。化学修飾は、解繊前、解繊中及び／又は解繊後に行ってもよいが、好ましい一態様においては、解繊前の状態（一態様においてパルプの状態）で化学修飾を行い、次いで解繊処理を行う。解繊前に上記の前処理を行う場合、化学修飾は前処理前に行ってもよいが、プロセスの容易性の観点からは化学修飾を前処理後に行うことが好ましい。

[0067] 化学修飾の方法としては、エステル化、エーテル化、及びウレタン化が挙げられるが、耐熱性に優れる化学修飾セルロース微細繊維を得る観点から、エステル化が好ましい。中でも酢酸エステル化（アセチル化）、プロピオン酸エステル化、ペンタン酸（吉草酸）エステル化、ヘキサン酸（カプロン酸）エステル化等の飽和モノカルボン酸エステル化が好ましい。その中でも、化学修飾後のセルロース微細繊維の耐熱性から、酢酸エステル化（アセチル化）が好ましい。フタル酸エステル化等のジカルボン酸を用いたエステル化でもよい。好ましい態様において、セルロース微細繊維は、アセチル化セルロース微細繊維である。修飾剤としては：飽和カルボン酸又はその酸無水物若しくは酸塩化物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和モノカルボン酸ビニル；等のエステル化剤を例示できる。

[0068] エステル化剤として、特に限定されないが、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；及びこれらから任意に選ばれる複数の混合物、これらから任意に選ばれる、対称無水物（無水酢酸、無水マレイン酸、シクロヘキサノールカルボン酸無水物、

ベンゼンスルホン酸無水物)、混合酸無水物(酪酸-吉草酸無水物)、環状無水物(無水コハク酸、無水フタル酸、ナフタレン-1, 8:4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸3, 4-無水物)、エステル酸無水物(酢酸3-(エトキシカルボニル)プロパン酸無水物、炭酸ベンゾイルエチル)等が好適である。

[0069] セルロース原料を解繊前の形態で化学修飾する場合は、セルロース原料内部の繊維まで化学修飾するために、セルロース原料を良好に膨潤させる溶媒中での化学修飾が好ましい。セルロース原料を良好に膨潤させる溶媒は、一態様において、非プロトン性の極性溶媒であり、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、及びこれらの2つ以上の混合物が好ましい。

[0070] 別の一態様において、セルロースを微細繊維化した後に化学修飾してもよい。この場合、セルロース微細繊維を吸引濾過などにより濃縮し、湿潤状態のケーキとした後、溶媒に希釈分散して化学修飾する。化学修飾の方法は、セルロース原料の化学修飾と同様であってよい。

[0071] 但し、セルロース微細繊維を化学修飾する際、乾燥させすぎるとセルロース微細繊維の凝集が起こるため、固形分濃度としては30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。一方、例えばエステル化剤による化学修飾では、エステル化剤がセルロース以外に水とも反応することから持ち込み水分は少ない方が良く、固形分濃度の下限としては5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。水分の存在により化学修飾が困難な場合は、上記の溶媒に希釈分散させた分散スラリーを、吸引濾過し、更に溶媒を加える操作を繰り返し、系中の水分量を低減させてから化学修飾を行うと良い。なお、セルロース原料を微細繊維化した後に化学修飾する場合、均質な化学修飾の観点からは、溶媒として前述のセルロース原料を良好に膨潤させる溶媒を用いることが好ましいが、セルロース微細繊維の表面は露出していることから他の溶媒も使用可能である。

[0072] (置換度 (D S))

セルロース原料又はセルロース微細繊維における置換度 (D S) は、好ましくは、0.5 以上、又は 0.6 以上、又は 0.7 以上である。D S が高すぎると結晶化度が低く、セルロース微細繊維を樹脂と複合化して得られる樹脂組成物の力学物性が低い傾向があることから、D S は、好ましくは 1.3 以下、又は 1.1 以下、又は 1.0 以下である。

[0073] 置換度 (D S) は以下のように求めることができる。なお以下では化学修飾がエステル化 (アシル化) である場合を例に説明する。アシル置換度は、エステル化セルロース繊維の反射型赤外吸収スペクトルから、アシル基由来のピークとセルロース骨格由来のピークとのピーク強度比に基づいて算出することができる。アシル基に基づく C=O の吸収バンドのピークは 1730 cm^{-1} に出現し、セルロース骨格鎖に基づく C-O の吸収バンドのピークは 1030 cm^{-1} に出現する。エステル化セルロース繊維の D S は、後述するエステル化セルロース繊維の固体 NMR 測定から得られる D S と、セルロース骨格鎖 C-O の吸収バンドのピーク強度に対するアシル基に基づく C=O の吸収バンドのピーク強度の比率で定義される修飾化率 (I R インデックス 1030) との相関グラフを作製し、相関グラフから算出された検量線

$$\text{置換度 D S} = 4.13 \times \text{I R インデックス (1030)}$$

を使用することで求めることができる。

[0074] 固体 NMR によるエステル化セルロース繊維の D S は、凍結粉碎したエステル化セルロース繊維について ^{13}C 固体 NMR 測定を行い、 50 ppm から 110 ppm の範囲に現れるセルロースのピラノース環由来の炭素 C1-C6 に帰属されるシグナルの合計面積強度 (I n p) に対する修飾基由来の 1 つの炭素原子に帰属されるシグナルの面積強度 (I n f) より下記式で求めることができる。

$$\text{D S} = (\text{I n f}) \times 6 / (\text{I n p})$$

たとえば、修飾基がアセチル基の場合、 $-\text{CH}_3$ に帰属される 23 ppm のシグナルを用いれば良い。

[0075] 用いる¹³C固体NMR測定の場合は例えば以下の通りである。

装置 : Bruker Biospin Avance 500WB
周波数 : 125.77 MHz
測定方法 : DD/MAS法
待ち時間 : 75 sec
NMR試料管 : 4 mm ϕ
積算回数 : 640回 (約14 Hr)
MAS : 14,500 Hz
化学シフト基準 : グリシン (外部基準 : 176.03 ppm)

[0076] (セルロース微細繊維の DS_s/DS)

セルロース微細繊維は、一態様において、表面が化学修飾されたセルロース微細繊維であってよい。一態様においては、化学修飾セルロース微細繊維の繊維全体の置換度 (DS) に対する繊維表面の置換度 (DS_s) の比率で定義される DS 不均一比 (DS_s/DS) が、1.05以上であってよい。

[0077] 繊維全体の置換度 (DS) に対する繊維表面の置換度 (DS_s) の比率で定義される DS 不均一比 (DS_s/DS) は、好ましくは1.05以上である。 DS 不均一比の値が大きいほど、鞘芯構造様の不均一構造 (すなわち、繊維表層が高度に化学修飾される一方で繊維中心部が元の未修飾に近いセルロースの構造を保持している構造) が顕著であり、セルロース由来の高い機械強度及び寸法安定性を有しつつ、樹脂との複合化時の樹脂との親和性の向上、及び樹脂組成物の寸法安定性の向上が可能である。 DS 不均一比は、より好ましくは、1.1以上、又は1.2以上、又は1.3以上、又は1.5以上、又は2.0以上であり、化学修飾セルロース微細繊維の製造容易性の観点から、好ましくは、30以下、又は20以下、又は10以下、又は6以下、又は4以下、又は3以下である。

[0078] DS_s の値は、 DS に応じて変わるが、一例として、好ましくは0.1以上、又は0.2以上、又は0.3以上、又は0.5以上であり、好ましくは3.0以下、又は2.5以下、又は2.0以下、又は1.5以下、又は1.2

以下、又は1.0以下である。

[0079] DSsは以下の方法で求める。凍結粉碎により粉末化した化学修飾セルロース繊維を2.5mmφの皿状試料台に載せ、表面を抑えて平らにし、X線光電子分光法(XPS)による測定を行う。XPSスペクトルは、サンプルの表層のみ(典型的には数nm程度)の構成元素及び化学結合状態を反映する。得られたC1sスペクトルについてピーク分離を行い、セルロースのピラノース環由来の炭素C2-C6帰属されるピーク(289eV、C-C結合)の面積強度(Ixp)に対する化学修飾基由来の1つの炭素原子に帰属されるピークの面積強度(Ixf)より下記式で求めることができる。

$$DSs = (Ixf) \times 5 / (Ixp)$$

化学修飾基がアセチル基の場合、C1sスペクトルを285eV、286eV、288eV、289eVでピーク分離を行った後、Ixpには289eVのピークを、Ixfにはアセチル基のO-C=O結合由来のピーク(286eV)を用いれば良い。

用いるXPS測定の場合は例えば以下の通りである。

使用機器 : アルバックファイVersaProbeII

励起源 : mono. AlKα 15kV×3.33mA

分析サイズ : 約200μmφ

光電子取出角 : 45°

取込領域

Narrow scan : C 1s、O 1s

Pass Energy : 23.5eV

[0080] [結晶化度]

セルロース原料又はセルロース微細繊維の結晶化度は、好ましくは50%以上である。結晶化度がこの範囲にあると、セルロース自体の力学物性(強度、寸法安定性)が高いため、セルロース微細繊維を樹脂に分散した際に、樹脂組成物の強度、寸法安定性が高い傾向にある。より好ましい結晶化度の下限は、55%以上、又は60%以上、又は65%以上、又は70%以上、

又は75%以上であり、最も好ましくは80%以上である。結晶化度について上限は特に限定されず、高い方が好ましいが、生産上の観点から好ましい上限は99%である。

[0081] 本開示の結晶化度は、サンプル中のセルロースがセルロースⅠ型結晶（天然セルロース由来）である場合には、サンプルを広角X線回折により測定した際の回折パターン（ $2\theta/\text{deg.}$ が10～30）からSegal法により、以下の式で求められる。

$$\text{結晶化度 (\%)} = [I_{(200)} - I_{(\text{amorphous})}] / I_{(200)} \times 100$$

$I_{(200)}$ ：セルロースⅠ型結晶における200面（ $2\theta = 22.5^\circ$ ）による回折ピーク強度

$I_{(\text{amorphous})}$ ：セルロースⅠ型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、200面の回折角度より 4.5° 低角度側（ $2\theta = 18.0^\circ$ ）のピーク強度

[0082] また結晶化度は、サンプル中のセルロースがセルロースⅠⅠ型結晶である場合には、広角X線回折において、セルロースⅠⅠ型結晶の（110）面ピークに帰属される $2\theta = 12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 h_0 とこの面間隔におけるベースライン（ $2\theta = 8^\circ$ 及び 15° を結ぶ線）のピーク強度 h_1 から、下記式によって求められる。

$$\text{結晶化度 (\%)} = (h_0 - h_1) / h_0 \times 100$$

[0083] [化学修飾前後のセルロース原料又はセルロース微細繊維の形態変化]

化学修飾において、攪拌条件、温度等は適宜調整してよいが、化学修飾前後の、セルロース原料又はセルロース微細繊維の繊維長の維持率（繊維長の維持率（%）＝修飾後の平均繊維長（nm）／修飾前の平均繊維長（nm）×100）は、好ましくは、70%以上、又は80%以上、又は90%以上である。上記維持率が上記範囲内である場合、セルロース微細繊維の繊維長が長く保たれるため、樹脂組成物の強度及び耐熱性が良好である。繊維長の維持率は、高いほど効果が大きくなるため上限は特に限定されないが、現実的な修飾処理を想定すると99.5%以下が好ましい。

[0084] [結晶多形]

セルロースの結晶多形としては、Ⅰ型、ⅠⅠ型、ⅠⅠⅠ型、ⅠⅤ型などが知られており、その中でも特にⅠ型及びⅠⅠ型は汎用されており、ⅠⅠⅠ型、ⅠⅤ型は実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。セルロース微細繊維の結晶多型がⅠ型、又はⅠⅠ型であると繊維の力学物性（強度、寸法安定性）が高く、セルロース微細繊維を樹脂に分散した際の樹脂組成物の強度、寸法安定性が高いため好ましい。

[0085] [重合度]

また、セルロース原料又はセルロース微細繊維の重合度は、好ましくは100以上、又は150以上、又は200以上、又は300以上、又は400以上、又は450以上であり、好ましくは3500以下、又は3300以下、又は3200以下、又は3100以下、又は3000以下である。

[0086] 加工性と機械的特性発現との観点から、重合度を上述の範囲内とすることが望ましい。加工性の観点から、重合度は高すぎない方が好ましく、機械的特性発現の観点からは低すぎないことが望まれる。

[0087] 重合度は、「第十五改正日本薬局方解説書（廣川書店発行）」の確認試験（3）に記載の銅エチレンジアミン溶液による還元比粘度法に従って測定される平均重合度を意味する。

なお、化学修飾されたセルロース微細繊維の重合度に関しては、化学修飾基の存在により正確な算出ができない場合がある。この場合においては化学修飾セルロース微細繊維の原料である化学修飾する直前のセルロース微細繊維、又は、化学修飾する直前のセルロース原料の重合度を化学修飾されたセルロース微細繊維の重合度とみなしてよい。

[0088] [M_w , M_n , M_w/M_n]

一態様において、セルロース微細繊維の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは100000以上、又は120000以上、又は150000以上、又は180000以上、又は200000以上である。一態様において、セルロース微細繊維の数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは10000以上、

又は12000以上、又は15000以上、又は17000以上、又は18000以上、又は20000以上、又は25000以上、又は30000以上である。一態様において、重量平均分子量と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、好ましくは10.0以下、又は9.0以下、又は8.0以下、又は7.0以下、又は6.0以下、又は5.6以下、又は5.4以下である。重量平均分子量が大きいほどセルロース分子の末端基の数は少ないことを意味する。また、重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w/M_n) は分子量分布の幅を表すものであることから、 M_w/M_n が小さいほどセルロース分子の末端の数は少ないことを意味する。セルロース分子の末端は熱分解の起点となるため、セルロース微細繊維のセルロース分子の重量平均分子量が大きいだけでなく、重量平均分子量が大きいと同時に分子量分布の幅が狭い場合に、特に高耐熱性のセルロース微細繊維が得られる。セルロース微細繊維の重量平均分子量 (M_w) は、セルロース原料の入手容易性の観点から、例えば1000000以下、又は800000以下、600000以下、又は500000以下、又は400000以下であってよい。セルロース微細繊維の数平均分子量 (M_n) は、セルロース原料の入手容易性の観点から、例えば600000以下、又は500000以下、又は400000以下であってよい。重量平均分子量と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) はセルロース微細繊維の製造容易性の観点から、例えば1.5以上、又は1.7以上、又は2以上であってよい。 M_w は、目的に応じた M_w を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び／又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、特に解繊を制御された穏やかな条件で行うこと等によって上記範囲に制御できる。 M_w/M_n もまた、目的に応じた M_w/M_n を有するセルロース原料を選択すること、セルロース原料に対して物理的処理及び／又は化学的処理を適度な範囲で適切に行うこと、特に解繊を制御された穏やかな条件で行うこと等によって上記範囲に制御できる。セルロース原料の M_w 及び M_w/M_n の各々は一態様において上記範囲内であってもよい。 M_w の制御、及び M_w/M_n の制御の両

者において、上記物理的処理としては、マイクロフリュイダイザー、ボールミル、ディスクミル等の乾式粉碎若しくは湿式粉碎、擂潰機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波装置等による衝撃、剪断、ずり、摩擦等の機械的な力を加える物理的処理を例示でき、上記化学的処理としては、蒸解、漂白、酸処理、酵素処理、再生セルロース化、加水分解処理等を例示できる。

なお、化学修飾されたセルロース微細繊維の M_w 、 M_n 、 M_w/M_n に関しては、化学修飾基の存在により正確な算出ができない場合がある。この場合においては化学修飾セルロース微細繊維の原料である化学修飾する直前のセルロース微細繊維、又は、化学修飾する直前のセルロース原料の M_w 、 M_n 、 M_w/M_n を化学修飾されたセルロース微細繊維の M_w 、 M_n 、 M_w/M_n とみなしてよい。

[0089] 本開示で、セルロース原料又はセルロース微細繊維の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) とは、塩化リチウムが添加された N 、 N -ジメチルアセトアミドにセルロース原料又はセルロース微細繊維を溶解させたうえで、 N 、 N -ジメチルアセトアミドを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィによって求めた値である。

[0090] [アルカリ可溶多糖類平均含有率]

セルロース原料又はセルロース微細繊維のミクロフィブリル同士の間、及びミクロフィブリル束同士の間には、ヘミセルロース等のアルカリ可溶多糖類、及びリグニン等の酸不溶成分が存在する。ヘミセルロースはマンナン、キシラン等の糖で構成される多糖類であり、セルロースと水素結合して、ミクロフィブリル間を結びつける役割を果たしている。またリグニンは芳香環を有する化合物であり、植物の細胞壁中ではヘミセルロースと共有結合していることが知られている。

[0091] セルロース原料又はセルロース微細繊維が含み得るアルカリ可溶多糖類は、ヘミセルロースのほか、 β -セルロース及び γ -セルロースも包含する。アルカリ可溶多糖類とは、植物（例えば木材）を溶媒抽出及び塩素処理して

