

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-145392

(P2017-145392A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
CO8L	23/06	(2006.01)	CO8L 23/06	4F070
CO8L	1/02	(2006.01)	CO8L 1/02	4F072
CO8J	5/04	(2006.01)	CO8J 5/04	CES 4F201
CO8J	3/00	(2006.01)	CO8J 3/00	4F401
B29B	7/02	(2006.01)	B29B 7/02	4J002

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-4664 (P2017-4664)
 (22) 出願日 平成29年1月13日 (2017. 1. 13)
 (62) 分割の表示 特願2016-26435 (P2016-26435)
 の分割
 原出願日 平成28年2月15日 (2016. 2. 15)

(71) 出願人 000005290
 古河電気工業株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100161469
 弁理士 赤羽 修一
 (72) 発明者 太附 雅巳
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
 河電気工業株式会社内
 (72) 発明者 三ツ木 伸悟
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
 河電気工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材、それを用いた成形体及びペレット、並びに、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法

(57) 【要約】

【課題】

ポリエチレン樹脂中に、セルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、所望の物性を発現するセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を提供する。

【解決手段】

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定で得られる分子量パターンにおいて $1.7 > \text{半値幅} (\text{Log} (M_H / M_L)) > 1.3$ の関係を満たすポリエチレン樹脂中に、セルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を1質量%以上50質量%未満含む、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量パターンにおいて $1.7 > \text{半値幅}(\text{Log}(\text{MH}/\text{ML})) > 1.3$ の関係を満たすポリエチレン樹脂中に、セルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 1 質量%以上 50 質量%未満含む、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 2】

前記複合材の吸水率が次式を満たす、請求項 1 に記載のセルロース繊維分散樹脂複合材。

$$[\text{式 1}] \quad (\text{吸水率}) < (\text{セルロース有効質量比})^2 \times 0.01$$

【請求項 3】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 1 質量%以上 10 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 8 ~ 20 MPa である、請求項 1 又は 2 に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 4】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 10 質量%以上 50 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 15 ~ 40 MPa である、請求項 1 又は 2 に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 5】

温度 230、荷重 5 kgf におけるメルトフローレート（MFR）が、0.5 ~ 10.0 g / 10 min である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 6】

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレンが低密度ポリエチレンを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 7】

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレンが直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのうち 1 種以上を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 8】

含水率が 1 質量%未満である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 9】

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量分析の結果得られる積分表示の分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在するポリエチレン樹脂中に、質量比で該ポリエチレンの質量よりも少量の質量のセルロースを含むセルロース繊維が分散してなる、請求項 1 に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 10】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いて、縦 100 mm、横 100 mm、厚さ 1 mm の試験片を作製し、23 の水に 20 日間浸漬した後の吸水率が 0.1 ~ 1.0 % であり、かつ該複合材を用いて作製した縦 80 mm、横 10 mm、厚さ 4 mm の試験片の耐衝撃性が、23 の水に 20 日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 11】

セルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として得

10

20

30

40

50

られる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 12】

形状がペレット状である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の成形体又はその裁断片からなるペレット。

10

【請求項 15】

ポリエチレン薄膜片にセルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を溶融させ、水とともに溶融混練して、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることを含む、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

【請求項 16】

前記薄膜片と水を含む集積物を減容処理した集塊としてから、前記溶融混練に付して、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることを含む、請求項 15 に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

【請求項 17】

前記溶融混練を、セルロース繊維を溶融させない高温高圧下で行う、請求項 15 又は 16 に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

20

【請求項 18】

前記溶融混練をバッチ式閉鎖型混練装置を用いて行う、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

【請求項 19】

前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片が、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、水を含んだ状態の薄膜片である、請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

【請求項 20】

前記溶融混練に際し、さらに低密度ポリエチレン及び / 又は高密度ポリエチレンを混合する、請求項 15 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材、それを用いた成形体及びペレット、並びに、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

牛乳パックのような紙製飲料容器を構成しているラミネート加工紙は、主にセルロース繊維からなる紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着された積層体であり、そのリサイクルの際には、紙部分（パルプ）とポリエチレン薄膜部分とを分離処理する必要がある。

分離処理の方法は、パルパーと呼ばれる装置内でラミネート加工紙を長時間水中で攪拌することにより、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取る方法が一般的であり、このようにして分離された紙部分は、再生紙の原料とされている。

しかし、ポリエチレン薄膜は、その表面に多数の紙成分（セルロース繊維からなる紙片）が不均一に付着した状態でしかも大きさや形状がまちまちであり、さらに、ポリエチレン薄膜に付着しているセルロース繊維は、上記パルパーによる紙の分離処理の際に多量に

50

吸水している。かかるポリエチレン薄膜を樹脂製品の原料として再利用するには十分な乾燥処理が必要となり、再利用に多くのエネルギーを消費してしまう。また、原料の大きさや形状が不均一なために、これを混練して均質な組成や物性の樹脂を得ることは困難であった。そのため、このようなセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、そのまま埋め立てられて廃棄処分されるか、燃料として再利用されているのが現状である。

そこで、環境負荷を低減する観点から、上記ポリエチレン薄膜を樹脂製品の原料として再利用できる技術の開発が望まれていた。

【 0 0 0 3 】

特開 2 0 0 0 - 6 2 7 4 6 号公報 (特許文献 1) には、ラミネート加工紙からなる使用済み飲料容器を再利用して包装用トレイを製造するモールド成形技術が開示されており、

10

【 0 0 0 4 】

また、特許第 4 6 8 0 0 0 0 号公報 (特許文献 2) には、ラミネート加工紙からなる使用済み飲料容器の再利用技術として、ラミネート加工紙を、紙部分とポリエチレン薄膜部分に分離することなくそのまま小さく粉砕して、ポリプロピレンなどと共に二軸押出機で混練することによって紙含有樹脂組成物を製造し、さらにこれに流動性向上剤を加えて射出成形する方法が記載されている。

20

【 0 0 0 5 】

また、特許第 4 9 5 0 9 3 9 号公報 (特許文献 3) には、使用済みの P P C 用紙と、使用済みの飲料容器などの P E T 材とを合わせて再利用する技術が開示されており、P P C 用紙を細かく裁断して含水させた後、細かく裁断した P E T 材と共に、亜臨界状態の水の存在下で混練することで、射出成形用樹脂を作製する方法が記載されている。

この特許文献 3 の技術は、P P C 用紙と P E T 材とを亜臨界状態の水の存在下で混練することで、P P C 用紙のセルロース繊維と溶融した P E T 材とを、比較的均一に混ざり易くするものである。

【 0 0 0 6 】

また、樹脂中にセルロース繊維を均一に分散させると、樹脂単体よりも、曲げ強度が向上するなど、物性が改善することが知られている。例えば特開 2 0 1 1 - 9 3 9 9 0 号公報 (特許文献 4) には、非フィブリル化繊維状セルロースと熱可塑性樹脂とをバッチ式密閉型混練装置を用いて溶融混練することで、セルロース繊維を含有する強度の高い樹脂成形体を製造する技術が開示されている。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 6 2 7 4 6 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 4 6 8 0 0 0 0 号公報

【 特許文献 3 】 特許第 4 9 5 0 9 3 9 号公報

40

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 1 - 9 3 9 9 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 1 記載の技術では、溶融状態での混練行わずに、単にモールド成形により包装用トレイを製造するものであり、後述するような亜臨界状態で溶融混練するものではない。そのため、特許文献 1 では、ポリエチレンを含んだ紙廃棄物を細かく粉砕してモールド成形を行うが、溶融混練工程がないためセルロースの分布に偏りが生じる。さらにモールド成形では、材料を再溶融せずに加熱融着するに過ぎず、薄膜片同士の融着部分は少なく、セルロース繊維の分散状態を十分に均一化することができず、得られる

50

成形体の融着部の強度が低いという問題がある。また、かかる成形体は、セルロース繊維の多くが樹脂から露出した状態であるため、吸水しやすく乾燥し難い特性を有し、その用途が限定されてしまう。

【0009】

また、特許文献2記載の技術では、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取らずに0.5mm~2.5mmの微細な粒径に粉碎してポリプロピレンや変性ポリプロピレンを加え、二軸押出機で混練して紙含有樹脂組成物を得て、さらに、これに流動性向上剤を含有する混合物を加えて射出成形を行っている。すなわち特許文献2記載の技術は、ラミネート加工紙の古紙から得た水分を含むセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を亜臨界状態で溶融混練するものではない。さらに、特許文献2には、針葉樹漂白化学パルプを含有する紙含有樹脂組成物が記載されている。しかし、この組成物に使用する樹脂はポリプロピレンないし変性ポリプロピレン樹脂でありポリエチレンではない。さらに、特許文献2記載の技術では、紙含有樹脂組成物に含まれるセルロースの量が相対的に多く、そのままでは混練時に良好な流動性が得られず、成形体を作製した場合に材料強度のばらつきや十分な強度が得られない部分が生じる問題がある。これを解決すべく特許文献2には、原料として別途にポリプロピレンや流動性向上剤を添加することが記載されているが、ポリエチレンを用いることは記載されていない。

10

【0010】

また、特許文献3はオフィスから排出される使用済み排出紙であるPPC用紙を含水させた後、脱水し、PET樹脂またはPP樹脂と混合して亜臨界もしくは超臨界処理を行って射出成形用樹脂を製造する製造方法に関する発明である。

20

特許文献3記載の発明は、単にPPC古紙とPET樹脂等の容器リサイクル樹脂を別々に準備して混合処理してリサイクルするものであり、紙製飲料容器をパルパー処理して紙成分を取り除いて得られる、水を多量に含み、大きさも形状もまちまちで、樹脂にセルロースが不均一に付着した状態の薄膜片をリサイクルするものではない。

特許文献3記載の技術においては、PPC用紙を構成する多数のセルロース繊維が複雑に絡み合っており、これを十分に解繊してバラバラの状態にすることは難しいため、PPC用紙を細かく裁断したものをを用いている。

