

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7511362号  
(P7511362)

(45)発行日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(24)登録日 令和6年6月27日(2024.6.27)

|                       |                                  |          |                                             |
|-----------------------|----------------------------------|----------|---------------------------------------------|
| (51)国際特許分類            |                                  | F I      |                                             |
| C O 8 L               | 101/00 (2006.01)                 | C O 8 L  | 101/00                                      |
| C O 8 K               | 7/02 (2006.01)                   | C O 8 K  | 7/02                                        |
| C O 8 K               | 3/26 (2006.01)                   | C O 8 K  | 3/26                                        |
| C O 8 K               | 3/34 (2006.01)                   | C O 8 K  | 3/34                                        |
| C O 8 B               | 15/06 (2006.01)                  | C O 8 B  | 15/06                                       |
| 請求項の数 9 (全25頁) 最終頁に続く |                                  |          |                                             |
| (21)出願番号              | 特願2020-38198(P2020-38198)        | (73)特許権者 | 390029148<br>大王製紙株式会社<br>愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 |
| (22)出願日               | 令和2年3月5日(2020.3.5)               | (74)代理人  | 110002321<br>弁理士法人永井国際特許事務所                 |
| (65)公開番号              | 特開2021-138852(P2021-138852<br>A) | (72)発明者  | 今井 貴章<br>愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号<br>大王製紙株式会社内     |
| (43)公開日               | 令和3年9月16日(2021.9.16)             | (72)発明者  | 落合 優<br>愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号<br>大王製紙株式会社内      |
| 審査請求日                 | 令和5年2月24日(2023.2.24)             | 審査官      | 岡部 佐知子                                      |
|                       |                                  | 最終頁に続く   |                                             |

(54)【発明の名称】 繊維状セルロース含有物、繊維状セルロース複合樹脂、及び繊維状セルロース含有物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂に添加される繊維状セルロースの含有物であり、  
前記繊維状セルロースは、平均繊維幅が0.1～1.5 μmで、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたカルバメート変性マイクロ繊維セルロースであり、  
繊維状セルロースと相互作用しない平均粒子径1～10000 μmの粉末を含み、  
前記相互作用しない粉末の配合量は、前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースに対して1～9900質量%である、

ことを特徴とする繊維状セルロース含有物。

【請求項2】

前記相互作用しない粉末は、水系媒体中において繊維状セルロースと共有結合及び金属結合を形成しない無機粉末及び／又は樹脂粉末である、  
請求項1に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項3】

前記相互作用しない粉末は、炭酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン及びクレーの中から選択される少なくとも1種以上の無機粉末である、  
請求項1又は請求項2に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項4】

前記炭酸カルシウムが重質炭酸カルシウムである、

請求項 3 に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項 5】

前記相互作用しない粉体として無機粉末及び樹脂粉末を含み、

前記無機粉末の平均粒径：前記樹脂粉末の平均粒径の比が  $1 : 0.1 \sim 1 : 10000$  とされている、

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項 6】

前記相互作用しない粉体として無機粉末及び樹脂粉末を含み、

前記無機粉末の質量%：樹脂粉末の質量%の比が  $1 : 0.01 \sim 1 : 100$  とされている、

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項 7】

前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースは、平均繊維長が  $0.10 \sim 2.00$  m である、

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物。

【請求項 8】

繊維状セルロース及び樹脂が混合された繊維状セルロース複合樹脂であり、

前記繊維状セルロースとして請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物が使用され、

前記樹脂の一部又は全部として粉末状の樹脂が使用されている、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。

【請求項 9】

平均繊維幅が  $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$  で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたカルバメート変性マイクロ繊維セルロースの分散液に、繊維状セルロースと相互作用しない平均粒子径  $1 \sim 10000 \mu\text{m}$  の粉末及び当該粉末の分散液の少なくともいずれか一方を、前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースに対して前記相互作用しない粉末が  $1 \sim 9900$  質量%となるように添加して混合液を得、

当該混合液の分散媒を取り除く、

ことを特徴とする繊維状セルロース含有物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状セルロース含有物、繊維状セルロース複合樹脂、及び繊維状セルロース含有物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、セルロースナノファイバー、マイクロ繊維セルロース（マイクロフィブリル化セルロース）等の微細繊維は、樹脂の補強材としての使用が脚光を浴びている。もっとも、微細繊維が親水性であるのに対し、樹脂は疎水性であるため、微細繊維を樹脂の補強材として使用するには、当該微細繊維の分散性に問題があった。そこで、本発明者等は、微細繊維のヒドロキシル基をカルバメート基で置換することを提案した（特許文献 1 参照）。この提案によると、微細繊維の分散性が向上し、もって樹脂の補強効果が向上する。もっとも、現在でも、更なる補強効果の向上が望まれており、種々の研究が続けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2019-1876 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

発明が解決しようとする主たる課題は、樹脂の補強効果の高い繊維状セルロース含有物及びその製造方法、並びに強度の高い繊維状セルロース複合樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

従来、例えば、上記特許文献の開発においては、微細繊維の変性に主眼が置かれ、エステル化、エーテル化、アミド化、スルフィド化等、数々存在する変性方法の中で、カルバメートの導入（カルバメート化）が優れることを見出したものであった。これに対し、本発明は、カルバメートの導入を主眼とするものではなく、カルバメートの導入を前提に数々の試験を行うなかで、微細繊維と共に使用する他の物質の追求で上記課題を解決することができることを知見し、想到するに至ったものである。このようにして想到するに至った手段は、次のとおりである。

【0006】

（請求項1に記載の手段）

樹脂に添加される繊維状セルロースの含有物であり、

前記繊維状セルロースは、平均繊維幅が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたカルバメート変性マイクロ繊維セルロースであり、

繊維状セルロースと相互作用しない平均粒子径 $1 \sim 10000 \mu\text{m}$ の粉末を含み、  
前記相互作用しない粉末の配合量は、前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースに対して $1 \sim 9900$ 質量%である、

ことを特徴とする繊維状セルロース含有物。

【0007】

（請求項2に記載の手段）

前記相互作用しない粉末は、水系媒体中において繊維状セルロースと共有結合及び金属結合を形成しない無機粉末及び／又は樹脂粉末である、

請求項1に記載の繊維状セルロース含有物。

【0008】

（請求項3に記載の手段）

前記相互作用しない粉末は、炭酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、及びクレーの中から選択される少なくとも1種以上の無機粉末である、

請求項1又は請求項2に記載の繊維状セルロース含有物。

【0009】

（請求項4に記載の手段）

前記炭酸カルシウムが重質炭酸カルシウムである、

請求項3に記載の繊維状セルロース含有物。

【0010】

（請求項5に記載の手段）

前記相互作用しない粉体として無機粉末及び樹脂粉末を含み、

前記無機粉末の平均粒径：前記樹脂粉末の平均粒径の比が $1 : 0.1 \sim 1 : 10000$ とされている、

請求項1～4のいずれか1項に記載の繊維状セルロース含有物。

【0011】

（請求項6に記載の手段）

前記相互作用しない粉体として無機粉末及び樹脂粉末を含み、

前記無機粉末の質量%：樹脂粉末の質量%の比が $1 : 0.01 \sim 1 : 100$ とされている、

請求項1～5のいずれか1項に記載の繊維状セルロース含有物。

【0012】

（請求項7に記載の手段）

前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースは、平均繊維長が $0.10 \sim 2.00 \text{m}$

mである、

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物。

【0013】

(請求項 8 に記載の手段)

繊維状セルロース及び樹脂が混合された繊維状セルロース複合樹脂であり、

前記繊維状セルロースとして請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の繊維状セルロース含有物が使用され、

前記樹脂の一部又は全部として粉末状の樹脂が使用されている、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。

【0014】

(請求項 9 に記載の手段)

平均繊維幅が  $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$  で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されたカルバメート変性マイクロ繊維セルロースの分散液に、繊維状セルロースと相互作用しない平均粒子径  $1 \sim 10000 \mu\text{m}$  の粉末及び当該粉末の分散液の少なくともいずれか一方を、前記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースに対して前記相互作用しない粉末が  $1 \sim 9900$  質量%となるように添加して混合液を得、

当該混合液の分散媒を取り除く、

ことを特徴とする繊維状セルロース含有物の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

発明によると、樹脂の補強効果の高い繊維状セルロース含有物及びその製造方法、並びに強度の高い繊維状セルロース複合樹脂になる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に、発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

