

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5030667号
(P5030667)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 1/02	(2006.01)	CO8L 1/02
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8J 5/04	(2006.01)	CO8J 5/04
B29C 43/00	(2006.01)	B29C 43/00
B29C 45/00	(2006.01)	B29C 45/00

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-142560 (P2007-142560)
 (22) 出願日 平成19年5月29日 (2007.5.29)
 (65) 公開番号 特開2008-297364 (P2008-297364A)
 (43) 公開日 平成20年12月11日 (2008.12.11)
 審査請求日 平成22年5月24日 (2010.5.24)

(73) 特許権者 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (73) 特許権者 596053068
 京都市
 京都府京都市中京区寺町通御池上る上本能
 寺前町488番地
 (73) 特許権者 394024411
 北川 和男
 京都府京都市中京区室町通六角下る鯉山町
 518番地
 (74) 代理人 100065215
 弁理士 三枝 英二
 (74) 代理人 100076510
 弁理士 掛樋 悠路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロフィブリル化セルロース複合樹脂及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ミクロフィブリル化セルロースを水に分散させミクロフィブリル化セルロース濃度が0.1~5重量%の分散液を調製する工程、
 該分散液と平均粒子径1~1000μmの樹脂粉末を、分散液中のミクロフィブリル化セルロース重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量に対し、樹脂粉末の量が1~99重量%となる量で混合し、分散させて水を分散媒とする混合分散液を調製する工程、
 該混合分散液から水を分離し、ミクロフィブリル化セルロース複合樹脂を得る工程、及び

該ミクロフィブリル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物を、圧縮、射出、押出又はブロー成形する工程、

を含む、ミクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体を製造する方法であって、
 該ミクロフィブリル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、
 ミクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体の製造方法。

【請求項2】

樹脂粉末の平均粒子径が1~100μmである請求項1に記載のミクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体の製造方法。

【請求項3】

表面にミクロフィブリル化セルロースを有する平均粒子径1~1000μmの樹脂粉末の

凝集体からなるマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物を、圧縮、射出、押出又はブロー成形することにより得られるマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体であって、

該マイクロフィブリル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、

マイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体。

【請求項 4】

樹脂粉末の平均粒子径が 1 ~ 100 μm である請求項 3 に記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の方法により得られるものである請求項 3 又は 4 に記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面にマイクロフィブリル化セルロースを有する樹脂粉末の凝集体からなるマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂、当該複合樹脂の製造方法、当該複合物樹脂の混練物、当該混練物の成形体、当該成形体の製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロフィブリル化セルロースはパルプなどの植物繊維を解繊して得られる、伸びきり鎖結晶からなるナノファイバーである。また、バクテリア（主として酢酸菌）由来のマイクロフィブリル化セルロースも知られており、これを利用した食品としてナタデココがよく知られている。マイクロフィブリル化セルロースは軽くて強い特性を有することが知られており、これを樹脂に配合することによって樹脂の強度等の物性を向上させることが試みられている（例えば、非特許文献 1, 2, 3 参照）。非特許文献 1 では、水に溶解したポリビニールアルコール(PVA)に所定量のマイクロフィブリル化セルロースを均一分散させ、フィルムキャストによりセルロースナノファイバー強化 PVA シート（繊維率 1 - 10%）を得ている。また、非特許文献 2, 3 では、熔融された樹脂にセルロースナノウィスカーと分散助剤を含有する水を混合し、混練することによってセルロースナノウィスカーを含有する樹脂を製造している。すなわち、ポリ乳酸の粒状物を二軸押出機に供給し、熔融工程、熔融・ウィスカー混合・分散工程、水分離・押出工程の 3 工程を行っており、所定割合で混合された水とセルロースナノウィスカー、分散助剤を所定の割合で予備混合した混合液を高圧ポンプにより熔融工程で二軸押出機に注入している。

【非特許文献 1】Zimmermann, T., Pohler, E., Geiger, T.: Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Advanced Engineering Materials 6(9), 754-761 (2004).

【非特許文献 2】Mathew, A. P., Oksman, K., Sain, M.: Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). Journal of Applied Polymer Science 97, 2014-2025(2005).

【非特許文献 3】Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., Kvien, I.: Manufacturing process of cellulose whiskers/poly lactic acid nanocomposites. Composites Science and Technology (2006).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、この方法では、元来疎水性の樹脂溶融物に親水性のパルプを含有する水を加えるものであるため、両者のなじみが良いとはいえ、混練により分散を試みているが、その分散の程度はさらなる向上が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0004】

10

20

30

40

50

そこで、本発明者は、有機溶媒を利用してマイクロフィブリル化セルロースと樹脂を混合することを考慮したが、環境負荷及び安全性（引火等の危険性、生体への悪影響）の観点から有機溶媒の使用は好ましくない。さらに、本発明者は、当初、マイクロフィブリル化セルロースと樹脂を水に比較的高い濃度で分散させて混合することを検討したが、マイクロフィブリル化セルロースが小さな凝集体を形成することによって均質な混合が困難であり、その結果、当該複合樹脂の成形体の物性（強度等）は満足できるものとはならなかった。しかし、さらに検討を重ねた結果、マイクロフィブリル化セルロースを薄い濃度で水に添加し十分に分散させた後に、平均粒子径1000 μ m以下の樹脂粉末を添加し混合することによって、均質な混合分散液の調製が可能となり、これを脱水、乾燥させることによって、樹脂中のマイクロフィブリル化セルロースの分散性が改善され、さらに高温又は有機溶媒を必要とせずマイクロフィブリル化セルロースと樹脂の複合体（複合樹脂）が得られることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0005】

すなわち、本発明は、下記のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂、当該複合樹脂の製造方法、当該複合樹脂の混練物、当該複合樹脂の成形体、当該成形体の製造方法等を提供するものである。

項1．マイクロフィブリル化セルロースを水に分散させマイクロフィブリル化セルロース濃度が0.1～5重量%の分散液を調製する工程、

該分散液と平均粒子径1～1000 μ mの樹脂粉末を、分散液中のマイクロフィブリル化セルロース重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量に対し、樹脂粉末の量が1～99重量%となる量で混合し、分散させて水を分散媒とする混合分散液を調製する工程、及び

20

該混合分散液から水を分離する工程、

を含むマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂の製造方法であって、

該マイクロフィブリル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、

マイクロフィブリル化セルロース複合樹脂の製造方法。

項2．樹脂粉末の平均粒子径が1～100 μ mである項1に記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂の製造方法。

項3．表面にマイクロフィブリル化セルロースを有する平均粒子径1～1000 μ mの樹脂粉末の凝集体からなるマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂であって、

30

該マイクロフィブリル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、

マイクロフィブリル化セルロース複合樹脂。

項4．樹脂粉末の平均粒子径が1～100 μ mである項3に記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂。

項5．項1又は2に記載の方法により得られるものである項3又は4に記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂。

項6．項3～5のいずれかに記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物。

項7．項3～5のいずれかに記載のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物を、圧縮、射出、押出又はブロー成形することによりマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体を製造する方法。

40

項8．項7に記載の方法により得られる複合樹脂成形体。

【0006】

本発明の製造方法は、マイクロフィブリル化セルロースが分散した、マイクロフィブリル化セルロースと樹脂との複合樹脂を製造するための方法であって、

マイクロフィブリル化セルロースを水に分散させマイクロフィブリル化セルロース濃度が0.1～5重量%の分散液を調製する工程（以下、第1の分散工程と称することがある）、及び