得られるホロセルロースのうちのアルカリ可溶部として得られる成分（すなわちホロセルロースから α -セルロースを除いた成分）として当業者に理解される。

[0092] 一態様において、セルロース原料又はセルロース微細繊維のアルカリ可溶多糖類平均含有率は、溶融混練時のセルロース微細繊維の機械強度保持、及び黄変抑制の点から、セルロース原料又はセルロース微細繊維100質量%に対して、好ましくは、20質量%以下、又は18質量%以下、又は15質量%以下、又は12質量%以下である。上記含有率は、セルロース原料の入手容易性の観点から、0.1質量%以上、又は0.5質量%以上、又は1質量%以上、又は2質量%以上、又は3質量%以上であってもよい。

[0093] アルカリ可溶多糖類平均含有率は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載の手法より求めることができ、ホロセルロース含有率（Wise法）から α -セルロース含有率を差し引くことで求められる。なおこの方法は当業界においてヘミセルロース量の測定方法として理解されている。1つのサンプルにつき3回アルカリ可溶多糖類含有率を算出し、算出したアルカリ可溶多糖類含有率の数平均をアルカリ可溶多糖類平均含有率とする。

[0094] [酸不溶成分平均含有率]

セルロース原料又はセルロース微細繊維が含み得る酸不溶成分は、植物（例えば木材）を溶媒抽出した脱脂試料を硫酸処理した後に残存する不溶成分として当業者に理解される。酸不溶成分は具体的には芳香族由来のリグニンであるが、それに限定されない。

[0095] 一態様において、セルロース原料又はセルロース微細繊維中の酸不溶成分平均含有率は、セルロース微細繊維の耐熱性低下及びそれに伴う変色を回避する観点から、セルロース原料又はセルロース微細繊維100質量%に対して、好ましくは、10質量%以下、又は5質量%以下、又は3質量%以下である。上記含有率は、セルロース原料の入手容易性の観点から、0.1質量%以上、又は0.2質量%以上、又は0.3質量%以上であってもよい。

[0096] 酸不溶成分平均含有率の定量は、非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載のクラソン法を用いた酸不溶成分の定量として行う。なおこの方法は当業界においてリグニン量の測定方法として理解されている。硫酸溶液中でサンプルを攪拌してセルロース及びヘミセルロース等を溶解させた後、ガラスファイバーろ紙で濾過し、得られた残渣が酸不溶成分に該当する。この酸不溶成分重量より酸不溶成分含有率を算出し、そして、3サンプルについて算出した酸不溶成分含有率の数平均を酸不溶成分平均含有率とする。

[0097] [熱分解開始温度 (T_D)]

セルロース原料又はセルロース微細繊維の熱分解開始温度 (T_D) は、溶融混練時及び造形時の熱劣化を回避し、発泡の抑制及び良好な機械強度の発揮が可能であるという観点から、一態様において好ましくは、220℃以上、又は230℃以上、又は240℃以上、又は250℃以上、又は260℃以上、又は270℃以上、又は275℃以上、又は280℃以上、又は285℃以上である。熱分解開始温度は高いほど好ましいが、セルロース微細繊維の製造容易性の観点から、例えば、320℃以下、又は310℃以下、又は300℃以下であってもよい。

[0098] [1%重量減少時温度 ($T_{1\%}$) , 250℃重量減少率 ($T_{250^\circ\text{C}}$)]

セルロース原料又はセルロース微細繊維の1wt%重量減少時の温度 ($T_{1\%}$) は、溶融混練時の熱劣化を回避し、機械強度を発揮できるという観点から、一態様において好ましくは、230℃以上、又は240℃以上、又は250℃以上、又は260℃以上、又は270℃以上、又は275℃以上、又は280℃以上、又は285℃以上、又は290℃以上である。 $T_{1\%}$ は高いほど好ましいが、セルロース微細繊維の製造容易性の観点から、例えば、330℃以下、又は320℃以下、又は310℃以下であってもよい。

[0099] セルロース原料又はセルロース微細繊維の250℃重量減少率 ($T_{250^\circ\text{C}}$) は溶融混練時の熱劣化を回避し、機械強度を発揮できるという観点から、一態様において好ましくは、15%以下、又は12%以下、又は10%以下、又

は8%以下、又は6%以下、又は5%以下、又は4%以下、又は3%以下である。 $T_{250^{\circ}\text{C}}$ は低いほど好ましいが、セルロース微細繊維の製造容易性の観点から、例えば、0.1%以上、又は0.5%以上、又は0.7%以上、又は1.0%以上であってもよい。

[0100] 本開示で、 T_D とは、窒素フロー下の熱重量(TG)分析における、横軸が温度、縦軸が重量残存率%のグラフから求めた値である。本開示の多孔質シートを窒素フロー100ml/min中で、室温から150℃まで昇温速度:10℃/minで昇温し、150℃で1時間保持した後、つづいて、そのまま450℃まで昇温速度:10℃/minで昇温する。150℃(水分がほぼ除去された状態)での重量(重量減少量0wt%)を起点として、1wt%重量減少時の温度($T_{1\%}$)と2wt%重量減少時の温度($T_{2\%}$)とを通る直線を得る。この直線と、重量減少量0wt%の起点を通る水平線(ベースライン)とが交わる点の温度を T_D と定義する。

[0101] 1%重量減少温度($T_{1\%}$)は、上記 T_D の手法で昇温を続けた際の、150℃の重量を起点とした1重量%重量減少時の温度である。

[0102] セルロース原料又はセルロース微細繊維の250℃重量減少率($T_{250^{\circ}\text{C}}$)は、TG分析において、試料を250℃、窒素フロー下で2時間保持した時の重量減少率である。試料を窒素フロー100ml/min中で、室温から150℃まで昇温速度:10℃/minで昇温し、150℃で1時間保持した後、150℃から250℃まで昇温速度:10℃/minで昇温し、そのまま250℃で2時間保持する。250℃に到達した時点での重量 W_0 を起点として、2時間250℃で保持した後の重量を W_1 とし、下記式より求める。

$$250^{\circ}\text{C重量変化率}(\%) : (W_0 - W_1) / W_0 \times 100$$

[0103] なお、本開示の結晶多形、結晶化度、重合度、 M_w 、 M_n 、 M_w/M_n 、アルカリ可溶多糖類平均含有率、酸不溶成分平均含有率、 T_D 、 $T_{1\%}$ 、 $T_{250^{\circ}\text{C}}$ 、DS、DS_s、DS不均一比、DS不均一比の測定においては、測定サンプルの形態による数値の変動を低減して安定した再現性のある測定をするため

に、測定サンプルとしては歪みのない多孔質シートを用いるのがよい。多孔質シートの作製方法は以下のとおりである。

[0104] まず、固形分率が10質量%以上のサンプルの濃縮ケーキをt e r t -ブタノール中に添加し、さらにミキサー等で凝集物が無い状態まで分散処理を行う。サンプル固形分重量0.5gに対し、濃度が0.5質量%となるように調整する。得られたt e r t -ブタノール分散液100gをろ紙上で濾過する。濾過物はろ紙から剥離させずに、ろ紙と共により大きなろ紙2枚の間に挟み、かつ、そのより大きなろ紙の縁をおもりで押さえつけながら、150℃のオーブンにて5分間乾燥させる。その後、ろ紙を剥離して歪みの少ない多孔質シートを得る。このシートの透気抵抗度Rがシート目付10g/m²あたり100sec/100ml以下のものを多孔質シートとし、測定サンプルとして使用する。

透気抵抗度Rの測定方法は以下のとおりである。23℃、50%RHの環境で1日静置した多孔質シートサンプルの目付W (g/m²)を測定した後、王研式透気抵抗試験機（例えば、旭精工（株）製、型式EG01）を用いて透気抵抗度R (sec/100ml)を測定する。この時、下記式に従い、10g/m²目付あたりの値を算出する。

目付10g/m²あたり透気抵抗度 (sec/100ml) = R/W × 10

[0105] [セルロース原料の解繊]

セルロース微細繊維は、セルロース原料を解繊して得ることができる。一態様において、セルロース微細繊維は機械解繊物である。機械解繊は、一態様において叩解処理であってよい。解繊は、本実施形態の前処理を経た又は経ていないセルロース原料に対して行ってよいが、好ましくは、前処理を経たセルロース原料に対して行う。セルロース原料を、水系媒体に分散し、得られた分散体に以下の処理を加えることで叩解処理を行ってよい。水系媒体としては、水そのもの、又は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトン等のケトン類、

アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ピロリドン系溶媒等のうち1種以上である有機溶媒と、水との混合媒体が挙げられる。上述の有機溶媒と水との混合物における有機溶媒の配合率は、好ましくは50質量%未満であり、より好ましくは30質量%以下であり、特に好ましくは20質量%以下である。水比率が高いほど解繊性が優れ、有機溶媒比率が高いほど解繊後の乾燥工程における微細繊維の凝集が抑制される。したがって、有機溶媒の比率は、解繊性と凝集抑制とのバランスに鑑みて設定されることが好ましい。なお、叩解は、湿式である点で、本実施形態の前処理としての粉碎とは区別され、処理に供されるセルロースの繊維長が異なる点で、本実施形態の前処理としての磨砕とは区別される。

[0106] 叩解処理においては、セルロース原料（例えばパルプシート等）を、必要に応じてパルパー又はホモミキサー等を用いて水系媒体に分散させた後、ビーター、ディスクリファイナー、高圧ホモジナイザー、ウォータージェット、ディスクミル、ボールミル、ビーズミル、マスコロイダー、ホモミキサー等の叩解装置を用いて微細化させる。叩解処理は1段で行っても、多段で行っても良く、多段で行う場合は同じ装置を複数回使用してもよく、異なる装置を組み合わせ使用してもよい。

[0107] また、叩解処理の前に、上記のパルパー又はホモミキサー等を用いてセルロース原料を水系媒体に均質分散させることが好ましい。特に、先にセルロース原料の化学修飾を行ってから叩解処理する際は、セルロース原料の親水性が低下していることから、周速度が一態様において10 m/s以上、好ましくは20 m/s以上、より好ましくは25 m/s以上であり、一態様において90 m/s以下、好ましくは80 m/s以下、より好ましくは50 m/s以下である、ホモミキサー等のミキサーによる分散処理を行うことが好ましい。分散処理においてダマ等を低減させることにより、均質な叩解処理によって均質なセルロース微細繊維を得ることができる。尚、この際に使用する水系媒体中の水としては、蒸留水、イオン交換水などの純度の高い水が有効であり得る。

[0108] (多段叩解)

セルロースを多段で叩解する場合においては、微細化機構、又は剪断速度の異なる2種類以上の叩解装置を組み合わせることが有効である。ここで、多段叩解の方法としては、ディスク構成の異なるディスクリファイナーを用いて多段叩解すること、若しくはディスクリファイナーでの叩解後に高圧ホモジナイザーで叩解を行うことが好ましい。ディスクリファイナーとしては、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、及びコンカルリファイナーのいずれを用いても構わないが、叩解を高度に制御するためには固定刃と回転刃との間のクリアランス制御精度が高いシングルディスクリファイナーが好ましい。

[0109] (ディスクリファイナーによる叩解)

叩解は、ディスクリファイナーを用いて行うことが特に好ましい。ディスクリファイナーを用いる場合、パルプ又は綿状のセルロース原料を、水系媒体中に適切な固形分濃度となるように、タンク内に分散、貯留し、ディスクリファイナーを用いて叩解させる。固形分濃度の下限は、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、さらに好ましくは1.0質量%以上に調整できる。また濃度の上限は、6質量%以下が好ましく、3.5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が特に好ましい。この際に使用する水としては、蒸留水、イオン交換水などの純度の高い水が有効であり得る。

[0110] ディスクリファイナーの運転においては、タンクに溜めたスラリーからディスクリファイナーを介し元のタンクに戻す循環式の連続処理工程で解繊処理を行ってもよいが、ディスクリファイナーを介し配管で繋がった2つのタンクを準備し(タンクA、タンクBとする)、まずスラリーを投入したタンクAからディスクリファイナーを介しタンクBへ送液、貯留し、タンクA中のスラリーの処理を終えた段階で、連続的にタンクBからディスクリファイナーを介しタンクAへ送液、蓄積するという過程へ切り替え、以降、これらの工程を交互に繰り返す連続処理工程で解繊処理を行うと、スラリーが毎回

のディスクリファイナー処理において確実に通過（パス）されるため、スラリーの全量に対し均一なパス回数を施すことができ、解繊程度の均一性、すなわちセルロース微細繊維の品質安定性の観点から、より好ましい。

[0111] ディスクリファイナーを用いて叩解処理する際は、多段（複数種の刃での処理）で行っても、１段（１種類の刃での処理）で行ってもよい。

[0112] 図１は、ディスクリファイナーの刃及び溝の配置例について説明する図であり、図２は、ディスクリファイナーの刃幅、溝幅及び刃間距離について説明する図である。複数のディスクリファイナーを用いて多段で叩解する場合、少なくとも２種類の異なる刃を有するリファイナーを用いることが好ましい。図１及び２を参照し、具体的な刃の構成としては、図１に示すような刃１１及び溝１２を有するディスクリファイナーにおいて、図２に示す、刃幅 W_B 、溝幅 W_G 、及び刃幅 W_B を溝幅 W_G で除した値（以降、刃溝比と呼ぶ）が重要であり、刃幅が１．５mm以上、５mm以下、且つ、刃溝比が０．１以上、１．０以下である刃を取り付けたリファイナーで叩解処理（以降、前段と呼ぶ）を施した後、刃幅が０．１mm以上、１．０mm以下、且つ刃溝比が０．５以上、１．０以下である刃を有するリファイナーで叩解処理（以降、後段と呼ぶ）を施すことが特に好ましい。このような構成のディスクリファイナーによって解繊することで、樹脂中の凝集の原因となる長い繊維長を有する繊維が減少するとともに、フィブリル化率の低い（すなわち毛羽の少ない）セルロース繊維を得ることができる。この時、前段と後段の間に別の叩解工程を加えてもよい。

[0113] また、１種類の刃を用いて１段でディスクリファイナー処理する場合は、刃幅が０．１mm以上、１．０mm以下、且つ、刃溝比が０．５以上、１．０以下である刃を有するリファイナーで叩解処理を施すことが特に好ましい。

[0114] （ディスクリファイナー処理における刃間距離）

また、図２を参照し、ディスクリファイナーでの叩解においては、二つの刃（具体的には図２中の回転刃２１及び固定刃２２）の刃間距離 W_L （クリア

ランス) (以下、単に刃間距離と呼ぶ) を制御することが有利である。刃間距離を制御することで、セルロース微細繊維の繊維長や叩解の程度を制御することが可能であり、多段で処理する場合は、前段の処理においては、刃間距離を0.05mm以上、0.5mm以下、後段の処理においては刃間距離を0.05mm以上、0.3mm以下とすることが好ましい。また、1段で処理する場合は、刃間距離を0.05mm以上、0.3mm以下とすることが好ましい。尚、刃間距離を調整する際には、広目の刃間距離から装置の電流値を一定以下に抑えながら徐々に刃間を詰めていくことが好ましく、このように制御することで、装置の詰まりやオーバーロードを防止し、また、均質性の高いセルロース微細繊維が得られる。

[0115] このようにディスクリファイナーによるセルロースの叩解処理においてその固定刃と回転刃の刃間距離を高度に制御することが、均質でフィラーとしての力学物性の良いセルロース微細繊維を作るうえで有利である。例えば、従来用いられているシングルディスクリファイナーの刃間距離調整は、通常スクリー式ネジジャッキなどが用いられていることから、回転刃を固定するランナー部の遊びがある。そのため、ランナー部をスラスト方向に強く引っ張ると0.3mm程度動いてしまう。そのため、この移動量(遊び)が少ないことが精度よく、また、再現性良く叩解セルロースを得るためには好ましく、その移動量は0.1mm以下が好ましく、0.08mm以下がより好ましく、0.05mm以下が更に好ましい。一態様においては、刃間距離調整機構をボールねじ式ジャッキにすることで上記のトラスト方向の移動量が0.03mmのシングルディスクリファイナーを使用してよい。更には、精度よく刃間距離調整を行うために、ボールねじ式ジャッキに減速機を付け、ファインな刃間距離調整ができるようにすることが好ましい。このようなシングルディスクリファイナーを用いることで、ファインな刃間距離調整が可能となるとともに、叩解処理中の刃のブレなく一定の刃間を維持した叩解が可能となる。これにより、刃間を詰めた際の刃同士の接触を防止することで繊維長が短くなりすぎるのを防止し、粗い繊維を低減することが可能となる。

。この結果、セルロース微細繊維を樹脂に複合化して得られる樹脂組成物に優れた力学特性を与えるような、形状分布の均一性の高いセルロース微細繊維が再現良く作製可能となる。

[0116] (ディスクリファイナー処理でのパス回数)

叩解の工程は、セルロース繊維が回転刃と固定刃の間を通過する回数（以下、パス回数と呼ぶ）によっても制御可能である。パス回数を増加させることにより、繊維径及び繊維長分布が均質なセルロース繊維を得ることができる。ここでパス回数とは、前記の刃間距離を目的の刃間距離に詰めてからのリファイナー処理を施した（すなわち回転刃と固定刃の間を通過した）回数を意味する。

[0117] ディスクリファイナーのパス回数は、好ましくは5回以上、より好ましくは20回以上、さらに好ましくは40回以上である。回数を増やしていくと徐々に繊維形状の分布が一定に収束していくため多い方が好ましいが、生産性も考慮すると、パス数の上限としては300回以下が好ましい。

[0118] (ディスクリファイナーによる叩解条件の決定方法)