【0017】

本形態の繊維状セルロース含有物は樹脂に添加されるものであり、繊維状セルロース（以下、「セルロース繊維」ともいう。）は平均繊維幅が  $0.1 \mu\text{m}$  以上で、かつヒドロキシル基（ $-\text{OH}$  基）の一部又は全部がカルバメート基で置換されたカルバメート変性マイクロ繊維セルロースである。加えて、繊維状セルロース含有物には、繊維状セルロースと相互作用しない粉末が含まれる。また、この繊維状セルロース含有物が樹脂に添加されることで繊維状セルロース複合樹脂が得られる。さらに、繊維状セルロースを製造する方法においては、カルバメート変性マイクロ繊維セルロースの分散液に、繊維状セルロースと相互作用しない粉末及び当該粉末の分散液の少なくともいずれか一方が添加されて混合液とされ、当該混合液の分散媒が取り除かれる。以下、詳細に説明する。

【0018】

(繊維状セルロース)

本形態の繊維状セルロース複合樹脂は、繊維状セルロースと相互作用しない粉末を含む繊維状セルロース含有物と、樹脂と、好ましくは更に酸変性樹脂とを含む。酸変性樹脂を含む場合、カルバメート基の一部又は全部は、酸変性樹脂の酸基とイオン結合する。

【0019】

本形態において微細繊維である繊維状セルロースは、平均繊維径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上のマイクロ繊維セルロース（マイクロフィブリル化セルロース）である。マイクロ繊維セルロースであると、樹脂の補強効果が著しく向上する。また、マイクロ繊維セルロースは、同じく微細繊維であるセルロースナノファイバーよりもカルバメート基で変性する（カルバメート化）のが容易である。ただし、微細化する前のセルロース原料をカルバメート化するのがより好ましく、この場合においては、マイクロ繊維セルロース及びセルロースナノファイバーは同等である。

【0020】

10

20

30

40

50

本形態において、マイクロ繊維セルロースは、セルロースナノファイバーよりも平均繊維幅の太い繊維を意味する。具体的には、平均繊維径が、例えば0.1～15 μm、好ましくは0.2～10 μm、より好ましくは0.5超～10 μmである。マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が0.1 μmを下回ると（未満になると）、セルロースナノファイバーであるのと変わらなくなり、樹脂の強度（特に曲げ弾性率）向上効果が十分に得られないおそれがある。また、解繊時間が長くなり、大きなエネルギーが必要になる。さらに、セルロース繊維スラリーの脱水性が悪化する。脱水性が悪化すると、乾燥に大きなエネルギーが必要になり、乾燥に大きなエネルギーをかけるとマイクロ繊維セルロースが熱劣化して、強度が低下するおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が15 μmを上回ると（超えると）、パルプであるのと変わらなくなり、補強効果が十分でなくなるおそれがある。

10

#### 【0021】

マイクロ繊維セルロースは、セルロース原料（以下、「原料パルプ」ともいう。）を解繊（微細化）することで得ることができる。原料パルプとしては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮繊維等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉碎物（粉状物）の状態等であってもよい。

#### 【0022】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、原料パルプとしては、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（LKP）、針葉樹クラフトパルプ（NKP）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

20

#### 【0023】

広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

#### 【0024】

機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ（SGP）、加圧ストーングランドパルプ（PGW）、リファイナードグランドパルプ（RGP）、ケミグランドパルプ（CGP）、サーモグランドパルプ（TGP）、グランドパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、リファイナードメカニカルパルプ（RMP）、漂白サーモメカニカルパルプ（BTMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

30

#### 【0025】

原料パルプは、解繊するに先立って化学的手法によって前処理することができる。化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解（酸処理）、酵素による多糖の加水分解（酵素処理）、アルカリによる多糖の膨潤（アルカリ処理）、酸化剤による多糖の酸化（酸化処理）、還元剤による多糖の還元（還元処理）等を例示することができる。ただし、化学的手法による前処理としては、酵素処理を施すのが好ましく、加えて酸処理、アルカリ処理、及び酸化処理の中から選択された1又は2以上の処理を施すのがより好ましい。以下、酵素処理について詳細に説明する。

40

#### 【0026】

酵素処理に使用する酵素としては、セルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましく、両方を併用するのがより好ましい。これらの酵素を使用すると、セルロース原料の解繊がより容易になる。なお、セルラーゼ系酵素は、水共存下でセルロースの分解を惹き起こす。また、ヘミセルラーゼ系酵素は、水共存下でヘミセルロースの分解を惹き起こす。

#### 【0027】

50

セルラーゼ系酵素としては、例えば、トリコデルマ (*Trichoderma*、糸状菌) 属、アクレモニウム (*Acremonium*、糸状菌) 属、アスペルギルス (*Aspergillus*、糸状菌) 属、ファネロケエテ (*Phanerochaete*、担子菌) 属、トラメテス (*Trametes*、担子菌) 属、フーミコラ (*Humicola*、糸状菌) 属、バチルス (*Bacillus*、細菌) 属、スエヒロタケ (*Schizophyllum*、担子菌) 属、ストレプトミセス (*Streptomyces*、細菌) 属、シュードモナス (*Pseudomonas*、細菌) 属などが産生する酵素を使用することができる。これらのセルラーゼ系酵素は、試薬や市販品として購入可能である。市販品としては、例えば、セルロイシン T2 (エイチピーアイ社製)、メイセラゼ (明治製菓社製)、ノボザイム 188 (ノボザイム社製)、マルティフェクト CX10L (ジェネンコア社製)、セルラーゼ系酵素 GC220 (ジェネンコア社製) 等を例示することができる。

10

#### 【0028】

また、セルラーゼ系酵素としては、EG (エンドグルカナーゼ) 及び CBH (セロビオハイドロラーゼ) のいずれかもを使用することもできる。EG 及び CBH は、それぞれを単体で使用しても、混合して使用してもよい。また、ヘミセルラーゼ系酵素と混合して使用してもよい。

#### 【0029】

ヘミセルラーゼ系酵素としては、例えば、キシランを分解する酵素であるキシラナーゼ (*xylanase*)、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ (*mannase*)、アラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ (*arabanasase*) 等を使用することができる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼも使用することができる。

20

#### 【0030】

ヘミセルロースは、植物細胞壁のセルロースミクロフィブリル間にあるペクチン類を除いた多糖類である。ヘミセルロースは多種多様で木材の種類や細胞壁の壁層間でも異なる。針葉樹の2次壁では、グルコマンナンが主成分であり、広葉樹の2次壁では4-O-メチルグルクロノキシランが主成分である。そこで、針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) から微細繊維を得る場合は、マンナーゼを使用するのが好ましい。また、広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) から微細繊維を得る場合は、キシラナーゼを使用するのが好ましい。

#### 【0031】

セルロース原料に対する酵素の添加量は、例えば、酵素の種類、原料となる木材の種類 (針葉樹か広葉樹か)、機械パルプの種類等によって決まる。ただし、セルロース原料に対する酵素の添加量は、好ましくは0.1~3質量%、より好ましくは0.3~2.5質量%、特に好ましくは0.5~2質量%である。酵素の添加量が0.1質量%を下回ると、酵素の添加による効果が十分に得られないおそれがある。他方、酵素の添加量が3質量%を上回ると、セルロースが糖化され、微細繊維の収率が低下するおそれがある。また、添加量の増量に見合う効果の向上を認めることができないとの問題もある。

30

#### 【0032】

酵素としてセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、酵素反応の反応性の観点から、弱酸性領域 (pH=3.0~6.9) であるのが好ましい。他方、酵素としてヘミセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、弱アルカリ性領域 (pH=7.1~10.0) であるのが好ましい。

40

#### 【0033】

酵素処理時の温度は、酵素としてセルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素のいずれを使用する場合においても、好ましくは30~70℃、より好ましくは35~65℃、特に好ましくは40~60℃である。酵素処理時の温度が30℃以上であれば、酵素活性が低下し難くなり、処理時間の長期化を防止することができる。他方、酵素処理時の温度が70℃以下であれば、酵素の失活を防止することができる。

#### 【0034】

酵素処理の時間は、例えば、酵素の種類、酵素処理の温度、酵素処理時のpH等によって決まる。ただし、一般的な酵素処理の時間は、0.5~24時間である。

50

## 【0035】

酵素処理した後は、酵素を失活させるのが好ましい。酵素を失活させる方法としては、例えば、アルカリ水溶液（好ましくはpH10以上、より好ましくはpH11以上）を添加する方法、80～100℃の熱水を添加する方法等が存在する。

## 【0036】

次に、アルカリ処理の方法について説明する。

解繊に先立ってアルカリ処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、解繊におけるセルロース原料の分散が促進される。

## 【0037】

アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができる。ただし、製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

## 【0038】

解繊に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、マイクロ繊維セルロースの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度が低いと脱水し易くなり、セルロース繊維スラリーの脱水性が向上する。

## 【0039】

原料パルプを酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解される。結果、解繊のエネルギーを低減することができ、セルロース繊維の均一性や分散性を向上することができる。ただし、前処理は、マイクロ繊維セルロースのアスペクト比を低下させるため、樹脂の補強材として使用する場合には、過度の前処理を避けるのが好ましい。