該分散液と平均粒子径1～1000 μ mの樹脂粉末を、分散液中のマイクロフィブリル化セ

50

ルローズ重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量に対し1～99重量%の量で混合し、分散させて混合分散液を調製する工程（以下、第2の分散工程と称することがある）、を含むことを特徴とする。

【0007】

本発明者は、第2の分散工程によって得られる混合分散液を脱水、乾燥することによって、0.5～5mm程度の大きさのフレーク状の複合樹脂を得ている。この方法では、前記混合分散液を脱水することによって、前記樹脂粉末の表面にマイクロフィブリル化セルローズが付着し、さらに樹脂粉末同士が凝集し、複合樹脂が形成されている。さらに、この複合樹脂を混練した混練物を樹脂に適用される成形方法、好ましくは複合樹脂を形成する樹脂に適用される成形方法に供することによって、複合樹脂の成形体を得られる。

10

【0008】

第1の分散工程では、マイクロフィブリル化セルローズを水に分散させて低濃度のマイクロフィブリル化セルローズ分散液を調製する。該分散液におけるマイクロフィブリル化セルローズの濃度は重要であり、0.1～5重量%、好ましくは1～3重量%である。該濃度がこの範囲にあると、マイクロフィブリル化セルローズが水中で凝集する傾向が抑制されて均一に分散し、ひいては第2の分散工程において樹脂粉末と均一に分散せしめることが可能となる。分散させる手法は特に限定されるものではなく、代表的には攪拌である。分散させるための攪拌時間は特に限定されず、マイクロフィブリル化セルローズの分散の程度に応じて適宜設定できる。

【0009】

マイクロフィブリル化セルローズの繊維径は平均値が4nm～400nmであることが好ましく、4nm～200nmであることがより好ましく、4nm～100nmであることがより一層好ましい。また、その繊維長は平均値が50nm～50μmであることが好ましく、100nm～10μmであることがより好ましい。

20

【0010】

マイクロフィブリル化セルローズの製造方法は公知であり、一般的には、セルローズ繊維含有材料をリファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び/又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、特開2005-42283号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。また、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））を利用して製造することもできる。さらに、市販品を利用することも可能である。セルローズ繊維含有材料は、植物（例えば木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農産物残廃物、布、パルプ、再生パルプ、古紙）、動物（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物等を起源とするものが知られているが、本発明ではそのいずれも使用できる。好ましくは植物又は微生物由来のセルローズ繊維であり、より好ましくは植物由来のセルローズ繊維である。

30

【0011】

また、マイクロフィブリル化セルローズはアルカリ溶液（例；水酸化アルカリ水溶液、アンモニア水）処理されたものであってもよい。また、マイクロフィブリル化セルローズは、セルローズ繊維含有材料を、必要に応じてリファイナー等によりアルカリ溶液処理を効率よく行える形状（例えば、粉体、繊維状、シート状等）とした後、アルカリ溶液処理し、この処理物をマイクロフィブリル化セルローズの製造に使用される公知の解繊又は微細化技術、一般的には高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び/又は叩解することによって得られるものであってもよい。

40

【0012】

第2の分散工程では、第1の分散工程で調製された分散液と平均粒子径1～1000μmの樹脂粉末を混合し、マイクロフィブリル化セルローズと樹脂粉末とをなるべく分散させて混合分散液を調製する。分散液と混合する樹脂粉末の量は、分散液中のマイクロフィブリル化セルローズ重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量を100とした場合に1～99重量%である。本工程において、分散液に混合される樹脂粉末の粒子径と量は、混合分散液中での樹脂粉末の分散性に影響を与えるため、重要である。樹脂粉末の平均粒子径は1

50

～1000 μm、好ましくは1～700 μm、より好ましくは1～100 μmである。また、樹脂粉末の混合量は前述のように分散液中のマイクロフィブリル化セルロース重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量を100とした場合に1～99重量%である。好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～20重量%である。樹脂粉末の平均粒子径及び混合量が上記の範囲にあると、混合分散液中におけるマイクロフィブリル化セルロース及び樹脂粉末の分散性が良好となる。

【0013】

樹脂粉末の混合にあたっては、第1の分散工程で調製された分散液と樹脂粉末とを混合してもよいし、樹脂粉末を分散した水を予め調製しておき、これを第1の分散工程で調製された分散液と混合してもよい。分散液と樹脂粉末を混合した後は分散させるが、分散させる手法は特に限定されるものではなく、代表的には攪拌である。攪拌にあたっては遊星攪拌機、超音波ホモジナイザー、プロペラ攪拌機等を使用することができるが、これらに限定されない。分散させるための攪拌時間は特に限定されず、マイクロフィブリル化セルロース及び樹脂粉末の分散の程度に応じて適宜設定できる。

10

【0014】

樹脂粉末の材質は特に限定されないが、例えばポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、フッ素樹脂、アミド樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート、繊維素プラスチック、ポリグリコール酸、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-4-ヒドロキシブチレート、ポリ(3-ヒドロキシパリレート/3-ブチレート)、ポリカプロラクトン、ポリプロピオラクトン等のポリエステル、ポリエチレングリコール等のポリエーテル、ポリグルタミン酸、ポリリジン等のポリアミド、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂などを使用でき、一種単独又は二種以上組み合わせて使用できるがこれらに限定されない。好ましくは、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート等の生分解性樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂である。

20

【0015】

生分解性樹脂の例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、コハク酸、ε-カプロラクトン、N-メチルピロリドン、炭酸トリメチレン、パラジオキサノン、1,5-ジオキセパン-2-オン、水酸化酪酸、水酸化吉草酸などのホモポリマー、コポリマー又はこれらポリマーの混合物が挙げられ、一種単独又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましい生分解性樹脂は、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトンであり、より好ましいのはポリ乳酸、ポリブチレンサクシネートである。

30

【0016】

また、第2の分散工程においては、樹脂粉末の分散性を向上させるために分散剤を添加することができる。分散剤としては、各種の界面活性剤が例示される。さらに、その他の添加成分を配合することもできる。例えば、でんぶん類、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、セラミックス、金属粉末等の無機化合物、着色剤、可塑剤、香料、顔料、流動調整剤、レベリング剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、消臭剤を使用できる。さらに、マイクロフィブリル化セルロースが分散する範囲において、これらの分散剤、添加成分を第1の分散工程で得られた分散液に添加するか、該分散液の調製中に添加してもよい。

40

【0017】

第2の分散工程により調製された混合分散液はマイクロフィブリル化セルロースと樹脂粉末とが水中で十分に分散されている。その後、混合分散液は脱水、乾燥等の水を分離する工程に供されることによって、表面にマイクロフィブリル化セルロースが付着した樹脂粒子が凝集し、複合樹脂が形成されると考えられる。

50

【0018】

水を分離する工程は、樹脂及びマイクロフィブリル化セルロースの劣化等の原因となる高温を回避する必要がある場合には80以下で行われることが望ましい。水を分離する工程としては脱水、乾燥が代表的な手法であり、脱水としては過が好ましい。乾燥では抄紙分野などで利用されている連続ドライヤー法、例えば過等により脱水濃縮された混合分散物を薄いシート状に広げこれを乾燥する方法が乾燥時間を短縮する観点から好ましい。