ディスクリファイナー処理によって得られるセルロース微細繊維の形状は、前述したディスクリファイナーの刃の種類、刃間距離、パス回数、濃度などの影響が複合的に作用して制御される。繊維強化樹脂に用いる際に好ましいセルロース微細繊維の形状を得るためには、粘状叩解条件においてパス数を多くすることが好ましい。粘状叩解とは、繊維を毛羽立たせて微細化していく傾向の叩解方法であり、繊維長方向の切断が生じる傾向の叩解方法は遊離叩解と呼ばれる。ディスクリファイナーの刃の構成として、刃の数が多く、刃長が長く、刃幅と溝幅の比（刃溝比）が大きく、接触角度が大きいほど、回転刃と固定刃のブレードの交錯数が増えるため、1つの交点で繊維に加わる力が分散し、繊維への衝撃回数が増加することで粘状叩解傾向を示す。一方、上記条件がそれぞれ逆の場合、遊離叩解傾向を示す。ディスクリファイナーの刃間距離は、遊離叩解傾向を示す刃を用いる場合は広げることが好ましく、遊離叩解傾向を示す刃を用いる場合は刃間距離を詰めることが好ま

しいが、刃間距離を詰めすぎると、目詰まり、繊維長の切断による短繊維化、及び過度の微細化を招来することから、刃間距離は0.05mm以上であることが好ましい。セルロース原料の形状（繊維長及び繊維径）、処理濃度、及び使用する刃により、前述の刃間距離及びパス回数を調整することで、平均繊維径及び繊維長分布等の繊維形状を好ましい範囲に制御することが可能である。

[0119] （ディスクリファイナーと高圧ホモジナイザーの組合せによる多段叩解処理）

ディスクリファイナーで叩解されたセルロース繊維に対し、更に高圧ホモジナイザーによる叩解処理を施すことも好ましい様態の一つである。高圧ホモジナイザーはディスクリファイナーと比べ、繊維を細くする効果が大きい。高圧ホモジナイザー処理は、好ましくは30MPa以上、より好ましくは50MPa以上、より好ましくは80MPa以上の圧力で処理する。圧力の上限は装置の特性上、好ましくは300MPa以下、より好ましくは250MPa以下、さらに好ましくは150MPa以下であってよい。

[0120] 高圧ホモジナイザーとしては、ニロ・ソアビ社（伊）のNS型高圧ホモジナイザー、（株）エスエムテーのラニエタイプ（Rモデル）圧力式ホモジナイザー、三和機械（株）の高圧式ホモゲナイザー等、超高圧ホモジナイザーとしては、みづほ工業（株）のマイクロフルイダイザー、吉田機械興業（株）のナノマイザー、（株）スギノマシーンのアルティマイザー等の高圧衝突型の叩解処理機を挙げることができるが、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であってもよい。

[0121] 高圧ホモジナイザー処理においても、ディスクリファイナー処理の場合と同様に、タンクに溜めたスラリーから高圧ホモジナイザーを介し元のタンクに戻す循環式の連続処理工程で解繊処理を行ってもよいが、高圧ホモジナイザーを介し配管で繋がった2つのタンクを準備し（タンクA、タンクBとする）、まずスラリーを投入したタンクAから高圧ホモジナイザーを介しタンクBへ送液、貯留し、タンクA中のスラリーの処理を終えた段階で、連続的

にタンクBから高圧ホモジナイザーを介しタンクAへ送液、蓄積するという過程へ切り替え、以降、これらの工程を交互に繰り返す連続処理工程で解繊処理を行うと、スラリーが毎回の高圧ホモジナイザー処理において確実に通過（パス）されるため、スラリーの全量に対し均一なパス回数を施すことができ、解繊程度の均一性、すなわちセルロース微細繊維の品質安定性の観点から、より好ましい。

[0122] [セルロース微細繊維の形状]

(平均繊維長)

本実施形態のセルロース微細繊維は、平均繊維長が長いほど、本微細繊維を樹脂等の補強材として使用した際の機械特性に優れるため好ましい。すなわち、繊維長が長い場合、樹脂への配合時に繊維同士が絡まるため、セルロース微細繊維が凝集体を形成することなく樹脂中に均一に分散できる。これにより、樹脂組成物の応力伝達性が向上して強度及び破壊歪が大きくなる。平均繊維長は、繊維形状自動分析計における長さ加重平均繊維長として、好ましくは400 μm 以上であり、より好ましくは500 μm 以上であり、さらに好ましくは600 μm 以上であり、特に好ましくは700 μm 以上である。長さ加重平均繊維長はISO/FDIS 16065-2:2006に定義されており、屈折した繊維においてはその屈折形状を考慮した実際の繊維長に相当する繊維長の平均値である。繊維長は長いほど、上述の効果が高まるため上限は特に限定されないが、一態様において3 mm以下であり、好ましい範囲としては、1000 μm 以下である。

[0123] (平均繊維径)

本実施形態のセルロース微細繊維の、繊維形状自動分析計で測定される平均繊維径は、一態様において1000 nm以下であり、好ましくは、500 nm以下、又は300 nm以下、又は200 nm以下、又は150 nm以下、又は130 nm以下である。平均繊維径が上記範囲であることで、個々のセルロース繊維のL/Dを十分に大きくすることが容易である。L/Dが大きい場合、樹脂中でセルロース微細繊維同士が絡み合いを生じる為、樹脂組

成物の強度を高めることができる。平均繊維径は、小さい方が、 L/D を大きくできるため好ましいため、下限は特に限定されないが、樹脂組成物の曲げ弾性を高くするにはある程度の太さが望まれることから、好ましくは、10 nm以上、又は20 nm以上、又は30 nm以上、又は40 nm以上である。

[0124] (平均繊維長の変動係数(CV))

本実施形態のセルロース微細繊維において、上述の繊維長のばらつきが小さい場合、樹脂に添加した際の補強効果のうち、機械特性(引張強度、曲げ強度、引張弾性率、曲げ弾性率、熱膨張係数等)の異方性が小さく好ましい。繊維長のばらつきは、変動係数CVとして、次の式で表される。

$$CV(\%) = (\text{繊維長の標準偏差}(\mu\text{m}) / \text{平均繊維長}(\mu\text{m})) \times 100$$

CVは、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、12%以下が特に好ましい。この値は低いほど、上述の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、現実的には、1%以上が好ましい。

[0125] (湿潤ケーキ、乾燥体)

本実施形態のセルロース微細繊維は、スラリーを濾過器又は抄紙機などを用いて脱水し、湿潤成型体(湿潤ケーキ)の形態で得ることができる。中でも抄紙機を用いた抄造法は、セルロース微細繊維同士の乾燥収縮を低減する点で有利である。一態様においては、スラリーを多孔質基材上で濾過することで脱水を行う。抄造法においては、スラリーを脱水し、セルロース微細繊維が留まるようなメッシュサイズのワイヤーを備える任意の抄紙機を使用できる。抄造装置としては、平坦シート形状の複合成型体を得る場合には、抄紙機として、傾斜ワイヤー式抄紙機、長網式抄紙機、又は円網式抄紙機のような装置を用いることができる。

[0126] セルロース微細繊維を乾燥フィラーとして用いる場合、熱風乾燥機又はスプレードライ等の公知の乾燥装置を用いて乾燥することができる。セルロースは、乾燥工程で凝集し易く、その後の再分散が困難であるという特徴を有

することから、分散剤を用いることが好ましい。再分散性を高めることで、得られる樹脂組成物の力学物性及びその安定性を向上させることができる。分散剤をセルロース水分散液中に添加し、その後、せん断を加えながら乾燥して、セルロース粉体を得ることが望ましい。

[0127] 分散剤は、界面活性剤、沸点 100℃以上の有機化合物、及びセルロースを高度に分散可能な化学構造を有する樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることができる。

[0128] 界面活性剤は、親水性の置換基を有する部位と疎水性の置換基を有する部位とが共有結合した化学構造を有していればよい。界面活性剤としては、食用、工業用など様々な用途で利用されているものを用いることができ、例えば、以下のものを 1 種又は 2 種以上併用できる。

[0129] 界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、及び陽イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、セルロースとの親和性の点で、陰イオン系界面活性剤、及び非イオン系界面活性剤が好ましく、非イオン系界面活性剤がより好ましい。

[0130] 上述の中でも、セルロースとの親和性の点で、親水基としてポリオキシエチレン鎖、カルボキシル基、又は水酸基を有する界面活性剤が好ましく、親水基としてポリオキシエチレン鎖を有するポリオキシエチレン系界面活性剤（ポリオキシエチレン誘導体）がより好ましく、非イオン系のポリオキシエチレン誘導体がさらに好ましい。ポリオキシエチレン誘導体のポリオキシエチレン鎖長としては、3 以上が好ましく、5 以上がより好ましく、10 以上がさらに好ましく、15 以上が特に好ましい。鎖長は長ければ長いほど、セルロースとの親和性が高まるが、コーティング性とのバランスにおいて、上限としては 60 以下が好ましく、50 以下がより好ましく、40 以下がさらに好ましく、30 以下が特に好ましく、20 以下が最も好ましい。

[0131] 上述の界面活性剤でも、特に、疎水基としては、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノール A 型、 β ナフチル型、スチレン化フェニル型、及び硬化ひまし油型が、樹脂との親和性

が高いため、好適に使用できる。好ましいアルキル鎖長（アルキルフェニルの場合はフェニル基を除いた炭素数）としては、炭素鎖が5以上が好ましく、10以上がより好ましく、12以上がさらに好ましく、16以上が特に好ましい。アルキル鎖長の炭素数が多いほど、一般的な樹脂との親和性が高まるため上限はないが、炭素数の上限は30以下が好ましく、25以下がより好ましい。

[0132] これらの疎水基の中でも、環状構造を有するもの、又は嵩高で多官能構造を有するものが好ましい。環状構造を有するものとしては、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノールA型、 β ナフチル型、及びスチレン化フェニル型が好ましく、多官能構造を有するものとしては、硬化ひまし油型が好ましい。これらの中でも、特にロジンエステル型、及び硬化ひまし油型がより好ましい。

[0133] また、非界面活性剤系の分散剤として、沸点100℃以上の有機化合物が有効であることがある。このような有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン構造を有する有機化合物、等が挙げられる。また、樹脂の種類に依存するが、例えば樹脂がポリオレフィンである場合には、流動パラフィン、デカリンなどの高沸点有機溶媒が有効である。また、樹脂がナイロン及びポリアセテートのような極性樹脂の場合には、セルロース微細繊維を製造する際に使用できる非プロトン性溶媒と同様の溶媒、例えば、ジメチルスルホキシドを使用することが有効な場合がある。

[0134] 樹脂組成物において、熱可塑性樹脂100質量部に対するセルロース微細繊維の量は、セルロース微細繊維による樹脂組成物の物性向上効果を良好に得る観点から、好ましくは、1質量部以上、又は3質量部以上、又は5質量部以上、又は10質量部以上であり、熱可塑性樹脂の連続層が分断されることによる性能低下、及び樹脂組成物の造形時の流動性低下による造形不良を回避する観点から、好ましくは、150質量部以下、又は100質量部以下、又は80質量部以下である。

[0135] また上記観点から、樹脂組成物中のセルロース微細繊維の含有率は、一態様において、1質量%以上、又は3質量%以上、又は5質量%以上、又は10質量%以上であってよく、一態様において、30質量%以下、又は25質量%以下、又は20質量%以下であってよい。

[0136] <熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂は、例えば、100℃～350℃の範囲内に融点を有する結晶性樹脂、100～250℃の範囲内にガラス転移温度を有する非晶性樹脂、熱可塑性エラストマー等であってよい。本開示で、融点とは、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて、23℃から10℃/分の昇温速度で昇温した際に現れる吸熱ピークのピークトップ温度を指し、吸熱ピークが2つ以上現れる場合は、最も高温側の吸熱ピークのピークトップ温度を指す。この時の吸熱ピークのエンタルピーは、10 J/g以上であることが望ましく、より望ましくは20 J/g以上である。また測定に際しては、サンプルを一度融点+20℃以上の温度条件まで加温し、樹脂を溶融させたのち、10℃/分の降温速度で23℃まで冷却したサンプルを用いることが望ましい。また本開示で、ガラス転移温度とは、動的粘弾性測定装置を用いて、23℃から2℃/分の昇温速度で昇温しながら、印加周波数10 Hzで測定した際に、貯蔵弾性率が大きく低下し、損失弾性率が最大となるピークのピークトップの温度をいう。損失弾性率のピークが2つ以上現れる場合は、最も高温側のピークのピークトップ温度を指す。この際の測定頻度は、測定精度を高めるため、少なくとも30秒に1回以上の測定とすることが望ましい。また、測定用サンプルの調製方法については特に制限はないが、成形歪の影響をなくす観点から、熱プレス成形品の切り出し片を用いることが望ましく、切り出し片の大きさ（幅及び厚み）はできるだけ小さい方が熱伝導の観点より望ましい。

[0137] 結晶性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶ポリマー、

ポリテトラフルオロエチレン系樹脂等が挙げられる。これらの2種以上の混合物を例示でき、取り扱い性及びコストの観点から、好ましくはポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂等が挙げられ、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂及びポリアセタール系樹脂はより好ましい。また、樹脂組成物の靱性の観点からはポリアミド系樹脂が特に好ましい。結晶性樹脂の融点は、樹脂組成物の耐熱性を高める観点から、好ましくは、140℃以上、又は150℃以上、又は160℃以上、又は170℃以上、又は180℃以上、又は190℃以上、又は200℃以上、又は210℃以上、220℃以上、又は230℃以上、又は240℃以上、又は245℃以上、又は250℃以上である。融点は、一態様において300℃以下であってよい。

[0138] 非晶性樹脂としては、ポリメチレンペンテン、環状ポリオレフィン等の非晶性ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の非晶性ポリビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アクリロニトリル・スチレン系樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂等が挙げられる。

[0139] 非晶性樹脂を用いる場合の造形温度（吐出口の温度）は、造形物の耐熱性を高める観点から、好ましくは、130℃以上、140℃以上、又は150℃以上、又は160℃以上、又は170℃以上、又は180℃以上、又は190℃以上、又は200℃以上、又は210℃以上、又は220℃以上、又は230℃以上、又は240℃以上、又は245℃以上、又は250℃以上である。

[0140] 好ましい一態様において、熱可塑性樹脂は、結晶性樹脂を含む。

好ましい一態様において、熱可塑性樹脂は、融点150℃～300℃の結晶性樹脂を含む。

好ましい一態様において、熱可塑性樹脂は、ポリアミド系樹脂を含む。

好ましい一態様において、熱可塑性樹脂は、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される１種以上を含み、又はポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される１種以上である。

[0141] [ポリオレフィン系樹脂]

熱可塑性樹脂として好ましいポリオレフィン系樹脂は、オレフィン類（例えば α -オレフィン類）及び／又はアルケン類をモノマー単位として重合して得られる高分子である。ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン（例えば線状低密度ポリエチレン）、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等に例示されるエチレン系（共）重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等に例示されるポリプロピレン系（共）重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等に代表されるエチレンと α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。

[0142] ここで最も好ましいポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンが挙げられる。特に、ISO 1133に準拠して230℃、荷重21.2Nで測定されたメルトマスフローレイト（MFR）が、3g/10分以上50g/10分以下であるポリプロピレンが好ましい。MFRの下限値は、より好ましくは、5g/10分、又は6g/10分、又は8g/10分である。また、上限値は、より好ましくは、40g/10分、又は30g/10分、又は25g/10分、又は20g/10分、又は18g/10分である。MFRは、樹脂組成物の靱性向上の観点から上記上限値を超えないことが望ましく、樹脂組成物の流動性の観点から上記下限値を下回らないことが望ましい。

[0143] また、セルロース微細繊維との親和性を高めるため、酸変性されたポリオレフィン系樹脂も好適に使用可能である。酸変性に用いる酸としては、モノ又はポリカルボン酸を使用でき、例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸及びこれらの無水物、並びにクエン酸等を例示できる。変性率の

高めやすさから、マレイン酸又はその無水物が特に好ましい。変性方法については特に制限はないが、過酸化物の存在下又は非存在下でポリオレフィン系樹脂を融点以上に加熱して熔融混練する方法が一般的である。酸変性するポリオレフィン樹脂としては前出のポリオレフィン系樹脂をすべて使用可能であるが、ポリプロピレンが特に好適である。酸変性されたポリプロピレン系樹脂は、単独で用いても構わないが、樹脂全体としての変性率を調整するため、変性されていないポリプロピレン系樹脂と混合して使用することがより好ましい。この際のすべてのポリプロピレン系樹脂に対する酸変性されたポリプロピレン系樹脂の割合は、好ましくは0.5質量%～50質量%である。より好ましい下限は、1質量%、又は2質量%、又は3質量%、又は4質量%、又は5質量%である。また、より好ましい上限は、45質量%、又は40質量%、又は35質量%、又は30質量%、又は20質量%である。樹脂とセルロース微細繊維との界面強度を維持するためには、下限以上が好ましく、樹脂としての延性を維持するためには、上限以下が好ましい。

[0144] 酸変性されたポリプロピレン系樹脂の、ISO 1133に準拠して230℃、荷重21.2Nで測定されるメルトマスフローレイト（MFR）は、樹脂とセルロース微細繊維との界面における親和性を高める観点から、好ましくは、50g/10分以上、又は100g/10分以上、又は150g/10分以上、又は200g/10分以上である。上限は特に限定されないが、機械的強度の維持から、好ましくは500g/10分である。