## 【0040】

原料パルプの解繊は、例えば、ビーター、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の石臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリファイナー、ジェットミル等を使用して原料パルプを叩解することによって行うことができる。ただし、リファイナーやジェットミルを使用する行うのが好ましい。

## 【0041】

マイクロ繊維セルロースの平均繊維長（単繊維の長さの平均）は、好ましくは0.10～2.00mm、より好ましくは0.12～1.50mm、特に好ましくは0.15～1.00である。平均繊維長が0.10mm以下であると、繊維同士の三次元ネットワークを形成できず、複合樹脂の補強効果（特に曲げ弾性率）が低下するおそれがある。他方、平均繊維長が2.00mmを上回ると、原料パルプと変わらない長さのため補強効果が不十分となるおそれがある。

## 【0042】

マイクロ繊維セルロースの原料となるセルロース原料の平均繊維長は、好ましくは0.50～5.00mm、より好ましくは1.00～3.00mm、特に好ましくは1.50～2.50である。セルロース原料の平均繊維長が0.50mmを下回ると、解繊処理した際の、樹脂の補強効果が十分得られない可能性がある。他方、平均繊維長が5.00mmを上回ると、解繊時の製造コストの面で不利となるおそれがある。

## 【0043】

マイクロ繊維セルロースの平均繊維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整可能である。

## 【0044】

マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.02mm超の割合が、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは60%以上である。当該割合が20%を下

10

20

30

40

50

回ると、樹脂の補強効果が十分に得られない可能性がある。他方、マイクロ繊維セルロースの繊維長は、 $0.02\text{ mm}$ 超の割合の上限がなく、全てが $0.02\text{ mm}$ 超であっても良い。

【0045】

マイクロ繊維セルロースのアスペクト比は、好ましくは $2\sim15$ 、 $000$ 、より好ましくは $10\sim10$ 、 $000$ である。アスペクト比が $2$ を下回ると、三次元ネットワークを構築できないため、たとえ平均繊維長が $0.01\text{ mm}$ を超えたとしても、補強効果が不十分となるおそれがある。他方、アスペクト比が $15$ 、 $000$ を上回ると、マイクロ繊維セルロース同士の絡み合いが高くなり、樹脂中での分散が不十分となるおそれがある。

【0046】

マイクロ繊維セルロースのフィブリル化率は、好ましくは $1.0\sim30.0\%$ 、より好ましくは $1.5\sim20.0\%$ 、特に好ましくは $2.0\sim15.0\%$ である。フィブリル化率が $30.0\%$ を上回ると、水との接触面積が広くなり過ぎるため、たとえ平均繊維幅が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上に留まる範囲で解繊したとしても、脱水が困難になる可能性がある。他方、フィブリル化率が $1.0\%$ 下回ると、フィブリル同士の水素結合が少なく、強固な三次元ネットワークを形成することができなくなるおそれがある。

【0047】

マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは $50\%$ 以上、より好ましくは $55\%$ 以上、特に好ましくは $60\%$ 以上である。結晶化度が $50\%$ を下回ると、パルプやセルロースナノファイバーとの混合性は向上するものの、繊維自体の強度が低下するため、樹脂の強度を向上することができなくなるおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは $95\%$ 以下、より好ましくは $90\%$ 以下、特に好ましくは $85\%$ 以下である。結晶化度が $95\%$ を上回ると、分子内の強固な水素結合割合が多くなり、繊維自体が剛直となり、分散性が劣るようになる。

【0048】

マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

【0049】

マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度は、好ましくは $2\text{ cps}$ 以上、より好ましくは $4\text{ cps}$ 以上である。マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度が $2\text{ cps}$ を下回ると、マイクロ繊維セルロースの凝集を抑制するのが困難になるおそれがある。

【0050】

マイクロ繊維セルロースのフリーネスは、好ましくは $500\text{ ml}$ 以下、より好ましくは $300\text{ ml}$ 以下、特に好ましくは $100\text{ ml}$ 以下である。マイクロ繊維セルロースのフリーネスが $500\text{ ml}$ を上回ると、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超え、樹脂の強度向上効果が十分に得られなくなるおそれがある。

【0051】

マイクロ繊維セルロースのゼータ電位は、好ましくは $-150\sim20\text{ mV}$ 、より好ましくは $-100\sim0\text{ mV}$ 、特に好ましくは $-80\sim-10\text{ mV}$ である。ゼータ電位が $-150\text{ mV}$ を下回ると、樹脂との相溶性が著しく低下し補強効果が不十分となるおそれがある。他方、ゼータ電位が $20\text{ mV}$ を上回ると、分散安定性が低下するおそれがある。

【0052】

マイクロ繊維セルロースの保水度は、好ましくは $80\sim400\%$ 、より好ましくは $90\sim350\%$ 、特に好ましくは $100\sim300\%$ である。保水度が $80\%$ を下回ると、原料パルプと変わらないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、保水度が $400\%$ を上回ると、脱水性が劣る傾向にあり、また、凝集し易くなる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度は、当該繊維のヒドロキシ基がカルバメート基に置換されていることで、より低くすることができ、脱水性や乾燥性を高めることができる。

【0053】

マイクロ繊維セルロースの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任

10

20

30

40

50

意に調整可能である。

【００５４】

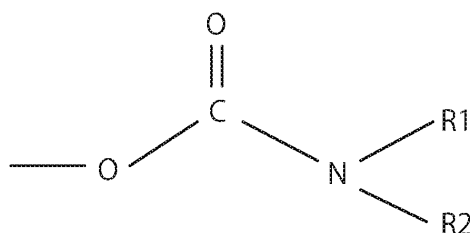
マイクロ繊維セルロースは、カルバメート基を有する。どのようにしてカルバメート基を有するものとされているかは特に限定されない。例えば、セルロース原料がカルバメート化されていることでカルバメート基を有するものであっても、マイクロ繊維セルロース（微細化されたセルロース原料）がカルバメート化されることでカルバメート基を有するものであってもよい。

【００５５】

なお、カルバメート基を有するとは、繊維状セルロースにカルバメート（カルバミン酸のエステル）が導入された状態を意味する。カルバメート基は、 $-O-CO-NH-$ で表される基であり、例えば、 $-O-CO-NH_2$ 、 $-O-CONHR$ 、 $-O-CO-NR_2$ 等で表わされる基である。つまり、カルバメート基は、下記の構造式（１）で示すことができる。

【００５６】

【化１】



【００５７】

ここでRは、それぞれ独立して、飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、及びこれらの誘導基の少なくともいずれかである。

【００５８】

飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～10の直鎖状のアルキル基を挙げることができる。

【００５９】

飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。

【００６０】

飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等のシクロアルキル基を挙げることができる。

【００６１】

不飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、エチニル基、プロペン-1-イル基、プロペン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルケニル基、エチニル基、プロピン-1-イル基、プロピン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルキニル基等を挙げることができる。

【００６２】

不飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、プロペン-2-イル基、ブテン-2-イル基、ブテン-3-イル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルケニル基、ブチン-3-イル基等の炭素数4～10の分岐鎖状アルキニル基等を挙げることができる。

## 【0063】

芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

## 【0064】

誘導基としては、上記飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基及び芳香族基が有する1又は複数の水素原子が、置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等。）で置換された基を挙げることができる。

## 【0065】

カルバメート基を有する（カルバメート基が導入された）マイクロ繊維セルロースにおいては、極性の高いヒドロキシ基の一部又は全部が、相対的に極性の低いカルバメート基に置換されている。したがって、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースは、親水性が低く、極性の低い樹脂等との親和性が高い。結果、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースは、樹脂との均一分散性に優れる。また、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースのスラリーは、粘性が低く、ハンドリング性が良い。

10

## 【0066】

マイクロ繊維セルロースのヒドロキシ基に対するカルバメート基の置換率は、好ましくは1.0～5.0 mmol/g、より好ましくは1.2～3.0 mmol/g、特に好ましくは1.5～2.0 mmol/gである。置換率を1.0 mmol/g以上にすると、カルバメートを導入した効果、特に樹脂の曲げ伸び向上効果が確実に奏せられる。他方、置換率が5.0 mmol/gを超えると、セルロース繊維が繊維の形状を保てなくなり、樹脂の補強効果が十分得られないおそれがある。

20

## 【0067】

なお、カルバメート基の置換率（mmol/g）とは、カルバメート基を有するセルロース原料1gあたりに含まれるカルバメート基の物質量をいう。また、セルロースは、無水グルコースを構造単位とする重合体であり、一構造単位当たり3つのヒドロキシ基を有する。