また、PPC用紙は、裁断面からの吸水が優位なため、裁断面の表面積を増加させるため、PPC用紙を細かく裁断して含水、脱水処理を行わないと、亜臨界もしくは超臨界処理によるセルロース繊維の解繊が十分に進行しない。この裁断を十分に行わない場合、製造した射出成形用樹脂の中に、解繊されていない紙片(セルロース繊維の集塊)が少なからず残存し、これが射出成形用樹脂の強度低下、吸水特性低下の原因になりうる問題がある。

30

【0011】

さらに、上記特許文献4記載の技術では、熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを別々の材料をバッチ式溶融混連装置の攪拌室に投入して、熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを溶融混練する際に、繊維状セルロースは溶融せず熱可塑性樹脂は溶融させるものである。すなわち、特許文献4記載の技術では、用いる原料が、目的の樹脂組成物を得るのに適したいわば純品であり、上述のような水を多量に含み、大きさも形状もまちまちで、樹脂にセルロースが不均一に付着した状態の薄膜片をリサイクルするものではない。

40

また物性の異なる熱可塑性樹脂と繊維状セルロースを別々に投入して混ぜ合わせた場合、熱可塑性樹脂中に繊維状セルロースが十分均一な状態で分散し、一体化した樹脂組成物とすることは難しい。すなわち、繊維状セルロースが凝集したダマなどが生じやすく、樹脂成形体の強度低下を招く恐れがある。そのため、特許文献4には、アスペクト比が5~500の繊維状のセルロースを用いることが記載されている。

【0012】

本発明は、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙を水中で攪拌することにより紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、除去しきれなかった紙成分(セルロース繊維)がポリエチレン薄膜に不均一に付着してなり大きさ、形状もまちま

50

ちのセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として、このセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片の表面からセルロース繊維を剥離しながらポリエチレン樹脂中にセルロース繊維を十分均一な状態で分散させることができる、簡易で、かつエネルギー効率（低消費電力）にも優れたセルロース繊維分散樹脂複合材の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が十分均一な状態で分散してなり、含水率が低く、吸水性も低く、押出成形及び射出成形などによる成形性にも優れ、曲げ強度や耐衝撃性などに優れた成形体を作り出すことができるセルロース繊維分散樹脂複合材を提供することを課題とする。

さらに、本発明は、上記セルロース繊維分散樹脂複合材を用いてなる、曲げ強度や耐衝撃性などに優れた成形体を提供することを課題とする。

また、本発明は、ポリエチレンラミネート加工紙や、該加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去したセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、セルロース繊維分散樹脂複合材へと再利用することによるリサイクル方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、牛乳パック等の紙製飲料容器を構成しているポリエチレンラミネート加工紙を水中で攪拌し、この攪拌により紙部分を剥ぎ取り除去して、除去しきれなかったセルロース繊維が付着したポリエチレン薄膜片を得、この薄膜片を、水を多量に吸収した状態のまま閉鎖空間内に投入して激しく混練することにより、閉鎖空間内の温度と圧力を上昇させ、水を亜臨界状態へと変化させることができること、かかる亜臨界水の存在下で溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維を十分均一な状態で分散させることができること、さらにこの溶融混練により水分をほぼ完全に除去することができ、ポリエチレン樹脂とセルロース繊維とがいわば一体化した複合材を、優れたエネルギー効率で得ることができることを見出した。

すなわち、上述したように従来は、樹脂原料としての再利用には高いハードルがあった上記ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水を作用させながら溶融混練することにより、セルロース繊維とポリエチレン樹脂が一体化された、均一性に優れた複合材が得られることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

【0014】

すなわち上記課題は以下の手段により解決された。

〔1〕

乾燥質量比の平均としてポリエチレンの質量よりも少量のセルロース繊維がポリエチレン薄膜片に付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練することを含む、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔2〕

前記溶融混練がバッチ式閉鎖型混練装置を用いて行われ、前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片と、水とを該バッチ式閉鎖型混練装置に投入して、該装置の回転軸に突設された攪拌羽根を高速回転させて攪拌し、この攪拌により装置内の圧力と温度を高めて前記水を亜臨界状態として溶融混練を行う、〔1〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔3〕

前記薄膜片と水を含む集積物を減容処理した集塊を、前記バッチ式閉鎖型混練装置に投入する、〔2〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔4〕

前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片が、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、水を含んだ状態の薄膜片である、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエ

10

20

30

40

50

チレン樹脂複合材の製造方法。

〔 5 〕

上記水の総量が、前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片 100 質量部に対して 5 質量部以上 150 質量部未満である、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法。

〔 6 〕

〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 7 〕

ポリエチレンの質量よりも少量のセルロース繊維を含み、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、セルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られる、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

10

〔 8 〕

前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で熔融混練して得られる、〔 7 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 9 〕

セルロース繊維を 1 質量%以上 50 質量%未満含む、〔 7 〕又は〔 8 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

20

〔 10 〕

ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、

該複合材を用いて、縦 100 mm、横 100 mm、厚さ 1 mm の試験片を作製し、23 の水に 20 日間浸漬した後の吸水率が 0.1 ~ 10 % であり、かつ該複合材を用いて作製した縦 80 mm、横 10 mm、厚さ 4 mm の試験片の耐衝撃性が、23 の水に 20 日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、〔 7 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 11 〕

前記複合材の吸水率が次式を満たす、〔 7 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散樹脂複合材。

30

〔 式 1 〕 (吸水率) < (セルロース有効質量比) ² × 0.01

〔 12 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 1 質量%以上 10 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 8 ~ 20 MPa である、〔 7 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 13 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 10 質量%以上 50 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 15 ~ 40 MPa である、〔 7 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

40

〔 14 〕

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定で得られる分子量パターンにおいて 1.7 > 半値幅 (Log (MH / ML)) > 1.3 の関係を満たすポリエチレン樹脂中に、質量比で該ポリエチレンの質量よりも少量の質量のセルロースを含むセルロース繊維が分散してなる、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 15 〕

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定で得られる分子量分析の結果得られる積分表示の分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピ

50

ークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在するポリエチレン樹脂中に、質量比で該ポリエチレンの質量よりも少量の質量のセルロースを含むセルロース繊維が分散してなる、〔14〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔16〕

温度 230 、荷重 5 kgf におけるメルトフローレート (MFR) が、 $0.5 \sim 10.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である、〔14〕又は〔15〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔17〕

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレンが低密度ポリエチレンを含む、〔7〕～〔16〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

10

〔18〕

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレンが直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのうち1種以上を含む、〔7〕～〔17〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔19〕

含水率が1質量%未満である、〔7〕～〔18〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔20〕

形状がペレット状である、〔7〕～〔19〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

20

〔21〕

〔7〕～〔20〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

〔22〕

〔21〕に記載の成形体又はその裁断片からなるペレット。

〔23〕

ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、吸水率が次式を満たすセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

30

[式1] $(\text{吸水率}) < (\text{セルロース有効質量比})^2 \times 0.01$

〔24〕

ポリエチレン薄膜片にセルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片及び水を、ポリエチレン薄膜片を溶融させ、かつセルロース繊維を溶融させない高温高圧下で混練して、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることを含む、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

〔25〕

ポリエチレン薄膜片にセルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練し、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることを含む、〔24〕に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

40

〔26〕

前記セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片が、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、水を含んだ状態の薄膜片である、〔24〕又は〔25〕に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

〔27〕

前記混練に際し、さらに低密度ポリエチレン及び/又は高密度ポリエチレンを混合する、〔24〕～〔26〕のいずれか1項に記載のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法。

50

〔 2 8 〕

下記工程（ A ）及び（ B ）をこの順に連続して行うことを含む、ポリエチレンラミネート加工紙のリサイクル方法：

（ A ）水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を減容処理に付す工程、及び（ B ）減容処理に付した、前記の水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練し、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得る工程。

〔 2 9 〕

前記工程（ A ）を行う前に下記工程（ C ）行うことを含む、ポリエチレンラミネート加工紙のリサイクル方法：

（ C ）紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙を水中で撈拌することにより紙部分を剥ぎ取り除去して、水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得る工程。

【 0 0 1 5 〕

本発明において、「セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材」の発明を、その特定事項として製造方法によっても特定している。その理由を説明する。

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、使用する材料の質量の平均としてポリエチレン薄膜片にそのポリエチレンの質量よりも少量のセルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水を作用させて溶融混練することにより得られる。このセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、後述するように、セルロース繊維がポリエチレン樹脂中に十分均一な状態で分散している。このセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、ポリエチレン中のセルロース繊維の分散状態に優れ、セルロース繊維とポリエチレン樹脂とがいわば一体化したものである。また紙製飲料容器のメーカー、容器の種類も多種多様で、不純物などを含むため、その主要な構成材料を規定できても、詳細な組成等を一義的に規定するのは事実上困難性がある。そこで、従来技術による物との相違を明示して発明を明確化すべく、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の発明においてその一部に製造方法を発明特定事項としている。

【 0 0 1 6 〕

本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【 0 0 1 7 〕

本発明において、「ポリエチレン」という場合、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び／又は高密度ポリエチレンを意味する。すなわちポリエチレンは、そのモノマー成分としてエチレンに加え、エチレン以外の α -オレフィンを含んでもよい意味である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 〕

本発明におけるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法によれば、使用済み飲料容器などの、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙から、紙部分を剥ぎ取り除去して得られるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が十分均一な状態で分散し、含水率が低く、吸水率も抑えられたセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を、簡易な工程かつ高エネルギー効率で得ることができる。

【 0 0 1 9 〕

また、本発明におけるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が十分に均一な状態で分散しており、さらに含水率が低く、吸水率も低いので、押出成形及び射出成形などへの適応性が高いものである。また本発明におけるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形することにより、曲げ強度や耐衝撃性などに優れた成形体を得ることができる。

【 0 0 2 0 〕

10

20

30

40

50

さらに、本発明の成形体は、本発明におけるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いてなり、樹脂中にセルロース繊維が十分に均一な状態で分散しているため、均質性が高く、形状安定性に優れると共に、曲げ強度や耐衝撃性に優れており、多目的に利用可能なものである。