[0145] [ポリアミド系樹脂]

熱可塑性樹脂として好ましいポリアミド系樹脂としては：ラクタム類の重縮合反応により得られるポリアミド（例えばポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等）；ジアミン類（例えば1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,7-ヘプタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカン

ジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、m-キシリレンジアミン等) とジカルボン酸類 (例えばブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸等) との共重合体として得られるポリアミド (例えばポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 11、ポリアミド6, 12、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド9, T、ポリアミド10, T、ポリアミド2M5, T、ポリアミドMXD, 6、ポリアミド6, C、ポリアミド2M5, C等) ; 及びこれらがそれぞれ共重合された共重合体 (例えばポリアミド6, T/6, I等) 、が挙げられる。

[0146] これらポリアミド系樹脂の中でも、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 11、ポリアミド6, 12等の脂肪族ポリアミド、及び、ポリアミド6, C、ポリアミド2M5, C等の脂環式ポリアミドがより好ましい。

[0147] 樹脂組成物の耐熱性を良好にする観点から、ポリアミド系樹脂の融点は、好ましくは190℃以上、又は200℃以上、又は210℃以上、又は220℃以上、又は230℃以上、又は240℃以上、又は245℃以上、又は250℃以上であり、樹脂組成物の製造容易性の観点から、上記融点は、好ましくは、350℃以下、又は320℃以下、又は300℃以下である。

[0148] ポリアミド系樹脂の末端カルボキシル基濃度に特に制限はないが、好ましくは、20 μ mol/g以上、又は30 μ mol/g以上であり、好ましくは、150 μ mol/g以下、又は100 μ mol/g以下、又は80 μ mol/g以下である。

[0149] ポリアミド系樹脂において、全末端基に対するカルボキシル末端基比率 ([COOH] / [全末端基]) は、セルロース微細繊維の樹脂組成物中での分散性の観点から、好ましくは、0.30以上、又は0.35以上、又は0.40以上、又は0.45以上であり、樹脂組成物の色調の観点から、好ま

しくは、0.95以下、又は0.90以下、又は0.85以下、又は0.80以下である。

[0150] ポリアミド系樹脂の末端アミノ基濃度には特に制限はないが、下限値は、好ましくは、 $20\ \mu\text{mol/g}$ 、又は $30\ \mu\text{mol/g}$ 、又は $50\ \mu\text{mol/g}$ であり、上限値は、好ましくは、 $150\ \mu\text{mol/g}$ 、又は $100\ \mu\text{mol/g}$ である。

[0151] ポリアミド系樹脂のアミノ基末端基比率（ $[\text{NH}_2] / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$ ）は、セルロースの樹脂組成物中への分散性の観点から、好ましくは、0.20以上、又は0.30以上、又は0.35以上であり、得られる樹脂組成物の色調の観点から、好ましくは、0.95以下、又は0.90以下、又は0.85以下、又は0.80以下である。

[0152] 樹脂組成物中に複数のポリアミドが含まれる場合の末端基濃度はそれぞれのポリアミドの末端基濃度の平均値である。

一態様において、樹脂組成物は、アミノ基末端基比率が $65\ \text{mmol/g}$ 以上、又は $75\ \text{mmol/g}$ 以上、又は $85\ \text{mmol/g}$ 以上、 $200\ \text{mmol/g}$ 以下、又は $150\ \text{mmol/g}$ 以下、又は $120\ \text{mmol/g}$ 以下のポリアミド系樹脂である第1の熱可塑性樹脂と、アミノ基末端基比率が $5\ \text{mmol/g}$ 以上、又は $10\ \text{mmol/g}$ 以上、又は $15\ \text{mmol/g}$ 以上、 $60\ \text{mmol/g}$ 以下、又は $50\ \text{mmol/g}$ 以下、又は $40\ \text{mmol/g}$ 以下のポリアミド系樹脂である第2の熱可塑性樹脂とを含んでよい。

[0153] ポリアミド系樹脂の末端基濃度は、公知の方法で調整できる。調整方法としては、ポリアミドの重合時に、所定の末端基濃度となるように末端基と反応する末端調整剤（例えば、ジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル、モノアルコール等）を重合液に添加する方法が挙げられる。

[0154] 末端アミノ基と反応する末端調整剤としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチ

ン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；及びこれらから任意に選ばれる複数の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及び安息香酸からなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましく、酢酸が最も好ましい。

[0155] 末端カルボキシル基と反応する末端調整剤としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン及びこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン及びアニリンからなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましい。

[0156] ポリアミド系樹脂のアミノ末端基及びカルボキシル末端基の濃度は、 $^1\text{H-NMR}$ により、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から求めることができる。この方法は、精度及び簡便さの点で好ましい。より具体的には、特開平7-228775号公報に記載された方法を用い、測定溶媒として重トリフルオロ酢酸を用い、積算回数を300スキャン以上とすることが推奨される。

[0157] ポリアミド系樹脂の、濃硫酸中30℃の条件下で測定した固有粘度 $[\eta]$ は、樹脂組成物を例えば射出成形する際に、金型内流動性が良好で成形片の外観が良好であるという観点から、好ましくは、0.6~2.0 dL/g、

又は $0.7 \sim 1.4 \text{ dL/g}$ 、又は $0.7 \sim 1.2 \text{ dL/g}$ 、又は $0.7 \sim 1.0 \text{ dL/g}$ である。本開示において、「固有粘度」とは、一般的に極限粘度と呼ばれている粘度と同義である。固有粘度は、 96% 濃硫酸中、 30°C の温度条件下で、濃度の異なるいくつかの測定溶媒の η_{sp}/c を測定し、そのそれぞれの η_{sp}/c と濃度（ c ）との関係式を導き出し、濃度をゼロに外挿する方法で求められる。このゼロに外挿された値が固有粘度である。上記方法の詳細は、例えば、Polymer Process Engineering (Prentice-Hall, Inc 1994) の291ページ～294ページ等に記載されている。上記の濃度の異なるいくつかの測定溶媒における濃度は、少なくとも4点（例えば、 0.05 g/dL 、 0.1 g/dL 、 0.2 g/dL 、 0.4 g/dL ）とすることが精度の観点から望ましい。

[0158] ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、成形性の観点から、好ましくは、 3000 以上、又は 5000 以上、又は 8000 以上であり、流動性の観点から、好ましくは、 30000 以下、又は 20000 以下、又は 13000 以下である。上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィを用い、標準ポリメチルメタクリレート換算で求められる値である。

[0159] [ポリエステル系樹脂]

熱可塑性樹脂として好ましいポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）、ポリヒドロキシアルカン酸（PHA）、ポリ乳酸（PLA）、ポリアリレート（PAR）等から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。中でも、PET、PBS、PBSA、PBT及びPENがより好ましく、PBS、PBSA、及びPBTが特に好ましい。

[0160] ポリエステル系樹脂の末端基は、重合時のモノマー比率、末端安定化剤の添加の有無及び量、等によって任意に変えることができる。ポリエステル系

樹脂の全末端基に対するカルボキシル末端基比率（ $[\text{COOH}] / [\text{全末端基}]$ ）は、樹脂組成物中のセルロース微細繊維の分散性の観点から、好ましくは、0.30以上、又は0.35以上、又は0.40以上、又は0.45以上であり、樹脂組成物の色調の観点から、好ましくは、0.95以下、又は0.90以下、又は0.85以下、又は0.80以下である。

[0161] [ポリアセタール系樹脂]

熱可塑性樹脂として好ましいポリアセタール系樹脂としては、ホルムアルデヒドを原料とするホモポリアセタールと、トリオキサンを主モノマーとし、1,3-ジオキソランをコモノマー成分として含むコポリアセタールとが一般的であり、両者とも使用可能であるが、加工時の熱安定性の観点から、コポリアセタールが好ましい。コモノマー成分（例えば1,3-ジオキソラン）由来構造の量は、押出加工及び成形加工時の熱安定性の観点から、好ましくは、0.01モル%以上、又は0.05モル%以上、又は0.1モル%以上、又は0.2モル%以上であり、機械的強度の観点から、好ましくは、4.0モル%以下、又は3.5モル%以下、又は3.0モル%以下、又は2.5モル%以下、又は2.3モル%以下である。

[0162] [熱可塑性エラストマー]

本開示で、エラストマーとは、一態様において、室温（23℃）において弾性体である物質（具体的には天然又は合成の重合体物質）である。また、弾性体であるとは、一態様において、動的粘弾性測定で測定される23℃、10Hzでの貯蔵弾性率が1MPa以上100MPa以下であることを意味する。熱可塑性エラストマーは、共役ジエン系重合体又は非共役ジエン系重合体であってよく、一態様において架橋物である。

[0163] (共役ジエン系重合体)

共役ジエン系重合体は、単独重合体であってよく、又は、2種以上の共役ジエン単量体の共重合体若しくは共役ジエン単量体と他の単量体との共重合体であってよい。共重合体はランダム、ブロックいずれでもよい。

[0164] 共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-

ジメチルー 1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチルー 1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘプタジエン、及び 1, 3-ヘキサジエンが挙げられ、これらを 1 種単独又は 2 種以上の組合せで用いてよい。

[0165] 一態様において、共役ジエン系重合体は、上記の共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体である。

芳香族ビニル単量体としては、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、スチレン、*m*又は*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、及びジビニルベンゼンが挙げられ、これらを 1 種単独又は 2 種以上の組合せで用いてよい。樹脂組成物の成形加工性、及び成形体の耐衝撃性の観点からは、スチレン系単量体、特にスチレンが好ましい。

[0166] ランダム共重合体としては、ブタジエン-イソプレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、及びブタジエン-イソプレン-スチレンランダム共重合体が挙げられる。共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、及び組成分布に勾配があるテーパー（勾配）ランダム共重合体が挙げられる。共役ジエン系重合体の結合様式、すなわち 1, 4-結合、1, 2-結合等の組成は、分子間で均一又は異なっていてよい。

[0167] ブロック共重合体は、2 つ以上のブロックからなる共重合体であってよい。例えば、芳香族ビニル単量体のブロック A と、共役ジエン単量体のブロック及び／又は芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体のブロックであるブロック B とが、A-B、A-B-A、A-B-A-B 等の構造を構成しているブロック共重合体であってよい。なお各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はなく、例えば、ブロック B が芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体である場合、ブロック B 中の芳香族ビニル単量体は均一又はテーパー状に分布してよい。また、ブロック B に、芳香

族ビニル単量体が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数存在してもよい。さらに、ブロックBに、芳香族ビニル単量体含有量が異なるセグメントが複数存在してもよい。共重合体中にブロックA、ブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量及び組成は同一でも異なってもよい。

[0168] ブロック共重合体は、結合形式、分子量、芳香族ビニル化合物種、共役ジエン化合物種、1, 2-ビニル含量又は1, 2-ビニル含量と3, 4-ビニル含量との合計量、芳香族ビニル化合物成分含有量、水素添加率等のうち1つ以上が互いに異なる2種以上の混合物でもよい。

[0169] 共役ジエン系重合体の水素添加物としては、上記で例示した共役ジエン系重合体の水素添加物が挙げられ、例えば、ブタジエン単独重合体、イソプレン単独重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素添加物であってよい。

[0170] [非共役ジエン系重合体]

非共役ジエン系重合体は、単独重合体であってよく、又は、2種以上の非共役ジエン単量体の共重合体若しくは非共役ジエン単量体と他の単量体との共重合体であってよい。共重合体はランダム、ブロックいずれでもよい。非共役ジエン系重合体としては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン- α オレフィン共重合体等のオレフィン系重合体、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α , β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

[0171] エチレン- α -オレフィン共重合体において、エチレン単位と共重合できるモノマーとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタ

デセン-1、ノナデセン-1、又はエイコセン-1、イソブチレンなどの脂肪族置換ビニルモノマー、及び、スチレン、置換スチレンなどの芳香族系ビニルモノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、グリシジルアクリル酸エステル、グリシジルメタアクリル酸エステル、ヒドロキシエチルメタアクリル酸エステルなどのエステル系ビニルモノマー、アクリルアミド、アリルアミン、ビニル-p-アミノベンゼン、アクリロニトリルなどの窒素含有ビニルモノマー、ブタジエン、シクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、イソプレンなどのジエンなどを挙げることができる。

[0172] エチレン- α -オレフィン共重合体は、好ましくはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、更に好ましくはエチレンと炭素数3~16の α -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、最も好ましくはエチレンと炭素数3~12の α -オレフィン1種以上とのコポリマーである。

[0173] エチレン- α -オレフィン共重合体の分子量は、耐衝撃性発現の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定装置で、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、140℃、ポリスチレンスタンダードで測定した数平均分子量(M_n)として、10,000以上であることが好ましく、より好ましくは10,000~100,000であり、より好ましくは10,000~80,000であり、更に好ましくは20,000~60,000である。

[0174] また、エチレン- α -オレフィン共重合体のエチレン単位の含有率は、加工時の取り扱い性の観点から、エチレン- α -オレフィン共重合体全量に対し、好ましくは30~95質量%である。

[0175] エチレン- α -オレフィン共重合体は、例えば、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開平5-155930号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明細書等に記載されるよ

うな従来公知の製造方法で製造可能である。

[0176] 熱可塑性エラストマーの数平均分子量 (M_n) は、衝撃強度と流動性との両立の観点から、好ましくは、10,000~500,000、又は40,000~250,000である。

[0177] 熱可塑性エラストマーは、コアシェル構造を有してもよい。コアシェル構造を有するエラストマーとしては、粒子状のゴムであるコアと、当該コアの外部に形成された、ガラス質のグラフト層であるシェルとを持つコア-シェル型のエラストマーが挙げられる。コアとしては、ブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン・アクリル複合系ゴム等が好適である。また、シェルとしては、スチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリル樹脂等のガラス状高分子が、好適である。

[0178] 熱可塑性エラストマーとしては、靱性に優れる成形体を得る観点から、スチレン系エラストマーが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂とスチレン系エラストマーとを含むことは、靱性の点で特に有利であり得る。

[0179] スチレン系エラストマーとしては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-ブチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体、スチレン-イソブチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-ブタジエン-ブチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物、及びスチレンの単独重合体（ポリスチレン）から成る群より選択される少なくとも1種が好ましく、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、及びポリスチレンからなる群より選択される1種以上がより好ましい。

[0180] 一態様においては、熱可塑性エラストマーの少なくとも一部が酸性官能基

を有してよい。本開示で、熱可塑性エラストマーが酸性官能基を有しているとは、当該エラストマーの分子骨格中に、酸性官能基が化学結合を介して付加していることを意味する。また本開示で、酸性官能基とは、塩基性官能基などと反応可能な官能基を意味し、具体例としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、スルホ基、酸無水物基等が挙げられる。

[0181] エラストマー中の酸性官能基の付加量は、セルロース微細繊維とエラストマー成分との親和性の観点から、エラストマー100質量%基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。なお、酸性官能基の数は、あらかじめ酸性物質を混合した検量線用サンプルを赤外吸収スペクトル測定装置により測定し、酸の特性吸収帯を用いて作成しておいた検量線を元に、当該試料を測定することで得られる値である。

[0182] 酸性官能基を有するエラストマーとしては、アクリル酸等を共重合成分として用いて形成した層をシェルとして有するコアシェル構造を有するエラストマー、アクリル酸等をモノマーとして含むエチレン- α オレフィン共重合体、ポリオレフィン、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエン共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α , β -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物であるエラストマー等が挙げられる。

[0183] 好ましい態様において、エラストマーは、酸無水物変性されたエラストマーである。

[0184] これらの中では、ポリオレフィン、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエン共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α , β -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物がより好ましく、中でも特にエチレン- α -オレフィンの共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α , β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体をグ

ラフトさせた変性物が特に好ましい。

[0185] α , β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、及び無水フマル酸が挙げられ、これらの中で無水マレイン酸が特に好ましい。

[0186] 一態様において、エラストマーは、酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合物であってよい。酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合割合は、両者の合計を100質量%としたとき、酸性官能基を有するエラストマーが、樹脂組成物の高靱性及び物性安定性を良好に維持する観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらにより好ましくは30質量%以上、最も好ましくは40質量%以上である。上限は特に限定されず、実質的にすべてのエラストマーが酸性官能基を有するエラストマーであってもよいが、流動性に課題を生じさせない観点から、80質量%以下が望ましい。

[0187] 樹脂組成物中、熱可塑性樹脂の含有率は、好ましくは、20質量%以上、又は30質量%以上であり、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下である。

[0188] <エラストマー用添加剤>

樹脂組成物は、従来公知の各種エラストマー用添加剤（安定剤、軟化剤、老化防止剤等）を含んでもよい。エラストマー用安定剤としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）、*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル）プロピオネート、2-メチル-4, 6-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕フェノール、ペンタエリスリトールテトラキス（3-（3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）等の酸化防止剤を1種又は2種以上用いてよい。また、エラストマー用軟化剤としては、プロセスオイル、エクステンダーオイル等を1種又は2種以上用いてよい。但し、本実施形態の樹脂組成物は、一態様において柔軟な成形体を形成可能で