## 【0068】

## &lt;カルバメート化&gt;

マイクロ繊維セルロース（解繊前にカルバメート化する場合、セルロース原料。以下、同様であり、「マイクロ繊維セルロース等」ともいう。）にカルバメートを導入する（カルバメート化）点については、前述したようにセルロース原料をカルバメート化してから微細化する方法と、セルロース原料を微細化してからカルバメート化する方法とがある。この点、本明細書においては、先にセルロース原料の解繊について説明し、その後にカルバメート化（変性）について説明している。しかしながら、解繊及びカルバメート化は、どちらを先に行うこともできる。ただし、先にカルバメート化を行い、その後に、解繊をする方が好ましい。解繊する前のセルロース原料は脱水効率がよく、また、カルバメート化に伴う加熱によってセルロース原料が解繊され易い状態になるためである。

30

## 【0069】

マイクロ繊維セルロース等をカルバメート化する工程は、例えば、混合処理、除去処理、及び加熱処理に、主に区分することができる。なお、混合処理及び除去処理は合わせて、加熱処理に供される混合物を調製する調整処理ということもできる。

40

## 【0070】

混合処理においては、マイクロ繊維セルロース等（前述したようにセルロース原料の場合もある。以下、同様。）と尿素及び／又は尿素の誘導体（以下、単に「尿素等」ともいう。）とを分散媒中で混合する。

## 【0071】

尿素や尿素の誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、尿素の水素原子をアルキル基で置換した化合物等を使用することができる。これらの尿素や尿素の誘導体は、そ

50

れぞれを単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、尿素を使用するのが好ましい。

【0072】

マイクロ繊維セルロース等に対する尿素等の混合質量比（尿素等／マイクロ繊維セルロース等）の下限は、好ましくは10／100、より好ましくは20／100である。他方、上限は、好ましくは300／100、より好ましくは200／100である。混合質量比を10／100以上にすることで、カルバメート化の効率が向上する。他方、混合質量比が300／100を上回っても、カルバメート化は頭打ちになる。

【0073】

分散媒は、通常、水である。ただし、アルコール、エーテル等の他の分散媒や、水と他の分散媒との混合物を用いてもよい。

【0074】

混合処理においては、例えば、水にマイクロ繊維セルロース等及び尿素等を添加しても、尿素等の水溶液にマイクロ繊維セルロース等を添加しても、マイクロ繊維セルロース等を含むスラリーに尿素等を添加してもよい。また、均一に混合するために、添加後、攪拌してもよい。さらに、マイクロ繊維セルロース等と尿素等とを含む分散液には、その他の成分が含まれていてもよい。

【0075】

除去処理においては、混合処理において得られたマイクロ繊維セルロース等及び尿素等を含む分散液から分散媒を除去する。分散媒を除去することで、これに続く加熱処理において効率的に尿素等を反応させることができる。

【0076】

分散媒の除去は、加熱によって分散媒を揮発させることで行うのが好ましい。この方法によると、尿素等の成分を残したまま分散媒のみを効率的に除去することができる。

【0077】

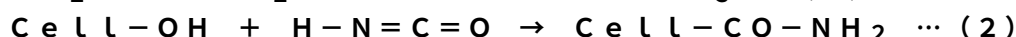
除去処理における加熱温度の下限は、分散媒が水である場合は、好ましくは50℃、より好ましくは70℃、特に好ましくは90℃である。加熱温度を50℃以上にすることで効率的に分散媒を揮発させる（除去する）ことができる。他方、加熱温度の上限は、好ましくは120℃、より好ましくは100℃である。加熱温度が120℃を上回ると、分散媒と尿素が反応し、尿素が単独分解するおそれがある。

【0078】

除去処理における加熱時間は、分散液の固形分濃度等に応じて適宜調節することができる。具体的には、例えば、6～24時間である。

【0079】

除去処理に続く加熱処理においては、マイクロ繊維セルロース等と尿素等との混合物を加熱処理する。この加熱処理において、マイクロ繊維セルロース等のヒドロキシ基の一部又は全部が尿素等と反応してカルバメート基に置換される。より詳細には、尿素等が加熱されると下記の反応式（1）に示すようにイソシアン酸及びアンモニアに分解される。そして、イソシアン酸はとて反応性が高く、例えば、下記の反応式（2）に示すようにセルロースの水酸基にカルバメート基を形成する。



加熱処理における加熱温度の下限は、好ましくは120℃、より好ましくは130℃、特に好ましくは尿素の融点（約134℃）以上、さらに好ましくは140℃、最も好ましくは150℃である。加熱温度を120℃以上にすることで、カルバメート化が効率的に行われる。加熱温度の上限は、好ましくは200℃、より好ましくは180℃、特に好ましくは170℃である。加熱温度が200℃を上回ると、マイクロ繊維セルロース等が分解し、補強効果が不十分となるおそれがある。

【0080】

加熱処理における加熱時間の下限は、好ましくは1分、より好ましくは5分、特に好ま

10

20

30

40

50

しくは30分、更に好ましくは1時間、最も好ましくは2時間である。加熱時間を1分以上にすることで、カルバメート化の反応を確実に行うことができる。他方、加熱時間の上限は、好ましくは15時間、より好ましくは10時間である。加熱時間が15時間を上回ると、経済的ではなく、15時間で十分カルバメート化を行うことができる。

#### 【0081】

もっとも、加熱時間の長期化は、セルロース繊維の劣化を招く。そこで、加熱処理におけるpH条件が重要となる。pHは、好ましくはpH9以上、より好ましくはpH9~13、特に好ましくはpH10~12のアルカリ性条件である。また、次善の策として、pH7以下、好ましくはpH3~7、特に好ましくはpH4~7の酸性条件又は中性条件である。pH7~8の中性条件であると、セルロース繊維の平均繊維長が短くなり、樹脂の補強効果に劣る可能性がある。これに対し、pH9以上のアルカリ性条件であると、セルロース繊維の反応性が高まり、尿素等への反応が促進され、効率良くカルバメート化反応するため、セルロース繊維の平均繊維長を十分に確保することができる。他方、pH7以下の酸性条件であると、尿素等からイソシアン酸及びアンモニアに分解する反応が進み、セルロース繊維への反応が促進され、効率良くカルバメート化反応するため、セルロース繊維の平均繊維長を十分に確保することができる。ただし、可能であれば、アルカリ性条件で加熱処理する方が好ましい。酸性条件であるとセルロースの酸加水分解が進行するおそれがあるためである。

10

#### 【0082】

pHの調整は、混合物に酸性化合物（例えば、酢酸、クエン酸等。）やアルカリ性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等。）を添加すること等によって行うことができる。

20

#### 【0083】

加熱処理において加熱する装置としては、例えば、熱風乾燥機、抄紙機、ドライパルプマシン等を使用することができる。

#### 【0084】

加熱処理後の混合物は、洗浄してもよい。この洗浄は、水等で行えばよい。この洗浄によって未反応で残留している尿素等を除去することができる。

#### 【0085】

##### （スラリー）

マイクロ繊維セルロースは、必要により、水系媒体中に分散して分散液（スラリー）にする。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましいが、一部が水と相溶性を有する他の液体である水系媒体も使用することができる。他の液体としては、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

30

#### 【0086】

スラリーの固形分濃度は、好ましくは0.1~10.0質量%、より好ましくは0.5~5.0質量%である。固形分濃度が0.1質量%を下回ると、脱水や乾燥する際に過大なエネルギーが必要となるおそれがある。他方、固形分濃度が10.0質量%を上回ると、スラリー自体の流動性が低下してしまい分散剤を使用する場合において均一に混合できなくなるおそれがある。

40

#### 【0087】

##### （相互作用しない粉末）

本形態の繊維状セルロース含有物は、繊維状セルロースと相互作用しない粉末を含む。繊維状セルロース含有物が相互作用しない粉末を含むことで、繊維状セルロースを樹脂の補強性を発揮できる形態とすることができる。すなわち、繊維状セルロースをスラリーとして用いる場合は、樹脂と複合化する前にスラリーに含まれる水系媒体を除去するのが好ましい。しかしながら、水系媒体を除去する際にセルロース同士が水素結合により不可逆的に凝集し、繊維としての補強効果を十分に発揮できなくなる可能性がある。そこで、繊維状セルローススラリーに相互作用しない粉末を含むことで、セルロース同士の水素結合を物理的に阻害するものである。

50

## 【0088】

ここで、相互作用しないとは、セルロースと共有結合、イオン結合、金属結合による強固な結合をしないことを意味する（つまり、水素結合、ファンデルワールス力による結合は相互作用しないという概念に含まれる。）。好ましくは、強固な結合は、結合エネルギーが $100\text{ kJ/mol}$ を超える結合である。