【0021】

また、本発明のリサイクル方法によれば、使用済み飲料容器などのポリエチレンラミネート加工紙や、該加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去したセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、押出成形及び射出成形などへの適応性が高いセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材に再利用することで、従来は事実上、樹脂としての再利用が困難であったセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を有効利用することができ、廃棄物を大幅に低減することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】分子量分布の半値幅の一例を示す図面である。図1中の矢印で示された幅が半値幅である。

【図2】分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部の一例を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

20

【0024】

[セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法]

<セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片>

紙製飲料容器などのポリエチレンラミネート加工紙は、一般に、紙部分の材質として丈夫で見た目の美しい高品質のパルプが使用されており、このようなパルプは主にセルロース繊維によって構成されている。そして、かかる紙部分の表面には、ポリエチレン押出ラミネート加工によってポリエチレン薄膜が貼着されており、紙部分への飲料の浸透を防ぐようにされている。

なお、本発明においてポリエチレンラミネート加工紙は、ポリエチレンラミネート加工が施された紙であれば特に制限されず、飲料容器の他、包装紙等を広く用いることができる。

30

【0025】

このようなラミネート加工紙をリサイクルするには、一般に、パルパーに投入して水中で攪拌することによって、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去し、ポリエチレン薄膜部分と紙部分とに分離する。その場合、ポリエチレン薄膜部分は、例えば数 cm^2 ～十数 cm^2 乃至二十 cm^2 程度の大きさで、形状も不均一な小片に切断されて、その紙部分が剥ぎ取られた側の表面には、除去しきれなかった多数のセルロース繊維が不均一に付着したままの状態のもの（このセルロース繊維が付着したポリエチレン薄膜の小片を、以下、「セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片」という。）として得られる。また、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、パルパーによる紙の除去により、セルロース繊維が少なくなっている。セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片の集合体（薄膜片原料全体）として見た場合、乾燥質量において、セルロース繊維の質量はポリエチレンの質量より少なくなっている。かかるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のセルロース繊維は、パルパーによる分離処理の際に多量の水を吸収した状態となっている。

40

【0026】

本発明において「セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片」に付着したセルロースは、繊維同士が相互に接触せずに分散した状態でもよく、繊維同士が絡まって紙の状態を保っていてもよい。「セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片」には、ポリエチレン、セルロース、紙の白色度を高めるために一般的に含まれる填料（例えばカオリン、タルク）、サイズ剤などが含まれていてもよい。その他、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が

50

含まれていてもよい。例えば、原料のポリエチレンラミネート加工紙に含まれる各種添加剤、インク成分、その他微量のシール材、抗接着剤等が含まれていても良い。セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片中（水分を除いたセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片中）の上記他の成分の含有量は、通常は0～10質量%であり、0～5質量%が好ましく、0～3質量%がさらに好ましい。

【0027】

ポリエチレン薄膜片に付着しているセルロース繊維の量は、乾燥質量において該薄膜片のポリエチレンの質量よりも少量であることが必要である。セルロース繊維の付着量がポリエチレンの質量よりも多いと、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造する際に、セルロース繊維が樹脂中に均一に分散し難くなるからである。

10

【0028】

< 亜臨界状態の水による作用 >

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法では、上記のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練する。すなわち、亜臨界状態の水を作用させながら溶融混練することによって、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造することができる。

ここで、「亜臨界状態の水」とは、超臨界状態（温度374・圧力22MPa）までには達しないが、超臨界状態の近傍の高温高圧状態の水であり、より詳しくは、温度が水の大気圧の沸点（100）以上、かつ水の臨界点以下であり、圧力が少なくとも飽和水蒸気圧付近にある状態である。

20

亜臨界状態の水は0以上100以下で大気圧下の水よりイオン積が大きくなり、セルロースなどの高分子を分解して低分子化する作用が高まると推定される。かかる作用によりセルロース繊維やポリエチレンの分解による低分子化が生じ、また、セルロースとポリエチレンのラミネート時の接着界面には溶融混練によるせん断力の付加と亜臨界状態での反応が複合的に作用して、セルロース繊維が、ポリエチレン樹脂表面に埋め込まれて固着しないし熱融着した状態から分離解放され、さらに当該作用が紙形状を維持するセルロース繊維同士の間からみ合いの緩和にも寄与し、セルロース繊維が新たな分散状態を形成してポリエチレン中に十分均一な状態で分散した樹脂が得られるものと考えられる。このような反応を利用することで、大きさ、形状、セルロース繊維の付着状態が不均一な、セルロース繊維とポリエチレンの複合体としてのセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片から均一な物性のセルロース繊維分散樹脂複合材を製造することが初めて可能になる。

30

【0029】

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練するために、例えば、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片と、水との混合物を、当該水の亜臨界状態で溶融混練することができる。

【0030】

亜臨界状態の水の存在下でセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を溶融混練する方法に特に制限はない。例えば、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片と水とを閉鎖空間内に投入し、かかる閉鎖空間内で薄膜片と水とを激しく混練することにより、空間内の温度と圧力が上昇し、水を亜臨界状態へと変化させることが可能となる。

40

なお、本発明において「閉鎖」とは、外部から閉ざされた空間であるが、完全な密閉状態ではないことを示す意味で用いている。すなわち、上記のように閉鎖空間内で薄膜片と水とを激しく混練すると温度と圧力が上昇するが、かかる高温高圧下において蒸気が外へと排出される機構を備えた空間を意味する。したがって、閉鎖空間内で、薄膜片と水とを亜臨界状態で溶融混練することにより、水分を事実上完全に取り除くことが可能となる。

【0031】

上述した閉鎖空間内における薄膜片と水との溶融混練には、例えばバッチ式閉鎖型混練装置を好適に用いることができる。かかるバッチ式閉鎖型混練装置として、例えば、株式会社エムアンドエフ・テクノロジー製の国際公開2004/076044号公報に記載のバッチ式高速攪拌装置を、好適に使用することができる。このバッチ式密閉型混練装置に

50

は、円筒形の攪拌室が備えられており、その攪拌室中を貫通して配置された回転軸の外周には、計6枚の攪拌羽根が突設されている。また回転軸の両端には攪拌室の圧力を保ちながら水蒸気を解放する機構が設けられている。

【0032】

攪拌室内の温度と圧力は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片などの原料に、回転する攪拌羽根による高剪断力が加わることで急上昇し、亜臨界状態の水が発生する。このように、亜臨界状態の水によるセルロースの加水分解作用と、高速攪拌による強烈なせん断力とが相俟って、ポリエチレン薄膜片の表面にラミネート加工時に熱融着されて埋め込まれたセルロース繊維を解繊し、さらにセルロース繊維をポリエチレン中に均一に分散させることができると考えられる。

10

【0033】

<セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造工程>

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法では、ポリエチレン薄膜片にそのポリエチレンの質量よりも少量のセルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で熔融混練する。

なお、本明細書においてポリエチレンとセルロース繊維の質量比をいう場合、乾燥質量の比を意味する。またセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片におけるポリエチレンとセルロース繊維の質量比は、用いるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片全体（用いるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片の集合体）における質量比（「乾燥質量比の平均」ともいう）を意味する。

20

【0034】

原料としてのセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、上記のとおり、付着しているセルロース繊維の量が、薄膜部分を構成するポリエチレンの質量よりも少量であることが必要である。そのようなセルロース繊維の付着量が比較的少ない薄膜片は、上述したようにポリエチレンラミネート加工紙を水中（水中又は湯中の意味である）で攪拌して紙部分のある程度剥ぎ取り除去することにより得られ、かかる薄膜片の表面には、部分的に解繊された紙やセルロース繊維が、薄く相互に絡み合っただけで付着している傾向がある。またセルロース繊維の前記薄膜片毎には、その量的割合が多少異なっているが、紙製飲料容器からパルパー処理により、紙成分を除去したセルロース繊維が付着したポリエチレン薄膜片を使用しているため、乾燥質量で比較すると、セルロース繊維が付着したポリエチレン薄膜片のセルロース繊維の質量の平均値は、セルロースを除いたポリエチレン薄膜片の質量の平均値より少なくなる（すなわち、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片全体においてセルロース繊維の質量は、ポリエチレンの質量よりも少なくなる）。また、セルロース繊維の付着質量の平均値としては、パルパー処理工程における回転速度や処理時間により、ある程度制御することが可能である。

30

つまり、上記薄膜片はその面全体において、ポリエチレンの層と付着しているセルロースとポリエチレンのラミネート時の接着界面が、熔融混練によるせん断力の付加と亜臨界反応の複合的な作用により、セルロース繊維がポリエチレン樹脂表面に埋め込まれた固着状態ないし熱融着状態から解放され、さらにそれぞれのセルロース繊維をセルロース繊維同士のネットワーク状のからみ合いから解放して、紙形状から繊維状にセルロースの形状が変化して、セルロース繊維をポリエチレン樹脂中に、均一に分散させることが可能となる。

40

【0035】

また、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、紙部分との分離処理の際に水を多く吸収しており、再利用に際しての消費エネルギー等を考慮した場合にも、再利用し難いものであった。しかし、本発明における熔融混練は、亜臨界状態の水の存在下で行うために水が必要である。したがって、薄膜片の吸水量が多い事は全く問題にならず、むしろ水を加える手間を減ずることができるというメリットがある。しかも熔融混練においては水分を高温の蒸気として効率的に排出することができるため、得られる複合材の含水率を高度に抑えることが可能になると考えられる。

50

【0036】

このように、ポリエチレン薄膜片に付着しているセルロース繊維の量が、薄膜部分のポリエチレンの質量よりも少ないセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料としてセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造する場合には、他の原料を使用する場合、例えば、上記特許文献4のように、非フィブリル化繊維状セルロースを購入し、さらにこれと熱可塑性樹脂とを別々の原料として投入する製造方法に比べて、非フィブリル化繊維状セルロースを購入することなく、セルロースを廃材としての前記薄膜片から直接得ることができることからコストに優れ、製造工程も簡易であり、エネルギー効率も高い。また特許文献4の発明は、非フィブリル化セルロース繊維の熱可塑性樹脂中における分散状態の改善を目的とするもので、個々の樹脂の高温での熔融混練による低分子量化の作用には着目していない。本発明の一態様では、亜臨界処理により得られるポリエチレン樹脂複合材のポリエチレンを低分子化して分子量分布を制御することで、MFRを所定範囲に調整すると同時に、ポリエチレン樹脂の物性を所定範囲に維持することが可能となる。

10

【0037】

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を含む原料と水とを、バッチ式閉鎖型混練装置等の閉鎖空間内に投入する場合には、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、必要に応じて粉碎あるいは減容し、バッチ式閉鎖型混練装置に自重落下投入できる取扱い易い大きさと嵩密度に処理してもよい。特に減容処理を施すことにより、複合材を得るまでのエネルギー効率を大きく改善することができる。

20

【0038】

また、水は、上記のとおりセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片に付着しているセルロース繊維の含浸水や、薄膜片の表面の付着水などをそのまま利用することができるため、必要に応じて加水すれば良い。

なお、混練を亜臨界状態の水の存在下で行うために必要な水量は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片100質量部に対して5質量部以上150質量部未満であり、この水量の範囲であれば、樹脂中にセルロース繊維が均一に分散しており、含水率が1質量%未満の成形性に優れたセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造することができる。

【0039】

次に、バッチ式閉鎖型混練装置を用いて、水を亜臨界状態にすると共に原料を熔融混練する方法を説明する。

30

上記のバッチ式閉鎖型混練装置には、円筒形の攪拌室が備えられており、その攪拌室中を貫通して配置された回転軸の外周には、計6枚の攪拌羽根が突設されている。攪拌羽根が配置された回転軸は、駆動源であるモーターに連結されているが、本発明では、モーターにかかる回転トルクを計測するトルクメーターが設置され、制御盤にて回転トルクがモニターできる。本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法においては、トルクメーターから計測される回転軸の回転トルクの変化を計測し、混練の終了時点を判断する。

【0040】

混練の終了時点は、得られる複合材の物性を考慮して適宜に調節されるものである。好ましくは、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが、上昇して最大値に達した後、下降して、トルクが前記最大値の0.7倍となった後、トルク変化率が1秒当たり5%になった時点から30秒以内に回転軸の回転を停止することが好ましい。こうすることで、得られるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材のメルトフローレート(MFR: 温度=230、荷重=5kgf)を、0.5~10.0g/10minに調整しやすく、物性をより向上させることができる。メルトフローレートが上記範囲内にあるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、樹脂中にセルロース繊維が均一に分散しており、押出成形または射出成形に好適で、形状安定性、強度及び耐衝撃性の高い成形体を作製することができるものである。

40

混練の終了時点を制御することでセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材のメルト

50

フローレートを調整できる理由は、混練中に発生する亜臨界状態の水の作用によって、ポリエチレンやセルロース繊維の分子の一部が低分子化することが一因と推定される。

本明細書において「トルク変化率が1秒当たり5%になる」とは、ある時点におけるトルクT1と、当該時点から1秒後のトルクT2とが下記式(T)を満たすことを意味する。

$$\text{式(T)} \quad 100 \times (T1 - T2) / T1 = 5$$

【0041】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で熔融混練するものである。その場合に必要水量の好適な範囲は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片100質量部に対して5質量部以上150質量部未満であり、この範囲であれば、得られたセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を殆ど含水していない状態とすることができ、この複合材を用いた成形品を優れた曲げ強度や耐衝撃性を持つものとする事ができる。混練の際に必要な水は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片が含水している場合には、通常は別途加える必要はない便宜がある。他方、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片がかなり多くの水を含浸しているような場合でも、通常は問題なく混練でき、目的の複合材を得ることができる。高温高圧の環境下で水が効率的に蒸発して行くからである。

蒸気熔融混練における水の量は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片100質量部に対し、好ましくは5～150質量部であり、より好ましくは5～120質量部であり、さらに好ましくは5～100質量部であり、さらに好ましくは5～80質量部であり、10～25質量部とすることがさらに好ましい。

【0042】

[セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材及びその成形体]

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、上述した本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法により得られる。本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材はポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が十分均一な状態で分散しており、押出成形及び射出成形などへの適応性が高いものである。

【0043】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、セルロース繊維を1質量%以上50質量%未満含むものであることが望ましい。セルロース繊維の割合が50質量%以上になると、耐衝撃性が低下し、吸水し易くなる傾向があるからである。

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、セルロース繊維を1質量%以上10質量%未満含有し、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形してなる成形体の曲げ強度が8～20MPaであることが好ましい。

また、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、セルロース繊維を10質量%以上50質量%未満含有し、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形してなる成形体の曲げ強度が15～40MPaであることも好ましい。

曲げ強度は後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0044】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率が1質量%未満であることが好ましい。上述した亜臨界状態の水の存在下で熔融混練することにより、熔融混練中に水を蒸気として効率的に除去することができ、得られるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の含水率を1質量%未満にまで低減することができる。しかもこの方法は、水分の除去と熔融混練とを別のプロセスで行う場合に比べて、水分除去にかかるエネルギー使用量(消費電力等)を大幅に抑えることができる。

【0045】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、その吸水率が次式を満たすことが好ましい。後述するセルロース有効質量比が5～40%の範囲であれば、より好ましい。なお、「吸水率」(単位:%)は、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いて成形した、縦100mm、横100mm、厚さ1mmの成形体を、23℃の水に20

日間浸漬した際の吸水率を意味し、後述する実施例に記載の方法で測定される。また、「セルロース有効質量比」（単位：％）についても後述する実施例で詳細に説明する。

$$【式1】 \quad (\text{吸水率}) < (\text{セルロース有効質量比})^2 \times 0.01$$

すなわち本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、セルロース繊維を含有するにもかかわらず、その吸水率が低いものである。その理由は定かではないが、上述したセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を亜臨界状態の水の存在下で溶融混練することにより、セルロースとポリエチレンがいわば一体化した状態となるため、セルロースの吸水性をポリエチレンが効果的にマスクし、吸水率が高度に抑えられるものと推定される。また、低分子化したポリエチレン表面に生成した親水基がセルロース表面の親水基と結合し、結果的に表面の親水基が減少する可能性、あるいは亜臨界反応によるセルロースの分解による構造変化や低分子化により、親水基の減少する可能性が考えられる。

10

【0046】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、該複合材を用いて、縦100mm、横100mm、厚さ1mmの成形体を作製した場合、この成形体を23の水に20日間浸漬した後の吸水率が0.1～10％であることが好ましい。

【0047】

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、上述の通り吸水し難い性質を有するが、成形後、吸水させた場合には、耐衝撃性が高まるという性質を有する。したがって、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体は、屋外での使用にも適している。

20

耐衝撃性は後述する実施例に記載の方法で測定される。

【0048】

亜臨界処理によるセルロース繊維分散樹脂ポリエチレン複合材の低分子化は、前記複合材のMFRや曲げ強度や耐衝撃性などの機械的特性に作用する重要な要因である。そのため、ポリエチレンの分子量分布を所定範囲に制御することが好ましい。本発明では、ポリエチレンの分子量分布として、分子量分布パターンの半値幅と低分子側のピークの肩部の分子量位置などを下記の通りに制御することが好ましい。

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材に含まれるポリエチレンは、GPC測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\log(MH/ML)) > 1.3$ の関係を満たすことが好ましい。半値幅が1.3以下である複合材は流動性、射出成形性に劣る傾向がある。半値幅が1.7以上である複合材は、成形体の衝撃強度が低下する傾向がある。さらに、GPC測定で得られる分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在することが好ましい。本発明では、亜臨界反応を行うことにより、分子量パターンの形態として低分子化に伴い、ピークが平坦化し、平坦化したピークの低分子側の肩部を $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に制御することができる。

30

なお、分子量パターンの半値幅は、GPCにおける分子量パターンのうち、最大ピークのピークトップ（最大頻度）周辺におけるスペクトルの広がり（分子量分布の度合い）を示す。すなわち、スペクトル中の強度がピークトップ（最大頻度）の半分となるところ（それぞれ高分子量側をMH、低分子量側をMLとする）でのGPCスペクトル線の幅を半値幅とする。「低分子側のピーク肩部」については後述する実施例で詳細に説明する。

40

【0049】

また、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、温度230、荷重5kgfにおけるメルトフローレート（MFR）が、0.5～10.0g/10minであることが好ましい。MFRを上記好ましい範囲内とすることにより、含水率、吸水性が抑えられ、より良好な成形性を実現することができ、得られる成形体の耐衝撃性もより高めることができる。

50

【 0 0 5 0 】

本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材を、溶融させて任意の形状及び大きさに固化させ、あるいは裁断することで、ペレットとすることができる。例えば、本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材の粉碎物を、二軸押出機にてストランド状に押し出し冷却固化後に裁断することによりペレットを得ることができる。あるいは、本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材の粉碎物を、ホットカットを備えた二軸押出機にて押し出しカットすることによりペレットを得ることができる。これらのペレットの大きさ、形状は適宜選定できるが、例えば、数mmの直径を有する略円柱状あるいは円盤状の粒体などに仕上げることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材は、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片に由来するポリエチレン以外のポリエチレンを含んでもよい。すなわち、上述した本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法において、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片に加えて、別途ポリエチレンを配合してもよい。配合するポリエチレンは低密度ポリエチレンでも良く、直鎖状低密度ポリエチレンでも良く、高密度ポリエチレンでも良く、これらの1種又は2種以上を混合することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明の成形体は、本発明のセルロース分散ポリエチレン樹脂複合材を用いてなる。本発明の成形体は、ポリエチレン樹脂中にセルロース繊維が十分均一な状態で分散しているため、均質性が高く、形状安定性に優れると共に、曲げ強度や耐衝撃性に優れており、多目的な利用が可能なものである。

本発明の成形体は、ペレット状として、成形材料として用いることもできる。

【 0 0 5 3 】

[セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法]

本発明のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法は、上述したセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を樹脂製品の原料として再利用する方法であり、より詳細には、当該セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を溶融させ、かつセルロース繊維を溶融させない高温高圧下で混練して、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得ることを含む。例えば、当該セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片に水を加えて同様の処理を行っても良い。

かかるリサイクル方法によれば、現在、主に廃棄されるか、燃料として再利用されているに過ぎない、使用済みのポリエチレンラミネート加工紙から分離されたセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、優れたエネルギー効率で、高品質のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材に再利用することができる。

かかる混練は、例えば、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練することにより実施することができる。

本発明のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片のリサイクル方法において、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得る工程は、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法で説明した工程と同じであり、好ましい形態も同じである。

【 0 0 5 4 】

本発明のリサイクル方法では、より高機能の該複合材を作製したり、該複合材の利用分野を拡大したりするために、例えば、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片と共に、低密度ポリエチレン及び/又は直鎖状低密度ポリエチレンあるいは高密度ポリエチレンなどを加えて混練しても良い。

【 0 0 5 5 】

[ポリエチレンラミネート加工紙のリサイクル方法]

本発明のポリエチレンラミネート加工紙のリサイクル方法は、下記工程(A)及び(B)をこの順で連続して行うことを含む。

(A) 水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を減容処理に付す工程、

10

20

30

40

50

(B) 減容処理に付した、前記の水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練してセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得る工程。

【0056】

本発明のポリエチレンラミネート加工紙のリサイクル方法は、前記工程(A)を行う前に、さらに下記工程(C)を行うことを含むことも好ましい。

(C) 紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙を水中で攪拌することにより紙部分を剥ぎ取り除去して、水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得る工程。

【0057】

上記工程(C)は典型的には上述したように、パルパーと呼ばれる装置内でラミネート加工紙を長時間水中(水中又は湯中)で攪拌することにより、ラミネート加工紙から紙部分を剥ぎ取る工程である。かかる工程は、ポリエチレンラミネート加工紙の再利用における従来公知の工程を採用することができる。

工程(C)で得られるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は通常、含水率が50質量%前後となり、多量の水を吸水した状態にある。かかるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、工程(A)において減容処理に付される。この減容処理により水分が絞られ、通常は含水率が20質量%前後となる。また、この減容処理により、容積を1/2.0~1/5.0程度とすることが好ましい。減容処理に用いる装置は特に制限されず、例えば、二軸式廃プラスチック減容固化機(型式:DP-3N、小熊鉄工所社製)等を用いることができる。

工程(A)を経た、水を含んだセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練し、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を得る。この亜臨界状態の水の存在下での溶融混練として、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法で説明した溶融混練の形態を採用することができ、好ましい形態も同じである。

【0058】

上記の連続的工程によるリサイクル方法により、例えば、ポリエチレンラミネート加工紙から分離した、多量の水を含んで重くなっているセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、わざわざ別の工場まで運搬する必要がなくなるなど、リサイクルのエネルギー効率

【実施例】

【0059】

以下、実施例に基づき、本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、本発明における各指標の測定方法、評価方法を説明する。

【0060】

[メルトフローレート(MFR)]

温度=230、荷重=5kgfの条件で、JIS-K7210に準じて測定した。MFRの単位は「g/10min」である。

【0061】

[結果物(セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材)の形状]

混練後のセルロース繊維分散樹脂複合材の外観を目視にて評価した。バルク(塊)の状態を合格品(○)とし、粒径2mm以下の粉体状であるもの、あるいは混練後著しく発火したものを不合格品(x)とした。

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法で得られるセルロース繊維分散樹脂複合材は、上記合格品に該当するものである。

【0062】

[成形性]

射出成形の可否、及び成形後の外観を目視にて評価した。反りや表面の凹凸が確認され

10

20

30

40

50

た場合を不合格品 (×) とし、不合格品以外を合格品 () とした。

【 0 0 6 3 】

[含水率]

製造後 6 時間以内に窒素雰囲気下において、23 から 120 まで、+ 10 / min の昇温速度で熱重量分析 (TGA) を行った際の質量減少率 (質量 %) である。含水率が 0 % とは、質量減少が生じないことを意味する。

【 0 0 6 4 】

[消費電力量]

水を吸収したセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片からセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を連続的に作製した場合に、該複合材 1 kg を製造するまでに各装置 (乾燥機、減容機、混練機) が消費した電力量の合計を求めた。

10

【 0 0 6 5 】

[耐衝撃性]

射出成形で試験片 (厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm) を作製し、JIS - K 7110 に準じて、ノッチ有りの試験片を用いてアイゾット衝撃強度を測定した。耐衝撃性の単位は「kJ / m²」である。

【 0 0 6 6 】

[曲げ強度]

射出成形で試験片 (厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm) を作製し、支点間距離 64 mm、支点及び作用点の曲率半径 5 mm、試験速度 2 mm / min にて荷重の負荷を行い、JIS - K 7171 に準じて曲げ強度を算出した。曲げ強度の単位は「MPa」である。

20

【 0 0 6 7 】

[セルロース有効質量比]

事前に絶乾状態にした試料を用い、窒素雰囲気下において + 10 / min の昇温速度で、23 から 400 まで熱重量分析 (TGA) を行った結果に基づいて、次式により算出した。

(セルロース有効質量比 [%]) =

$$(270 \sim 390 \text{ の質量減少 [g] }) \times 100 / (\text{試料重量 [g] })$$

【 0 0 6 8 】

[吸水率]

事前に絶乾状態にした複合材を、プレスで 100 mm × 100 mm × 1 mm のシート状に成形して成形体を得、この成形体を 23 の水に 20 日間浸漬し、浸漬前後の重量の測定値に基づいて、下記〔式 A〕により吸水率を算出した (但し、浸漬後の質量を測る際は、表面に付着した水滴等を乾いた布またはフィルター紙で拭き取った。)。合否判定は、算出した吸水率が下記の評価式〔式 B〕を満たす場合を合格 () とし、満たさない場合を不合格 (×) とした。

〔式 A〕 (吸水率 [%]) =

$$(\text{浸漬後質量 [g]} - \text{浸漬前質量 [g]}) \times 100 / (\text{浸漬前質量 [g]})$$

〔式 B〕 (吸水率) < (セルロース有効質量比)² × 0.01

40

【 0 0 6 9 】

[吸水後耐衝撃残率]

射出成形で試験片 (厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm) を作製し、この試験片を 23 の水に 20 日間浸漬し、JIS - K 7110 に準じて測定した浸漬前後の耐衝撃性の測定値に基づいて、次の計算式で算出した (但し、浸漬後の耐衝撃性を測定する際は、水から取出した後、意図的に乾燥などを行うことなく、6 時間以内に測定した。)。

(吸水後耐衝撃残率 [%]) =

$$(\text{吸水後の耐衝撃性 [kJ / m}^2 \text{]}) \times 100 / (\text{吸水前の耐衝撃性 [kJ / m}^2 \text{]})$$

)

【 0 0 7 0 】

50

[セルロース繊維分散性]

事前に絶乾状態にした複合材を、プレスで100mm×100mm×1mmのシート状に成形して成形体を得、この成形体を80℃の温水に20日間浸漬した後に、温水から取り出した成形体表面の任意の箇所に、40mm×40mmの正方形を書き、さらにその正方形内部に4mm間隔で40mmの線分を9本書いた。表面粗さ測定機を用いて、カットオフ値 $c = 8.0 \text{ mm}$ かつ $s = 25.0 \mu\text{m}$ の条件の下、その9本の線分上の粗さ曲線 (JIS-B0601にて規定、評価長さ40mm) 合計9本を作製した。9本全ての粗さ曲線においてピークトップが30 μm 以上かつ上に凸である山の個数を数えたとき、山の個数が合計20個以上である場合を不合格品 (×) とした。20個未満である場合を合格品 () とした。

10

試料中にセルロース繊維が偏在している場合は局所的に吸水が起こり、その部分の表面が膨張するため、この方法でセルロース繊維の分散性を評価することができる。

【0071】

[分子量パターン]

複合材16mgにGPC測定溶媒 (1, 2, 4-トリクロロベンゼン) 5mlを加え、160℃～170℃で30分間攪拌した。不溶物を0.5 μm の金属フィルターでろ過して除去し、得られたる過後の試料 (可溶物) に対して、GPC装置 (Polymer Laboratories製PL220、型式: HT-GPC-2) を用い、カラムは、Shodex HT-G (1本)、HT-806M (2本) (昭和電工製) を用い、カラム温度を145℃に設定し、溶離液として1, 2, 4-トリクロロベンゼン (0.1% BHT 添加) を用い、流速1.0mL/minで、前記試料0.2mlを注入してGPCを測定した。これより、単分散ポリスチレン (東ソー製)、ジベンジル (東京化成工業製) を標準試料として、検量線を作成し、GPCデータ処理システム (TRC製) でデータ処理を行い分子量パターンを得た。GPC測定で得られた分子量パターンにおいて、下記 (A) と (B) をともに満たすものを ()、(A) のみを満たすものを ()、いずれも満たさないものを (×) とした。

20

(A) $1.7 > \text{半値幅} (\text{Log} (\text{MH} / \text{ML})) > 1.3$

(B) ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在する。

ここで分子量パターンの半値幅は、GPCにおける分子量パターンのうち、最大ピークのピークトップ (最大頻度) 周辺におけるスペクトルの広がり (分子量分布の度合い) を示す。すなわち、スペクトル中の強度がピークトップ (最大頻度) の半分となっているところ (それぞれ高分子量側をMH、低分子量側をMLとする) でのGPCスペクトル線の幅を半値幅とする (図1参照)。また、複数のピークが観測される場合は、それぞれのピークのうち、最大のものから算出する。

30

低分子側のピークの肩部とは、分子量パターンのピーク端部における累積度数が急激に変化する点 (変化点) をいう。前記変化点は、ピークの平坦部から低分子側に接線を求め、これと平坦部から急激に分子量の累積度数が低下する部分との接線を求めて、これら2つの接線の交点直下の分子量パターンの値を読み取った点とする (図2参照)。

【0072】

40

[試験例1]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置によって混練する場合の水量の影響について試験した。