あり、したがって一態様においてエラストマー用軟化剤を含まないことができる。

[0189] <分散剤>

一態様において、樹脂組成物は、分散剤を含む。分散剤は、熱可塑性樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性を向上させることに寄与する。分散剤は、1種の物質でも2種以上の物質の混合物であってもよい。後者の場合、本開示の特性値は、当該混合物の値を意味する。

[0190] [両親媒性分子]

一態様において、分散剤は親水性セグメント及び疎水性セグメントを同一分子内に有する（すなわち両親媒性分子である）ことが、樹脂中にセルロース微細繊維をより均一に分散させる観点で更に好ましい。

[0191] 親水性セグメントは、親水性構造を含むことによって、セルロース微細繊維との良好な親和性を示す部分である。親水性構造としては、水酸基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、ボロン酸基、シラノール基、ソルビタン及びショ糖等の糖類に由来する基、グリセリンに由来する基、 $-OM$ 、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-HMP O_4$ 、及び $-M_2P O_4$ （但し、 M はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。）で表される基、並びに、1～3級アミン及び4級アンモニウム塩等を有する。上記4級アンモニウム塩のカウンターアニオンとしては：水酸化物イオン；フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン；並びに、硝酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェート、及びテトラフルオロボレート等；からなる群から選ばれる1つ以上の親水性基が挙げられる。

[0192] 親水性セグメントとしては、ポリエチレングリコールのセグメント、4級アンモニウム塩構造を含む繰り返し単位が含まれるセグメント、ポリビニルアルコールのセグメント、ポリビニルピロリドンのセグメント、ポリアクリル酸のセグメント、カルボキシビニルポリマーのセグメント、カチオン化グ

アガムのセグメント、ヒドロキシエチルセルロースのセグメント、メチルセルロースのセグメント、カルボキシメチルセルロースのセグメント、ポリウレタンのソフトセグメント（具体的にはジオールセグメント）等を例示できる。非イオン系のポリオキシエチレン誘導体は特に好ましく、ポリオキシエチレン誘導体のポリオキシエチレン鎖長は、3以上、又は5以上、又は10以上、又は15以上であってよい。鎖長が長いほどセルロース微細繊維との親和性が高まるが、樹脂成形体の所望の特性（例えば機械特性）とのバランスの観点から、ポリオキシエチレン鎖長は、60以下、又は50以下、又は40以下、又は30以下、又は20以下であってよい。

[0193] 疎水性セグメントとしては、炭化水素を有するセグメント、炭素数3以上のアルキレンオキシド単位を有するセグメント（例えば、PPGブロック）、ポリマー構造を含むセグメント等を例示できる。

[0194] 炭化水素を有するセグメントとしては、アルキル型、アルケニル型、アルキルエーテル型、アルケニルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型、アルケニルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノールA型、 β ナフチル型、スチレン化フェニル型、及び硬化ひまし油型等が好ましい。疎水基の、アルキル鎖又はアルケニル鎖の炭素数（アルキルフェニル、又はアルケニルフェニルの場合はフェニル基を除いた炭素数）は、好ましくは、5以上、又は10以上、又は12以上、又は16以上である。

[0195] ポリマー構造を含むセグメントとしては、アクリル系ポリマー、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリヘキサメチレンアジパミド（6，6ナイロン）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（6，9ナイロン）、ポリヘキサメチレンセバカミド（6，10ナイロン）、ポリヘキサメチレンドデカノアミド（6，12ナイロン）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカン等の、炭素数4～12の有機ジカルボン酸と炭素数2～13の有機ジアミンとの重縮合物、 ω -アミノ酸（例えば ω -アミノウンデカン酸）の重縮合物（例えば、ポリウンデカンアミド（11ナイロン）等）、 ϵ -アミノカプロラクタムの開環重合物

であるポリカプラミド（6ナイロン）、 ε -アミノラウロラクタムの開環重合体であるポリラウリックラクタム（12ナイロン）等の、ラクタムの開環重合体を含むアミノ酸ラクタム、ジアミンとジカルボン酸とから構成されるポリマー、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、疎水性シリコーン系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂等が好ましい。

[0196] 一態様として、両親媒性分子として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤のいずれも使用可能である。分散剤は、高分子系界面活性剤、反応性界面活性剤等であってもよい。セルロース微細繊維との親和性の点で、カチオン性界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤が好ましく、耐熱性の観点でノニオン性界面活性剤がより好ましい。

[0197] 両親媒性分子の構造は特に限定されないが、親水性セグメントをA、疎水性セグメントをBとしたときに、AB型ブロック共重合体、ABAB型ブロック共重合体、BABB型ブロック共重合体、ABAB型ブロック共重合体、ABABAB型ブロック共重合体、BABBAB型共重合体、AとBを含む3分岐型共重合体、AとBを含む4分岐型共重合体、AとBを含む星型共重合体、AとBを含む単環状共重合体、AとBを含む多環状共重合体、AとBを含むかご型共重合体、等が挙げられる。

[0198] 分散剤の構造は、好ましくはAB型ブロック共重合体、ABAB型トリブロック共重合体、AとBを含む3分岐型共重合体、又はAとBを含む4分岐型共重合体であり、より好ましくはABAB型トリブロック共重合体、3分岐構造体（すなわちAとBを含む3分岐型共重合体）、又は4分岐構造体（すなわちAとBを含む4分岐型共重合体）である。セルロース微細繊維との良好な親和性を確保するために、分散剤の構造は上記構造であることが望ましい。

[0199] [親水性高分子]

一態様において、分散剤は、親水性高分子であることが好ましい。親水性高分子としては、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）、ポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、カルボキシビニルポリマー、カチオン化グアガム、水溶性ポリウレタン、4級アンモニウム塩構造を含むポリマー、アミド、アミン等からなる群から選択される1種以上を使用することができる。中でも、セルロース誘導体、ポリアルキレングリコールがより好ましい。セルロース誘導体はセルロース系物質であることからセルロースとの親和性が高い一方で、熱可塑性樹脂でもあることから、樹脂組成物中でのセルロースの分散安定性向上効果が高く好ましい。

ポリアルキレングリコールは炭素数2～4のアルキレンオキシサイドの付加等により得られ、セルロースとの親和性の観点で炭素数2のポリエチレングリコールが好ましい。オキシアルキレンの繰り返し数は、高温剛性を高くする点において、好ましくは、3以上、又は5以上、又は10以上、又は15以上、20以上、又は30以上、又は40以上、又は50以上、又は60以上、又は70以上、又は80以上、又は90以上、又は100以上であり、加工性の観点から、好ましくは、1000以下、又は900以下、又は800以下、又は700以下、又は600以下、又は550以下、又は500以下である。

[0200] [液状ポリマー]

一態様において、分散剤は、液状ポリマーであることが好ましい。液状ポリマーの具体例としては、液状ゴム、液状ポリオレフィン、液状アクリルポリマー、流動パラフィンが挙げられる。

[0201] (液状ゴム)

液状ゴムとは、23℃において流動性を有しており、且つ架橋（より具体的には加硫）及び／又は鎖延長によってゴム弾性体を形成する物質を意味する。すなわち液状ゴムは一態様において未硬化物である。また流動性を有し

ているとは、一態様において、シクロヘキサンに溶解させた液状ゴムを23℃にて胴径21mm×全長50mmのバイアル瓶に入れた後乾燥させることによって、液状ゴムを当該バイアル瓶内に高さ1mmまで充填して密閉し、当該バイアル瓶を上下逆にした状態で24時間静置したときに高さ方向に0.1mm以上の物質の移動が確認できることを意味する。

[0202] 液状ゴムは、一般的なゴムの単量体組成を有してよく、取り扱いの容易性、及びセルロース微細繊維の良好な分散性が得られる観点から、比較的分子量であることが好ましい。液状ゴムは、一態様において、数平均分子量(M_n)が80,000以下であることによって液体形状を呈する。なお、本開示の各種ゴムの数平均分子量及び重量平均分子量は、特記がない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィを用い、クロロホルムを溶媒とし、40℃の測定温度にて標準ポリスチレン換算で求められる値である。

[0203] 一態様において、液状ゴムはセルロース微細繊維と組合されてマスターバッチを形成してよく、このようなマスターバッチを樹脂と組合せて本開示の樹脂組成物を形成してよい。

[0204] 液状ゴムの数平均分子量(M_n)は、熱安定性、及び樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性向上効果の観点から、好ましくは、1,000以上、又は1,500以上、又は2,000以上であり、セルロース微細繊維を液状ゴム中に分散させる場合の良分散に適した高い流動性を有する点で、好ましくは、80,000以下、又は50,000以下、又は40,000以下、又は30,000以下、又は10,000以下である。

[0205] 液状ゴムの重量平均分子量(M_w)は、熱安定性、及び樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性向上効果の観点から、好ましくは、1,000以上、又は2,000以上、又は4,000以上であり、セルロース微細繊維を液状ゴム中に分散させる場合の良分散に適した高い流動性を有する点で、好ましくは、240,000以下、又は150,000以下、又は30,000以下である。

[0206] 液状ゴムの数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比(M_w

／Mn)は、分子量がある程度ばらついていることによって、複数の特性の高度な両立（一態様において、セルロース微細繊維の樹脂中での良分散と樹脂組成物の良好な曲げ弾性率との高度の両立）が可能である点で、好ましくは、1.5以上、又は1.8以上、又は2以上であり、分子量のばらつきが過度に大きくなく樹脂組成物の所望の物性が安定して得られる点、例えば流動性と耐衝撃性との両立の点で、好ましくは、10以下、又は8以下、又は5以下、又は3以下、又は2.7以下である。

[0207] 液状ゴムは、良好な熱安定性を有することができる。液状ゴムの熱分解開始温度(T_D)は、良好な熱安定性の点で、一態様において、200℃以上、又は250℃以上、又は300℃以上である。熱分解開始温度は高い方が好ましいが、液状ゴムの入手容易性の観点から、一態様において、500℃以下、又は450℃以下、又は400℃以下であってよい。

[0208] 液状ゴムのガラス転移温度は、良好な熱安定性の点で、好ましくは、-150℃以上、又は-120℃以上、又は-100℃以上であり、良好な流動性の点で、好ましくは、25℃以下、又は10℃以下、又は0℃以下である。

[0209] 液状ゴムは、一態様において、ジエン系ゴムを含み、一態様において、共役ジエン系重合体若しくは非共役ジエン系重合体又はこれらの水素添加物を含む。共役ジエン系重合体及び非共役ジエン系重合体の好適例は、熱可塑性エラストマーとして前述で例示したのと同様であってよい。上記の重合体又はその水素添加物はオリゴマーであってもよい。液状ゴムを構成する単量体は、非変性物又は変性物（例えば酸変性物、水酸基変性物等）であってよい。一態様において、液状ゴムは、両末端に反応性基（例えば、水酸基、カルボキシ基、イソシアナト基、チオ基、アミノ基及びハロ基からなる群から選択される1種以上）を有してよく、したがって2官能性であってよい。これら反応性基は液状ゴムの架橋及び／又は鎖延長に寄与する。

[0210] 一態様において、液状ゴムは、ジエン系ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴム並びにこれらの水素添加物からなる群から選択される

1 種以上を含む。

[0211] 液状ゴムの25℃での粘度は、セルロース微細繊維を液状ゴムに良好に分散させる観点から、好ましくは、1,000,000 mPa・s以下、又は500,000 mPa・s以下、又は200,000 mPa・s以下であり、熱安定性、樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性向上効果、及び樹脂組成物の機械特性の観点から、好ましくは、100 mPa・s以上、又は300 mPa・s以上、又は500 mPa・s以上である。

[0212] 液状ゴムの80℃での粘度は、セルロース微細繊維を液状ゴムに良好に分散させる観点、及び加熱混練によってセルロース微細繊維を樹脂中に良好に分散させる観点から、好ましくは、1,000,000 mPa・s以下、又は500,000 mPa・s以下、又は250,000 mPa・s以下、又は100,000 mPa・s以下であり、熱安定性、樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性向上効果、及び樹脂組成物の機械特性の観点から、好ましくは、50 mPa・s以上、又は100 mPa・s以上、又は300 mPa・s以上である。

[0213] 液状ゴムの0℃での粘度は、セルロース微細繊維を液状ゴムに良好に分散させる点から、好ましくは、2,000,000 mPa・s以下、又は1,000,000 mPa・s以下、又は400,000 mPa・s以下であり、熱安定性、樹脂中でのセルロース微細繊維の分散性向上効果、及び樹脂組成物の機械特性の観点から、好ましくは、200 mPa・s以上、又は600 mPa・s以上、又は1,000 mPa・s以上である。

[0214] 液状ゴムの粘度の温度依存性が小さいことは、広範な混合温度範囲で、セルロース微細繊維を液状ゴム中に良好に分散させることができる点で好ましい。この観点から、液状ゴムの80℃、25℃及び0℃の全ての粘度が上記範囲内であることが特に好ましい。

[0215] 液状ゴムの粘度は、B型粘度計を用いて、回転数10 rpmで測定される値である。

[0216] 樹脂組成物中の分散剤の量は、セルロース微細繊維を熱可塑性樹脂中に良

好に分散させる観点から、好ましくは、0.3質量%以上、又は0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、多量に存在することで熱可塑性樹脂に対して可塑剤として作用することを回避する観点から、好ましくは、20.0質量%以下、又は15.0質量%以下、又は10.0質量%以下、又は5.0質量%以下、又は3.0質量%以下である。

[0217] 樹脂組成物において、分散剤の量は当業者に一般的な方法で容易に確認する事が出来る。確認方法は限定されないが、以下の方法を例示できる。樹脂組成物の破断片を用い、樹脂を溶解させる溶媒に破断片を溶解させたときの、可溶分1（樹脂及び分散剤）と不溶分1（セルロース微細繊維及び分散剤）を分離する。可溶分1を、樹脂を溶解させないが分散剤を溶解させる溶媒で再沈殿させ、不溶分2（樹脂）と可溶分2（分散剤）に分離する。また、不溶分1を分散剤溶解性溶媒に溶解させ、可溶分3（分散剤）と不溶分3（セルロース微細繊維）に分離する。可溶分2、可溶分3を濃縮（乾燥・風乾・減圧乾燥等）させることで分散剤の定量が可能である。濃縮後の分散剤について、前述の方法によって同定及び分子量の測定を行うことができる。

[0218] <追加の成分>

樹脂組成物は、その性能を向上させるために、必要に応じて追加の成分をさらに含んでも良い。追加の成分としては、セルロース以外のフィラー成分；相溶化剤；可塑剤；でんぷん類、アルギン酸等の多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質；ゼオライト、セラミックス、タルク、シリカ、金属酸化物、金属粉末等の無機化合物；着色剤；香料；顔料；流動調整剤；レベリング剤；導電剤；酸化防止剤；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。任意の追加の成分の樹脂組成物中の含有割合は、本発明の所望の効果が損なわれない範囲で適宜選択されるが、例えば0.01～50質量%、又は0.1～30質量%であってよい。

[0219] <<樹脂組成物の製造方法>>

樹脂組成物は、一態様において、セルロース微細繊維と熱可塑性樹脂とを例えば溶融混練により混合して得ることができる。混合方法としては、

ー樹脂モノマーとセルロース微細繊維とを混合し、重合反応を行い、得られた樹脂組成物をストランド状に押出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る方法、

ー単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂とセルロース微細繊維との混合物を溶融混練し、ストランド状に押出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る方法、

ー単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂とセルロース微細繊維との混合物を溶融混練し、棒状又は筒状に押出し冷却して押出成形体を得る方法、

ー単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂とセルロース微細繊維との混合物を溶融混練し、Tダイより押出しシート、又はフィルム状の成形体を得る方法、
等が挙げられる。好ましい態様においては、単軸又は二軸押出機を用いて、樹脂とセルロース微細繊維との混合物を溶融混練し、ストランド状に押出し、水浴中で冷却固化させ、ペレット状成形体を得る。

例えば、樹脂と所望の比率となるように搬送されたセルロース微細繊維を樹脂中に投入して混合した後、溶融混練する方法が挙げられる。

[0220] 溶融混練には、単軸押出機、二軸押出機等の押出機を使用できるが、二軸押出機がセルロース微細繊維の分散性を制御する上で好ましい。押出機のシリンダー長(L)をスクリー径(D)で除した L/D は、30以上が好ましく、特に好ましくは40以上である。また、混練時のスクリー回転数は、50～800rpmの範囲が好ましく、より好ましくは100～600rpmの範囲内である。

[0221] 押出機のシリンダー内の各スクリーは、楕円形の二翼のねじ形状の搬送スクリー、ニーディングディスクと呼ばれる混練エレメント、等を組み合わせて最適化される。

[0222] 熱可塑性樹脂供給業者が推奨する最低加工温度は、ポリアミド66では255～270℃、ポリアミド6では225～240℃、ポリブチレンテレフタレートでは225～240℃、ポリアセタール樹脂では170℃～190℃、ポリプロピレンでは160～180℃である。加熱設定温度は、これら

の推奨最低加工温度より20℃高い温度の範囲が好ましい。混合温度をこの温度範囲とすることにより、セルロース微細繊維と樹脂とを均一に混合することができる。

[0223] 樹脂組成物は、一態様において、造形物又は他の成形品のリサイクル材を含んでもよい。一態様において、樹脂組成物中のリサイクル材の含有率は、一態様において、5質量%以上、又は10質量%以上、又は15質量%以上であってよく、一態様において、100質量%、又は95質量%以下、又は90質量%以下、又は85質量%以下であってよい。