## 【0089】

相互作用しない粉末は、好ましくは、スラリー中で共存した際に、セルロース繊維の持つ水酸基を水酸化物イオンへ解離させる作用の少ない無機粉末及び樹脂粉末の少なくともいずれか一方である。より好ましくは、無機粉末である。かかる物性を有すると、繊維状セルロース含有物とした後に樹脂等と複合化した際に、セルロース繊維と、セルロース繊維と相互作用しない粉末を樹脂等へ容易に分散することができるようになる。また、特に無機粉末であると、操業上有利である。具体的には、複合樹脂の乾燥方法としては、例えば、熱源である金属ドラムに水分散体を直接あてる方法で乾燥（例えば、ヤンキードライヤーやシリンドラードライヤーによる乾燥等。）する方法と、熱源に水分散体を直接触れさせずに加温する方法、つまり空気中で乾燥（例えば、恒温乾燥機による乾燥等。）する方法とが存在する。しかるに、樹脂粉末を使用すると、加温した金属板（例えば、ヤンキードライヤー、シリンドラードライヤー等。）に接触させて乾燥した際に、金属板表面に皮膜ができ熱伝導が悪化し、乾燥効率が著しく低下する。このような問題が生じ難い点で、無機粒子は有利である。

## 【0090】

相互作用しない粉末の平均粒子径は、 $1\sim10,000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim5,000\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $100\sim1,000\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。平均粒子径が $10,000\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、繊維状セルローススラリーから水系媒体を除去する際に、セルロース繊維同士の間隙に入って凝集を阻害する効果が発揮できないおそれがある。他方、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、微細なためにマイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害することができないおそれがある。特に樹脂粉末が樹脂粉末である場合においては、平均粒子径が上記範囲にあることによりセルロース繊維同士の間隙に入って凝集を阻害する効果が効果的に発揮されるようになる。しかも、樹脂との混練性に優れ、大きなエネルギーが不要となり経済的である。なお、樹脂粉末は混練時に溶解し粒として外観に影響を与えなくなるため、大きな粒子径のものも効果的に使用することができる。他方、樹脂粉末が無機粉末である場合においても無機粉末の平均粒子径が上記範囲にあることでセルロース繊維同士の間隙に入って凝集を阻害する効果が発揮されるが、無機粉体は混練してもサイズは大きく変わらないため、粒径が大きすぎると粒として外観に影響を与える可能性がある。

## 【0091】

本明細書において、相互作用しない粉末の平均粒子径は、粉体をそのまま又は水分散体の状態で粒度分布測定装置（例えば株式会社堀場製作所のレーザー回折・散乱式粒度分布測定器）を用いて測定される体積基準粒度分布から算出される中位径である。

## 【0092】

無機粉末としては、例えば、Fe、Na、K、Cu、Mg、Ca、Zn、Ba、Al、Ti、ケイ素元素等の周期律表第Ⅰ族～第ⅥⅡ族中の金属元素の単体、酸化物、水酸化物、炭素塩、硫酸塩、ケイ酸塩、亜硫酸塩、これらの化合物よりなる各種粘土鉱物等を例示することができる。具体的には、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、酸化亜鉛、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、ほう酸アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、チタン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、ワラストナイト、ガラスビーズ、ガラスパウダー、シリカゲル、乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪砂、珪石、石英粉、珪藻土、ホワイトカーボン、ガラスファイバー等を例示することができる。これらの無機充填剤は、複数が含有されていてもよい。また、古紙パルプに含まれるものであってもよいし、製紙スラッジ中

の無機物を再生した所謂再生填料等であってもよい。

【0093】

ただし、製紙用の填料や顔料として好適に使用される炭酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、クレー、焼成クレー、二酸化チタン、水酸化アルミニウム及び再生填料等の中から選択される少なくとも1種以上の無機粉末を使用するのが好ましく、炭酸カルシウム、タルク、クレーの中からから選択される少なくとも1種以上を使用するのがより好ましく、軽質炭酸カルシウム及び重質炭酸カルシウムの少なくともいずれか一方を使用するのが特に好ましい。炭酸カルシウム、タルク、クレーを使用すると、樹脂等のマトリックスとの複合化が容易である。また、汎用的な無機材料であるため、用途の制限が生じることが少ないとのメリットがある。さらに、炭酸カルシウムは下記の理由から特に好ましい。軽質炭酸カルシウムを使用する場合は、粉末のサイズや形状を一定に制御しやすくなる。このため、セルロース繊維のサイズや形状に合わせて、間隙に入り込んでセルロース繊維同士の凝集を抑制する効果を生じやすくするようにサイズや形状を調整して、ピンポイントで効果を発揮しやすくなるメリットがある。また、重質炭酸カルシウムを使用すると、重質炭酸カルシウムが不定形であることから、スラリー中に様々なサイズの繊維が存在する場合でも、水系媒体除去時に繊維が凝集する過程において、間隙に入り込んでセルロース繊維同士の凝集を抑制することができるとのメリットがある。

10

【0094】

一方、樹脂粉末としては、複合樹脂を得る際に使用する樹脂と同様のものを使用することができる。もちろん、異種であってもよいが、同種である方が好ましい。

20

【0095】

相互作用しない粉末の配合量は、繊維状セルロースに対して、好ましくは1～9900質量%、より好ましくは5～1900質量%、特に好ましくは10～900質量%である。配合量が1質量%を下回ると、セルロース繊維の間隙に入って凝集抑制する作用が不足となるおそれがある。他方、配合量が9900質量%を上回ると、セルロース繊維としての機能を発揮できなくなるおそれがある。なお、相互作用しない粉末が無機粉末である場合は、サーマルリサイクルに支障が出ない割合で配合するのが好ましい。

【0096】

相互作用しない粉末としては、無機粉末及び樹脂粉末を併用することもできる。無機粉末及び樹脂粉末を併用すると、無機粉末同士や樹脂粉末同士が凝集する条件で混合した場合でも無機粉末及び樹脂粉末がお互いに凝集を防ぐような効果を発揮する。また、粒径が小さい粉体は表面積が大きく重力の影響よりも分子間力の影響を受けやすく、その結果として凝集しやすくなるため、粉体とマイクロ繊維セルローススラリーとを混合する際に粉体がスラリー中でうまくほぐれなかったり、水系媒体の除去時に粉体同士が凝集すること、マイクロ繊維セルロースの凝集を防ぐ効果が十分に発揮されなくなったりするおそれがある。しかしながら、無機粉末及び樹脂粉末を併用すると、自身の凝集を緩和することができると考えられる。

30

【0097】

無機粉末及び樹脂粉末を併用する場合、無機粉末の平均粒径：樹脂粉末の平均粒径の比は、1：0.1～1：10000が好ましく、1：1～1：1000がより好ましい。この範囲にあると、自身の凝集力の強さから生じる問題（例えば、粉体とマイクロ繊維セルローススラリーとを混合する際に粉体がスラリー中でうまくほぐれなかったり、水系媒体の除去時に粉体同士が凝集したりする問題。）が発生せずに、マイクロ繊維セルロースの凝集を防ぐ効果を十分に発揮できるようになると考えられる。

40

【0098】

無機粉末及び樹脂粉末を併用する場合、無機粉末の質量%：樹脂粉末の質量%の比は、1：0.01～1：100が好ましく、1：0.1～1：10がより好ましい。この範囲にあると、異種粉体同士が自身の凝集を阻害することが可能になると考えられる。この範囲にあると、自身の凝集力の強さから生じる問題（例えば、粉体とマイクロ繊維セルローススラリーとを混合する際に粉体がスラリー中でうまくほぐれなかったり、水系媒体の除

50

去時に粉体同士が凝集したりする問題。)が発生せずに、マイクロ繊維セルロースの凝集を防ぐ効果を十分に発揮できるようになると考えられる。

【0099】

(酸変性樹脂)

酸変性樹脂は、前述したように、酸基がカルバメート基の一部又は全部とイオン結合し得る。このイオン結合により、樹脂の補強効果が向上する。

【0100】

酸変性樹脂としては、例えば、酸変性ポリオレフィン樹脂、酸変性エポキシ樹脂、酸変性スチレン系エラストマー樹脂等を使用することができる。ただし、酸変性ポリオレフィン樹脂を使用するのが好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸成分とポリオレフィン成分との共重合体である。

10

【0101】

ポリオレフィン成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のアルケンの重合体の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、プロピレンの重合体であるポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい

【0102】

不飽和カルボン酸成分としては、例えば、無水マレイン酸類、無水フタル酸類、無水イタコン酸類、無水シトラコン酸類、無水クエン酸類等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、無水マレイン酸類を使用するのが好ましい。つまり、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。

20

【0103】

酸変性樹脂の混合量は、マイクロ繊維セルロース100質量部に対して、好ましくは0.1～1,000質量部、より好ましくは1～500質量部、特に好ましくは10～200質量部である。特に酸変性樹脂が無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂である場合は、好ましくは1～200質量部、より好ましくは10～100質量部である。酸性変性樹脂の混合量が0.1質量部を下回ると強度の向上が十分ではない。他方、混合量が1,000質量部を上回ると、過剰となり強度が低下する傾向となる。