【0019】

以上のようにして複合樹脂を製造することができる。したがって、本発明の複合樹脂の製造においては、有機溶媒は必須ではない。さらに、本発明の方法で製造された複合樹脂は、熔融樹脂にマイクロフィブリル化セルロースを混練する方法（熔融混練法）で製造された複合樹脂と異なり、表面にマイクロフィブリル化セルロースが付着した樹脂粒子の凝集体である。本発明の複合樹脂は他の成形可能な樹脂と同様に成形可能であり、例えば、フレック状の複合樹脂を、そのまま或いは好適には混練（二軸混練、ラボプラスチック混練、バッチ式ニーダー混練、ヘンシェルミキサー混練等）した混練物を、圧縮成形、射出成形、押出成形、ブロー成形等の樹脂成形に適した各種の成形方法により成形することができる。好ましい成形方法は、複合樹脂を構成する樹脂の成形に適した成形方法である。樹脂の成形条件は必要に応じて適宜調整することができる。また、複合樹脂を混練すると、マイクロフィブリル化セルロースの分散性がさらに向上し、その結果混練物を成形して得られる複合樹脂成形体の機械的な特性が向上すると考えられる。

【0020】

本発明の複合樹脂を成形して得られる複合樹脂成形体は、マイクロフィブリル化セルロースを含有する水を使用した方法（有機溶媒を使用しない方法；例えば熔融混練法）で製造される他のマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂と比較して機械的強度に優れる。これは、樹脂中におけるマイクロフィブリル化セルロースの分散性が相対的に高いためと推定される。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、マイクロフィブリル化セルロース複合樹脂の製造において有機溶媒の使用を必要としないにもかかわらず、マイクロフィブリル化セルロースの分散性に優れた複合樹脂を得ることができる。したがって、本発明の複合樹脂の製造方法は有機溶媒を使用する製造方法と比較して環境負荷が小さい。また、本発明の複合樹脂製造方法によって製造される複合樹脂は成形性に優れ、複合樹脂成形体の材料として有用である。さらに、本発明の複合樹脂を成形して得られる複合樹脂成形体は、有機溶媒の使用を必要としない他の方法（例えば熔融混練法）によって製造されるマイクロフィブリル化セルロース複合樹脂成形体と比較して、マイクロフィブリル化セルロースの分散性及び機械的強度に優れる。さらに、有機溶媒を使用した製造法により得られる複合樹脂成形体では有機溶媒残留の危険性を伴うおそれが存在するが、本発明の複合樹脂成形体ではそのような懸念はなく安全性が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、実施例により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。また、以下において、マイクロフィブリル化セルロースをMFCと称することがある。

【実施例】

【0023】

実施例1：<マイクロフィブリル化セルロース複合樹脂の製造>
マイクロフィブリル化セルロースと生分解性樹脂との複合化を行った。
マイクロフィブリル化セルロースはダイセル化学工業社製の「セリッシュKY-100G」を使用した。高度に精製した純植物繊維を原料とし、超高压ホモジナイザー処理による強力な機械的剪断力を加えマイクロフィブリル化したものである。生分解性樹脂としてはポリブチレ

ンサクシネート (PBS) とポリ乳酸 (PLA) を使用した。PBSは三菱化学社製の「GS-Pla (グレード; AZ91T)」、PLAは三井化学社製の「LACEA (グレード; H-100)」である。これらのペレット状樹脂を粉砕し、平均粒子径が $13.1 \mu\text{m}$ (PBS)、 $18.9 \mu\text{m}$ (PLA) の粉末とした。

水にマイクロフィブリル化セルロース濃度が1重量%となる量のマイクロフィブリル化セルロースを加え24時間攪拌した。ここに、分散液中のマイクロフィブリル化セルロース重量と混合される樹脂粉末重量の合計の重量を100とした場合にマイクロフィブリル化セルロース濃度が10重量%となる量のPBS粉末を加え、自転・公転式ミキサー (シンキー社製の「AR-250」) で5分間攪拌した。得られた分散液を吸引る過により脱水し、ガラス板の上に薄く広げて70の熱風オーブン中で2時間乾燥して、フレーク状の複合樹脂 (PBS) を製造した。

10

次に、樹脂粉末をPBSからPLAに変更し、同様にしてフレーク状の複合樹脂 (PLA) を製造した。

なお、これら複合樹脂の製造において乾燥温度条件は常に80以下であった。

【0024】

実施例2: <射出成形による複合樹脂成形体の製造>

実施例1で得られた2種類の複合樹脂を、各々、二軸押出成形機に供しペレットとし、大きさを一定とした。このペレットをインラインスクリー式射出成形機 (東洋機械金属社製の「Plaster TI-60」) に供し、金型温度40、シリンダー温度170 (PLA) 又は130 (PBS) の成形条件で、2種類のダンベル型の複合樹脂成形体を製造した。

20

【0025】

比較例1: <樹脂単体での成形体の製造>

実施例1に記載されたペレット状のPBS及びPLA樹脂を、マイクロフィブリル化セルロースを配合することなくそのまま、射出成形機に供した以外は実施例2と同様にして、2種類のダンベル型樹脂成形体を製造した。

【0026】

試験例1: <樹脂成形体の機械的特性>

実施例2で得られたマイクロフィブリル化セルロースで複合化された2種類の成形体及び比較例1で得られた繊維を含まない2種類の成形体の破断伸び、引張特性、曲げ特性及びアイゾット衝撃強度を測定した。サンプル試料としてはダンベル型樹脂成形体をそのまま使用した。

30

【0027】

引張試験は、島津万能試験機 (オートグラフ AG-5000E) を用い、スパン間距離115mm、クロスヘッドスピード5mm/分、室温で行った。曲げ試験は、同じく島津万能試験機を用いて、支点間距離48mm、

クロスヘッドスピード10mm/分、室温で行った。衝撃試験は、アイゾット衝撃試験機 ((株)安田精機製作所258型) を用いて、室温で行なった。測定結果を表1に示す。

【0028】

【表 1】

	実施例 2	比較例 1	実施例 2	比較例 1
	複合化 PBS	PBS	複合化 PLA	PLA
引張弾性率 (GPa)	1.33	0.60	2.91	2.64
引張強度 (MPa)	43.7	33.6	68.0	67.0
曲げ弾性率 (GPa)	1.44	0.58	4.09	3.05
曲げ強度 (MPa)	49.1	30.6	111	108
アイゾット衝 撃強度 (KJ/m ²)	6.1	17.3	2.0	2.5

10

【 0 0 2 9 】

この結果より、引張弾性率と共に引張強度が、曲げ弾性率と共に曲げ強度が増加し、MFC ナノコンポジットによる機械的物性向上が確認された。

20

【 0 0 3 0 】

実施例 3：＜複合樹脂を用いたシート状複合樹脂成形体の製造＞

実施例 1 と同様にして、PBS と PLA の 2 種類のフレーク状複合樹脂を製造した。さらに、樹脂粉末として低密度ポリエチレン粉末 (LDPE；平均粒子径 20 μm) を使用し、実施例 1 と同様にして LDPE のフレーク状複合樹脂を製造した。

3 種類のフレーク状複合樹脂を各々ラボプラストミル混練 (混練時間 5 分、混練温度 130 (PBS)、180 (PLA)、130 (LDPE)) に供し、得られた混練物をホットプレス (MF50 型、神藤金属社製、20MPa) によりシート状に成形して厚さ約 350 μm の 3 種類のシート状複合樹脂成形体を製造した。なお、ホットプレス温度は 130 (PBS)、180 (PLA)、130 (LDPE) であった。

30

得られたシート状樹脂成形体のうち、PLA 樹脂成形体及び LDPE 樹脂成形体を光学顕微鏡で観察した。PLA 樹脂成形体の顕微鏡写真を図 1 に示し、LDPE 樹脂成形体の顕微鏡写真を図 2 及び図 3 (左側) に示した。

【 0 0 3 1 】

比較例 2：＜溶融樹脂混練によるシート状複合樹脂成形体の製造＞

先ず、実施例 3 で使用した PBS、PLA 及び LDPE の粉末を各々ラボプラストミルを用いて 130、180 及び 130 で溶融させ、ここに、別途調製したマイクロフィブリル化セルロース含有率 10 重量% のマイクロフィブリル化セルロース (実施例 1 と同じセリッシュ KY-100G) 含有水を徐々に添加し、水蒸気を十分に揮散させた後、5 分間混練し、実施例 3 と同様に、得られた混練物をホットプレスしてシート状複合樹脂成形体 (厚さ約 350 μm) を製造した。なお、マイクロフィブリル化セルロース含有水の添加量は、マイクロフィブリル化セルロースと樹脂の合計重量に対しマイクロフィブリル化セルロース量が 10 重量% となる量である。

40

得られたシート状樹脂成形体のうち、PLA 樹脂成形体及び LDPE 樹脂成形体を光学顕微鏡で観察した。PLA 樹脂成形体の顕微鏡写真を図 4 に示し、LDPE 樹脂成形体の顕微鏡写真を図 3 (右側) 及び図 5 に示した。

図 1 ~ 5 の顕微鏡写真より、比較例の溶融混練法によるシートでは、樹脂中でマイクロフィブリル化セルロースが明らかに凝集していわゆる“ダマ”になる様子がみられるのに対し、実施例の樹脂粉末分散法によるシートはマイクロフィブリル化セルロースが均一に樹脂中に分散している様子が確認できる。

50

【 0 0 3 2 】

試験例 2 : <シート状樹脂成形体の機械的特性>

実施例 3 及び比較例 2 で得られたシート状樹脂成形体から短冊形の試験片（幅5mm、長さ45mm）を切り出し、この試験片を島津万能試験機（オートグラフ AG-5000E）に供して引張試験を行った。試験速度10mm/分、治具間距離25mm、常温の条件で測定した。破断伸びについてはS-S線図（応力 - ひずみ線図）を図 6（PBS）、図 7（PLA）及び図 8（LDPE）に示す。他の測定結果は表 2 に示す。なお、表中、MFCはマイクロフィブリル化セルロースを表す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

	実施例 3	比較例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 3	比較例 2
樹脂	PBS		PLA		LDPE	
原料樹脂形状	粉末	熔融	粉末	熔融	粉末	熔融
MFC	あり	あり	あり	あり	あり	あり
引張弾性率 (GPa)	0.99	0.85	2.62	2.48	0.24	0.17
引張強度 (MPa)	37.4	26.1	42.1	35.3	10.7	5.3

10

20

【 0 0 3 4 】

この結果より、実施例の樹脂粉末分散法により得られた複合樹脂成形体は、比較例の熔融混練法で得られた複合樹脂成形体と比較して、引張弾性率、引張強度が大きかった。これは、樹脂中でマイクロフィブリル化セルロースがより均一に分散しているためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 5 】

本発明は、マイクロフィブリル化セルロース含有樹脂の分野で利用できる。

【図面の簡単な説明】

30

【 0 0 3 6 】

【図 1】図 1 は、実施例 3 で得られたMFC複合化PLA樹脂成形体の光学顕微鏡写真を示す（倍率 4 倍）。

【図 2】図 2 は、実施例 3 で得られたMFC複合化LDPE樹脂成形体の光学顕微鏡写真を示す（倍率 5 倍）。

【図 3】図 3 は、実施例 3 及び比較例 2 で得られたMFC複合化LDPE樹脂成形体の光学顕微鏡写真を示す（倍率 3 倍）。左が実施例 3 ，右が比較例 2 である。

【図 4】図 4 は、比較例 2 で得られたMFC複合化PLA樹脂成形体の光学顕微鏡写真を示す（倍率 4 倍）。

【図 5】図 5 は、比較例 2 で得られたMFC複合化LDPE樹脂成形体の光学顕微鏡写真を示す（倍率 5 倍）。

40

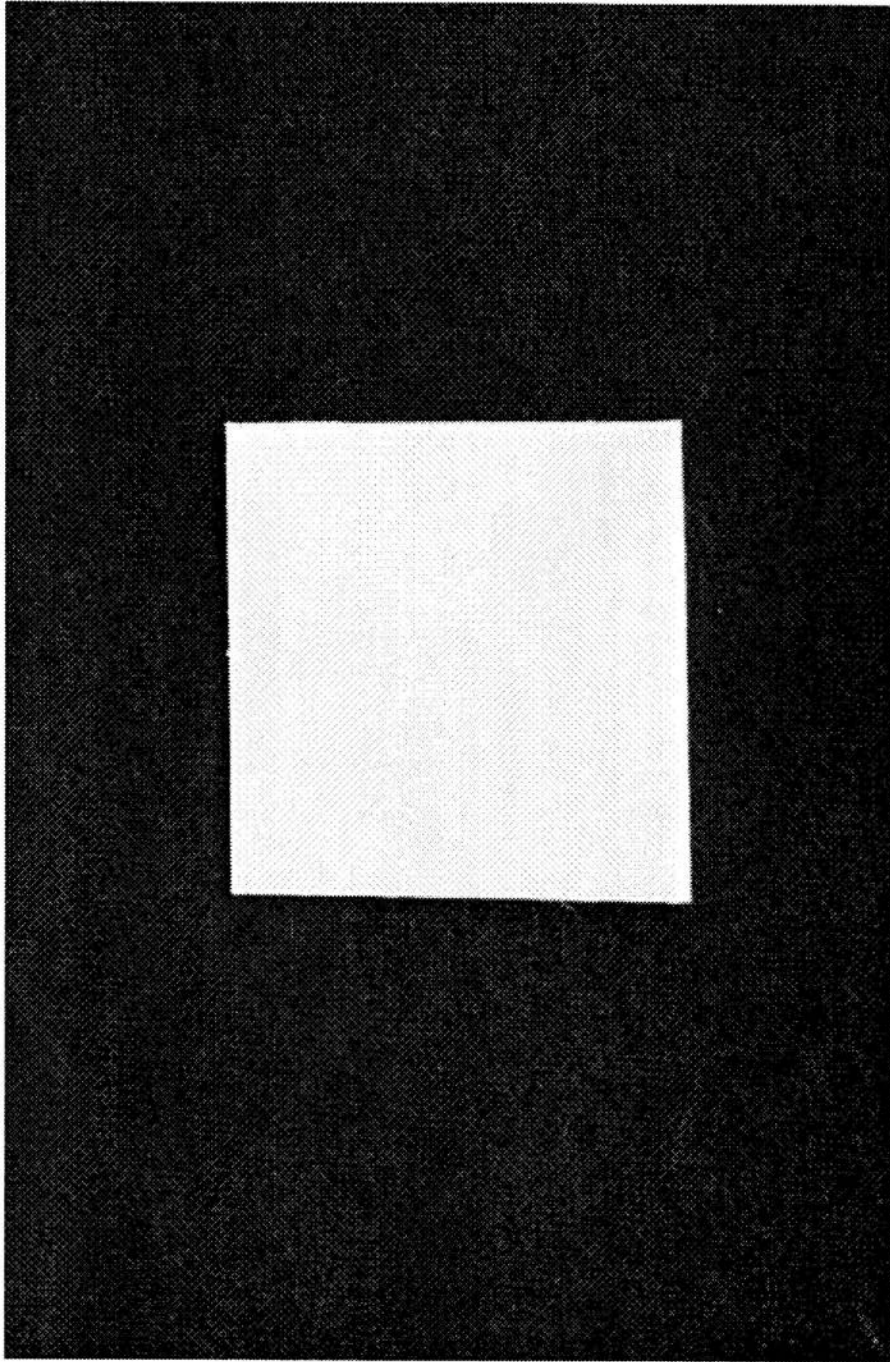
【図 6】図 6 は、実施例 3 及び比較例 2 で得られたMFC複合化PBS樹脂成形体、比較例 3 で得られたPBS樹脂成形体のS-S線図を表す。縦軸は応力（MPa）、横軸はひずみ（%）である。

【図 7】図 7 は、実施例 3 及び比較例 2 で得られたMFC複合化PLA樹脂成形体、比較例 3 で得られたPLA樹脂成形体のS-S線図を表す。縦軸は応力（MPa）、横軸はひずみ（%）である。

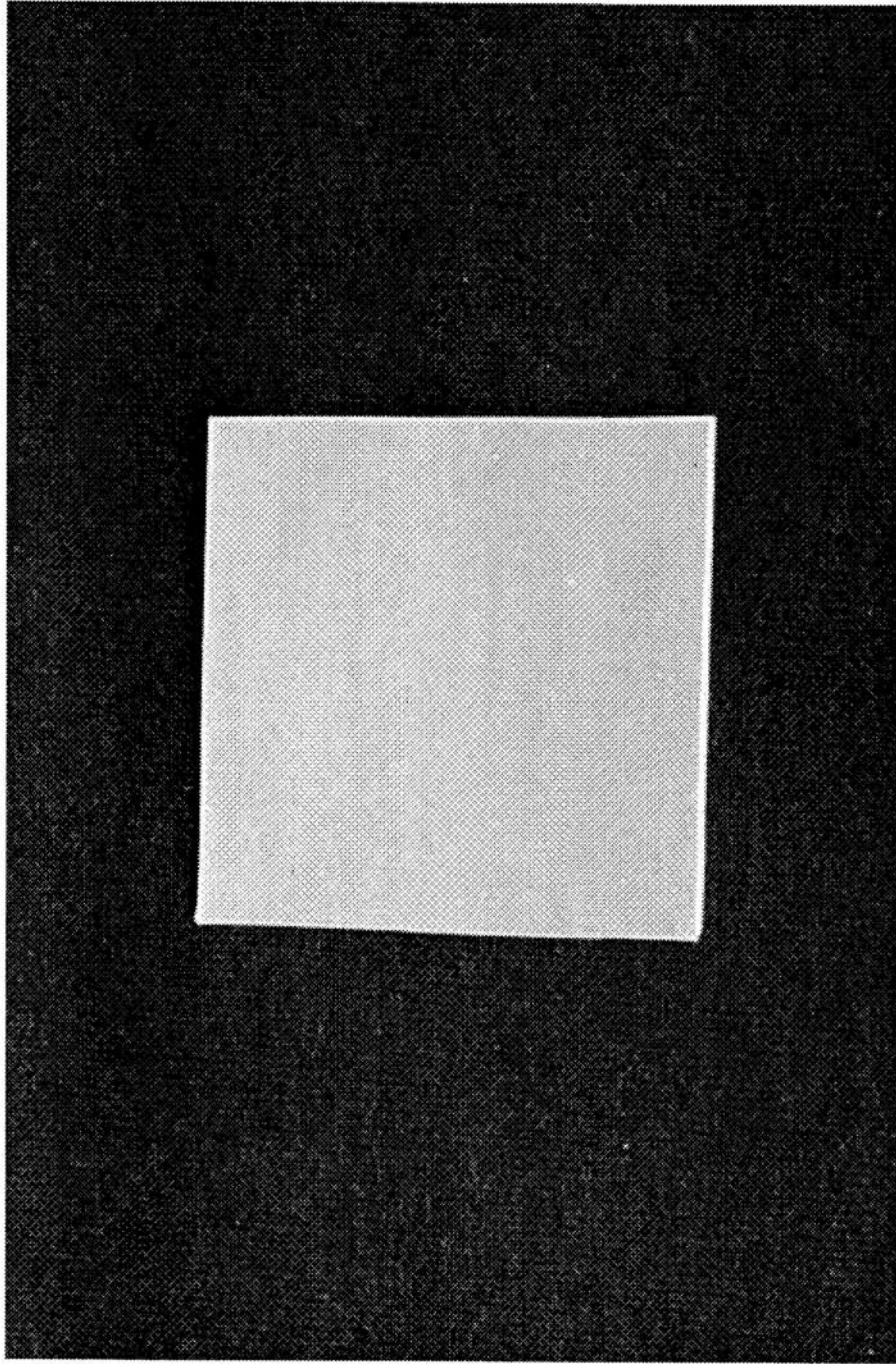
【図 8】図 8 は、実施例 3 及び比較例 2 で得られたMFC複合化LDPE樹脂成形体、比較例 3 で得られたLDPE樹脂成形体のS-S線図を表す。縦軸は応力（MPa）、横軸はひずみ（%）である。

50

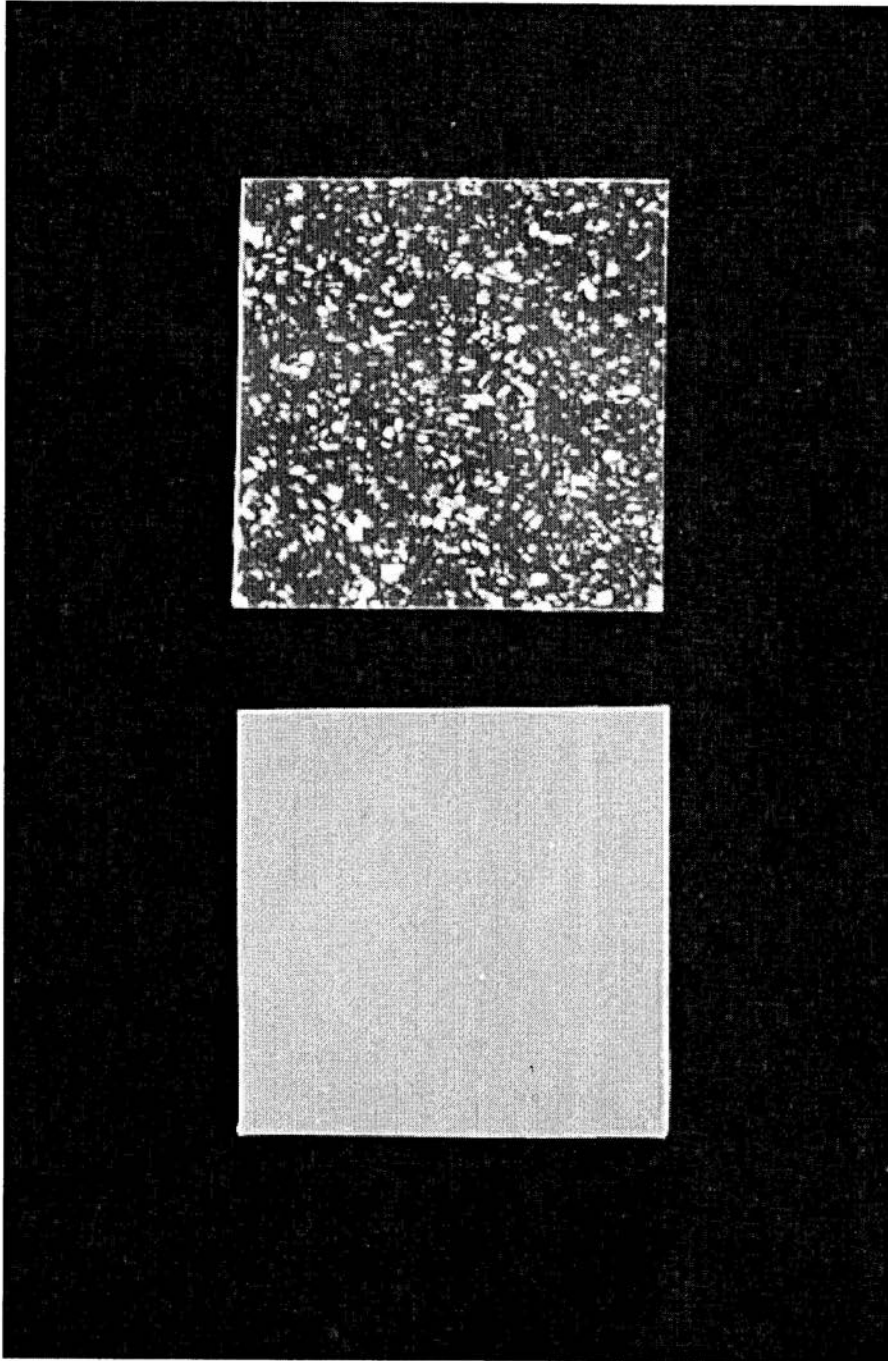
【図 1】



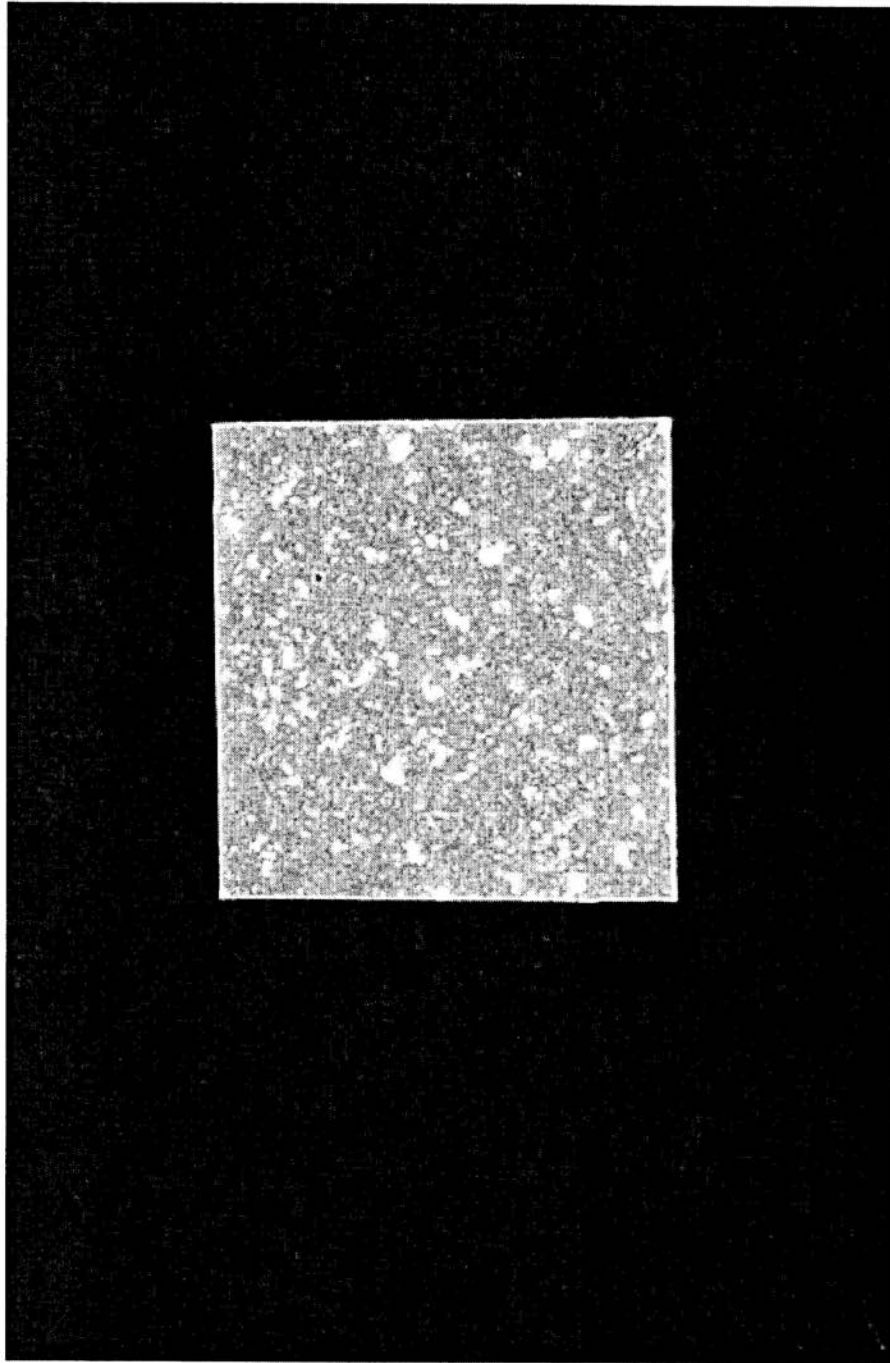
【 図 2 】



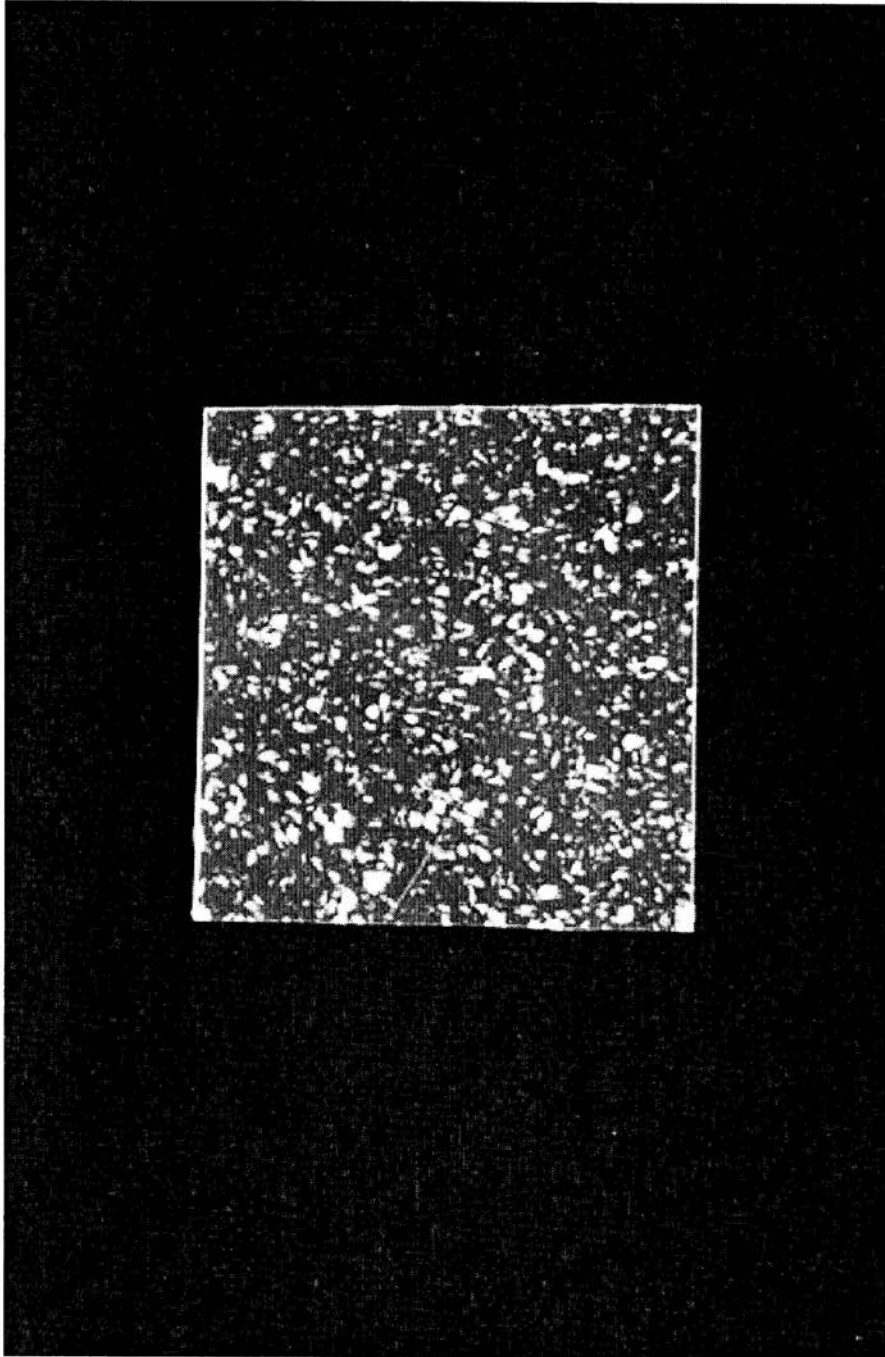
【図 3】



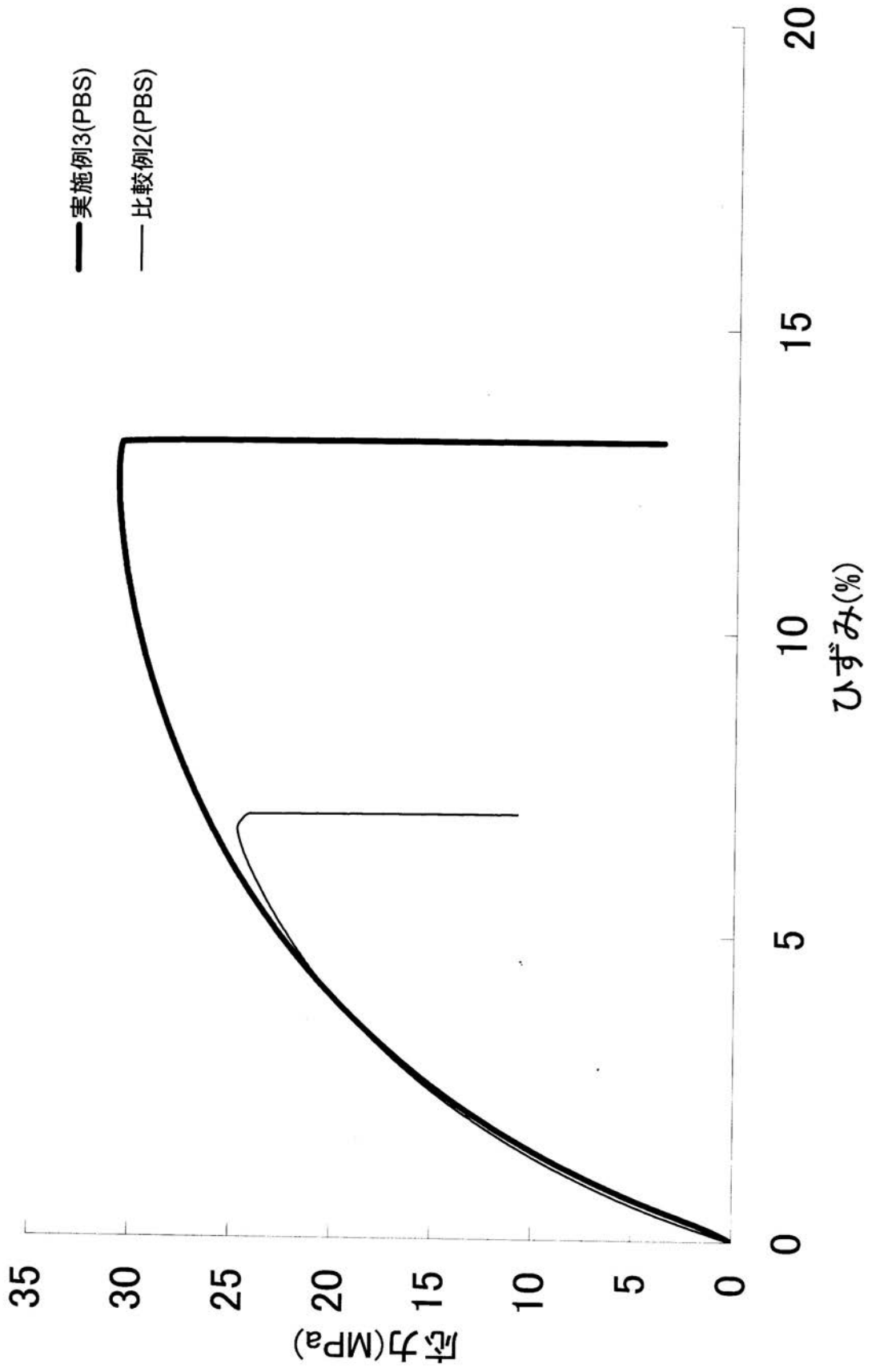
【 図 4 】



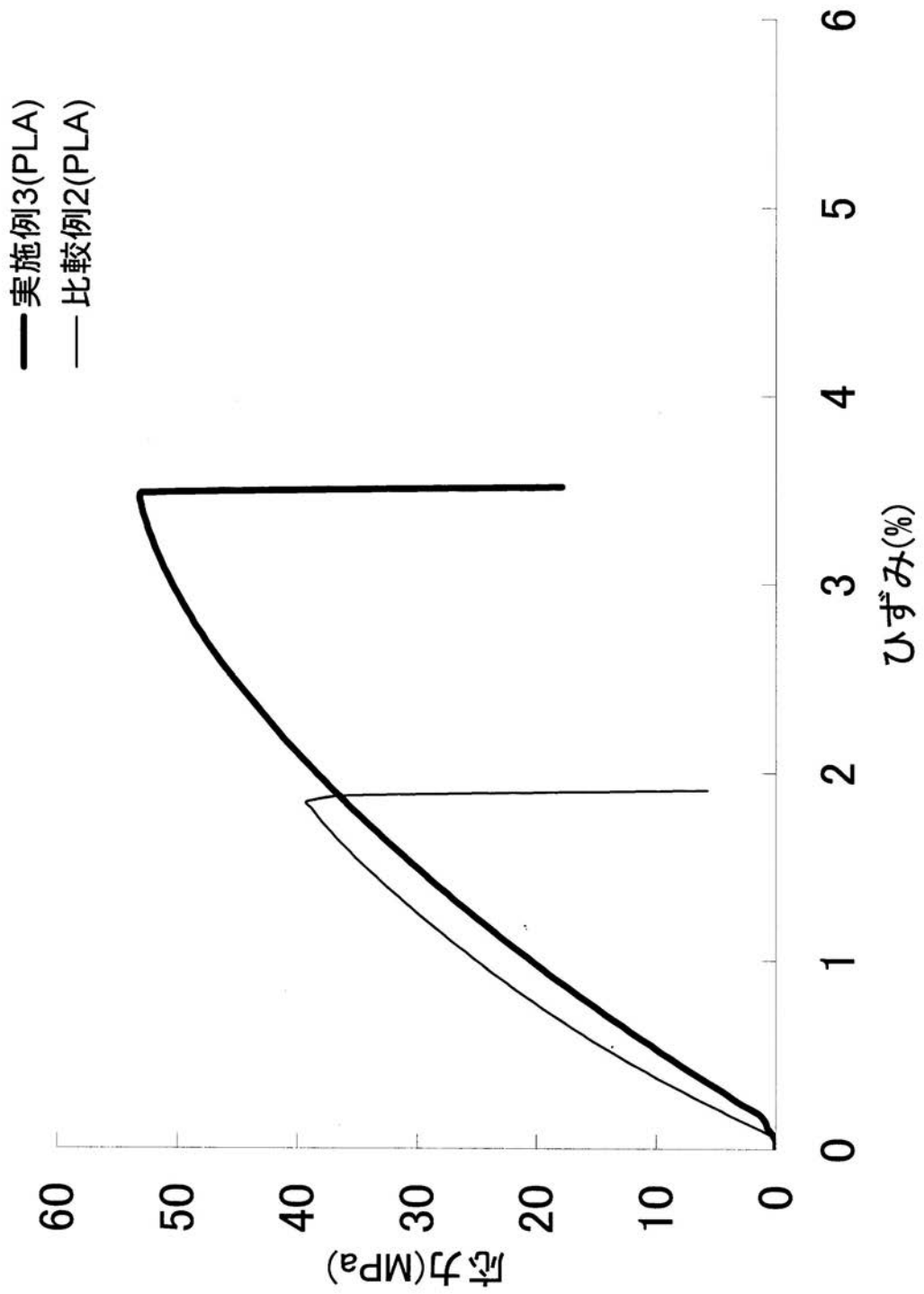
【 図 5 】



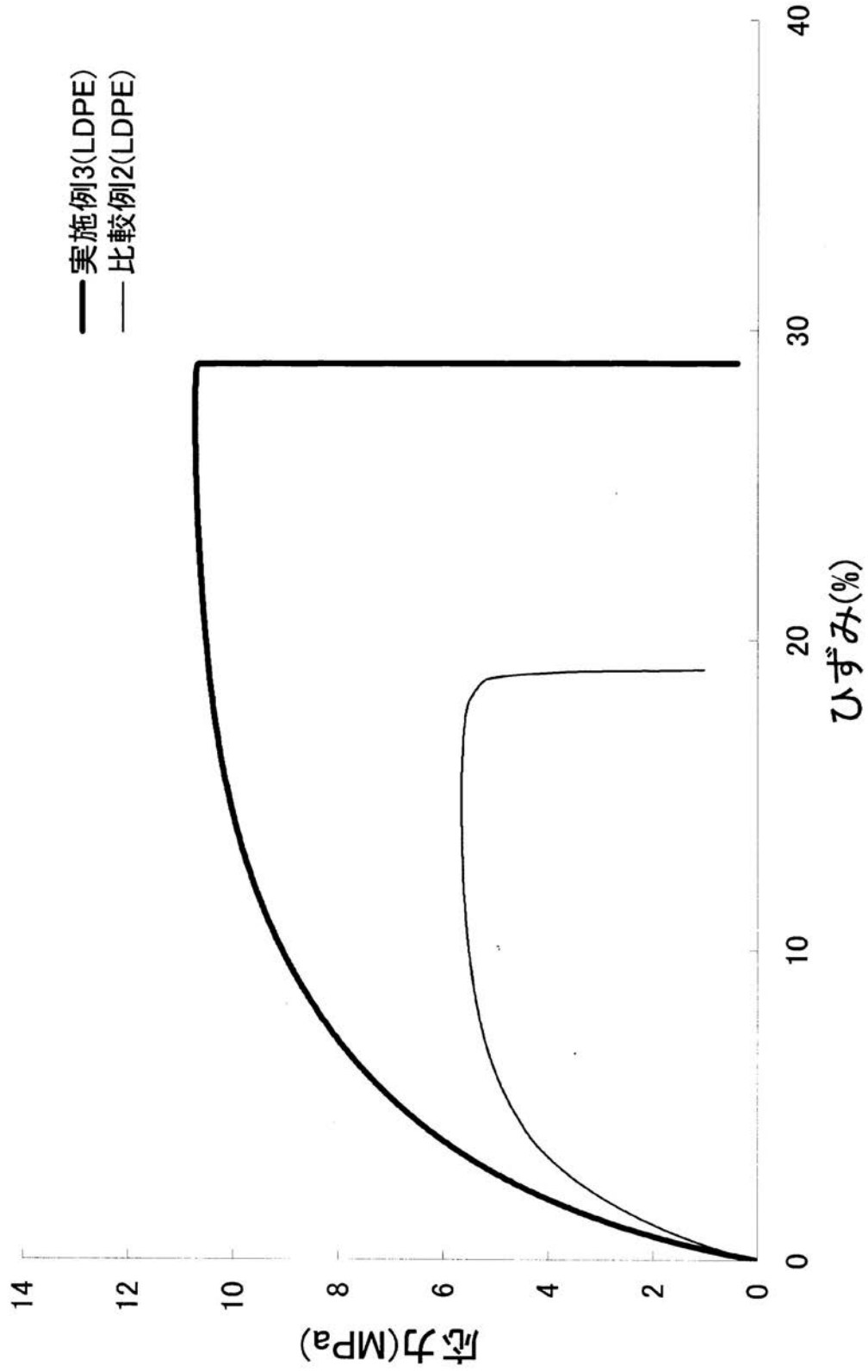
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 C 47/00 (2006.01) B 2 9 C 47/00
B 2 9 C 49/00 (2006.01) B 2 9 C 49/00

(74)代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(72)発明者 北川 和男

京都府京都市中京区室町通六角下る鯉山町5 1 8 番地 ローレルコート室町3 0 2 号

(72)発明者 矢野 浩之

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学生存圏研究所内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開昭6 1 - 1 3 6 5 3 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 2 1 1 5 (J P , A)
特表平0 9 - 5 0 9 6 9 4 (J P , A)
特開2 0 0 4 - 2 9 2 9 7 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 1 0 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 / 3 2
1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 2 9 C 4 3 / 0 0 - 4 3 / 5 8
4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6
4 9 / 0 0 - 4 9 / 8 0