[0224] ≪樹脂組成物の形状≫

本実施形態の樹脂組成物は、種々の形状での提供が可能である。具体的には、樹脂ペレット状、シート状、繊維状、板状、棒状等が挙げられるが、樹脂ペレット形状が、後加工の容易性及び運搬の容易性から好ましい。好ましい樹脂ペレット形状としては、丸型、楕円型、円柱型などが挙げられ、形状は押出加工時のカット方式により異なってよい。例えば、アンダーウォーターカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは、丸型になることが多く、ホットカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは丸型又は楕円型になることが多く、ストランドカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは円柱状になることが多い。丸型ペレットの好ましいペレット直径は、1mm以上3mm以下である。円柱状ペレットの好ましい直径は、1mm以上3mm以下であり、好ましい長さは、2mm以上10mm以下である。上記の直径及び長さは、押出時の運転安定性の観点から、下限以上とすることが望ましく、後加工での成形機への噛み込み性の観点から、上限以下とすることが望ましい。

[0225] ≪3Dプリント用造形材料及びその製造方法≫

本実施形態の樹脂組成物で構成されている3Dプリント用造形材料は、フィラメント、ペレット、粉体等の形態を有してよく、典型的にはフィラメントである。フィラメントは、モノフィラメントでもマルチフィラメントでもよいが、成形の容易性からモノフィラメントが好ましい。フィラメント状造

形材料の直径は0.5～5.0 mmであることが好ましく、1.0～3.5 mmであることがより好ましく、1.5～3.0 mmであることが最も好ましい。フィラメント状造形材料の長さは、1 m超であることが好ましく、10 m超であることがより好ましく、100 m超であることがより好ましく、300 m超であることが最も好ましい。この範囲にフィラメント状造形材料の形状を制御することで、適用可能な3Dプリンターを広く選択できるようになり、造形時間や、造形物のサイズ、精巧性を適切に設計することが可能となる。フィラメント状造形材料の長さは、一態様において、20000 m以下であってよい。

[0226] 一態様において、フィラメント状造形材料は、樹脂組成物を加熱溶融させた後、ノズル等の細孔を通過させた後、冷却し、巻き取ることで製造することができる。細孔の径は、フィラメントの径及び巻き取り速度に応じて適宜選択することができるが、製造効率と糸切れ不良発生頻度の観点から、0.5～10.0 mmであることが好ましく、0.8～5.0 mmであることがより好ましく、1.0～3.0 mmであることが最も好ましい。冷却の方法としては、空冷、水冷等の公知の方法を適宜選択できるが、セルロース微細繊維の親水性に起因する吸水を防止する観点から、空冷が好ましい。フィラメントの巻取速度は、製造効率と糸切れ不良発生頻度の観点から、0.1～10 m/秒であることが好ましく、0.15～5 m/秒であることがより好ましく、0.2～1 m/秒であることが最も好ましい。フィラメント状造形材料の製造装置と樹脂組成物の製造装置は、同じでも異なっても良い。

[0227] なお、典型的な態様に係る造形物は、材料押出積層（MEX）方式の3Dプリンターで造形されたものであるが、一態様に係る造形物は、別の方式、例えば粉末床溶融結合方式で造形されたものであってもよい。一態様に係る造形物においては、溶融状態での発泡による空隙の発生が抑制されている。

[0228] ≪樹脂組成物、3Dプリント用造形材料、及び造形物の特性≫

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料、及び造形物は、下記のような特性を有することができる。なお、樹脂組成物について前述した各種特性（例え

ば、剪断粘度及び伸長粘度)は、3Dプリンター用造形材料又は造形物においても同様であると見做してよい。

[0229] <引張降伏強度>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の引張降伏強度は、一態様において、20MPa以上、又は50MPa以上、又は80MPa以上であってよく、300MPa以下、又は200MPa以下、又は150MPa以下であってよい。

[0230] <引張破断伸度>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の引張破断伸度は、一態様において、0.5%以上、又は1%以上、又は1.5%以上であってよく、200%以下、又は100%以下、又は20%以下であってよい。

[0231] <曲げ弾性率>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の曲げ弾性率は、一態様において、2.0GPa以上、又は2.5GPa以上、又は3.0GPa以上、又は3.5GPa以上、又は3.7GPa以上、又は3.9GPa以上であってよく、20.0GPa以下、又は10.0GPa以下、又は8.0GPa以下であってよい。

[0232] <250℃重量減少率($T_{250^{\circ}\text{C}}$)>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の250℃重量減少率($T_{250^{\circ}\text{C}}$)は、成形時の熱劣化を回避し、造形物の機械強度を良好にする観点から、好ましくは、1.5%以下、又は1.4%以下、又は1.3%以下である。上記250℃重量減少率は低い方が望ましいが、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の製造容易性の観点から、一態様において、0.01%以上、又は0.1%以上、又は0.3%以上であってよい。樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の250℃重量減少率($T_{250^{\circ}\text{C}}$)は、TG分析において、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物である試料を250℃、窒素フロー下で2時間保持した時の重量減少率である。当該試料を窒素フロー100ml/min中で、室温から150℃まで昇温速

度：10℃／minで昇温し、150℃で1時間保持した後、150℃から250℃まで昇温速度：10℃／minで昇温し、そのまま250℃で2時間保持する。250℃に到達した時点での重量W0を起点として、2時間250℃で保持した後の重量をW1とし、下記式より求める。

$$250^{\circ}\text{C重量変化率}(\%) : (W0 - W1) / W0 \times 100$$

[0233] <明度（L値）>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物のL値は、一態様において、35以上、又は40以上、又は45以上であり、一態様において、90以下、又は85以下、又は80以下である。L値は、明度の指標であり、色差計を用い、D65光、10°視野にてL*値として測定される。明度が高い場合、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物において、セルロース微細繊維の熱劣化が良好に抑えられていると考えられる。

[0234] <<造形物の用途>>

造形物は、種々の用途にそのまま適用してよく、又は、単独で又は他の成分とともに所望の形状に成形することで、所望の成形品を製造してよい。成分の組合せ方法及び成形方法は特に限定されず、所望の成形品に応じて選択してよい。成形方法としては、これらに限定されないが、切削成形法、発泡成形法などが使用可能である。造形物又は成形品は、鋼板、繊維強化プラスチック（例えば炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等）、無機フィラーを含む樹脂コンポジット、等の代替品として有用である。造形物又は成形品の好適な用途としては、産業用機械部品、一般機械部品、自動車・鉄道・車両・船舶・航空宇宙関連部品、電子・電気部品、建築・土木材料、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材、容器・包装部材、等を例示できる。

[0235] <<その他の成形品>>

本実施形態の樹脂組成物は、3Dプリンターによる造形を主に対象とするが、一態様において、当該樹脂組成物は3Dプリント以外の成形、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成

形、ガスインジェクション成形等にも供してもよい。成形温度の下限値は、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合の融点、又は非晶性樹脂の場合のガラス転移点（樹脂組成物においてこれらが複数存在する場合には最も高温の値）である溶融温度に対して、それぞれ+5℃、又は+10℃であってよい。下限値をこの範囲に制御することで、成形生産性を向上させることができる。成形温度の上限値は、上記溶融温度に対して、それぞれ+100℃、又は+80℃、又は+70℃、又は+60℃であってよい。上限値をこの範囲に制御することで、セルロース微細繊維の劣化を抑制することができるため樹脂組成物の機械特性を維持でき、また、例えば押出成形（例えば異形押出成形）において押出用ダイと冷却ゾーンとの間の樹脂組成物のドロダウンを抑制することができるため成形品の寸法精度が良好となる。異形押出成形品の断面形状としては、シート状、パイプ状、チューブ状、及び角状を例示できる。シート状の場合、シート厚みは0.2～50mm、シート幅は10～1500mmとすることができる。パイプ状若しくはチューブ状の場合、その厚みは0.1～30mm、内径は1～1000mmとすることができる。角状の場合、角部の角度は30～150度とすることができる。また角部の谷側の最小曲率半径は0.1mmとすることができる。

[0236] 本開示は、以下の項目も包含する。

<項目A>

[項目1]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物であって、
前記造形物が、3Dプリンターの出力物であり、
前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、
前記厚み2.5mm以上の部位から前記造形物の最外層を含まないように
選択した少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影（CT）法で求められる空隙率10体積%以下を有する、
造形物。

[項目2]

前記少なくとも1つの2 mm×2 mm×2 mmの立方体領域が5つであり、前記空隙率の前記5つにおける数平均値が10体積%以下である、項目1に記載の造形物。

[項目3]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される1種以上である、項目1又は2に記載の造形物。

[項目4]

前記熱可塑性樹脂が、融点150℃～300℃の結晶性樹脂を含む、項目1～3のいずれかに記載の造形物。

[項目5]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径1000 nm以下を有する、項目1～4のいずれかに記載の造形物。

[項目6]

前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記セルロース微細繊維1質量部～150質量部を含む、項目1～5のいずれかに記載の造形物。

[項目7]

項目1～6のいずれかに記載の造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含む、方法。

[項目8]

前記樹脂組成物を、フィラメント状の3Dプリント用造形材料として前記3Dプリンターに供給し、

前記3Dプリント用造形材料の溶融物を前記吐出口から吐出する、項目7に記載の方法。

<項目B>

[項目1]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンタ

一の吐出口から吐出して積層することを含み、

前記吐出口の温度を、前記樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 未満を示し且つ伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 超を示す温度に設定する、方法。

[項目 2]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度 (T_1) は、前記樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度 (T_2) よりも低く、且つ前記温度 (T_1) と前記温度 (T_2) との差は 40°C 以上であり、

前記吐出口の温度 (T_3) を、前記温度 (T_1) 超且つ前記温度 (T_2) 未満に設定する、方法。

[項目 3]

前記樹脂組成物を、フィラメント状の3Dプリント用造形材料として前記3Dプリンターに供給し、

前記3Dプリント用造形材料の溶融物を前記吐出口から吐出する、項目1又は2に記載の方法。

[項目 4]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される1種以上である、項目1～3のいずれかに記載の方法。

[項目 5]

前記熱可塑性樹脂が、融点 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の結晶性樹脂を含む、項目1～4のいずれかに記載の方法。

[項目 6]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径 1000 nm 以下を有する、項目1～5のいずれかに記載の方法。

[項目 7]

前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、前記セルロース微細繊維 1 質量部～150 質量部を含む、項目 1～6 のいずれかに記載の方法。

[項目 8]

前記造形物の L 値が 35 以上である、項目 1～7 のいずれかに記載の方法。

[項目 9]

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度 (T1) は、前記樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度 (T2) よりも低く、

前記温度 (T1) と前記温度 (T2) との差が、 40°C 以上である、樹脂組成物。

[項目 10]

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される 1 種以上である、項目 9 に記載の樹脂組成物。

[項目 11]

前記熱可塑性樹脂が、融点 150°C ～ 300°C の結晶性樹脂を含む、項目 9 又は 10 に記載の樹脂組成物。

[項目 12]

前記セルロース微細繊維が、平均繊維径 1000 nm 以下を有する、項目 9～11 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[項目 13]

前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、前記セルロース微細繊維 1 質量部～150 質量部を含む、項目 9～12 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[項目 14]

項目 9 ～ 13 のいずれかに記載の樹脂組成物で構成されるフィラメントである、3D プリント用造形材料。

[項目 15]

L 値が 35 以上である、項目 14 に記載の 3D プリント用造形材料。

[項目 16]

項目 9 ～ 13 のいずれか一項に記載の樹脂組成物、又は項目 14 若しくは 15 に記載の 3D プリント用造形材料を 3D プリンターにより造形してなる、造形物。

[項目 17]

L 値が 35 以上である、項目 16 に記載の造形物。

実施例

[0237] 以下、実施例を挙げて本発明の例示の態様を更に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されない。

[0238] 《評価方法》

＜セルロース微細繊維＞

[平均繊維長]

セルロース微細繊維の平均繊維長は、繊維形状自動分析装置（TechPap 社製 Morphineo）を用い、以下の方法で評価した。

[0239] 試料を純水に分散し、1L の水分散体を調製した。試料の固形分終濃度は 0.003 ～ 0.005 質量%とした。なお、希釈前の試料が 2 質量%未満の水分散体である場合には、スパチュラで攪拌し、2 質量%以上の水分散体、含水ケーキ若しくは粉末状等である場合には、高せん断ホモジナイザー（IKA 製、商品名「ウルトラタラックス T18」）を用い処理条件：回転数 25,000 rpm × 5 分間で分散処理を行った。

[0240] 次に、上記で調製した水分散体をオートサンプラーに供して測定を行った。得られた測定結果を t x t 形式で出力し、Mean length-weighted length [μm] の値を平均繊維長として採用した。

[0241] [平均繊維径]

各製造例で得たセルロース微細繊維水分散体を *tert*-ブタノールで 0.01 質量%まで希釈し、高剪断ホモジナイザー（IKA 製、商品名「ウルトラタックス T18」）を用い、処理条件：回転数 15,000 rpm × 3 分間で分散させ、オスミウム蒸着したシリコン基板上にキャストし、風乾したものを、高分解能走査型電子顕微鏡（日立ハイテク社製、Regulus S8220）で測定した。測定は、少なくとも 100 本のセルロース繊維が観測されるように倍率を調整して行い、無作為に選んだ 100 本のセルロース繊維の短径を測定し、100 本のセルロース微細繊維の加算平均を算出した。

[0242] [DS]

（多孔質シートの作製）

ウェットケーキを *tert*-ブタノール中に添加し、さらにミキサー等で凝集物が無い状態まで分散処理を行った。セルロース微細繊維固形分重量 0.5 g に対し、濃度が 0.5 質量%となるように調整した。得られた *tert*-ブタノール分散液 100 g をろ紙上で濾過した。濾過物はろ紙から剥離させずに、ろ紙と共により大きなろ紙 2 枚の間に挟み、かつ、そのより大きなろ紙の縁をおもりで押さえつけながら、150℃のオーブンにて 5 分間乾燥させた。その後、ろ紙を剥離して歪みの少ない多孔質シートを得た。このシートの透気抵抗度がシート目付 10 g/m²あたり 100 sec/100 ml 以下のものを多孔質シートとし、測定サンプルとして使用した。

23℃、50%RH の環境で 1 日静置したサンプルの目付 W (g/m²) を測定した後、王研式透気抵抗試験機（旭精工（株）製、型式 EG01）を用いて透気抵抗度 R (sec/100 ml) を測定した。この時、下記式に従い、10 g/m²目付あたりの値を算出した。

目付 10 g/m²あたり透気抵抗度 (sec/100 ml) = $R/W \times 10$

このシートの透気抵抗度がシート目付 10 g/m²あたり 100 sec/100 ml 以下のものを多孔質シートとして得た。

[0243] （測定）

上記多孔質シートの5か所のATR-IR法による赤外分光スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計（JASCO社製 FT/IR-6200）で測定した。赤外分光スペクトル測定は以下の条件で行った。

積算回数：64回、

波数分解能：4 cm⁻¹、

測定波数範囲：4000～600 cm⁻¹、

ATR結晶：ダイヤモンド、

入射角度：45°

得られたIRスペクトルよりIRインデックスを、下記式：

$$\text{IRインデックス} = \text{H1730} / \text{H1030}$$

に従って算出した。式中、H1730及びH1030は1730 cm⁻¹、1030 cm⁻¹（セルロース骨格鎖C-O伸縮振動の吸収バンド）における吸光度である。ただし、それぞれ1900 cm⁻¹と1500 cm⁻¹を結ぶ線と800 cm⁻¹と1500 cm⁻¹を結ぶ線をベースラインとして、このベースラインを吸光度0とした時の吸光度を意味する。

そして、各測定場所の平均置換度をIRインデックスより下記式に従って算出し、その平均値をDSとした。

$$\text{DS} = 4.13 \times \text{IRインデックス}$$

[0244] [結晶化度]

セルロース原料の結晶化度は、X線回折装置（リガク社製、MiniFlex II）を用い、以下の方法で評価した。

前述の多孔質シートのX線回折測定を行い、下記式より結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = [\text{I}_{(200)} - \text{I}_{(\text{amorphous})}] / \text{I}_{(200)} \times 100$$

$\text{I}_{(200)}$ ：セルロースⅠ型結晶における200面（ $2\theta = 22.5^\circ$ ）による回折ピーク強度

$\text{I}_{(\text{amorphous})}$ ：セルロースⅠ型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、200面の回折角度より4.5°低角度側（ $2\theta = 18.0^\circ$ ）

) のピーク強度

(X線回折測定条件)

装置 Mini Flex (株式会社リガク製)

操作軸 $2\theta / \theta$

線源 Cu K α

測定方法 連続式

電圧 40 kV

電流 15 mA

開始角度 $2\theta = 5^\circ$

終了角度 $2\theta = 30^\circ$

サンプリング幅 0.020°

スキャン速度 $2.0^\circ / \text{min}$

サンプル：試料ホルダー上に多孔質シートを貼り付け

[0245] [重量平均分子量 (Mw)、Mw/Mn比]

前述の多孔質シートを0.88g秤量し、ハサミで小片に切り刻んだ後、軽く攪拌したうえで、純水20mLを加え1日放置した。次に遠心分離によって水と固形分を分離した。続いてアセトン20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。次に遠心分離によってアセトンと固形分を分離した。続いてN,N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。再度、遠心分離によってN,N-ジメチルアセトアミドと固形分を分離したのち、N,N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、軽く攪拌したうえで1日放置した。遠心分離によってN,N-ジメチルアセトアミドと固形分を分離し、固形分に塩化リチウムが8質量パーセントになるように調液したN,N-ジメチルアセトアミド溶液を19.2g加え、スターラーで攪拌し、目視で溶解するのを確認した。セルロースを溶解させた溶液を0.45 μm フィルターでろ過し、ろ液をゲルパーミエーションクロマトグラフィ用の試料として供した。用いた装置と測定条件は下記である。

[0246] 装置：東ソー社 HLC-8120

カラム：TSK gel SuperAWM-H (6.0 mm I. D. × 15 cm) × 2本

検出器：RI検出器

溶離液：N, N-ジメチルアセトアミド (塩化リチウム0.2%)

流速：0.6 mL/分

検量線：プルラン換算

[0247] [アルカリ可溶多糖類平均含有率]

アルカリ可溶多糖類含有率は、セルロース微細繊維について非特許文献（木質科学実験マニュアル、日本木材学会編、92～97頁、2000年）に記載の手法より、ホロセルロース含有率（Wise法）から α セルロース含有率を差し引くことで求めた。1つのサンプルにつき3回アルカリ可溶多糖類含有率を算出し、算出したアルカリ可溶多糖類含有率の数平均をセルロース微細繊維のアルカリ可溶多糖類平均含有率とした。なお、アセチル化セルロース微細繊維については、アセチル化する前の原料のアルカリ可溶多糖類平均含有率を採用した。

[0248] [熱分解開始温度]

多孔質シートの熱分析を以下の測定法にて行った。

装置：Rigaku社製、Thermo plus EVO2

サンプル：多孔質シートから円形に切り抜いたものをアルミ試料パン中に10mg分重ねて入れた。

サンプル量：10mg

測定条件：窒素フロー100 mL/min中で、室温から150℃まで昇温速度：10℃/minで昇温し、150℃で1時間保持した後、そのまま450℃まで昇温速度：10℃/minで昇温した。

T_D算出方法：横軸が温度、縦軸が重量残存率%のグラフから求めた。多孔質シートの150℃（水分がほぼ除去された状態）での重量（重量減少量0 wt%）を起点としてさらに昇温を続け、1 wt%重量減少時の温度と2 wt%重量減少時の温度とを通る直線を得た。この直線と、重量減少量0 wt

%の起点を通る水平線（ベースライン）とが交わる点の温度を熱分解開始温度（ T_D ）とした。

[0249] [1 w t %重量減少温度]

前記 T_D 算出時に用いた1 w t %重量減少時の温度を1 w t %重量減少温度とした。

[0250] [250℃重量変化率]

装置：R i g a k u社製、T h e r m o p l u s E V O 2

サンプル：多孔質シートから円形に切り抜いたものをアルミ試料パン中に10 m g分重ねて入れた。

サンプル量：10 m g

測定条件：窒素フロー100 m l / m i n中で、室温から150℃まで昇温速度：10℃/m i nで昇温し、150℃で1時間保持した後、150℃から250℃まで昇温速度：10℃/m i nで昇温し、そのまま250℃で2時間保持した。250℃に到達した時点での重量 W_0 を起点として、2時間250℃で保持した後の重量を W_1 とし、下記式より求めた。

250℃重量変化率（%）： $(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$

[0251] <熱可塑性樹脂>

[融点]

J I S K 7 1 2 1 に記載の方法で測定した。

[0252] [結晶化度]

J I S K 7 1 2 2 に記載の方法で測定した。融解ピークの面積から求められる融解熱量（J / g）と結晶化ピークの面積から求められる結晶化熱量（J / g）との差を、ベースに用いられた樹脂（共重合体については共重合比が高い方の成分）の完全結晶の理論融解熱量で除した。得られた割合を結晶化度（%）とした。理論融解熱量としては、ポリアミド6について241 J / g、ポリアミド610について254 J / g、ポリアセタールについて220 J / g、の値を用いた。

[0253] <樹脂組成物>

[樹脂組成物の剪断速度 1000 秒^{-1} での剪断粘度及び伸長速度 10 秒^{-1} での伸長粘度]

ツインキャピラリーレオメーター (Malvern社製、型式RH-10) を用いて剪断粘度及び伸長粘度を求めた。

ロングダイ長さ: 16 mm

ロングダイ直径: 1 mm

ショートダイ長さ: 0.25 mm

ショートダイ直径: 1 mm

ダイ入口角度: 90°

温度: 各材料について以下の通りの範囲で 5°C 刻みで測定した。

(ポリアミド6、ポリアミド610) $230 \sim 300^\circ\text{C}$

(ポリアミド6/66) $210^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$

(ポリアセタール) $180 \sim 250^\circ\text{C}$

得られた粘度曲線から、剪断速度 1000 秒^{-1} での剪断粘度が $600 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以下を示す最低温度 (T_1) と、伸長速度 10 秒^{-1} での伸長粘度が $10 \text{ kPa} \cdot \text{s}$ 以上を示す最高温度 (T_2) とを算出した。

[0254] [樹脂組成物の機械強度]

(曲げ特性)

射出成形機を用いて、JIS K7364-2に準拠した条件で樹脂組成物を成形した。成形温度は、ポリアミド6は 260°C 、ポリアミド610は 265°C 、PA6/66は 230°C とした。試験片形状は、JIS K7113 (廃版) 2号のダンベル形状をベースとし、寸法を、図3に示すとおり、及び厚み 3 mm に修正したものである。図中の数値はミリメートル単位である。成形した試験片について、ISO178に準拠して曲げ試験を実施し、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

[0255] [樹脂組成物及び造形物の明度 (L 値)]

色差計 (コニカミノルタ社製 CM-2002) を用いて、D65光、 10° 視野にて L^* 値を測定した。

[0256] <造形物>

[空隙率]

ダンベル形状の造形物において、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の立方体領域を5つ選択した。具体的には、ダンベル形状を長手方向に5等分して部位1～5とし、各部位の中心（すなわち、厚み方向、長手方向、横方向の中央）を中心とする立方体領域を規定した。各立方体領域について、以下の条件でX線CT分析を行った。得られた3次元画像において、当該立方体領域に存在する空隙を特定し、立方体領域の総体積に対する空隙の合計体積の比率を算出した。結果を表3に示す。図4は、実施例A1の部位3における、X線CTによる3次元画像を示す図であり、図5は、比較例A1の部位3における、X線CTによる3次元画像を示す図である。

装置：ブルカー社 X-CT Skyscan 1272（解析ソフト：CT-An）

管電圧：40 kV

管電流：100 μA

X線フィルター：なし

画素数：2452 $\times$ 1640 pix

ピクセル分解能：4.0 μm

積算回数：4回

スキャン：0.3° 毎、180° スキャン

解析処理：桑原フィルター（2ピクセル分の領域）によるスムージング

[0257] [造形物の機械強度]

後述のとおり造形したダンベル形状の造形物について、ISO178に準拠して曲げ試験を実施し、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

[0258] [造形物の外観]

造形物の外観を以下の通り評価した。

優：外観に問題なし

良：一部毛羽立ち、発泡が見られる

不良：造形物にダレ、糸引きが発生している

[0259] [造形物の外観（毛羽立ち）]

造形物の外観を以下の通り評価した。

良：外観に問題なし。

不良：造形物に毛羽立ちが見られた。

[0260] <成形性>

[フィラメント状造形材料製造時のドローダウン]

フィラメントエクストルーダーから引き取られたフィラメントの形状を観察し、以下の基準で評価した。

良：問題なくフィラメント化できた。

可：フィラメントの一部に、不均一な径の箇所が見られた。

[0261] [造形時の糸引き]

造形物を観察し、以下の基準で評価した。

良：外観に問題なし。

不良：造形物に糸引きが見られた

[0262] [易造形性]

造形中の挙動を観察し、以下の基準で評価した。

良：問題なく造形できた。

可：吐出が不安定となるが、造形は出来た。

不良：吐出が不安定となり、造形が出来なかった。

[0263] <<使用材料>>

<セルロース微細繊維>

下記の製造例に従って得たセルロース微細繊維を用いた。

(製造例1：CNF-1) コットンリンターパルプ (CLP)

コットン粗リンターを使用し、ラボで乾式スクリーン処理を施し、2-8 mm画分を採取した。次に、得られた粗リンター400 gを4 L容量のオートクレーブに導入し、活性アルカリ添加率18 ($(\text{NaOH (g)} + \text{Na}_2\text{S (g)}) / \text{水 1 L}$)、硫化度28% ($\text{Na}_2\text{S (g)} / \text{全アルカリ (g)} \times 1$

00)、液比4.5(液/固形分)、初期温度90℃、蒸解温度155℃、時間150分で蒸解した。蒸解後の粗リンターを、純水で10倍希釈し、デカンテーションを4回繰り返すことにより洗浄した。次いで、セントル式脱水機(目開き200 μ mのろ布を装着)で固形分25質量%まで脱水した。

[0264] 上記で得た粗リンターを乾燥し、乾燥物70.0gをポリエチレン(PE)製のポリ瓶に入れ、反応時の固形分濃度が10質量%になるように、純水を加えて封入した。その後、容器ごと恒温水槽に浸漬し70℃で予備加熱した。予備加熱後、容器中の水に10質量%となるように水酸化ナトリウムを添加し、3-1モーターで攪拌し、水酸化ナトリウムを溶解させた。このスラリーを攪拌翼付きの2L容量のオートクレーブに導入し、90℃に昇温した後、酸素を入れて、内圧500kPaまで加圧し、60分間反応した。反応後のリンターをイオン交換水で洗浄し、次いで、セントル式脱水機(目開き200 μ mのろ布を装着)で固形分25質量%まで脱水し、セルロース原料を得た。

[0265] 得られたセルロース原料の結晶化度は85%、グルコース含有率は98質量%であった。

[0266] 上記の操作を複数回繰り返し、回収したセルロース原料を、固形分1.0質量%になるように水に浸漬させ、ラボパルパー(相川鉄工社製)を用いて分散させた後、シングルディスクリファイナー(相川鉄工社製、SDR14型ラボリファイナー 加圧型DISK式)を用いて解繊した。このディスクリファイナーは、装置を介して配管で繋がった2つのタンク(タンクAとタンクB)を持つ。まずスラリーを投入したタンクAから該ディスクリファイナーを介してタンクBへ送液、貯蔵し、該タンクAのスラリーの処理を終えた段階で、連続的に該タンクBから該ディスクリファイナーを介して該タンクAへ送液、貯蔵する方法により、該ディスクリファイナーを通過した回数(パス回数)を制御して処理を行った。尚、該ディスクリファイナーの刃間調整機構には、ボールねじ式ジャッキと減速機を設けており、マイクロメートルの精度でシビアな刃間調整を行うことができる。また、目的の刃間距離

に到達させた後の叩解処理中の刃間距離のぶれ幅は変位センサーによる測定で0.005 mm以下であった。ディスクリファイナーの刃は刃幅4.0 mm、刃溝比0.89の刃を使用し、刃間距離0.25 mmで30パスさせた後、刃幅0.8 mm、刃溝比0.53の刃を用いて刃間距離0.30 mmで30パスさせた。

[0267] 得られたスラリーを高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社製、NS3015H）にて80 MPaで10パス処理した。高圧ホモジナイザー処理も上記ディスクリファイナー処理と同様に2つのタンクを設け、高圧ホモジナイザー処理されたパス回数を制御して行った。

以上の方法で、セルロース微細繊維CNF-1を得た。

[0268] （製造例2：CNF-2）アセチル化コットンリントーパルプ

製造例1の製造方法において得られたセルロース原料を使用し、セルロースが固形分5.8質量%、炭酸カリウムが1.1質量%となるようにジメチルスルホキシド（DMSO）に分散し、このスラリー30 Lを全容量50 Lの反応容器に仕込み、均質に攪拌しながら60℃に加温した。そこに酢酸ビニル（反応液に対し4.4質量%）を加え、所定の置換度になるまでアセチル化を行った。反応中、置換度DSは適宜測定され、DSが1.0以上となったところで、水を3 L加え反応を終了した。この反応液は、加圧濾過器でセルロース固形分に対し50質量倍の純水を用いて攪拌、濾過を繰り返して溶媒等を充分洗浄し、アセチル化セルロース繊維の湿潤ケーキを得た。

[0269] このアセチル化セルロースを製造例1の方法で微細化処理し、セルロース微細繊維CNF-2を得た。セルロース微細繊維のDSは、0.85であった。

[0270] （製造例3：CNF-3）

市販品（セリッシュ：KY100G）をそのまま用いた。

[0271] <熱可塑性樹脂>

ポリアミドPA6：1022B（宇部興産株式会社製）、融点225℃

PA610：3400（旭化成株式会社製）、融点225℃

PA6／66：5023（宇部興産株式会社製）、融点196℃

ポリアセタール：HC450（旭化成株式会社製）、融点170℃

[0272] ＜安定剤＞

酸化防止剤：BASF社製、Irganox 245

[0273] ＜分散剤＞

ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール共重合体（PEG-PPG）：サンニックスGL-3000

ポリエチレングリコール（PEG）：PEG6000（三洋化成工業株式会社製）

[0274] ≪樹脂組成物及び3Dプリンター用造形材料の製造≫

[樹脂組成物の製造]

（調製例1～7、9）

製造例1～3の各々のセルロース微細繊維水分散体を表2に示すとおり用いて、以下の手順にて樹脂組成物を製造した。

セルロース微細繊維水分散体に対して加圧ろ過を行い、固形分率：10質量%の水分散体とした。このセルロース微細繊維水分散体にPEG-PPG、又はPEGを、セルロース微細繊維70質量部に対し、30質量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機（プライミクス社製 ハイビスミックス2P-1）を用いて約40℃で真空乾燥させることにより、セルロース微細繊維粉体を得た。

[0275] シリンダーブロック数が13個ある、L/Dが52の二軸押出機（東芝機械（株）製のTEM SXシリーズ押出機）を用い、シリンダー5にサイドフィード口を設置して該位置より原料供給を可能とし、またシリンダー12で減圧吸引するためのベントポートを設置して揮発成分及び共存空気を除去できるようにした。

[0276] スクリュー構成としては、シリンダー1～2を搬送スクリューとし、シリンダー3～4にかけて2個の時計回りニーディングディスク（送りタイプニーディングディスク：以下、RKD）と、引き続いての1個のニュートラル

ニーディングディスク（無搬送タイプニーディングディスク：以下、NKD）と引き続いての反時計回りスクリューを配して予備混合ゾーンとし、サイドフィードゾーンであるシリンダー5を搬送スクリューとし、シリンダー6～7にかけて1個のRKDと2個のNKD、引き続いての1個の反時計回りスクリューを配して、熔融混練ゾーンとした。シリンダー8～9までを搬送スクリューとし、シリンダー10に1個のRKDと、引き続いての1個のNKDと引き続いての反時計回りスクリューを配して混練ゾーンとした。シリンダー11～13は搬送スクリューとし、脱揮ゾーンとした。

[0277] シリンダー1を水冷、その他のシリンダーを200～300℃に設定した押出機のシリンダー1より、熱可塑性樹脂と、セルロース微細繊維粉体とを表2に示す比率で含む混合物をフィードして混練し、ストランド状に押出した。ストランドをストランドカッターで切断し、樹脂組成物ペレットを得た。

この樹脂組成物ペレットを、ダンベル形状の試験片に射出成形した。また、この樹脂組成物ペレットを、後述のフィラメントの製造に供した。

[0278]（調製例8）

製造例3のセルロース微細繊維（セリッシュKY100G）については、これに精製水を加えてミキサーで攪拌し、セルロース繊維の含有量が3質量%の水分散体を調製した。

上記水分散体100質量部と、 ϵ -カプロラクタム100質量部とを、均一な溶液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を攪拌しながら240℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、0 kgf/cm²から7 kgf/cm²の圧力まで昇圧した。そののち大気圧まで放圧し、240℃で1時間重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

この樹脂組成物ペレットを、ダンベル形状の試験片に射出成形した。また、この樹脂組成物ペレットを、後述のフィラメントの製造に供した。

[0279] [フィラメントの製造]

上記で製造した樹脂組成物ペレットを用い、株式会社3Dプリンティングコーポレーション製の3devofフィラメントエクストルuder（ノズル径1.7mm）を用いて、ノズル温度250℃、スクリー回転速度3.5rpm、巻取速度0.02～0.1m/sの自動制御条件で、空冷条件で引き取り、フィラメント状造形材料としてのモノフィラメントを得た。

[0280] ≪3Dプリンター造形物の製造≫

[実施例A1～A6、比較例A2～A4、実施例B1～B8、比較例B1～B8]

上記で製造したフィラメント状造形材料について、真空乾燥機で80℃、3時間乾燥を行った後に、Intamsys社製のFUNMAT HT 材料押出積層（MEX）方式3Dプリンターを用いて、表3、4に示す造形条件で、図3に示す寸法及び厚み3mmのダンベル形状の造形物を得た。積層方向は、ダンベルの長手方向に対して45°方向と135°方向との交互とし、最外層に壁を2層形成させた。

[0281] [比較例A1]

PolyMide PA6-CF：ポリアミド6と炭素繊維とを含む樹脂組成物（Polymer社から市販で入手可能）を用い、実施例A1と同様の手順で、ダンベル形状の造形物を得た。