【0104】

無水マレイン酸変性ポリプロピレンの重量平均分子量は、例えば1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000である。

30

【0105】

また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンの酸価は、0.5mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下が好ましく、1mg KOH/g以上、50mg KOH/g以下がより好ましい。

【0106】

(分散剤)

セルロース原料又はマイクロ繊維セルロースは、分散剤と混合するとより好ましいものになる。分散剤としては、芳香族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物、脂肪族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物が好ましい。

【0107】

40

芳香族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物としては、例えば、アニリン類、トリイジン類、トリメチルアニリン類、アニシジン類、チラミン類、ヒスタミン類、トリプタミン類、フェノール類、ジブチルヒドロキシトルエン類、ビスフェノールA類、クレゾール類、オイゲノール類、没食子酸類、グアイアコール類、ピクリン酸類、フェノールフタレイン類、セロトニン類、ドーパミン類、アドレナリン類、ノルアドレナリン類、チモール類、チロシン類、サリチル酸類、サリチル酸メチル類、アニスアルコール類、サリチルアルコール類、シナピルアルコール類、ジフェニドール類、ジフェニルメタノール類、シンナミルアルコール類、スコポラミン類、トリプトフォール類、バニリルアルコール類、3-フェニル-1-プロパノール類、フェネチルアルコール類、フェノキシエタノール類、ベラトリルアルコール類、ベンジルアルコール類、ベンゾイン類、マンデル酸類、マ

50

ンデロニトリル類、安息香酸類、フタル酸類、イソフタル酸類、テレフタル酸類、メリト酸類、ケイ皮酸類などが挙げられる。

【0108】

また、脂肪族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物としては、例えば、カプリルアルコール類、2-エチルヘキサノール類、ペラルゴンアルコール類、カプリンアルコール類、ウンデシルアルコール類、ラウリルアルコール類、トリデシルアルコール類、ミリスチルアルコール類、ペンタデシルアルコール類、セタノール類、ステアリルアルコール類、エライジルアルコール類、オレイルアルコール類、リノレイルアルコール類、メチルアミン類、ジメチルアミン類、トリメチルアミン類、エチルアミン類、ジエチルアミン類、エチレンジアミン類、トリエタノールアミン類、N,N-ジイソプロピルエチルアミン類、テトラメチルエチレンジアミン類、ヘキサメチレンジアミン類、スペルミジン類、スペルミン類、アマンタジン類、ギ酸類、酢酸類、プロピオン酸類、酪酸類、吉草酸類、カプロン酸類、エナント酸類、カプリル酸類、ペラルゴン酸類、カプリン酸類、ラウリン酸類、ミリスチン酸類、パルミチン酸類、マルガリン酸類、ステアリン酸類、オレイン酸類、リノール酸類、リノレン酸類、アラキドン酸類、エイコサペンタエン酸類、ドコサヘキサエン酸類、ソルビン酸類などが挙げられる。

10

【0109】

以上の分散剤は、セルロース繊維同士の水素結合を阻害する。したがって、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練に際してマイクロ繊維セルロースが樹脂中において確実に分散するようになる。また、以上の分散剤は、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の相溶性を向上させる役割も有する。この点でマイクロ繊維セルロースの樹脂中における分散性が向上する。

20

【0110】

なお、繊維状セルロース及び樹脂の混練に際して、別途、相溶剤（薬剤）を添加することとも考えられるが、この段階で薬剤を添加するよりも、予め繊維状セルロースと分散剤（薬剤）を混合する方が、繊維状セルロースに対する薬剤の纏わりつきが均一になり、樹脂との相溶性向上効果が高くなる。

【0111】

また、例えば、ポリプロピレンは融点が160℃であり、したがって繊維状セルロース及び樹脂の混練は、180℃程度で行う。しかるに、この状態で分散剤（液）を添加すると、一瞬で乾燥してしまう。そこで、融点の低い樹脂を使用してマスターバッチ（マイクロ繊維セルロースの濃度の濃い複合樹脂）を作製し、その後に通常の樹脂で濃度を下げる方法が存在する。しかしながら、融点の低い樹脂は一般的に強度が低い。したがって、当該方法によると、複合樹脂の強度が下がるおそれがある。

30

【0112】

分散剤の混合量は、マイクロ繊維セルロース100質量部に対して、好ましくは0.1～1,000質量部、より好ましくは1～500質量部、特に好ましくは10～200質量部である。分散剤の混合量が0.1質量部を下回ると、樹脂強度の向上が十分ではないとされるおそれがある。他方、混合量が1,000質量部を上回ると、過剰となり樹脂強度が低下する傾向となる。

40

【0113】

この点、前述した酸変性樹脂は酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とがイオン結合することで相溶性を向上し、もって補強効果を上げるためのものであり、分子量が大きい樹脂とも馴染み易く、強度向上に寄与していると考えられる。一方、上記の分散剤は、マイクロ繊維セルロース同士の水酸基同士の間に介在して凝集を防ぎ、もって樹脂中での分散性を向上するものであり、また、分子量が酸変性樹脂に比べ小さいため、酸変性樹脂が入り込めないようなマイクロ繊維セルロース間の狭いスペースに入ることができ、分散性を向上して強度向上する役割を果たす。以上のような観点から、上記酸変性樹脂の分子量は、分散剤の分子量の2～2,000倍、好ましくは5～1,000倍であると好適である。

50

## 【0114】

この点をより詳細に説明すると、相互作用しない粉末は物理的にマイクロ繊維セルロース同士の間で介在することで水素結合を阻害し、もってマイクロ繊維セルロースの分散性を向上する。これに対し、酸変性樹脂は、酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とをイオン結合することで相溶性を向上し、もって補強効果を上げる。この点、分散剤がマイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害する点は同じであるが、相互作用しない粉末はマイクロオーダーであるため、物理的に介在して水素結合を抑制する。したがって、分散性が分散剤に比べ低いものの、特に樹脂粉末の場合は自身が溶融してマトリックスになるため物性低下に寄与しない。他方、無機粉末の場合は、無機粉末自体が剛直であるため、樹脂等と複合化した場合に樹脂等の物性向上に寄与する。一方、分散剤は分子レベルであり、極めて小さいためマイクロ繊維セルロースを覆うようにして水素結合を阻害し、マイクロ繊維セルロースの分散性を向上する効果は高い。しかしながら、樹脂中に残り、物性低下に働く可能性がある。

10

## 【0115】

## (複合樹脂の製造方法)

繊維状セルロース含有物や、酸変性樹脂、分散剤等の混合物は、樹脂と混練するに先立って乾燥及び粉碎して粉状物にすることができる。この形態によると、樹脂との混練に際して繊維状セルロースを乾燥させる必要がなく、熱効率が良い。また、混合物に分散剤が混合されている場合は、当該混合物を乾燥したとしても、繊維状セルロース（マイクロ繊維セルロース）が再分散しなくなるおそれが低い。

20

## 【0116】

混合物は、必要により、乾燥するに先立って脱水して脱水物にする。この脱水は、例えば、ベルトプレス、スクリュープレス、フィルタープレス、ツインロール、ツインワイヤーフォーマ、バルプレスフィルタ、センターディスクフィルタ、膜処理、遠心分離機等の脱水装置の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

## 【0117】

混合物の乾燥は、例えば、ロータリーキルン乾燥、円板式乾燥、気流式乾燥、媒体流動乾燥、スプレー乾燥、ドラム乾燥、スクリュコンベア乾燥、パドル式乾燥、一軸混練乾燥、多軸混練乾燥、真空乾燥、攪拌乾燥等の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

30

## 【0118】

乾燥した混合物（乾燥物）は、粉碎して粉状物にする。乾燥物の粉碎は、例えば、ビーズミル、ニーダー、ディスパー、ツイストミル、カットミル、ハンマーミル等の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

## 【0119】

粉状物の平均粒子径は、好ましくは1～10,000  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10～5,000  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは100～1,000  $\mu\text{m}$ である。粉状物の平均粒子径が10,000  $\mu\text{m}$ を上回ると、樹脂との混練性に劣るものになるおそれがある。他方、粉状物の平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ を下回るものにするには大きなエネルギーが必要になるため、経済的でない。

40

## 【0120】

粉状物の平均粒子径の制御は、粉碎の程度を制御することのほか、フィルター、サイクロン等の分級装置を使用した分級によることができる。

## 【0121】

混合物（粉状物）の嵩比重は、好ましくは0.03～1.0、より好ましくは0.04～0.9、特に好ましくは0.05～0.8である。嵩比重が1.0を超えるということは繊維状セルロース同士の水素結合がより強固であり、樹脂中で分散させることは容易ではなくなることを意味する。他方、嵩比重が0.03を下回るものにするのは、移送コストの面から不利である。