【0073】

使用済みのポリエチレンラミネート加工紙からなる紙製飲料容器から、パルパーによって紙部分を剥ぎ取り除去してセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、数 cm^2 ～十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度のさまざまな形状、大きさの薄片に切断されており、紙部分の剥ぎ取り工程において水に浸漬されたことで濡れた状態 (水分を多量に吸収した状態) であった。また、かかる薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比 (乾燥後) は、[ポリエチレン] : [セルロース繊維]

50

維] = 56 : 44であった。

このセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、80 に設定した乾燥機で48時間乾燥して含水率を1質量%以下とし、その後意図的に水を加えて、表1に示す「実施例1」～「実施例3」及び「比較例1」の各欄に記載の水の質量部となるように、4種類の試料材料を調製した。

次に、この4種類の試料材料を、別々にバッチ式閉鎖型混練装置（エムアンドエフ・テクノロジー株式会社製、MF式混合溶融装置、型式：MF5000 R/L）に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に試料材料を混練し、4種類のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

なお、各試験例において、特に断りの無い限り、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、トルクが前記最大値の0.7倍となった後、最小値に達した瞬間（すなわち、トルク変化率が1秒当たり5%になった時点）を起点とし、この起点から7秒後としている。

各複合材の評価結果は表1に示すとおりである。

【0074】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
セルロース繊維(質量部)	44	44	44	44
ポリエチレン(質量部)	56	56	56	56
水(質量部)	8	50	120	0
MFR(g/10min)	1.8	1.8	1.7	—
結果物の形状	○	○	○	×
含水率(%)	0	0	0	0
消費電力量(kWh/kg)	0.7	1.0	1.3	0.3
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.7	6.1	6.5	—
曲げ強度(MPa)	30.2	31	30.9	—
吸水率(%)	8.1	7.9	7.7	—
吸水率合否判定	○	○	○	—
吸水後耐衝撃残率(%)	107	107	107	—
セルロース繊維分散性	○	○	○	—
分子量パターン	◎	◎	◎	—

【0075】

表1の「比較例1」より、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片の溶融混練を、全く水の無い環境下で行った場合には、本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材が得られないことが分かる。

また、「実施例1」より、水量はセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片との質量比で、8 : 100と少ないにも拘らず、優れた特性を有するセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材が得られることが分かる。また、「実施例3」より、水量はセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片との質量比で、120 : 100とかなり多いにも拘らず、優れた特性を有するセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材が得られており、さらに、含水率もゼロにできることが分かる。したがって、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練を行う本発明の製造方法では、水量は多くても少なくても良いことがわかる。エネルギー効率を考慮すると、水量は一定程度少なくした方が好ましいこともわかる。

【0076】

[試験例2]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置によって混練して得られる複合材のメルトフローレート（MFR）と他の特性との関係を調べた。

【0077】

上記実施例1と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、実施例1と同じく、数 cm^2 ～十数 cm^2 乃至二十 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、これらの薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、「実施例4」が[ポリエチレン]：[セルロース繊維] = 52：48であり、「実施例5」が[ポリエチレン]：[セルロース繊維] = 56：44であり、「実施例6」及び「実施例7」が[ポリエチレン]：[セルロース繊維] = 58：42であった。

次に、この4種類のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のまま、別々に実施例1と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に試料材料を混練し、各試料材料のメルトフローレートがそれぞれ表2に記載された値を示すところで混練を停止し、4種類のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各複合材の評価結果は表2に示すとおりである。

【0078】

【表2】

表2

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
セルロース繊維(質量部)	48	44	42	42
ポリエチレン(質量部)	52	56	58	58
MFR	0.5	1.8	8.3	15
時間A(秒)	0	7	30	70
結果物の形状	○	○	○	○
含水率(%)	0	0	0	0
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.1
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.2	6.1	11.2	2.1
曲げ強度(MPa)	33.5	31	20.1	13.1
吸水率(%)	8.9	8.1	7.5	7.8
吸水率合否判定	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	110	107	104	100
セルロース繊維分散性	○	○	○	○
分子量パターン	○	◎	◎	◎

【0079】

表2の結果から、MFRを変化させても、得られる複合材の特性が良好であることがわかる。ただし、実施例7は時間Aが長いためにMFRが10を超えていることから、耐衝撃強度に優れない。

【0080】

【試験例3】

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置によって混練する時間の影響について試験した。

【0081】

上記実施例1と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、試験例1と同じく、数 cm^2 ～十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、この薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン]：[セルロース繊維] = 56：44であった。

次に、このセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のまま、実施例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に溶解混練し、混練時間を変更した 6 種類のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の試料を作製した。

具体的には、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、トルクが前記最大値の 0.7 倍となった後、最小値に達した瞬間（トルク変化率が 1 秒当たり 5 % になった時点）を起点とし、装置を停止するまでの経過時間（秒）を「時間 A」とし、表 3 に示す時間 A となるようにセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各試料の評価結果は表 3 に示すとおりである。

さらに、図 1 には実施例 10 における分子量パターンの半値幅を示す。図 2 には実施例 10 における分子量パターンにおける低分子側のピークの肩部の分子量を示す。図 1 及び図 2 において、横軸は分子量 (Molecular Weight)、縦軸は単位 log M 当たりの重量分率 (dW/dlogM) を表している。図 1 の結果から、実施例 10 の分子例パターンは半値幅が 1.54 であり、本発明の規定を満足する。図 2 の結果から、実施例 10 は低分子側のピークの肩部の分子量が 1.8×10^4 であり、本発明の規定を満足する。これにより、ポリエチレンとセルロース繊維との相溶性が向上し、ポリエチレンとセルロース繊維との界面の微細な空隙を減らして界面の脆弱性を改善し、耐衝撃性の低下や吸水率の増加を抑制していると考えられる。

【0082】

【表 3】

表 3

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
セルロース繊維(質量部)	44	44	44	44	44
ポリエチレン(質量部)	56	56	56	56	56
時間 A (秒)	0	5	10	30	60
MFR	1.5	1.5	2.8	8.5	12
結果物の形状	○	○	○	○	○
含水率(%)	0	0	0	0	0
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1
耐衝撃性(kJ/m ²)	6.3	6.9	6.1	4.5	3.3
曲げ強度(MPa)	27.7	29	31	22.3	20.9
吸水率(%)	8.1	7.9	7.8	7.5	7.7
吸水率合否判定	○	○	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	107	106	106	107	107
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	○
分子量パターン	◎	◎	◎	◎	◎

【0083】

表 3 に示される通り、時間 A を調節することにより得られる複合材の MFR が変化させることができ、異なる特性の複合材が得られることがわかる。ただし、実施例 12 は時間 A が長いために MFR が 10 を超えていることから、耐衝撃強度にはやや劣る結果となった。

【0084】

[試験例 4]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜のポリエチレンと、かかる薄膜に付着しているセルロース繊維の質量比を変更した場合の影響について試験した。

【0085】

ポリエチレンとセルロース繊維の質量比を表 4 に示すように変更した 5 種類のセルロ-

ス繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。これらの薄膜片は、いずれも実施例 1 と同じく、数 cm^2 ~ 十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。

次に、このセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、濡れた状態のまま、実施例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置に投入し、高速攪拌して水を亜臨界状態にすると共に溶融混練し、5 種類のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を作製した。

各複合材の評価結果は表 4 に示すとおりである。なお、各試験例において、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、トルクが前記最大値の 0.7 倍となった後、最小値に達した瞬間（すなわち、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % になった時点）を起点とし、この起点から 7 秒後としている。

【 0 0 8 6 】

【 表 4 】

表 4

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 2
セルロース繊維(質量部)	5	20	37	44	80
ポリエチレン(質量部)	95	80	63	56	20
MFR	9.2	3.1	1.8	1.5	—
結果物の形状	○	○	○	○	×
含水率(%)	0	0	0	0	—
消費電力量(kWh/kg)	0.9	1.0	1.0	1.0	—
耐衝撃性(kJ/m ²)	13.2	10.6	6.3	6.1	—
曲げ強度(MPa)	10.1	20.2	30.7	32.4	—
吸水率(%)	0.1	1.7	6.9	7.9	—
吸水率合否判定	○	○	○	○	—
吸水後耐衝撃残率(%)	104	107	107	106	—
セルロース繊維分散性	○	○	○	○	—
分子量パターン	◎	◎	◎	◎	—

【 0 0 8 7 】

表 4 の「比較例 2」より、セルロース繊維とポリエチレンの合計質量に対しセルロース繊維が本発明の規定よりも多くなると、成形性が悪化して目的の形状の複合材を得ることができなかった。なお、比較例 2 は紙部分を全く除去しないポリエチレンラミネート加工紙を裁断し、吸水させたものを試料材料として用いた。

【 0 0 8 8 】

[試験例 5]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を混練する方法(装置)の影響について試験した。

【 0 0 8 9 】

上記実施例 1 と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、実施例 1 と同じく、数 cm^2 ~ 十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、かかる薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比(乾燥後)は、[ポリエチレン] : [セルロース繊維] = 63 : 37 であった。なお、実施例 17 において、バッチ式閉鎖型混練装置による混練終了時点は、バッチ式閉鎖型混練装置の回転軸の回転トルクが上昇して最大値に達した後、下降して、トルクが前記最大値の 0.7 倍となった後、最小値に達した瞬間（すなわち、トルク変化率が 1 秒当たり 5 % になった時点）を起点とし、この起点から 7 秒後としている。

このセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、表 5 に示すように、上記バッチ式閉鎖

型混練装置を用いて亜臨界水の存在下で熔融混練した場合（実施例 17）と、ニーダーを用いて混練した場合（比較例 3）と、上記薄膜片を直接モールド成形したもの（比較例 4）とを用いて、表 5 に記載した評価を行った。