[0282] [表1]

表1：セルロース微細繊維

	CNF-1	CNF-2	CNF-3
数平均繊維径 (nm)	40	67	53
平均繊維長 (μm)	250	240	220
結晶化度 (%)	85	76	82
アル置換度 (DS)	0	0.85	0
重量平均分子量 (Mw)	340000	380000	240000
Mw/Mn比	3.2	4.7	8.6
アル可溶多糖類平均含有率 (質量%)	3.8	3.6	10
熱分解開始温度 (℃)	273	280	225
1wt%重量減少温度 (℃)	288	300	243
250℃重量変化率 (%)	3.5	1.7	16.5

[0284] [表3]

表3：造形物

		単位	実施例 A1	実施例 A2	実施例 A3	実施例 A4	実施例 A5	実施例 A6	比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3	比較例 A4
造形 条件	ファイバメント種		調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6	PolyMide PA6-CF	調製例7	調製例8	調製例9
	バレル温度	℃	260	260	260	270	260	240	280	270	260	240
	ヘット温度	℃	100	100	100	80	100	160	50	100	100	160
	バル径	mm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	積層ビッチ	mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価	造形速度	mm/s	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	空隙率 部位1	%	3.8	3.5	4.9	8.1	3.2	9.5	25.7	12.8	11.1	19.1
	空隙率 部位2	%	2.9	4.6	3.2	7.0	4.5	9.4	23.3	18.5	12.6	18.6
	空隙率 部位3	%	6.3	3.2	4.9	7.3	3.8	8.3	23.5	15.3	11.6	19.4
	空隙率 部位4	%	4.5	4.3	5.8	6.9	2.5	7.6	24.9	16.4	13.4	18.8
	空隙率 部位5	%	3.2	5.2	6.5	7.1	4.8	9.5	24.3	13.4	13.2	20.1
	空隙率 部位1～5の数平均値	%	4.1	4.2	5.1	7.3	3.8	8.9	24.3	15.3	12.4	19.2
	空隙率 部位1～5の最小値	%	2.9	3.2	3.2	6.9	2.5	7.6	23.3	12.8	11.1	18.6
	部位1～5のうち少なくとも1つの 空隙率が10体積%以下	該当/ 非該当	該当	該当	該当	該当	該当	該当	非該当	非該当	非該当	非該当
	曲げ強度	MPa	91	91	86	95	106	101	65	47	62	43
	曲げ弾性率	MPa	2760	3200	1780	2540	2850	2780	1770	1214	1800	1540
	外観	—	優	優	優	優	優	優	不良	不良	良	不良
	結晶化度	%	27	28	29	18	26	68	20	26	27	62

[0285] [表4]

表 4 : 造形物		単位															
造形条件	造形物	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	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
		調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6	調製例7	調製例8	調製例9	調製例10	調製例11	調製例12	調製例13	調製例14	調製例15	調製例16
造形条件	吐出速度	260	260	260	270	260	240	260	245	300	300	255	300	290	255	270	260
	吐出温度	100	100	100	90	100	140	100	100	100	100	100	90	100	140	100	100
	吐出圧	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	吐出時間	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評価	吐出量	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	吐出率	2760	2700	1780	2540	2850	2780	1640	2230	2700	-	-	2310	2900	2530	1610	2710
	吐出量 (L/min)	63	57	52	43	69	79	34	25	60	52	52	40	63	29	32	23
	吐出立ち	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
造形物	造形性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	造形化率	26	29	23	19	26	63	26	27	27	26	29	19	26	63	26	26

[0286] 比較例 A 2、A 3、A 4 では、混練時及び造形時のセルロース微細繊維の熱劣化によって樹脂組成物の熔融粘度が低下したことで、発泡による外観悪化及び空隙率増大が生じたものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0287] 本発明が提供する造形物は、広範な用途に好適に適用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物であって、
前記造形物が、3Dプリンターの出力物であり、
前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、
前記厚み2.5mm以上の部位から選択した少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影（CT）法で求められる空隙率10体積%以下を有する、造形物。
- [請求項2] 前記立方体領域が、前記造形物の最外層を含まないように選択した領域である、請求項1に記載の造形物。
- [請求項3] 前記少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が5つであり、前記空隙率の前記5つにおける数平均値が10体積%以下である、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂を含む、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項5] 示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される、前記造形物の結晶化度が、50%以下である、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項6] 前記熱可塑性樹脂が、融点150℃～300℃の結晶性樹脂を含む、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項7] 前記セルロース微細繊維が、平均繊維径1000nm以下を有する、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項8] 前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記セルロース微細繊維1質量部～150質量部を含む、請求項1又は2に記載の造形物。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の造形物の製造方法であって、
熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含む、方法。
- [請求項10] 前記樹脂組成物を、フィラメント状の3Dプリント用造形材料として前記3Dプリンターに供給し、
前記3Dプリント用造形材料の溶融物を前記吐出口から吐出する、

請求項9に記載の方法。

[請求項11] 熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、

前記方法が、熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、

前記厚み2.5mm以上の部位から選択した少なくとも1つの2mm×2mm×2mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影(CT)法で求められる空隙率10体積%以下を有する、方法。

[請求項12] 熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記吐出口の温度を、前記樹脂組成物が剪断速度1000秒⁻¹で剪断粘度600kPa・s未満を示し且つ伸長速度10秒⁻¹で伸長粘度10kPa・s超を示す温度に設定する、方法。

[請求項13] 熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む造形物の製造方法であって、

熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物を、3Dプリンターの吐出口から吐出して積層することを含み、

前記樹脂組成物が剪断速度1000秒⁻¹で剪断粘度600kPa・s以下を示す最低温度(T1)は、前記樹脂組成物が伸長速度10秒⁻¹で伸長粘度10kPa・s以上を示す最高温度(T2)よりも低く、且つ前記温度(T1)と前記温度(T2)との差は40℃以上であり、

前記吐出口の温度(T3)を、前記温度(T1)超且つ前記温度(T2)未満に設定する、方法。

[請求項14] 前記造形物が、厚み2.5mm以上の部位を有し、

前記厚み2.5 mm以上の部位から選択した少なくとも1つの2 mm×2 mm×2 mmの立方体領域が、X線コンピュータ断層撮影（CT）法で求められる空隙率10体積%以下を有する、請求項12又は13に記載の方法。

[請求項15] 前記立方体領域が、前記造形物の最外層を含まないように選択した領域である、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項16] 前記樹脂組成物を、フィラメント状の3Dプリント用造形材料として前記3Dプリンターに供給し、

前記3Dプリント用造形材料の溶融物を前記吐出口から吐出する、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項17] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される1種以上である、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項18] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂を含む、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項19] 示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される、前記造形物の結晶化度が、50%以下である、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項20] 前記熱可塑性樹脂が、融点150℃～300℃の結晶性樹脂を含む、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項21] 前記セルロース微細繊維が、平均繊維径1000 nm以下を有する、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項22] 前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記セルロース微細繊維1質量部～150質量部を含む、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

[請求項23] 前記造形物のL値が35以上である、請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

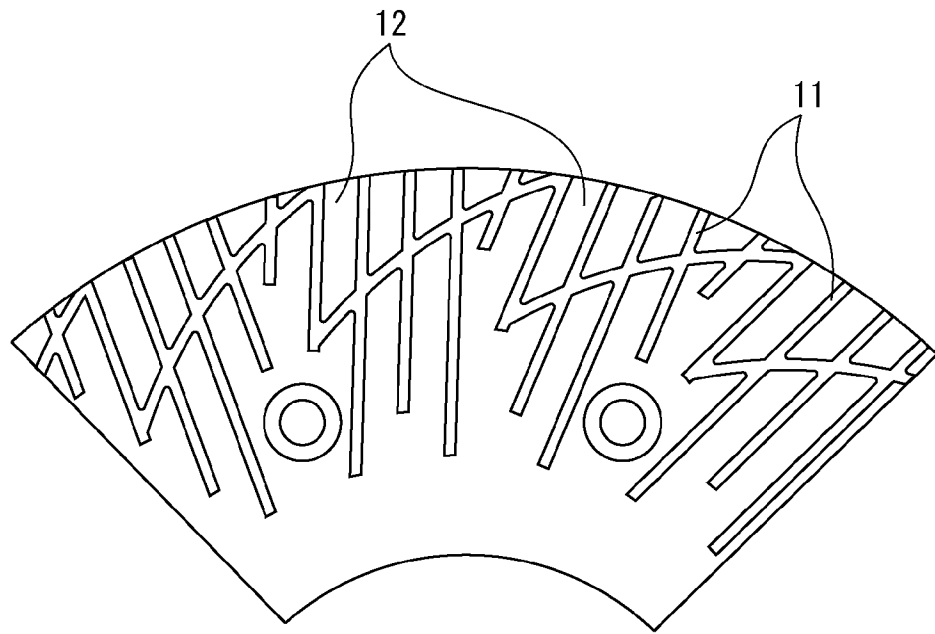
[請求項24] 熱可塑性樹脂とセルロース微細繊維とを含む樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物が剪断速度 1000 秒^{-1} で剪断粘度 600 kPa 、 s 以下を示す最低温度 (T_1) は、前記樹脂組成物が伸長速度 10 秒^{-1} で伸長粘度 10 kPa 、 s 以上を示す最高温度 (T_2) よりも低く、
前記温度 (T_1) と前記温度 (T_2) との差が、 40°C 以上である、樹脂組成物。

- [請求項25] 前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂からなる群から選択される1種以上である、請求項24に記載の樹脂組成物。
- [請求項26] 前記熱可塑性樹脂が、融点 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の結晶性樹脂を含む、請求項24に記載の樹脂組成物。
- [請求項27] 前記セルロース微細繊維が、平均繊維径 1000 nm 以下を有する、請求項24に記載の樹脂組成物。
- [請求項28] 前記樹脂組成物が、前記熱可塑性樹脂100質量部に対して、前記セルロース微細繊維1質量部～150質量部を含む、請求項24に記載の樹脂組成物。
- [請求項29] 請求項24に記載の樹脂組成物で構成されるフィラメントである、3Dプリント用造形材料。
- [請求項30] L 値が35以上である、請求項29に記載の3Dプリント用造形材料。
- [請求項31] 請求項24～28のいずれか一項に記載の樹脂組成物、又は請求項29若しくは30に記載の3Dプリント用造形材料を3Dプリンターにより造形してなる、造形物。
- [請求項32] L 値が35以上である、請求項31に記載の造形物。

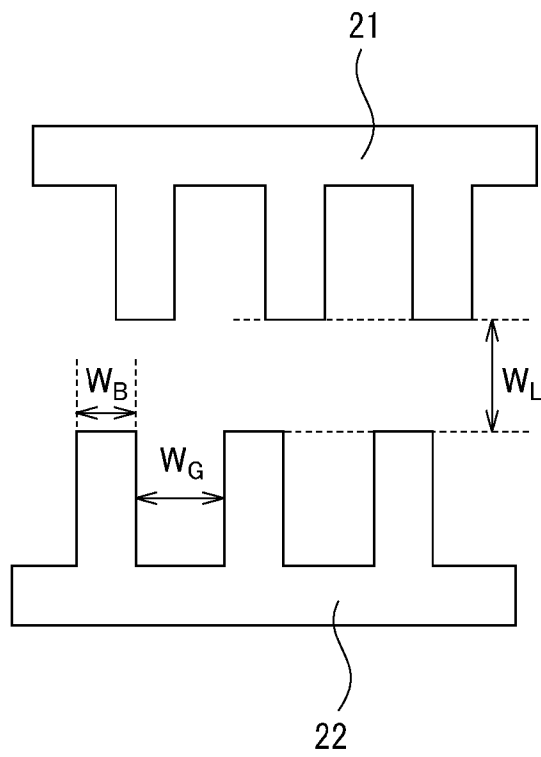
[図1]

図1



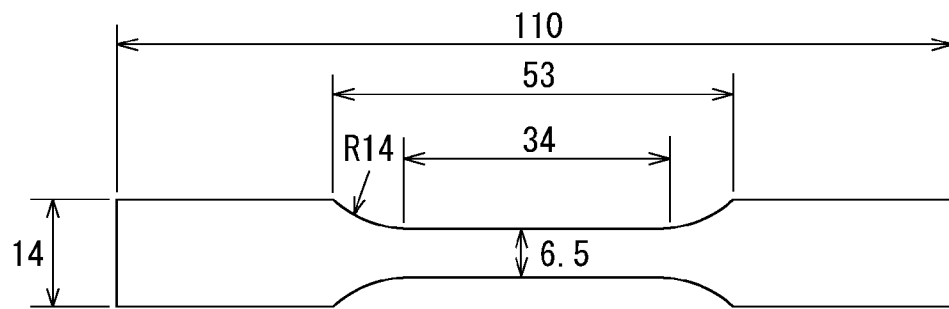
[図2]

図2



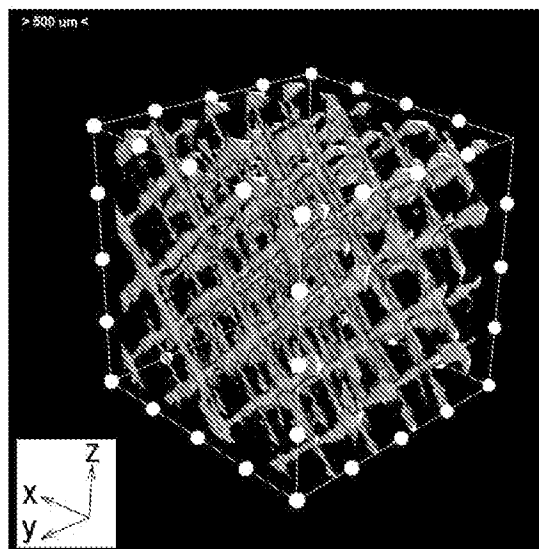
[図3]

図3



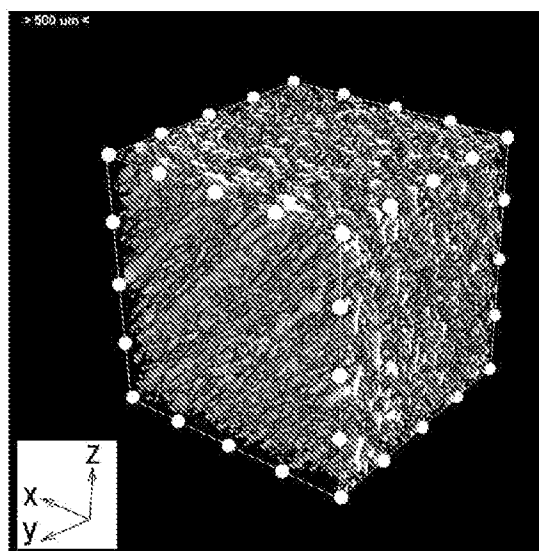
[図4]

図4



[図5]

図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/028274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B29C 64/118 (2017.01)i; B29C 64/209 (2017.01)i; B29C 64/295 (2017.01)i; B29C 64/393 (2017.01)i; B33Y 10/00 (2015.01)i; B33Y 50/02 (2015.01)i; B33Y 70/10 (2020.01)i; B33Y 80/00 (2015.01)i; C08L 1/02 (2006.01)i; C08L 59/00 (2006.01)i; C08L 77/00 (2006.01)i; C08L 101/00 (2006.01)i FI: B29C64/118; B33Y10/00; B33Y80/00; C08L101/00; C08L1/02; C08L77/00; C08L59/00; B29C64/209; B29C64/393; B33Y50/02; B33Y70/10; B29C64/295 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) B29C64/118; B29C64/209; B29C64/295; B29C64/393; B33Y10/00; B33Y50/02; B33Y70/10; B33Y80/00; C08L1/02; C08L59/00; C08L77/00; C08L101/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2021/153637 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0020]-[0076], fig. 1-16	1-11, 15-23
A		12-14, 24-32
A	JP 2015-80917 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 27 April 2015 (2015-04-27)	1-32
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 08 October 2024		Date of mailing of the international search report 22 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/028274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/153637	A1	05 August 2021	(Family: none)	
JP	2015-80917	A	27 April 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B29C 64/118(2017.01)i; B29C 64/209(2017.01)i; B29C 64/295(2017.01)i; B29C 64/393(2017.01)i;
B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 50/02(2015.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i;
C08L 1/02(2006.01)i; C08L 59/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
FI: B29C64/118; B33Y10/00; B33Y80/00; C08L101/00; C08L1/02; C08L77/00; C08L59/00; B29C64/209;
B29C64/393; B33Y50/02; B33Y70/10; B29C64/295

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））

B29C64/118; B29C64/209; B29C64/295; B29C64/393; B33Y10/00; B33Y50/02; B33Y70/10; B33Y80/00; C08L1/02;
C08L59/00; C08L77/00; C08L101/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 4 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	WO 2021/153637 A1（三菱ケミカル株式会社）05.08.2021（2021 - 08 - 05） 段落[0020]-[0076]及び図1-16	1-11, 15-23
A		12-14, 24-32
A	JP 2015-80917 A（信越ポリマー株式会社）27.04.2015（2015 - 04 - 27）	1-32

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
08.10.2024

国際調査報告の発送日
22.10.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

久慈 純平 3W 1139

電話番号 03-3581-1101 内線 3367

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/028274

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/153637	A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2015-80917	A	27.04.2015	(ファミリーなし)	