## 【0122】

50

嵩比重は、JIS K 7365 に準じて測定した値である。

【0123】

混合物（粉状物）の水分率は、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下である。水分率が50%を上回ると、樹脂と混練する際のエネルギーが膨大になり、経済的でない。

【0124】

水分率は、定温乾燥機を用いて、試料を105℃で6時間以上保持し質量の変動が認められなくなった時点の質量を乾燥後質量とし、下記式にて算出した値である。

繊維水分率(%) = [(乾燥前質量 - 乾燥後質量) ÷ 乾燥前質量] × 100

【0125】

以上のようにして得た粉状物（繊維状セルロース含有物）は、樹脂と混練し、繊維状セルロース複合樹脂を得る。この混練は、例えば、ペレット状の樹脂と粉状物とを混ぜ合わせる方法によることのほか、樹脂をまず熔融し、この熔融物の中に粉状物を添加するという方法によることもできる。なお、酸変性樹脂や分散剤等は、この段階で添加することもできる。

【0126】

混練処理には、例えば、単軸又は二軸以上の多軸混練機、ミキシングロール、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー、スクリーブプレス、ディスパーザー等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。それらのなかで、二軸以上の多軸混練機を使用することが好ましい。二軸以上の多軸混練機を2機以上、並列又は直列にして、使用しても良い。

【0127】

混練処理の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、80～280℃とするのが好ましく、90～260℃とするのがより好ましく、100～240℃とするのが特に好ましい。

【0128】

樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の少なくともいずれか一方を使用することができる。

【0129】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン、脂肪族ポリエステル樹脂や芳香族ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂、ポリスチレン、メタアクリレート、アクリレート等のポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0130】

ただし、ポリオレフィン及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましい。また、ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンを使用するのが好ましい。さらに、ポリエステル樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等を例示することができ、芳香族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレングレフタレート等を例示することができるが、生分解性を有するポリエステル樹脂（単に「生分解性樹脂」ともいう。）を使用するのが好ましい。

【0131】

生分解性樹脂としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステル、カプロラクトン系脂肪族ポリエステル、二塩基酸ポリエステル等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0132】

ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、乳酸、リンゴ酸、グルコース酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や、これらのヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種を用いた共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、ポリ乳酸、乳酸と乳酸を除く上記ヒドロキシ

10

20

30

40

50

カルボン酸との共重合体、ポリカプロラクトン、上記ヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種とカプロラクトンとの共重合体を使用するのが好ましく、ポリ乳酸を使用するのが特に好ましい。

【0133】

この乳酸としては、例えば、L-乳酸やD-乳酸等を使用することができ、これらの乳酸を単独で使用しても、2種以上を選択して使用してもよい。

【0134】

カプロラクトン系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリカプロラクトンの単独重合体や、ポリカプロラクトン等と上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0135】

二塩基酸ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0136】

生分解性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0137】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂等を使用することができる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

【0138】

繊維状セルロース及び樹脂の配合割合は、好ましくは繊維状セルロースが1質量部以上、樹脂が99質量部以下、より好ましくは繊維状セルロースが2質量部以上、樹脂が98質量部以下、特に好ましくは繊維状セルロースが3質量部以上、樹脂が97質量部以下である。また、好ましくは繊維状セルロースが50質量部以下、樹脂が50質量部以上、より好ましくは繊維状セルロースが40質量部以下、樹脂が60質量部以上、特に好ましくは繊維状セルロースが30質量部以下、樹脂が70質量部以上である。特に繊維状セルロースが10～50質量部であると、樹脂組成物の強度、特に曲げ強度及び引張り弾性率の強度を著しく向上させることができる。

【0139】

なお、最終的に得られ樹脂組成物に含まれる繊維状セルロース及び樹脂の含有割合は、通常、繊維状セルロース及び樹脂の上記配合割合と同じとなる。

【0140】

マイクロ繊維セルロース及び樹脂の溶解パラメータ ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> (SP値) の差、つまり、マイクロ繊維セルロースのSP<sub>MFC</sub>値、樹脂のSP<sub>POL</sub>値とすると、SP値の差=SP<sub>MFC</sub>値-SP<sub>POL</sub>値とすることができる。SP値の差は10～0.1が好ましく、8～0.5がより好ましく、5～1が特に好ましい。SP値の差が10を超えると、樹脂中でマイクロ繊維セルロースが分散せず、補強効果を得ることはできない。他方、SP値の差が0.1未満であるとマイクロ繊維セルロースが樹脂に溶解してしまい、フィラーとして機能せず、補強効果が得られない。この点、樹脂(溶媒)のSP<sub>POL</sub>値とマイクロ繊維セルロース(溶質)のSP<sub>MFC</sub>値の差が小さい程、補強効果大きい。

【0141】

なお、溶解パラメータ ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> (SP値) とは、溶媒-溶質間に作用する分子間力を表す尺度であり、SP値が近い溶媒と溶質であるほど、溶解度が増す。

【0142】

(成形処理)

繊維状セルロース含有物及び樹脂の混練物は、必要により再度混練する等した後、所望の形状に成形することができる。この成形の大きさや厚さ、形状等は、特に限定されず、例えば、シート状、ペレット状、粉末状、繊維状等とすることができる。

## 【0143】

成形処理の際の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、例えば90～260℃、好ましくは100～240℃である。

## 【0144】

混練物の成形は、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等によって行うことができる。また、混練物を紡糸して繊維状にし、前述した植物材料等と混織してマット形状、ボード形状とすることもできる。混織は、例えば、エアレイにより同時堆積させる方法等によって行うことができる。

## 【0145】

混練物を成形する装置としては、例えば、射出成形機、吹込成形機、中空成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、押出成形機、真空成形機、圧空成形機等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

10

## 【0146】

以上の成形は、混練に続いて行うことも、混練物をいったん冷却し、破砕機等を使用してチップ化した後、このチップを押出成形機や射出成形機等の成形機に投入して行うこともできる。もちろん、成形は、本発明の必須の要件ではない。

## 【0147】

(その他の組成物)

繊維状セルロース含有物には、マイクロ繊維セルロースと共にセルロースナノファイバーが含まれていてもよい。セルロースナノファイバーは、マイクロ繊維セルロースと同様に微細繊維であり、樹脂の強度向上にとってマイクロ繊維セルロースを補完する役割を有する。ただし、可能であれば、微細繊維としてセルロースナノファイバーを含むことなくマイクロ繊維セルロースのみによる方が好ましい。なお、セルロースナノファイバーの平均繊維径(平均繊維幅。単繊維の直径平均。)は、好ましくは4～100nm、より好ましくは10～80nmである。

20

## 【0148】

また、繊維状セルロース含有物には、パルプが含まれていてもよい。パルプは、セルロース繊維スラリーの脱水性を大幅に向上する役割を有する。ただし、パルプについてもセルロースナノファイバーの場合と同様に、配合しないのが、つまり含有率0質量%であるのが最も好ましい。

30

## 【0149】

樹脂組成物(複合樹脂)には、微細繊維やパルプ等のほか、ケナフ、ジュート麻、マニラ麻、サイザル麻、雁皮、三桠、楮、バナナ、パイナップル、ココヤシ、トウモロコシ、サトウキビ、バガス、ヤシ、パピルス、葦、エスパルト、サバイグラス、麦、稲、竹、各種針葉樹(スギ及びヒノキ等)、広葉樹及び綿花などの各種植物体から得られた植物材料に由来する繊維を含ませることもでき、含まれていてもよい。

## 【0150】

樹脂組成物には、例えば、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、ラジカル捕捉剤、発泡剤等の中から1種又は2種以上を選択して、本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。これらの原料は、繊維状セルロースの分散液に添加しても、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加しても、これらの混練物に添加しても、その他の方法で添加してもよい。ただし、製造効率の面からは、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加するのが好ましい。

40

## 【0151】

樹脂組成物には、ゴム成分として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合エラストマー又はスチレン-ブタジエンブロック共重合体が含有されていてもよい。 $\alpha$ -オレフィンの例としては、例えば、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルペンテン、オクテン、デセン、ドデセン等が挙げられる。

## 【0152】

(定義、測定方法等)

50

(平均繊維径)

微細繊維（マイクロ繊維セルロース及びセルロースナノファイバー）の平均繊維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固形分濃度 0.01～0.1 質量%の微細繊維の水分散液 100 ml をテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール 100 ml で 1 回、tert-ブタノール 20 ml で 3 回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて 3,000 倍～30,000 倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡 SEM 画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計 100 本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

10

【0153】

(アスペクト比)

アスペクト比とは、平均繊維長を平均繊維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多くなる分、樹脂の延性が低下するものと考えられる。

【0154】

(保水度)

保水度は、JAPAN TAPPI No. 26 (2000) に準拠して測定した値である。

20

【0155】

(繊維分析)