各複合材の評価結果は表 5 に示すとおりである。

【 0 0 9 0 】

【 表 5 】

表 5

	実施例 17	比較例 3	比較例 4	比較例 5
セルロース繊維(質量部)	37	37	37	0
ポリエチレン(質量部)	63	63	63	100
混練法	パッチ式閉鎖型混練装置(亜臨界)	ニーダー	モールド成形	二軸押出機
MFR	1.8	1.6	1.2	8.8
結果物の形状	○	○	○	○
含水率(%)	0	2	8	0
消費電力量(kWh/kg)	1.0	0.5	0.3	—
耐衝撃性(kJ/m ²)	6.3	3.5	4.1	8.7
曲げ強度(MPa)	30.7	30.4	30.1	17.2
吸水率(%)	6.9	11.2	12.0	1.1
吸水率合否判定	○	×	×	×
吸水後耐衝撃残率(%)	107	110	102	101
セルロース繊維分散性	○	×	×	—
分子量パターン	◎	×	×	—

10

20

【 0 0 9 1 】

表 5 の実施例 17 より、実施例 1 と同じく亜臨界水の存在下で熔融混練して得たセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率、耐衝撃性、吸水率、及びセルロース繊維の分散性に優れていることが分かる。また、実施例 17 はポリエチレンの分子量パターンが本発明における設定した範囲を満足している。これにより、ポリエチレンとセルロース繊維との相溶性が向上し、ポリエチレンとセルロース繊維との界面の微細な空隙を減らして界面の脆弱性を改善し、耐衝撃性の低下や吸水率の増加を抑制していると考えられる。

30

【 0 0 9 2 】

他方、ニーダーを用いて混練した場合（比較例 3）と、上記薄膜片を直接モールド成形したもの（比較例 4）では、水分を十分に除去することができなかった。なお、ニーダーを用いて含水率を 0% になるまで処理するのは事実上困難であり、仮に、含水率を 0% になるまで乾燥させることができたとしても、上記表 5 に示される消費電力量の数倍～数十倍の電力量を消費することになる。また、比較例 3 及び 4 で得られた複合材は吸水率が高く、セルロース繊維の分散性にも劣っていた。

40

【 0 0 9 3 】

さらに、容器リサイクル法により回収され再生された市販の再生樹脂（株式会社グリーンループ製 PE リッチ品：比較例 5）を用いて表 5 に記載の評価を行った。本発明の製造方法で作製したセルロース含有熱可塑性樹脂は、市販の再生樹脂と比較して吸水後に耐衝撃性が向上していることが分かる。

【 0 0 9 4 】

[試験例 6]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を混練する前に減容固化を行う影響について試験した。

50

【 0 0 9 5 】

上記実施例 1 と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、実施例 1 と同じく、数 cm^2 ~ 十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、かかる薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン]：[セルロース繊維] = 63：37であった。

次に、この薄膜片を、表 6 に示すとおり、実施例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置を用いて、亜臨界水の存在下で溶融混練してセルロース繊維分樹脂複合材を作製した（実施例 18）。

また、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置に投入する前に、減容固化機（小熊鉄工所社製、二軸式廃プラスチック減容固化機、型式：DP-3N）を用いて減容して固化し、その後バッチ式閉鎖型混練装置に投入した（実施例 19）。

さらに、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製、TEX30 使用）に投入して混練した（比較例 6）。

また、その薄膜片を二軸押出機に投入する前に、80 に設定した乾燥機で含水率が 1 質量%未満になるまで乾燥させ、その後二軸押出機に投入した（比較例 7）。

各複合材の評価結果は表 6 に示すとおりである。

【 0 0 9 6 】

【表 6】

表 6

	実施例 18	実施例 19	比較例 6	比較例 7
セルロース繊維（質量部）	37	37	37	37
ポリエチレン（質量部）	63	63	63	63
減容処理	無	有	無	無
乾燥処理	無	無	無	有
混練法	バッチ式閉鎖型混練装置（亜臨界）	バッチ式閉鎖型混練装置（亜臨界）	二軸押出機	二軸押出機
MFR	1.8	1.6	1.5	1.4
結果物の形状	○	○	○	○
含水率（%）	0	0	4	0
消費電力量（kWh/kg）	1.0	0.6	0.1	2.6
耐衝撃性（kJ/m ² ）	6.3	6.0	5.6	6.1
曲げ強度（MPa）	30.7	31.2	29.9	30.2
吸水率（%）	6.9	7.1	11.3	10.4
吸水率合否判定	○	○	×	×
吸水後耐衝撃残率（%）	107	107	105	110
セルロース繊維分散性	○	○	×	×
分子量パターン	◎	◎	×	×

【 0 0 9 7 】

表 6 の実施例 18 より、バッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界水の存在下で溶融混練して得たセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、含水率が 0 であるにもかかわらず、その作製に必要な消費電力量が低くエネルギー効率に優れていた。またセルロース分散性に優れ、吸水性も低いことが分かる。また、溶融混練前に減容処理を施した実施例 19 では、消費電力をさらに大幅に低減できることもわかる。

さらに、実施例 18 及び 19 は、ポリエチレンの分子量パターンが上記で設定した範囲を満足していた。

他方、二軸押出機により混練した場合には、得られる複合材の含水率が高く、セルロースの分散性に劣り、吸水性も高かった。二軸押出機により混練法を採用する場合、混練前

にセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を乾燥処理に付すことにより、得られる複合材の含水率を0質量%とすることができる。しかしこの場合には、消費電力量が数倍に膨れ上がり、エネルギー効率に劣る結果となった。

【0098】

[試験例7]

セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を混練する際に、再生高密度ポリエチレン（再生HDPE）を添加することによる影響について試験した。

【0099】

上記実施例1と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、実施例1と同じく、数 cm^2 ～十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、かかる薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、63：37であった。

次に、この薄膜片に対し、表7に示す再生HDPEの所定量を添加し、実施例1と同じバッチ式閉鎖型混練装置を用いて亜臨界水の存在下で溶融混練して、実施例20～22の3種類の複合材を得た。

各複合材の評価結果は表7に示すとおりである。

【0100】

【表7】

表7

	実施例 20	実施例 21	実施例 22
セルロース繊維(質量部)	37	37	37
ポリエチレン(質量部)	63	63	63
再生 HDPE(質量部)	33	100	300
MFR	1.8	4.6	9.0
結果物の形状	○	○	○
含水率(%)	0	0	0
消費電力量(kWh/kg)	1.0	1.0	1.0
耐衝撃性(kJ/m ²)	5.6	5.8	5.8
曲げ強度(MPa)	27.4	24.4	22.0
吸水率(%)	4.5	1.8	0.6
吸水率合否判定	○	○	○
吸水後耐衝撃残率(%)	107	106	105
セルロース繊維分散性	○	○	○
分子量パターン	◎	◎	◎

【0101】

表7の実施例20～22より、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を混練する際に、再生HDPEを加えても、物性的に問題が生ずることはないことが分かる。

【0102】

従来、使用済み飲料容器などのポリエチレンラミネート加工紙をパルパー等の処理に付して紙部分を剥ぎ取り除去した後、除去しきれなかった紙成分が不均一にポリエチレン樹脂に付着した状態で、形状、大きさもまちまちで、さらに水を多量に吸収した状態のセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片は、樹脂組成物として有効に再利用する技術がなく、いわばゴミ同然に埋め立てられて廃棄処分されるか、又は単に燃料として使用するしかなかった。本発明は、上記実施例でも実証しているように、かかるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、そのままの状態（水分調節等を要せずに）処理し、簡単に、樹脂として甦らせる技術に関する発明である。

上述した通り、特許文献1及び2記載の技術は亜臨界処理を行なうものではない。また特許文献1は、使用する材料は同様であるが溶融混練を行なわないモールド成形品である

ため、本発明とはセルロース繊維の分散状態が全く異なる。特許文献2及び3の技術は、樹脂材料として既に再利用の実績があるポリプロピレン樹脂やPET樹脂を用いているに過ぎない。特許文献3の技術は、材料投入前に水分調整を行なって細かく裁断したセルロース繊維源（PPC古紙）と樹脂材料源（PET樹脂）を別々に用意し、これらを混ぜ合わせて混練する技術でありリサイクルに係る技術ではない。

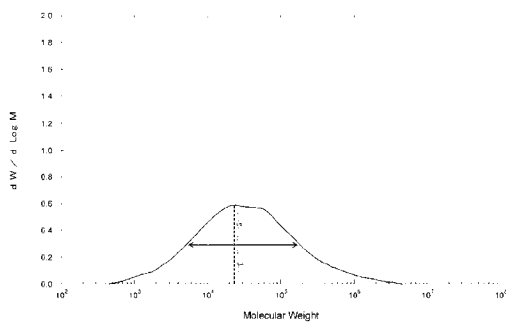
【0103】

特許文献1～4には、亜臨界処理により、薄膜状のポリエチレンフィルムの表面に固着されたセルロースを、該ポリエチレンの表面から分離して、これをポリエチレン樹脂中に繊維状に分散させる技術を記載も示唆もしていない。本発明の一態様では、亜臨界状態の水の存在下で熔融混練を行うことで、ポリエチレン樹脂を低分子化して分子量分布を制御することでMFRを所定範囲に調整すると同時に、ポリエチレン樹脂の物性を所定範囲に維持することができる。特許文献1～4のいずれにも、ポリエチレンの分子量分布に関する記載はなく、これによりセルロース繊維分散樹脂複合材の特性を制御することについて記載も示唆もしていない。

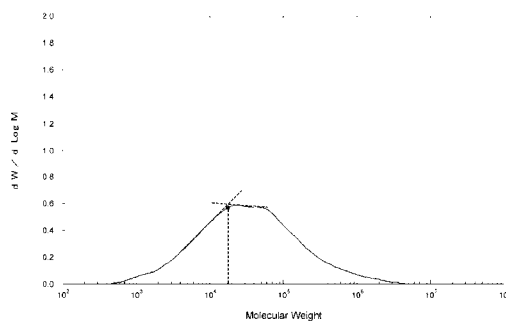
上述してきたように、本発明は、大きさ、形状、セルロース繊維の付着状態が不均一な、セルロース繊維とポリエチレンの複合体としてのセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片から均一な物性のセルロース繊維分散樹脂複合材を製造することを可能にした技術に係る発明である。

10

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成29年6月14日(2017.6.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量パターンにおいて $1.7 > \text{半値幅}(\text{Log}(MH/ML)) > 1.3$ の関係を満たすポリエチレン樹脂中に、セルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を1質量%以上50質量%未満含む、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項2】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の吸水率が次式を満たす、請求項1に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【式1】 $(\text{吸水率}) < (\text{セルロース有効質量比})^2 \times 0.01$

【請求項3】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を1質量%以上10質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が8~20MPaである、請求項1又は2に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項4】

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を10質量%以上50質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が15~40MPaである、請求項1又は2に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項5】

温度230、荷重5kgfにおけるメルトフローレート（MFR）が、0.5~10.0g/10minである、請求項1~4のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項6】

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレン樹脂が低密度ポリエチレンを含む、請求項1~5のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項7】

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレン樹脂が直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのうち1種以上を含む、請求項1~6のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項8】

含水率が1質量%未満である、請求項1~7のいずれか1項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項9】

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量分析の結果得られる積分表示の分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在するポリエチレン樹脂中に、質量比で該ポリエチレン樹脂の質量よりも少量の質量のセルロースを含むセルロース繊維が分散してなる、請求項1に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項10】

前記セルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いて、縦100mm、横100mm、厚さ1mmの試験片を作製し、23の水に20日間浸漬した後の吸水率が0.1～10%であり、かつ該複合材を用いて作製した縦80mm、横10mm、厚さ4mmの試験片の耐衝撃性が、23の水に20日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、請求項1～9のいずれか1項に記載のセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項11】

セルローズ繊維が付着してなるセルローズ繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られる、請求項1～10のいずれか1項に記載のセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項12】

形状がペレット状である、請求項1～11のいずれか1項に記載のセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1項に記載のセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

【請求項14】

請求項13に記載の成形体又はその裁断片からなるペレット。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明は、紙の表面にポリエチレン薄膜が貼着されたポリエチレンラミネート加工紙を水中で攪拌することにより紙部分を剥ぎ取り除去して得られる、除去しきれなかった紙成分（セルローズ繊維）がポリエチレン薄膜に不均一に付着してなり大きさ、形状もまちまちのセルローズ繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として、このセルローズ繊維付着ポリエチレン薄膜片の表面からセルローズ繊維を剥離しながらポリエチレン樹脂中にセルローズ繊維を十分均一な状態で分散させることができる、簡易で、かつエネルギー効率（低消費電力）にも優れたセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、ポリエチレン樹脂中にセルローズ繊維が十分均一な状態で分散してなり、含水率が低く、吸水性も低く、押出成形及び射出成形などによる成形性にも優れ、曲げ強度や耐衝撃性などに優れた成形体を作り出すことができるセルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を提供することを課題とする。

さらに、本発明は、上記セルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いてなる、曲げ強度や耐衝撃性などに優れた成形体を提供することを課題とする。

また、本発明は、ポリエチレンラミネート加工紙や、該加工紙から紙部分を剥ぎ取り除去したセルローズ繊維付着ポリエチレン薄膜片を、セルローズ繊維分散ポリエチレン樹脂複合材へと再利用することによるリサイクル方法を提供することを課題とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

すなわち上記課題は以下の手段により解決された。

〔 1 〕

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量パターンにおいて、 $1.7 > \text{半値幅} (\text{Log} (M_H / M_L)) > 1.3$ の関係を満たすポリエチレン樹脂中に、セルロース繊維が分散してなるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材であって、該セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 1 質量%以上 50 質量%未満含む、セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 2 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の吸水率が次式を満たす、〔 1 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

[式 1] (吸水率) < (セルロース有効質量比) ² × 0 . 0 1

〔 3 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 1 質量%以上 10 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 8 ~ 20 MPa である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 4 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材がセルロース繊維を 10 質量%以上 50 質量%未満含有し、前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を成形したときの成形体の曲げ強度が 15 ~ 40 MPa である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 5 〕

温度 230 、荷重 5 kgf におけるメルトフローレート（MFR）が、0.5 ~ 10.0 g / 10 min である、〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 6 〕

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレン樹脂が低密度ポリエチレンを含む、〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 7 〕

セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を構成する前記ポリエチレン樹脂が直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのうち 1 種以上を含む、〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 8 〕

含水率が 1 質量%未満である、〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 9 〕

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定で得られる分子量分析の結果得られる積分表示の分子量パターンにおいて、ピーク形状が平坦化した低分子側のピークの肩部が $10^4 \sim 4 \times 10^4$ の範囲に存在するポリエチレン樹脂中に、質量比で該ポリエチレン樹脂の質量よりも少量の質量のセルロースを含むセルロース繊維が分散してなる、〔 1 〕に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 10 〕

前記セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いて、縦 100 mm、横 100 mm、厚さ 1 mm の試験片を作製し、23 の水に 20 日間浸漬した後の吸水率が 0.1 ~ 10 % であり、かつ該複合材を用いて作製した縦 80 mm、横 10 mm、厚さ 4 mm の試験片の耐衝撃性が、23 の水に 20 日間浸漬する前よりも浸漬した後の方が高い、〔 1 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 11 〕

セルロース繊維が付着してなるセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料として得られる、〔 1 〕 ~ 〔 10 〕のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂

複合材。

〔 1 2 〕

形状がペレット状である、〔 1 〕 ~ 〔 1 1 〕 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材。

〔 1 3 〕

〔 1 〕 ~ 〔 1 2 〕 のいずれか 1 項に記載のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を用いた成形体。

〔 1 4 〕

〔 1 3 〕 に記載の成形体又はその裁断片からなるペレット。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

このように、ポリエチレン薄膜片に付着しているセルロース繊維の量が、薄膜部分のポリエチレンの質量よりも少ないセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を原料としてセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造する場合には、他の原料を使用する場合、例えば、上記特許文献 4 のように、非フィブリル化繊維状セルロースを購入し、さらにこれと熱可塑性樹脂とを別々の原料として投入する製造方法に比べて、非フィブリル化繊維状セルロースを購入することなく、セルロースを廃材としての前記薄膜片から直接得ることができることからコストに優れ、製造工程も簡易であり、エネルギー効率も高い。また特許文献 4 の発明は、非フィブリル化セルロース繊維の熱可塑性樹脂中における分散状態の改善を目的とするもので、個々の樹脂の高温での熔融混練による低分子量化の作用には着目していない。本発明の一態様では、亜臨界処理により得られるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材のポリエチレンを低分子化して分子量分布を制御することで、MFR を所定範囲に調整すると同時に、ポリエチレン樹脂の物性を所定範囲に維持することが可能となる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

〔結果物（セルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材）の形状〕

混練後のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の外観を目視にて評価した。バルク（塊）の状態を合格品（○）とし、粒径 2 mm 以下の粉体状であるもの、あるいは混練後著しく発火したものを不合格品（×）とした。

本発明のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の製造方法で得られるセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材は、上記合格品に該当するものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 9 5 】

上記実施例 1 と同様にして、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を得た。かかる薄膜片は、実施例 1 と同じく、数 cm^2 ~ 十数 cm^2 乃至二十数 cm^2 程度の小片に切断されており、濡れた状態であった。また、かかる薄膜片を構成するポリエチレンと、それに付着しているセルロース繊維の質量比（乾燥後）は、[ポリエチレン] : [セルロース繊維] = 63 : 37 であった。

次に、この薄膜片を、表 6 に示すとおり、実施例 1 と同じバッチ式閉鎖型混練装置を用いて、亜臨界水の存在下で溶融混練してセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製した（実施例 18）。

また、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片をバッチ式閉鎖型混練装置に投入する前に、減容固化機（小熊鉄工所社製、二軸式廃プラスチック減容固化機、型式：DP-3N）を用いて減容して固化し、その後バッチ式閉鎖型混練装置に投入した（実施例 19）。

さらに、セルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片を、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製、TEX30 使用）に投入して混練した（比較例 6）。

また、その薄膜片を二軸押出機に投入する前に、80 に設定した乾燥機で含水率が 1 質量%未満になるまで乾燥させ、その後二軸押出機に投入した（比較例 7）。

各複合材の評価結果は表 6 に示すとおりである。

【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 0 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 0 3 】

特許文献 1 ~ 4 には、亜臨界処理により、薄膜状のポリエチレンフィルムの表面に固着されたセルロースを、該ポリエチレンの表面から分離して、これをポリエチレン樹脂中に繊維状に分散させる技術を記載も示唆もしていない。本発明の一態様では、亜臨界状態の水の存在下で溶融混練を行うことで、ポリエチレン樹脂を低分子化して分子量分布を制御することで MFR を所定範囲に調整すると同時に、ポリエチレン樹脂の物性を所定範囲に維持することができる。特許文献 1 ~ 4 のいずれにも、ポリエチレンの分子量分布に関する記載はなく、これによりセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材の特性を制御することについて記載も示唆もしていない。

上述してきたように、本発明は、大きさ、形状、セルロース繊維の付着状態が不均一な、セルロース繊維とポリエチレンの複合体としてのセルロース繊維付着ポリエチレン薄膜片から均一な物性のセルロース繊維分散ポリエチレン樹脂複合材を製造することを可能にした技術に係る発明である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 2 9 B	9/02	(2006.01)	B 2 9 B	9/02		
B 2 9 B	17/02	(2006.01)	B 2 9 B	17/02	Z A B	
C 0 8 J	11/14	(2006.01)	C 0 8 J	11/14		

(72)発明者 廣石 治郎

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA13 AB22 AB26 AC72 AD02 AE01 BA02 BA07 BA09 BB05
 CB01 CB15 DA42 DA48 DC02 DC05 DC15
 4F072 AA02 AA08 AB03 AD04
 4F201 AA04 AA05 AA08 AA50 AB02 AB11 AB25 AR17 AR18 BA01
 BA02 BC33 BK01 BL05 BL06
 4F401 AA08 AB06 AC10 AD04 BA20 CA13 CA35 CA46 CA72 DC04
 4J002 AB012 BB031 FA042 FD012 GG01