繊維長 0.10 mm 以下の割合とフィブリル化率と平均繊維長は、バルメット社製の繊維分析計「FS5」によって測定する。

【0156】

(結晶化度)

結晶化度は、JIS K 0131 (1996) に準拠して測定した値である。

【0157】

(粘度)

パルプ粘度は、TAPPI T 230 に準拠して測定した値である。

30

【0158】

(B型粘度)

分散液の B 型粘度（固形分濃度 1%）は、JIS-Z 8803 (2011) の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。B 型粘度は分散液を攪拌したときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。

【0159】

(フリーネス)

フリーネスは、JIS P 8121-2 (2012) に準拠して測定した値である。

【実施例】

【0160】

次に、本発明の実施例を説明する。

水分率 10% 以下の針葉樹クラフトパルプと固形分濃度 10% の尿素水溶液と各種 pH 調整液とを、固形分換算の質量比でパルプ：尿素：クエン酸＝100：20：0.4 の配合となるように混合した後、105℃で乾燥させた。その後、反応時間 3 時間、反応温度 140℃で加熱処理し、カルバメート変性パルプを得た（カルバメート化率 1.0 mmol/g）。

【0161】

得られたカルバメート変性パルプを蒸留水で希釈攪拌して脱水洗浄を 2 回繰り返した。

【0162】

洗浄したカルバメート変性パルプ（濃度 3%）は、叩解機（SDR）を用いて、Fin

50

e 率（F S 5 による繊維長分布測定における 0.2 mm 以下の繊維の割合）が 77 % 以上となるまでで微細化して、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース（変性 M F C）を得た。

【0163】

固形分濃度 2 質量 % のカルバメート変性マイクロ繊維セルロース水分散体 2750 g に、繊維状セルロースと相互作用のない粉末（ポリプロピレン（樹脂粉末：平均粒径 500 μm 程度、樹脂ペレット：平均粒径 3 mm 程度））17.5 g や、炭酸カルシウム又はタルク（無機粉末）27.5 g）を添加し、140℃に加熱した接触式乾燥機を用いて乾燥し、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース含有物（繊維状セルロース含有物）を得た。この繊維状セルロース含有物の含水率は、10 % 未満であった。

10

【0164】

上記繊維状セルロース含有物に、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース：その他成分 = 10 : 90 となるようにポリプロピレン粉末を添加、混合し、180℃、200 r p m の条件で二軸混練機にて混練し、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース複合樹脂（繊維状セルロース複合樹脂）を得た。より詳細には、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース（濃度 55 %）で作製した乾燥体を一旦二軸混練してペレット化した後に、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース（濃度 10 %）となるように所定量の P P ペレット（ノバテック P P M A 3）及び M A P P（S C O N A 9 2 1 2 F A）を混合して二軸混練してペレット化した。繊維状セルロース複合樹脂は、ペレッターで 2 mm 径、2 mm 長の円柱状にカットし、180℃で直方体試験片（長さ 59 mm、幅 9.6 mm、厚さ 3.8 mm）に射出成形した。

20

【0165】

得られた各試験片について、曲げ弾性率、曲げ強度、及び外観を測定した。配合条件及び結果を表 1、表 2 に示した。なお、曲げ試験においては、まず、J I S K 7 1 7 1 : 2 0 0 8 に準拠して調べ、表中にはブランク樹脂を 100 とした場合の相対値を示した。また、外観の評価においては、分散性を評価（曲げ試験片の表面（9 × 50 mm）を目視で確認できる長径 2 mm 以上の凝集の個数が 0 個の場合○、長径 2 mm 以上 3 mm 未満の凝集の個数が 1 個以上かつ長径 3 mm 以上の凝集の個数が 0 個の場合△、長径 3 mm 以上の凝集の個数が 1 個以上の場合×）とした。

【0166】

30

40

50

【表 1】

|        | 乾燥体の配合比 |      |                     |        |        | 55→10%希釈後の複合樹脂の配合比 |    |      |     |
|--------|---------|------|---------------------|--------|--------|--------------------|----|------|-----|
|        | 変性MFC   | PP粉末 | PP <sup>o</sup> レット | MAPP粉末 | 無機物    | 変性MFC              | PP | MAPP | 無機物 |
|        | %       | %    | %                   | %      | %      | %                  | %  | %    | %   |
| ブランク樹脂 | -       | 100  | -                   | -      | -      | -                  | -  | -    | -   |
| 試験例1   | 10      | 85   | -                   | 5      | -      | 10                 | 85 | 5    | 0   |
| 試験例2   | 10      | 84   | -                   | 5      | 1(炭カ)  | 10                 | 84 | 5    | 1   |
| 試験例3   | 10      | 84   | -                   | 5      | 1(矽カ)  | 10                 | 84 | 5    | 1   |
| 試験例4   | 10      | 82   | -                   | 5      | 3(炭カ)  | 10                 | 82 | 5    | 3   |
| 試験例5   | 10      | 82   | -                   | 5      | 3(矽カ)  | 10                 | 82 | 5    | 3   |
| 試験例6   | 10      | 80   | -                   | 5      | 5(炭カ)  | 10                 | 80 | 5    | 5   |
| 試験例7   | 10      | 80   | -                   | 5      | 5(矽カ)  | 10                 | 80 | 5    | 5   |
| 試験例8   | 10      | 75   | -                   | 5      | 10(炭カ) | 10                 | 75 | 5    | 10  |
| 試験例9   | 10      | 75   | -                   | 5      | 10(矽カ) | 10                 | 75 | 5    | 10  |
| 試験例10  | 10      | -    | 85                  | 5      | -      | 10                 | 85 | 5    | 0   |
| 試験例11  | 55      | -    | -                   | -      | 45(炭カ) | 10                 | 77 | 5    | 8   |
| 試験例12  | 55      | -    | -                   | -      | 45(矽カ) | 10                 | 77 | 5    | 8   |
| 試験例13  | 55      | 18   | -                   | -      | 27(炭カ) | 10                 | 80 | 5    | 5   |
| 試験例14  | 55      | 18   | -                   | -      | 27(矽カ) | 10                 | 80 | 5    | 5   |

【表 2】

|        | 曲げ弾性率 | 曲げ強度 | 外観 |
|--------|-------|------|----|
|        | GPa   | MPa  | —  |
| ブランク樹脂 | 100   | 100  | —  |
| 試験例1   | 168   | 131  | ○  |
| 試験例2   | 170   | 132  | ○  |
| 試験例3   | 179   | 138  | ○  |
| 試験例4   | 181   | 134  | ○  |
| 試験例5   | 192   | 138  | ○  |
| 試験例6   | 188   | 132  | ○  |
| 試験例7   | 215   | 143  | ○  |
| 試験例8   | 179   | 138  | ○  |
| 試験例9   | 256   | 142  | ○  |
| 試験例10  | 154   | 117  | △  |
| 試験例11  | 196   | 136  | ○  |
| 試験例12  | 245   | 140  | ○  |
| 試験例13  | 177   | 131  | ○  |
| 試験例14  | 203   | 134  | ○  |

## 【0168】

表中の未変性MFCはカルバメート変性を行っていないMFCであり、カルバメート化以外の手順は、変性MFCと同様である。また、PP粉末は日本ポリプロ社のノバテックPPMA3ペレットを粉末状（500 μm以下のふるい通過分、中位径123 μm）に加工したものである。さらに、MAPP粉末はBYK社のSCONA9212FA、炭酸カルシウムは奥多摩工業のTP-NPF（30%軽質炭酸カルシウム水分散体、粒径1～10 μm）、タルクはDN-37（25%タルク水分散体、粒径1～10 μm）である。

## 【0169】

（考察）

樹脂に無機粉末のみを添加した場合と比較して、相互作用しない粉末とMFCを添加した場合の方が、曲げ弾性率、曲げ強度共に樹脂単体（ブランク樹脂）と比較して向上した。このことから、MFCと相互作用しない粉末が樹脂中に共存することで物性アップの相乗効果があると分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0170】

本発明は、繊維状セルロース含有物、繊維状セルロース複合樹脂、及び繊維状セルロース含有物の製造方法として利用可能である。例えば、繊維状セルロース複合樹脂は、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品、オフィス機器、玩具、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築物、家具等の内装材、外装材、構造材等；文具等の事務機器等；その他、包装体、トレイ等の収容体、保護用部材、パーティション部材等；に利用可能である。

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
C O 8 L 1/08 (2006.01) C O 8 L 1/08

(56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 0 1 8 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 2 0 - 0 1 2 0 6 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 8 / 0 3 8 1 9 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 0 - 1 2 6 6 3 7 ( J P , A )  
特開 2 0 2 1 - 0 3 1 6 6 2 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C O 8 L  
C O 8 K  
C O 8 B 1 5 / 0 6  
C a p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )