

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5496435号
(P5496435)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.

F I

CO8J	3/20	(2006.01)	CO8J	3/20	CERB
CO8J	3/205	(2006.01)	CO8J	3/205	CEZ
CO8L	101/00	(2006.01)	CO8L	101/00	
CO8L	1/10	(2006.01)	CO8L	1/10	
CO8L	1/02	(2006.01)	CO8L	1/02	

請求項の数 20 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2013-554140 (P2013-554140)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月26日(2013.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/055022
 (87) 国際公開番号 W02013/133093
 (87) 国際公開日 平成25年9月12日(2013.9.12)
 審査請求日 平成25年11月26日(2013.11.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-53828 (P2012-53828)
 (32) 優先日 平成24年3月9日(2012.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (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
 (72) 発明者 佐藤 明弘
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性マイクロフィブリル化植物繊維を含む樹脂組成物の製造方法、及びその樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)、及び
 ミクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')を膨潤させることが可能な
 液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロフィブリル
 化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)を
 有機液体(C)の存在下で混合する工程
 を含む

樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

(2) 工程(1)で得られた混合物を、さらに混練する工程
 を含む

請求項1に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

工程(1)における変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)が、
 変性植物繊維(b)であって、
 工程(2)における混練中に熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)中で変性植物繊維(b)
 が解繊され、
 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)が分
 散されることを特徴とする

10

20

請求項 2 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体が、アミド系溶媒、及びスルホキシド系溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

(1) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A)、及び植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性植物繊維 (b) を

10

水 (C ') の存在下で混合する工程、並びに

(2) 工程 (1) で得られた混合物を、さらに混練する工程を含む

樹脂組成物の製造方法であって、

工程 (2) における混練中に熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で変性植物繊維 (b) が解繊され、

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) が分散されること、及び

植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体が、アミド系溶媒、及びスルホキシド系溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有すること

20

を特徴とする

樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

有機液体 (C) が、低級アルコール、エステル、炭化水素、ケトン及びエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) 中のカルボキシル基が未変性である、又は、カルボン酸塩、カルボキシアミド、若しくはアルコキシカルボニル基に変性された変性マイクロフィブリル化植物繊維又は変性植物繊維である請求項 1 ~ 請求項 6 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

30

【請求項 8】

カルボン酸塩が、アルカリ土類金属塩である請求項 7 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) の配合量が、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 100 質量部に対して、0.1 ~ 1, 000 質量部である請求項 1 ~ 請求項 8 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 (2) が、前記工程 (1) で得られた混合物を、酸化防止剤の存在下で、さらに混練する工程である請求項 2 ~ 請求項 9 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

40

【請求項 11】

前記工程 (1) の変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) が、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである請求項 1 ~ 請求項 10 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】

マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理することで得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) 。

【請求項 13】

50

熱可塑性樹脂及び変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）を含む樹脂組成物であって、
 変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）がマイクロフィブリル化植物繊維（B'）をアルキル
 若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得られるものであり、
 樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化
 植物繊維（B）の繊維長の方向と異なる方向に積層してなり、
前記変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）が、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）を
、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により
得られるものである樹脂組成物。

【請求項 14】

熱可塑性樹脂及び変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）を含む樹脂組成物であって、
 変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）がマイクロフィブリル化植物繊維（B'）をアルキル
 若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得られるものであり、
 樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化
 植物繊維（B）の繊維長の方向と異なる方向に積層してなり、
 変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）の繊維長の方向と同じ方向に、一軸配向した樹脂
 の繊維状芯を有し、
 変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）と該繊維状芯との間で、樹脂のラメラ層が、変性
 マイクロフィブリル化植物繊維（B）の繊維長の方向と異なる方向に積層してなり、
前記変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）が、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）を
、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により
得られるものである樹脂組成物。

【請求項 15】

熱可塑性樹脂、並びに変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）及び/又は変性植物繊維（
 b）を含む樹脂組成物であって、
 該変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）及び変性植物繊維（b）が、マイクロフィブリル
 化植物繊維（B'）及び/又は植物繊維（b'）を、アルキル若しくはアルケニル無水コ
 ハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである樹脂組成物。

【請求項 16】

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、
 及びポリアセタール系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1
 3 ~ 請求項 1 5 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 17】

前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレンである請求項 1 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 18】

更に酸化防止剤を含む、請求項 1 3 ~ 請求項 1 7 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 19】

請求項 1 3 ~ 請求項 1 8 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形材料。

【請求項 20】

請求項 1 9 に記載の樹脂成形材料を成形してなる樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキル又はアルケニル無水コハク酸によって変性された変性マイクロフィ
 ブリル化植物繊維を含む樹脂組成物の製造方法、及び樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロフィブリル化植物繊維は、軽量、高強度、高弾性率、低線熱膨張といった優れた
 特性を有する為、樹脂等の補強材料として広く知られている。しかしながら、マイクロフィ
 ブリル化植物繊維は、非常に親水性が高い為、ポリプロピレンやポリエチレン等の疎水性
 の高い樹脂とは親和性が乏しく、二軸押出機械等で機械的に混練しただけでは、均一に混

10

20

30

40

50

合することが出来ず、結果として得られる複合材料の機械的物性も良好とはいえない。

【0003】

その為、マイクロフィブリル化植物繊維を疎水変性することで樹脂中での分散性を向上させようとする試みが特許文献1～3のように多くなされてきた。

【0004】

特許文献1では、パルプを酸ハロゲン化物でエステル化して得た疎水変性パルプを水系媒体中でビーズミル処理することにより疎水変性マイクロフィブリル化植物繊維を調製している。また、得られた含水の疎水変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂を混練することにより疎水変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂からなる複合材料を得ている。

【0005】

このような含水の疎水変性マイクロフィブリル化植物繊維を樹脂と混合した場合、含まれている水によって、疎水変性マイクロフィブリル化植物繊維が樹脂中で十分に分散されず、複合材料の引張強度、弾性率等の機械的物性が十分に発揮されないという問題がある。

【0006】

特許文献2では、水系でセルロース系繊維の変性を行っている。マイクロフィブリル化植物繊維は凝集性が著しく高い為、比較的親和性が高い、水中においてもマイクロフィブリル化植物繊維を完全に均一分散することが難しい。この為、水系で疎水化するとセルロース繊維、又はマイクロフィブリル化植物繊維のいずれを用いた場合でも、そのごく表面しか疎水変性されない。従って、混練時にせん断力がかかると疎水変性されていないセルロース面が出来てしまう為、完全にセルロース繊維を樹脂中に分散させることが難しいだけでなく、結果として、この未変性のマイクロフィブリル化植物繊維部分が接着不良部となり破壊が起こる為、優れた機械的物性の複合材料が得られない。

【0007】

特許文献3では、マイクロフィブリル化植物繊維の変性はセルロース膨潤性が乏しいトルエン中で実施されており、本発明の様なセルロース膨潤性の溶媒中で行われていないことからマイクロフィブリル化植物繊維の表面変性を均一に行うことは困難である。この為、特許文献2と同様にマイクロフィブリル化植物繊維の樹脂中での分散状態が十分とはいえず、結果として優れた機械的物性の複合材料が得られない。

【0008】

このように、マイクロフィブリル化植物繊維を含む成形材料を製造の際に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性の高い熱可塑性樹脂を用いた場合、マイクロフィブリル化植物繊維の分散性が悪く、更なる機械的強度を得ることが非常に困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2011-213754号

【特許文献2】特開2010-106251号

【特許文献3】特開2011-105799号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、簡便な工程によって、疎水性の高い樹脂中にマイクロフィブリル化植物繊維を均一分散させることが出来、得られる樹脂組成物を成形してなる成形材料の機械的強度を向上させることが出来る、樹脂組成物の製造方法を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、植物繊維又はマイクロフィブリル化植物繊維を膨潤可能な液体中でアルキル又はアルケニル無水コハク酸でエステル化することによって得られる変性植物繊維、又は変性マイクロフィブリル化植物繊維を、有機液体存在下で熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に混合し、次いで混練することにより、変

10

20

30

40

50

性マイクロフィブリル化植物繊維の分散性を向上させ、更には、得られる成形材料の機械的強度を向上することが出来ることを見出した。

【 0 0 1 2 】

本発明はこのような知見に基づき、更に鋭意検討を重ねて完成した発明である。すなわち、本発明は下記項に示す樹脂組成物の製造方法、及び樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

項 1 . (1) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A)、及び
マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) を
有機液体 (C) の存在下で混合する工程
を含む
樹脂組成物の製造方法。

10

【 0 0 1 4 】

前記工程 (1) は、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') を膨潤させることが可能な液体中で、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) とを、有機液体 (C) の存在下で混合することと、植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中で、植物繊維 (b ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性植物繊維 (b) と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) とを、有機液体 (C) の存在下で混合することを含む。

20

【 0 0 1 5 】

項 2 . (2) 工程 (1) で得られた混合物を、さらに混練する工程
を含む
項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 1 6 】

項 3 . 工程 (1) における変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) が、変性植物繊維 (b) であって、
工程 (2) における混練中に熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で変性植物繊維 (b) が解繊され、
熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) が分散されることを特徴とする
項 2 に記載の樹脂組成物の製造方法。

30

【 0 0 1 7 】

項 4 . (1) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A)、及び
植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性植物繊維 (b) を
水 (C ') の存在下で混合する工程、並びに
(2) 工程 (1) で得られた混合物を、さらに混練する工程
を含む
樹脂組成物の製造方法であって、
工程 (2) における混練中に熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で変性植物繊維 (b) が解繊され、
熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) が分散されることを特徴とする
樹脂組成物の製造方法。

40

【 0 0 1 8 】

項 5 . マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体が、アミド系溶媒、及びスルホキシド系溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする項 1 ~ 項 4 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方

50

法。

【 0 0 1 9 】

項 6 . 有機液体 (C) が、低級アルコール、エステル、炭化水素、ケトン及びエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 1 ~ 項 3、及び項 5 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 2 0 】

項 7 . 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) 中のカルボキシル基が未変性である、又は、カルボン酸塩、カルボキシアミド、若しくはアルコキシカルボニル基に変性された変性マイクロフィブリル化植物繊維又は変性植物繊維である項 1 ~ 項 6 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

10

【 0 0 2 1 】

項 8 . カルボン酸塩が、アルカリ土類金属塩である項 7 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 2 2 】

項 9 . 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) の配合量が、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 1 , 0 0 0 質量部である項 1 ~ 項 8 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 2 3 】

項 1 0 . 前記工程 (2) が、前記工程 (1) で得られた混合物を、酸化防止剤の存在下で、さらに混練する工程である請求項 2 ~ 請求項 9 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

20

【 0 0 2 4 】

項 1 1 . 前記工程 (1) の変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) が、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである請求項 1 ~ 請求項 1 0 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

【 0 0 2 5 】

項 1 2 . 請求項 1 ~ 請求項 1 1 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法によって製造される樹脂組成物。

【 0 0 2 6 】

項 1 3 . 請求項 1 2 に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形材料。

30

【 0 0 2 7 】

項 1 4 . 請求項 1 3 に記載の樹脂成形材料を成形してなる樹脂成形体。

【 0 0 2 8 】

項 1 5 . ミクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理することで得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) 。

【 0 0 2 9 】

項 1 6 . 熱可塑性樹脂及び変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) を含む樹脂組成物であって、
変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) がマイクロフィブリル化植物繊維 (B ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得られるものであり、
樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) の繊維長の方向と異なる方向に積層してなる樹脂組成物。

40

【 0 0 3 0 】

項 1 7 . 熱可塑性樹脂及び変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) を含む樹脂組成物であって、
変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) がマイクロフィブリル化植物繊維 (B ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得られるものであり、
樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化

50

植物繊維（B）の繊維長の方向と異なる方向に積層してなり、
変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）の繊維長の方向と同じ方向に、一軸配向した樹脂の繊維状芯を有し、
変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）と該繊維状芯との間で、樹脂のラメラ層が、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）の繊維長の方向と異なる方向に積層してなる樹脂組成物。

【0031】

項18．前記変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）が、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである、請求項16又は請求項17に記載の樹脂組成物。

10

【0032】

項19．熱可塑性樹脂、並びに変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）及び/又は変性植物繊維（b）を含む樹脂組成物であって、
該変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）及び変性植物繊維（b）が、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）及び/又は植物繊維（b'）を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである樹脂組成物。

【0033】

項20．前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びポリアセタール系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項16～請求項19の何れか1項に記載の樹脂組成物。

20

【0034】

項21．前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレンである請求項20に記載の樹脂組成物。

【0035】

項22．更に酸化防止剤を含む、請求項16～請求項21の何れか1項に記載の樹脂組成物。

【0036】

項23．請求項16～請求項22の何れか1項に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形材料。

【0037】

項24．請求項23に記載の樹脂成形材料を成形してなる樹脂成形体。

30

【0038】

以下、本願発明について、詳述する。

【0039】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（A）、及びマイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）を有機液体（C）の存在下（又は特定の条件下においては、水（C'）の存在下）で混合する工程を含む。

【0040】

熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、トリアセチル化セルロース、ジアセチル化セルロース等のセルロース系樹脂等が挙げられる。

40

【0041】

オレフィン系樹脂としては、各種ポリエチレン系樹脂（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、バイオポリエチレン）、ポリプロピレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ビニルエーテル樹脂等が挙げられる。

【0042】

50

ポリアミド系樹脂としてはポリアミド6 (PA6、 ϵ -カプロラクタムの開環重合体)、ポリアミド66 (PA66、ポリヘキサメチレンアジポアミド)、ポリアミド11 (PA11、ウンデカンラクタムを開環重縮合したポリアミド)、ポリアミド12 (PA12、ラウリルラクタムを開環重縮合したポリアミド)等が例示される。

【0043】

ポリエステル系樹脂としては、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が例示される。

【0044】

熱硬化性樹脂としては、例えば、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、ポリアミド樹脂等の熱硬化性樹脂等が使用出来る。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0045】

また、相溶化剤として上記の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に無水マレイン酸やエポキシ等を付加し極性基を導入した樹脂、例えば無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂、市販の各種相溶化剤を併用しても良い。これらの樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上の混合樹脂として用いてもよい。また、2種以上の混合樹脂として用いる場合には、無水マレイン酸変性樹脂とその他のポリオレフィン系樹脂を組み合わせ用いてもよい。

20

【0046】

無水マレイン酸変性樹脂とその他のポリオレフィン系樹脂を組み合わせた混合樹脂を用いる場合、無水マレイン酸変性樹脂の含有割合としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)中、1~40質量%程度が好ましく、1~20質量%程度がより好ましい。混合樹脂として用いる場合の具体例としては、より具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂とポリエチレン樹脂、又はポリプロピレン樹脂、無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂、又はポリプロピレン樹脂等が挙げられる。

【0047】

変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)は、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性させることによって得られる。

30

【0048】

変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)は、マイクロフィブリル化植物繊維(B')を膨潤させることが可能な液体中で、マイクロフィブリル化植物繊維(B')をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性させることによって得られる。変性植物繊維(b)は、植物繊維(b')を膨潤させることが可能な液体中で、植物繊維(b')をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性させることによって得られる。

【0049】

マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')の原料として用いられる植物繊維を含有する材料(植物繊維含有材料)としては、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物、布等の天然植物繊維原料から得られるパルプ、レーヨンやセロファン等の再生セルロース繊維等が挙げられる。特に、パルプが好ましい原材料として挙げられる。

40

【0050】

前記パルプとしては、植物原料を化学的、若しくは機械的に、又は両者を併用してパルプ化することで得られるケミカルパルプ(クラフトパルプ(KP)、亜硫酸パルプ(SP))、セミケミカルパルプ(SCP)、ケミグランドパルプ(CGP)、ケミメカニカルパルプ(CMP)、碎木パルプ(GP)、リファイナーメカニカルパルプ(RMP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、及びこれらの植物繊維を主成分とする脱墨古紙パルプ、段ボール古紙パルプ、雑誌古紙パルプが好

50

ましいものとして挙げられる。これらの原材料は、必要に応じ、脱リグニン、又は漂白を行い、当該植物繊維中のリグニン量を調整することが出来る。

【0051】

これらのパルプの中でも、繊維の強度が強い針葉樹由来の各種クラフトパルプ（針葉樹未漂白クラフトパルプ（以下、NUKPということがある）、針葉樹酸素晒し未漂白クラフトパルプ（以下、NOKPということがある）、針葉樹漂白クラフトパルプ（以下、NBKPということがある））が特に好ましい。

【0052】

原料となる植物繊維は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成される。植物繊維含有材料中のリグニン含有量は、通常0～40質量％程度、好ましくは0～10質量％程度である。リグニン含有量の測定は、Klason法により測定することが出来る。

10

【0053】

変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）を調製する方法としては、前記で挙げられた植物繊維（b'）をアルキル又はアルケニル無水コハク酸でエステル化し、変性植物繊維（b）を調製した後、変性植物繊維（b）を解繊する方法、又は前記で挙げられた植物繊維（b'）を解繊し、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）を調製し、その後、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）をアルキル又はアルケニル無水コハク酸でエステル化する方法等が挙げられる。

【0054】

変性植物繊維（b）又は未変性の植物繊維（b'）を解繊する方法としては、公知の方法が採用出来、例えば、前記植物繊維含有材料の水懸濁液、スラリーをリファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸又は多軸混練機、ビーズミル等により機械的に摩砕、ないし叩解することにより解繊する方法が使用出来る。必要に応じて、上記の解繊方法を組み合わせて処理してもよい。

20

【0055】

多軸混練機を用いた場合、入手のしやすさ等の観点から、二軸混練機が好ましい。

【0056】

一軸又は多軸混練機を用いる場合、スクリーウの周速の下限値は、通常45m/分程度である。スクリーウの周速の下限値は60m/分程度が好ましく、90m/分程度が特に好ましい。また、スクリーウの周速の上限値は通常200m/分程度である。スクリーウの周速の上限値は150m/分程度が好ましく、100m/分程度が特に好ましい。

30

【0057】

本発明において使用される混練機のL/D（スクリーウ径Dと混練部の長さLの比）は、通常15～60程度、好ましくは30～60程度である。

【0058】

一軸又は多軸混練機による解繊時間は、植物繊維含有材料の種類、前記混練機のL/D等によっても異なるが、前記のL/Dの範囲内であれば、通常30～60分程度、好ましくは30～45分程度である。

【0059】

混練機による解繊に供する回数（パス回数）は、目的とするマイクロフィブリル化植物繊維の繊維径、繊維長、また、前記混練機のL/D等によっても変化するが、通常1～8回程度、好ましくは1～4回程度である。パス回数が多いと多くなりすぎると、植物繊維の解繊はより進行するものの、同時に発熱も生じる為、セルロースが着色したり、熱ダメージ（シート強度の低下）につながる。

40

【0060】

混練機のスクリーウ中の混練部で、混練を行う箇所（セグメント）は1カ所であってもよいし、2カ所以上存在してもよい。

【0061】

また、混練部が2カ所以上存在する場合、各混練部の間に1個又は2個以上のせき止め

50

構造（返し）を有していてもよい。なお、本発明においては、スクリュウの周速が45m/分以上と従来のスクリュウの周速よりもかなり大きいので、混練機への負荷を軽減する為には、せき止め構造を有しない方がより好ましい。

【0062】

二軸混練機を構成する二本のスクリュウの回転方向は、変性植物繊維（b）又は未変性の植物繊維（b'）を解繊させることができれば、異方向、同方向のどちらでもよい。また、二軸混練機を構成する二本のスクリュウの噛み合いは、完全噛み合い型、不完全噛み合い型、非噛み合い型があるが、本発明の解繊に用いるものとしては、完全噛み合い型が好ましい。

【0063】

スクリュウ長さ／スクリュウ直径の比（スクリュウ長さ／スクリュウ直径）は20～150程度であればよい。具体的な二軸混練機としては、（株）テクノベル製「KZW」、
「WDR」、
「MFU」、日本製鋼所製「TEX」、東芝機械社製「TEM」、コペリオン社製「ZSK」（株）神戸製鋼所「LCM」等を用いることが出来る。

【0064】

一軸又は多軸混練機による解繊処理は、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）と分散媒を用いて懸濁液とし、該懸濁液を混練することによって行われる。

【0065】

一軸又は多軸混練機による解繊処理における植物繊維と分散媒の混合によって得られる懸濁液中の植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）の固形分濃度としては、通常10～70質量％程度、好ましくは20～50質量％程度である。植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）の固形分濃度を10質量％以上とすることにより、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）を均一に解繊することが出来るが、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）の固形分濃度を70質量％以上とすると二軸解繊時に植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）が混練機内で詰まったり、過度なトルクが二軸にかかり二軸混練機の動作が不安定となる為、生産性、及び得られたマイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）の性状の両面から好ましくない。

【0066】

また、一軸又は多軸混練機による解繊時の温度には特別の制約はないが、通常0～100で行うことが可能であり、特に好ましい温度は0～50である。

【0067】

また、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）をグラインダーにより解繊する場合には、グラインダーは通常上下2枚の砥石の間に植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）を含むスラリーが通過するときに発生するせん断力や衝撃力、遠心力により解繊が進行するが、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）の濃度が高すぎると詰まってしまうことや薄すぎるとせん断をうけずにそのまま繊維が通ってしまう為、通常、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）を分散媒で0.1～5.0質量％、好ましくは0.1～2％、更に好ましくは0.5～1.5％程度へ希釈しスラリーとしてグラインダーへ投入し解繊処理を行う。解繊時の負荷によりスラリーの温度が上昇する。1パスで目的の解繊度のマイクロフィブリル化植物繊維が得られない場合は繰り返してグラインダー処理を行うことにより目的の解繊度のマイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）を得ることが出来る。具体的には増幸産業（株）製「スーパーマスコロイダー」や（株）栗田機械製作所の「ピュアファインミル」等の市販の装置を利用することが出来る。

【0068】

植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）をビーズミルによって解繊する方法としては、植物繊維（b'）又は変性植物繊維（b）と分散媒を用いて懸濁液とし、該懸濁液を解繊する方法が挙げられる。使用される分散媒としては、前記一軸又は多軸混練機による解繊処理に用いられる分散媒と同様のものが用いられる。

【0069】

10

20

30

40

50

ビーズミルによる解繊処理において用いられる懸濁液中に含まれる植物繊維 (b ') 又は変性植物繊維 (b) の固形分濃度としては、 0 . 3 ~ 2 質量 % 程度が好ましく、 0 . 5 ~ 1 . 8 質量 % 程度がより好ましく、 0 . 7 ~ 1 . 5 質量 % 程度が更に好ましい。懸濁液中に含まれる植物繊維 (b ') 又は変性植物繊維 (b) の含有割合を、 0 . 3 質量 % 以上に設定することで、ビーズ同士の衝突によるビーズの摩耗が抑制出来、生産性が向上させることが出来る。また、植物繊維 (b ') 又は変性植物繊維 (b) の固形分濃度を 2 質量 % 以下に設定することで、粘度上昇が抑制出来、作業効率を向上させることが出来る。また、ビーズミルベッセル内での詰まり等を防止することが出来る。

【 0 0 7 0 】

一軸又は多軸混練機、グラインダー、ビーズミル等による機械的処理により解繊する植物繊維 (b ') 又は変性植物繊維 (b) の懸濁液を調製する際に用いられる分散媒としては、これらの植物繊維を分散できる液体であれば特に制限は無いが、例えば、水、メタノール、エタノール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブタノール等の炭素数 1 ~ 4 のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド系溶媒が挙げられ、これらは単独、或いは 2 種類以上の溶媒を併用して用いることが出来る。

【 0 0 7 1 】

ところで、植物の細胞壁の中では、幅 4 n m 程のセルロースマイクロフィブリル (シングルセルロースナノファイバー) が複数束となった幅数十ナノメートルのセルロースマイクロフィブリル束が最小単位として存在する。これが、植物の基本骨格物質 (基本エレメント) である。そして、このセルロースマイクロフィブリル束が集まって、植物の骨格を形成している。本発明において、「マイクロフィブリル化植物繊維」とは、植物繊維を含む材料 (例えば、木材パルプ等) の繊維をナノサイズレベルまで解きほぐしたものである。

【 0 0 7 2 】

マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性させる際に、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') 又は植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中で変性させる。

【 0 0 7 3 】

膨潤させることが可能な液体としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン (N M P) 、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒や、ジメチルスルホキシド (D M S O) 等が挙げられる。これらの液体は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。これらの中で、N M P 、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及び D M S O がより好ましい。

【 0 0 7 4 】

また、上記の溶媒の効果を妨げない範囲でアルキル又はアルケニル無水コハク酸と反応しない有機溶媒を併用しても構わない。具体例としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン (M E K) 等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン (T H F) 、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類のジメチル、ジエチル化物等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の非極性溶媒、又はこれらの混合溶媒である。また、これらから選ばれた 2 種以上の混合溶媒を使用してもよい。

【 0 0 7 5 】

アルキル又はアルケニル無水コハク酸としては、炭素数 4 ~ 3 0 のオレフィン由来の骨格と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から調製される化合物が例示される。

【 0 0 7 6 】

具体的には、アルキル無水コハク酸としてはオクチル無水コハク酸、ドデシル無水コハク酸、ヘキサデシル無水コハク酸、オクタデシル無水コハク酸等が例示され、アルケニル

10

20

30

40

50

無水コハク酸としては、ペンテニル無水コハク酸、ヘキセニル無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、デセニル無水コハク酸、ウンデセニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、トリデセニル無水コハク酸、ヘキサデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸等が例示される。これらは1種類単独で用いても良く、また、疎水性や耐水性等の性状を制御することが出来るという観点から2種類以上を併用して用いても良い。

【0077】

また、炭素数4～30のオレフィン由来の骨格として、末端に不飽和結合を持つポリオレフィンの熱分解物、又はオレフィンの重合物を例示することが出来る。例えば、特開2006-316202に開示されている方法と同様の方法を用いて、比較的分子量の低いポリオレフィンを加熱することで末端に不飽和結合を持つ炭素数4～30のポリオレフィンの熱分解物を得ることが出来る。

10

【0078】

末端に不飽和結合を持つポリオレフィンの熱分解物としては、ポリプロピレンの熱分解物であることが好ましい。ポリプロピレンの熱分解物は好ましくは炭素数9～21であり、より好ましくは炭素数12～18である。この場合、アルケニル無水コハク酸としては、ポリオレフィンの熱分解物 - 無水コハク酸となる。

【0079】

末端に不飽和結合を持つオレフィンの重合物としては、プロピレンのオリゴマーであることが好ましい。プロピレンのオリゴマーは好ましくは炭素数9～21であり、より好ましくは炭素数12～18である。この場合、アルケニル無水コハク酸としてはプロピレンのオリゴマー - 無水コハク酸となる。

20

【0080】

また、アルキル無水コハク酸としては、前記のアルケニル無水コハク酸の不飽和結合に水素を付加して得た水添物が例示される。

【0081】

更に、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性の効果を妨げない範囲で、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又はアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性植物繊維(b)を、更にメチル化、エチル化等のエーテル化、及び/又はアシル化変性しても良い。

【0082】

また、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')をメチル化、エチル化等のエーテル化、及び/又はアシル化変性した後に、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性しても良い。

30

【0083】

アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又はアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性植物繊維(b)の調製とは別に、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')をメチル化、エチル化等のエーテル化、及び/又はアシル化変性を行って、変性マイクロフィブリル化植物繊維又は変性植物繊維を調製した後、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又はアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸変性植物繊維(b)と混合しても良い。

40

【0084】

アシル化変性としては、アセチル基、ベンゾイル基、メタクリロイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、ピバロイル基、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアノイル基等が例示される。導入される官能基は1種でも良いし、2種以上でも良い。

【0085】

前記、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')をアルキル又はアルケニル無水コハク酸でエステル化する際の、アルキル又はアルケニル無水コハク酸の添加

50

量は、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）を構成するセルロースのグルコース単位1モルに対して、0.1～200モル程度が好ましい。なお、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）に対してアルキル又はアルケニル無水コハク酸を過剰に加えた後、所定の置換度（DS）まで反応させた後、反応を停止させることも出来るし、必要最小限のアルキル又はアルケニル無水コハク酸を加え、反応時間、温度、触媒量等を調整することで所定のDSまで反応させることも出来る。

【0086】

また、アルキル又はアルケニル無水コハク酸は、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）と全てエステル化させずに、一部未反応のまま残存していてもよい。

10

【0087】

マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）をアルキル又はアルケニル無水コハク酸によりエステル化する際の反応温度としては、20～160程度が好ましく、40～120程度がより好ましく、60～100程度が更に好ましい。温度が高い方がマイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）とアルキル又はアルケニル無水コハク酸との反応効率が高くなり好ましいが温度が高すぎると一部植物繊維の劣化が起こる為、上記の様な温度範囲とすることが好ましい。

【0088】

マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）とアルキル又はアルケニル無水コハク酸との反応は、触媒を用いなくても脱水を十分に行えば加熱することによりある程度は進行させることが出来るが、触媒を用いた方がより温和な条件で、かつ高効率でエステル化反応を進行させることが出来るという点でより好ましい。

20

【0089】

エステル化反応において用いる触媒としては、塩酸、硫酸、酢酸等の酸触媒、アルカリ触媒、アミン系触媒が挙げられる。アミン系触媒の具体例としては、ピリジン、ジメチルアミノピリジン（DMAPI）等のピリジン系化合物、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジアザビシクロオクタン等の三級アミン化合物等が挙げられ、これらの中で、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン（DMAPI）、ジアザビシクロオクタンが、触媒活性が優れるという観点から好ましい。アルカリ触媒の具体例としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等のアルカリ、又はアルカリ土類金属の塩が例示される。アルカリ触媒とアミン系化合物を併用して使用しても良い。

30

【0090】

上記の触媒の配合量は、基本的には触媒量であればよいが、例えばピリジンの様に液状のアミン化合物の場合は触媒兼溶媒として多めに使用しても構わない。使用量としては例えば、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）を構成するセルロースのグルコース単位1モルに対して通常、0.001～10モルである。マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）に対して触媒を過剰に加えた後、所定のDSまで反応させた後、反応を停止させることも出来るし、必要最小限の触媒を加え、反応時間、温度等を調整することで所定のDSまで反応させることも出来る。

【0091】

上記の方法により得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）は、セルロース中の水酸基とアルキル又はアルケニル無水コハク酸中の無水コハク酸とが反応し、エステル結合を形成すると共に、カルボキシル基が形成される。即ち、アルキル又はアルケニル無水コハク酸は水酸基との反応によりアルキル又はアルケニルコハク酸のハーフエステルとなる為、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）にはカルボキシル基も導入される。

40

【0092】

変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）中に存在するカルボキシル基は、未変性即ちカルボン酸であってもよく、カルボン酸塩、若しくはアルコキシカルボニル基、カルボキシアミド基に変性されていてもよい。カルボン酸塩としては、カリ

50

ウム塩、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アミン塩等が挙げられるが、樹脂組成物から形成される成形体の引張強度、及び弾性率を維持したまま耐熱性を向上させることが出来るという観点から、アルカリ土類金属塩が好ましく、カルシウム塩がより好ましい。

【0093】

変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)中に存在するカルボキシル基をカルボン酸塩に変性させる方法としては、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)を水等の液体に分散させ、攪拌している所に金属塩分散液を添加する方法等が挙げられる。

【0094】

また、アルコキシカルボニル基としては、炭素数1~20程度、好ましくは、炭素数1~15程度のアルコキシカルボニル基であることが好ましい。

【0095】

変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)中に存在するカルボキシル基をアルコキシカルボニル基に変性する方法としては、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)を水等の液体に分散させ、攪拌している所にハロゲン化アルキルを添加する方法等が挙げられる。

【0096】

マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')を、エーテル化及び/又はアシル化変性する際の、変性剤(塩化ベンゾイル、無水酢酸、無水ミリスチン酸等)の添加量は、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')を構成するセルロースのグルコース単位1モルに対して、0.1~200モル程度が好ましい。なお、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')に対して変性剤を過剰に加えた後、所定の置換度(DS)まで反応させた後、反応を停止させることも出来るし、必要最小限の変性剤を加え、反応時間、温度、触媒量等を調整することで所定のDSまで反応させることも出来る。

【0097】

また、エーテル化及び/又はアシル化する変性剤は、マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')と全て変性させずに、一部未反応のまま残存していてもよい。

【0098】

マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')を変性剤によりエーテル化及び/又はアシル化変性する際の反応温度としては、20~160程度が好ましく、40~120程度がより好ましく、60~100程度が更に好ましい。温度が高い方がマイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')と変性剤との反応効率が高くなり好ましいが、温度が高すぎると一部植物繊維の劣化が起こる為、上記の様な温度範囲とすることが好ましい。

【0099】

マイクロフィブリル化植物繊維(B')又は植物繊維(b')とエーテル化及び/又はアシル化する変性剤との反応は、触媒を用いなくても脱水を十分に行えば加熱することによりある程度は進行させることが出来るが、触媒を用いた方がより温和な条件で、かつ高効率でエーテル化及び/又はアシル化反応を進行させることが出来るという点でより好ましい。触媒の種類、使用量は、上記エステル化反応で例示した条件と同じ条件が良い。

【0100】

樹脂組成物中の変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)の配合量は、目的に応じて異なるが、例えば樹脂組成物をそのまま成形し成形材料を作る場合、樹脂100質量部に対して、0.5~80質量部程度が好ましく、1~70質量部程度がより好ましく、2~50質量部程度が更に好ましい。変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)の配合量が増えると得られた成形物の強度、弾性率が向上するので好ましいが、一方で樹脂の成形時の流動性が落ちる為、複雑な形状に成形するのが困難になる。

10

20

30

40

50

【0101】

前記、マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）とアルキル又はアルケニル無水コハク酸とのエステル化後、得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）は、残存するアルキル又はアルケニル無水コハク酸、触媒等を除去する為に、洗浄を行う。変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）を洗浄する際の洗浄液は、有機液体（C）と同一であっても良いし、異なっても良いが工程を簡素化させるとの観点から同一であることが好ましい。具体的には水、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ヘキサン等の炭化水素が例示される。

10

【0102】

また、前記マイクロフィブリル化植物繊維（B'）又は植物繊維（b'）と、エーテル化及び/又はアシル化変性する際の変性剤（塩化ベンゾイル、無水酢酸、無水ミリスチン酸等）との反応後も、残存する変性剤、触媒などを除去する為に洗浄を行う。洗浄に用いる洗浄液は、前記の残存するアルキル又はアルケニル無水コハク酸、触媒等を除去する場合に用いる洗浄液と同じ液体で良い。

【0103】

またアミン系触媒や、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ化合物の粉末を触媒として使用した場合には、中和剤によって中和を行ってもよい。中和剤としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、若しくは酢酸等の有機酸及びこれらの水溶液等が挙げられ、酢酸水溶液が好ましい。

20

【0104】

アルキル又はアルケニル無水コハク酸によって変性された変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）のエステル置換度（DS）（ASA変性によるDS）は、親水性の高い植物繊維を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（A）中に均一に分散させたり、植物繊維の耐水性を向上させるという点から、0.05～2.0程度が好ましく、0.1～2.0程度がより好ましく、0.1～0.8程度が更に好ましい。

【0105】

メチル化、エチル化等のエーテル化、アシル化変性された変性マイクロフィブリル化植物繊維又は変性植物繊維のエステル置換度（DS）（他の変性によるDS）は、親水性の高い植物繊維を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（A）中に均一に分散させたり、植物繊維の耐水性を向上させるという点から、0.01～2.0程度が好ましく、0.05～1.0程度がより好ましく、0.1～0.8程度が更に好ましい。他の変性処理の種類は特に限定されず、上記の官能基を導入する変性処理である。

30

【0106】

ASA変性によるDSと他の変性によるDSとを組み合わせた総エステル置換度（総DS）は、親水性の高い植物繊維を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（A）中に均一に分散させたり、植物繊維の耐水性を向上させるという点から、0.05～2.0程度が好ましく、0.1～2.0程度がより好ましく、0.1～1.0程度が更に好ましい。他の変性処理の種類は特に限定されず、上記の官能基を導入する変性処理である。

40

【0107】

なお、DSは、洗浄により原料として用いたアルキル又はアルケニル無水コハク酸や、それらの加水分解物等の副生成物を除去した後、重量増加率、元素分析、中和滴定法、FT-IR、¹H-NMR等の各種分析方法により決定することが出来る。

【0108】

変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）を洗浄後、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）中に水が残存していると、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂との分散性が悪くなり、弾性率、及び引張強度の低下が生じる。また、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）を完全に乾燥させると、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）間で凝集が生じてし

50

まい、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）との混合の工程において均一に分散されず、弾性率、及び引張強度の低下が生じる。

【 0 1 0 9 】

その為、前記の洗浄後、有機液体（Ｃ）で溶媒置換を行い、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）を有機液体（Ｃ）中に存在させておくことが好ましい。

【 0 1 1 0 】

有機液体（Ｃ）としては、低級アルコール、エステル、炭化水素、ケトン、エーテル等が挙げられる。低級アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等の炭素数 1 ~ 4 の低級アルコールが挙げられる。エステルの具体例としては、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、酪酸エチル、酪酸メチル等が挙げられる。炭化水素の具体例としては、炭素数 5 ~ 10 程度の炭化水素が挙げられ、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。ケトンの具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、エーテルの具体例としては、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジオキサン等があげられる。これらの中で、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ヘキサン、ジオキサン、酢酸エチル等を用いることが好ましい。これらの溶媒は目的に応じて 1 種類のみ、又は 2 種類以上併用して用いても良い。

【 0 1 1 1 】

なお、マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ'）は、未解繊の植物繊維と比較して、比表面積が非常に大きく、凝集性が著しく高いので変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）を混合させ、分散させるためには、有機液体（Ｃ）の存在下で行うことが必須であるが、未解繊の植物繊維は、マイクロフィブリル化植物繊維よりも凝集性が強くない為、水（Ｃ'）の存在下で、変性植物繊維（ｂ）と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）を混合、分散させることが可能である。

【 0 1 1 2 】

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、及び変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）を有機液体（Ｃ）の存在下で混合する工程において、有機液体（Ｃ）の配合量としては、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）100 質量部に対して、0.1 ~ 1, 000, 000 質量部程度が好ましく、1 ~ 100, 000 質量部程度がより好ましく、10 ~ 10, 000 質量部程度がさらに好ましい。有機液体（Ｃ）の配合量を 10 質量以上に設定することで、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）を均一に膨潤させられる。また、有機液体（Ｃ）の配合量を 10, 000 質量以下に設定することで、製造時のコストを低減出来るという効果が得られる。

【 0 1 1 3 】

また、この熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、及び変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）を有機液体（Ｃ）の存在下で混合する工程において変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）の凝集を起さない範囲で有機液体（Ｃ）に水が混入、或いは意図的に混合していても構わない。通常、許容される水の量としては有機液体（Ｃ）の 20 重量%未満、より好ましくは 10 重量%未満である。

【 0 1 1 4 】

なお、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）と混合する繊維が、変性植物繊維（ｂ）である場合には、水（Ｃ'）を含んでいてもよく、水（Ｃ'）の存在下で混合、分散させることが可能である。

【 0 1 1 5 】

また、前記熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）を有機液体（Ｃ）（又は水（Ｃ'））の存在下で混合する工程において、更に無機塩（Ｄ）を配合していても良い。無機塩（Ｄ）を含有することによ

10

20

30

40

50

り、エステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）が無機粒子と相互作用し、樹脂組成物の強度、弾性率等が向上するという効果が得られる。

【0116】

無機塩（D）としては、第1族、又は第2族の金属からなる塩が挙げられ、具体的には、第1族、又は2族の金属からなる酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。第1族の金属としてはナトリウム、カリウムが挙げられ、第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、より具体的には、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩の粒子径は目的に応じて任意に選択することが出来るが、一般的には小さい方が好ましい。これらの中で、炭酸塩が弾性率向上効果が優れる点で好ましく、比較的表面積の大きな粒子径/結晶径の粉体が容易に得られることや変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）との相互作用しやすいこと、また、得られた成形体の着色が少ないという観点から炭酸カルシウムや炭酸バリウムが更に好ましい。

10

【0117】

無機塩（D）の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、0.1～20質量部であり、0.5～20質量部程度が好ましく、1～10質量部程度がより好ましく、1～10質量部程度が更に好ましい。無機塩（D）の含有量を0.1質量部以上に設定することにより、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）との相互作用により、成形体の力学物性を向上させることが出来る。また、無機塩（D）の含有量を20質量部以下に設定することにより、樹脂、及び変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）の相対量が少なくならず、強度、弾性率等の力学物性が低下や、成形性の悪化を防ぐことが出来る。

20

【0118】

また前記熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（A）、変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）又は変性植物繊維（b）、及び有機液体（C）（又は水（C'））以外にも、任意の添加剤をさらに配合してもよい。

【0119】

例えば、相溶化剤；界面活性剤；でんぷん類、アルギン酸等の多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質；タンニン、ゼオライト、セラミック、金属粉末等の無機化合物；酸化防止剤；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；結晶核剤等の添加剤を配合してもよい。

30

【0120】

本発明の樹脂組成物は、更に酸化防止剤を含むことが好ましい。

【0121】

酸化防止剤としては特に制限なく用いることができる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ジフェニルアミン誘導体等のアミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、炭酸カルシウム系酸化防止剤等を用いることが好ましい。酸化防止剤を単独、又は2種類以上併用して用いることができる。酸化防止剤を用いることで、成形材料を用いて成形体を製造する時に、成形材料の酸化劣化をより防止でき、成形体の着色や強度低下をより防止できる。

40

【0122】

フェノール系酸化防止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,3,5-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、テトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタン等が挙げられる。この中でもヒンダードフェノール系化合物が好ましく、例えばBAS社製「イルガノックス1010」、「イルガノックス1045ML」、住友化学製「スミライザーGA-80」、「スミライザーWX-R」として入手可能である。

【0123】

50

リン系酸化防止剤としては、アルキルホスファイト、アルキルアリールホスファイト、アルキルホスフォナイト、アリールホスフォナイト等を挙げることができ、具体的にはジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンホスファナイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン等を例示することができる。チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「イルガフォス168」アデカ製「アデカスタブPEP-36」、
「アデカスタブPEP-24G」として市販品を入手することが出来る。

10

【0124】

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジミリストイル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネート等が例示され、例えばスミライザーTPL-R(住友化学製)として市販品を使用することが出来る。

【0125】

任意の添加剤の含有割合としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜含有されてもよいが、例えば、樹脂組成物中0.01~10質量%程度が好ましく、0.01~5質量%程度がより好ましい。

【0126】

酸化防止剤の含有割合としては、成形材料を用いて成形体を製造する時に、成形材料の酸化劣化をより防止でき、成形体の着色や強度低下をより防止できるという点から、適宜調整することができる。例えば、樹脂組成物中0.001~10質量%程度が好ましく、0.01~5質量%程度がより好ましい。

20

【0127】

尚、成形材料を用いて成形体を製造する時に、成形材料の酸化劣化を防止でき、成形体の着色や強度低下を防止できる成形条件であれば、酸化防止剤を用いなくても良い。

【0128】

本発明では、成形材料を用いて成形体を製造する時に、成形材料の酸化劣化をより防止でき、成形体の着色や強度低下をより防止できるという点から、工程(2)の混練時に酸化防止剤を添加することが好ましい。

30

【0129】

工程(1)における熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)、及びその他の任意の添加剤を有機液体(C)(又は水(C'))の存在下で混合する方法としては、特に限定されないが、例えば、ミキサー、ブレンダー、二軸混練機、ニーダー、ラボプラストミル、ホモジナイザー、高速ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、遊星攪拌装置、3本ロール等の混合、又は攪拌出来る装置を用いる方法が挙げられる。なお、混合中に、加熱、及び/又は減圧を行い、有機液体(C)(又は水(C'))をある程度除去してもよい。有機液体(C)(又は水(C'))の存在下で、上記成分を混合することにより、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂(A)中での変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)又は変性植物繊維(b)の乾燥時の凝集を抑制することが出来、均一な分散体を得ることが出来る。

40

【0130】

混合後、得られる混合物は、有機液体(C)(又は水(C'))を含んでいてもよく、また実質的に含まない粉末やペレットであってもよい。

【0131】

上記の工程(1)における混合後、得られる混合物は、工程(2)により、混練される。上記の混合物を混練する方法としては、二軸混練機、ニーダー、固相せん断押し機等の加熱と攪拌が出来る装置で混練(溶融混練)する方法等が挙げられる。また、上記の混合物を公知の粉碎機で粉碎した後に混合しても良い。

50

【 0 1 3 2 】

工程（２）は、上記の工程（１）で得られた混合物を、酸化防止剤の存在下で、さらに混練する工程であることが好ましい。酸化防止剤の配合割合は上記の通りである。

【 0 1 3 3 】

なお、工程（２）の混練中に有機液体（Ｃ）（又は水（Ｃ'））を除去してもよいが、好ましくは、工程（１）の段階で、工程（２）の処理を行う樹脂と繊維の混合物の全量に対して有機液体（Ｃ）（又は水（Ｃ'））の含有量が１０質量％以下となるまで除去しておくことが好ましい。

【 0 1 3 4 】

上記混練における混練温度としては、用いられる熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）の種類に応じて適宜設定されるが、例えば、０～３００が好ましく、５０～２５０がより好ましい。また、高密度ポリエチレンの場合は１６０～２００が好ましく、ポリプロピレンの場合は１６０～２２０程度が好ましく、１７０～２１０程度がより好ましい。また、ポリ乳酸である場合には、１６０～２２０が好ましく、１７０～２１０がより好ましい。

10

【 0 1 3 5 】

工程（１）において、変性植物繊維（ｂ）を用いた場合、工程（１）において、有機液体（Ｃ）（又は水（Ｃ'））の存在下で前記熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）と共に混合することにより、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）中で、変性植物繊維（ｂ）の凝集を抑制することが出来、均一に分散した混合物を得ることが出来る。上記の混合物を工程（２）において、混練すると、混練中に熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）中で変性植物繊維（ｂ）が解繊され、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）が分散された樹脂組成物を製造することが出来る。

20

【 0 1 3 6 】

前記、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、変性マイクロフィブリル化植物繊維（Ｂ）又は変性植物繊維（ｂ）、及び有機液体（Ｃ）（又は水（Ｃ'））を混合し混合物を得、混練する具体的な方法としては、例えば、図１～図３に示す製造方法（Ⅰ）～（ⅠⅠⅠ）等が挙げられる。

【 0 1 3 7 】

製造方法（Ⅰ）

図１は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、及び植物繊維（ｂ'）を膨潤させることが可能な液体中で、植物繊維（ｂ'）をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性植物繊維（ｂ）を、有機液体（Ｃ）の存在下で混合することを含む工程（１）を含む本発明の製造方法を詳細に説明した図である。

30

【 0 1 3 8 】

図１に示す製造方法（Ⅰ）は、植物繊維（ｂ'）を膨潤させることが可能な液体中で膨潤させ、膨潤した植物繊維（ｂ'）をアルキル又はアルケニル無水コハク酸（以下、ＡＳＡともいう）でエステル化し、ＡＳＡ変性植物繊維（ｂ）を調製する工程、得られたＡＳＡ変性植物繊維（ｂ）に有機液体（Ｃ）又は水（Ｃ'）を配合し、有機液体含有ＡＳＡ変性植物繊維を調製する工程、得られる有機液体含有ＡＳＡ変性植物繊維と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）とを混合する工程、及び混合物を混練し、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）中で変性植物繊維（ｂ）を解繊させる工程を含む。

40

【 0 1 3 9 】

植物繊維（ｂ'）をＡＳＡでエステル化する方法としては、前記の方法が挙げられる。また、ＡＳＡ変性植物繊維（ｂ）中に存在するカルボン酸基をさらに変性してもよい。カルボン酸基の変性方法としては、前記で挙げられた方法を用いることが出来る。

【 0 1 4 0 】

製造方法（ⅠⅠ）

図２は、本発明の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂（Ａ）、及び植物繊維（ｂ'）を膨潤させることが可能な液体中で、植物繊維（ｂ'）をアルキル若しくはアルケニル無水コハ

50

ク酸で変性されて得た変性植物繊維 (b) を解繊し、得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) を有機液体 (C) の存在下で混合することを含む工程 (1) を含む本発明の製造方法を詳細に説明した図である。

【 0 1 4 1 】

図 2 に示す製造方法 (I I) は、植物繊維 (b ') を膨潤させることが可能な液体中で膨潤させ、膨潤した植物繊維 (b ') を A S A でエステル化し、得られる A S A 変性植物繊維 (b) を解繊させる工程、得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) に有機液体 (C) を配合し、有機液体含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を調製する工程、得られる有機液体含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) とを混合する工程、さらに、必要に応じて、得られる混合物を混練する工程を含む。

10

【 0 1 4 2 】

植物繊維 (b ') を A S A でエステル化する方法としては、前記の方法が挙げられる。また、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 中に存在するカルボン酸基をさらに変性してもよい。カルボン酸基の変性方法としては、前記で挙げられた方法を用いることが出来る。

【 0 1 4 3 】

製造方法 (I I I)

図 3 は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 、及びマイクロフィブリル化植物繊維 (B ') を膨潤させることが可能な液体中で、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) を、有機液体 (C) の存在下で混合する工程 (1) を含む本発明の製造方法を詳細に説明した図である。

20

【 0 1 4 4 】

図 3 に示す製造方法 (I I I) は、マイクロフィブリル化植物繊維 (B ') を膨潤させることが可能な液体中で膨潤させ、膨潤したマイクロフィブリル化植物繊維 (B ') を A S A でエステル化し、得られる A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) に有機液体 (C) を配合し、有機液体含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を調製する工程、得られる有機液体含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) とを混合する工程、さらに、必要に応じて、得られる混合物を混練する工程を含む。

30

【 0 1 4 5 】

マイクロフィブリル化植物繊維を調製する方法、及びマイクロフィブリル化植物繊維 (B ') を A S A でエステル化する方法としては、前記の方法が挙げられる。また、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) 中に存在するカルボン酸基をさらに変性してもよい。カルボン酸基の変性方法としては、前記で挙げられた方法を用いることが出来る。

【 0 1 4 6 】

これらの製造方法において、図 1 に示す製造方法 (I) は、混練中に樹脂 (A) 中で変性植物繊維 (b) が解繊され、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A) 中で、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) が分散される。その為、変性植物繊維 (b ') を解繊させる工程を設ける必要がなく、生産性を向上出来るという観点から好ましい。

40

【 0 1 4 7 】

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂が、及び変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) を含む樹脂組成物であって、樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) の繊維長の方向と異なる方向に積層してなる構造を有することが好ましい。

【 0 1 4 8 】

また、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) の繊維長の方向と同じ方向に、一軸配向した熱可塑性樹脂の繊維状芯を有し、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) と該繊維状芯との間で、熱可塑性樹脂のラメラ層が、変性マイクロフィブリル化植物繊維 (B) の繊維

50

長の方向と異なる方向に積層してなる構造を有することが好ましい。

【0149】

前記樹脂組成物では、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)はマイクロフィブリル化植物繊維(B')をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得られるものであることが好ましい。

【0150】

前記変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)は、マイクロフィブリル化植物繊維(B')を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びに少なくとも1種のアシル化変性処理により得られるものであることが好ましい。

【0151】

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、並びに変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)及び/又は変性植物繊維(b)を含む樹脂組成物であって、該変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)及び変性植物繊維(b)が、マイクロフィブリル化植物繊維(B')及び/又は植物繊維(b')を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びに少なくとも1種のアシル化変性処理により得られるものであることが好ましい。

【0152】

変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)、変性植物繊維(b)、マイクロフィブリル化植物繊維(B')及び植物繊維(b')は、前述の通りである。アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びに少なくとも1種のアシル化変性処理は、前述の通りである。

【0153】

前記、熱可塑性樹脂としては、前記で挙げられたものを用いることができ、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びポリアセタール系樹脂が好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0154】

樹脂組成物中の変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の繊維径の平均値としては、通常4~800nm程度、好ましくは20~500nm程度、特に好ましくは10~400nm程度である。

【0155】

なお、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の繊維径の平均値は、電子顕微鏡の視野内の変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の少なくとも50本以上について測定した時の平均値である。

【0156】

本発明の樹脂組成物、また、前記の製造方法によって得られる樹脂組成物は、所望の形状に成形され樹脂成形材料として用いることが出来る。樹脂成形材料の形状としては、例えば、シート、ペレット、粉末等が挙げられる。これらの形状を有する成形材料は、例えば金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等を用いて得られる。

【0157】

更に前記の成形材料は、所望の成形条件によって樹脂成形体を製造することが出来る。樹脂成形体としては、マイクロフィブリル化植物繊維を含有する樹脂成形物が使用されていた分野に加え、より高い機械強度(引っ張り強度等)が要求される分野にも使用出来る。例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等; 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; 携帯電話等の移动通信機器等の筐体、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、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等; 建築材; 文具等の事務機器等、容器、コンテナ等として有効に使用することが出来る。

【発明の効果】

【0158】

本発明の樹脂組成物の製造方法によると、簡便な工程により、疎水性の高い樹脂中にお

10

20

30

40

50

いてもマイクロフィブリル化植物繊維を均一に分散させることが出来る。その為、得られる樹脂組成物を成形してなる成形材料は、高強度なものが得られ、機械的強度に優れるという効果を奏する。

【0159】

また、本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物中で熱可塑性樹脂がラメラ層を形成し、該ラメラ層が変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の繊維長の方向と異なる方向に積層してなるという規則的な構造を有する。その為、当該樹脂組成物から成形される成形体は、機械的強度に優れるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0160】

【図1】本発明の製造方法の一実施態様のスキームを示す。

【図2】本発明の製造方法の一実施態様のスキームを示す。

【図3】本発明の製造方法の一実施態様のスキームを示す。

【図4】実施例1で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【図5】比較例3で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【図6】実施例3で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【図7】実施例3で製造された成形体のTEM写真である。

【図8】実施例9で製造された成形体のTEM写真である。

【図9】比較例4で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【図10】比較例2で製造された成形体のTEM写真である。

【図11】実施例15で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【図12】比較例9で製造された成形体のX線CTスキャナによる解析画像である。

【発明を実施するための形態】

【0161】

[実施例]

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0162】

[実施例1]

<リファイナー処理植物繊維の調製>

針葉樹漂白クラフトパルプ(NBK P)のスラリー(スラリー濃度:2質量%)をシングルディスクリファイナー(熊谷理機工業(株)製)に通液させ、カナディアンスタンダードフリーネス(CSF)が100ml以下となるまで繰り返しリファイナー処理を行った。次いで得られたスラリーを遠心分離機((株)コクサン製)を用いて20質量%まで濃縮し、NBK P(リファイナー処理)を調製した。

【0163】

<アルケニル無水コハク酸(ASA)変性植物繊維の調製>

上記の含水のNBK P(リファイナー処理)10,000g(固形分2,000g)にN-メチルピロリドン(NMP)を8,000g加え、3本ブレード型攪拌・混合機((株)井上製作所製:「トリミックSTX-50」)に投入した後、攪拌を開始し、40~50で減圧脱水した。次いで、T-NS135(無水コハク酸以外の炭素数が16のASA、星光PMC(株)製)を1,988g、炭酸カリウムを170g加え、65で1.5時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにエタノールによって溶媒置換を行い、エタノール(EtOH)含有のASA変性植物繊維(ASA変性NBK P)を得た。得られたASA変性植物繊維の置換度を以下の方法により算出した結果、0.37であった。また、エタノール含有ASA変性NBK P中の水分含有率とエタノール含有率を以下の方法により算出した結果、水分含有率は1.4%、エタノール含有率は73.6%であった。

【0164】

<ASA変性植物繊維の置換度(DS)の算出>

10

20

30

40

50

A S A 変性植物繊維中の A S A とセルロースのエステル結合を、水酸化ナトリウム溶液中 70 で加熱攪拌することで加水分解した。その後、0.1 N 塩酸水溶液で逆滴定し、加水分解により生成した A S A 量を求めることによって A S A 変性の置換度 (D S) を算出した。なお、逆滴定の際の指示薬としては、フェノールフタレインを用いた。

【 0 1 6 5 】

具体的には、A S A 変性植物繊維の乾燥物を約 0.5 g、100 ml ビーカーに精秤し、エタノール 15 ml、蒸留水 5 ml を加え室温で 30 分攪拌した。その後、0.5 N 水酸化ナトリウム溶液 10 ml を加え、70 で 15 分攪拌した後、室温まで冷却し更に 1 晩攪拌した。得られた混合液に 85 % フェノールフタレインのエタノール溶液を数滴加えた後、0.1 N 塩酸水溶液で逆滴定し、加水分解により生成した A S A 量を測定した。用いた A S A 変性植物繊維量と滴定にて測定した A S A 量から置換度を算出した。

10

【 0 1 6 6 】

< 水分含有率、及び有機液体含有率の算出 >

有機液体含有 A S A 変性植物繊維 (A S A 変性 N B K P) の水分含有率の測定にはカールフィッシャー水分計 (京都電子 (株) 製 : 「 M K C - 6 1 0 」) を用いた。

【 0 1 6 7 】

また、赤外線水分計 ((株) ケット科学研究所製 : 「 F D - 7 2 0 」) を用いて有機液体含有 A S A 変性植物繊維中の揮発分を測定した。

【 0 1 6 8 】

上記で得られた、揮発分、水分量より有機液体の含有率は以下の式から算出した。

20

【 0 1 6 9 】

有機液体含有率 [%] = (赤外線水分計で測定した揮発分 [%]) (カールフィッシャー水分計で測定した水分含有率 [%])

【 0 1 7 0 】

< A S A 変性植物繊維と樹脂との複合化 >

上記のエタノール含有 A S A 変性植物繊維 (A S A 変性 N B K P、エタノール含有率 : 73.6 質量%、水分含有率 : 1.4 質量%) に、エタノールを加えて固形分濃度を 3.0 質量% に調製した。このエタノールに分散された A S A 変性 N B K P (固形分 52.1 g) に、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (M A P P、東洋紡績 (株) 製 : 「 トーヨー タック P M A H 1 0 0 0 P 」、酸含有量 5.7 質量%、メルトフローレート : 110 g / 10 分 (190 、 2.16 k g)) 12.9 g、及び炭酸カルシウム (C a C O ₃、(白石工業 (株) 製、 「 b r i l l i a n t 1 5 」) 4 g、及び高密度ポリエチレン (H D P E、住友精化 (株) 製 : 商品名 : 「 フロービーズ H E 3 0 4 0 」、融点 : 130) 31.0 g それぞれにエタノールを加え固形分濃度を 10.0 質量% に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行い、A S A 変性 N B K P と樹脂の混合物 (マスターバッチ) を調製した。

30

【 0 1 7 1 】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【 0 1 7 2 】

A S A 変性 N B K P : 52.1 質量% (N B K P 由来部分 (30 質量%) + A S A 由来部分 (22.1 質量%))

樹脂 : 43.9 質量% (M A P P : (12.9 質量%) + H D P E (31 質量%))

炭酸カルシウム : 4 重量%。

40

【 0 1 7 3 】

また、得られたマスターバッチ中の水分含有率、及びエタノール含有率を上記測定方法によって測定したところ、水分含有率は 0.5 %、エタノール含有率は 2.0 % であった。

【 0 1 7 4 】

次いで、得られたマスターバッチ 100 g と、H D P E (旭化成ケミカルズ (株) 製、 「

50

サンテック - HD J320」) 200 g との混合物を、二軸混練機 ((株) テクノベル製: 「KZW」、スクリー径: 15 mm、L/D: 45、スクリー回転数: 200 rpm、せき止め構造: 0 個、処理速度 200 g/時) にて 140 で 1 パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー ((株) テクノベル製) を用いてペレット化した後、射出成型機 (日精樹脂 (株) 製: 「NPX7-1F」) に投入し、ダンベル型の試験片 (厚さ 1 mm) を得た。なお、加熱筒 (シリンダー) 温度は 160、金型温度は 40 の条件下で成形を行った。

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0175】

ASA 変性 NBKP: 17.4 質量% (NBKP 由来部分 (10 質量%) + ASA 由来部分 (7.4 質量%))

樹脂: 81.3 質量% (MAPP: (4.3 質量%) + HDPE (77.0 質量%))

炭酸カルシウム: 1.3 重量%。

【0176】

得られたダンベル型試験片について、万能試験機 (インストロンジャパンカンパニイリミテッド (社) 製: 「インストロン 3365 型試験機」) を用いて引っ張り強度と弾性率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0177】

さらに、得られた成形体を X 線 CT スキャナ (SKYSCAN 製: 「SKYSCAN 1172」) を用いて観察した。図 4 に X 線 CT スキャナによる解析画像を示す。

【0178】

[実施例 2]

実施例 1 の < ASA 変性植物繊維の調製 > において、NBKP と ASA の反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、含水 ASA 変性 NBKP を得た。得られた ASA 変性 NBKP の置換度は、0.34 であった。

【0179】

この含水 ASA 変性 NBKP (固形分濃度: 20 質量%) と MAPP (東洋紡績 (株) 製: 商品名「トヨータク PMA H1000P」)、及び高密度ポリエチレン樹脂 (HDPE、住友精化 (株) 製: 商品名「フロービーズ HE3040」) をミキサーにて 1 分間攪拌した。

【0180】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0181】

ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維: 50.3 質量% (マイクロフィブリル化植物繊維由来 (30 質量%) + ASA 由来部分 (20.3 質量%))

樹脂: 45.7 質量% (MAPP: (12.9 質量%) + HDPE (32.8 質量%))

炭酸カルシウム: 4 重量%。

【0182】

得られた樹脂組成物をトリミックス TX-5 (井上製作所 (株) 製) を用いて減圧乾燥した。次いで、上記の混合物を 140 で 1 パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー ((株) テクノベル製) を用いてペレット化した後、射出成型機 (NPX7-1F、日精樹脂 (株) 製) に投入し、ダンベル型の試験片 (厚さ 1 mm) を得た。なお、加熱筒 (シリンダー) 温度は 160、金型温度は 40 の条件下で成形を行った。

【0183】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0184】

[比較例 1]

実施例 1 において、ASA 変性 NBKP を用いず、HDPE の粉末 (住友精化 (株) 製

10

20

30

40

50

：商品名「フロービーズHE3040」)のみを用いて実施例1と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【0185】

得られたダンベル型の試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表1に示す。また後述の方法で荷重たわみ温度(HDT)、及び平均線膨張率を測定した。結果を表3及び5に示す。

【0186】

[比較例2]

実施例1において、ASA変性NBKPを用いず、HDPEのペレット(旭化成ケミカルズ(株)製：商品名「サンテック-HD J320」)のみを用いて、実施例1と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【0187】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表1に示す。また後述の方法で荷重たわみ温度(HDT)、平均線膨張率及び熱伝導率を測定した。結果を表3～5に示す。

【0188】

更に、得られた成形体を透過型顕微鏡(TEM)によって観察した。TEM写真を図10に示す。

【0189】

[比較例3]

実施例1において、未変性のエタノール含有NBKPを用いた以外は、実施例1と同様の方法により、複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0190】

得られた成形体を実施例1と同様、X線CTスキャナを用いて観察した。図5にX線CTスキャナによる解析画像を示す。

【0191】

さらに、得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表1に示す。

【0192】

【表1】

表 1

実施例	ASA変性植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有溶媒	カルボキシル基の変性	ASA変性 シロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例1	0.4	EtOH	H	18	3.13	54.1
実施例2	0.34	水	H	16.8	2.52	50.3
比較例1	-	-	-	-	1.06	21.6
比較例2	-	-	-	-	0.82	23.4
比較例3	0	EtOH	-	10	1.64	37.8

【0193】

<結果と考察>

図4のX線CTスキャナの結果より、実施例1の方法で樹脂とASA変性植物繊維(ASA変性NBKP)を混合した場合は、樹脂と混練する前の幅数10 μ mのNBKP繊維は観察されず、幅数 μ mの繊維が僅かに観察されるものの、殆ど繊維は検出されず、多くの繊維が700nmの検出限界以下まで解繊されていることがわかる。

【0194】

一方、図5のX線CT画像には、幅2～10 μ mの繊維が多数観察された。比較例3のように未変性のNBKPと樹脂とを混練した場合は、NBKPが十分に解繊されず、幅数 μ m以上の未解繊繊維が多く存在していることが分かる。

【0195】

ASA変性NBKPを用いた場合は、ASA変性NBKPと樹脂の界面密着性が優れるため、混練中のせん断応力によりASA変性NBKPが樹脂中でナノ解繊し、結果としてASA変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂からなる複合材料を得ることが出来るのに対し、未変性NBKPを用いた場合は、樹脂とNBKPの親和性が悪いため、十分にマイクロフィブリル化された複合材料が得られないと推測される。

【0196】

また、表1からASA変性植物繊維(ASA変性NBKP)とHDPEを混合する際に、有機液体を含む実施例1、及び含水のASA変性植物繊維を用いた実施例2は、樹脂単独、又は未変性の植物繊維を用いた比較例3と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。実施例1のように有機液体(C)中でASA変性NBKPと樹脂を混合した後に混練することで、未変性のパルプを用いた比較例3、並びに含水のASA変性パルプを用いた実施例2と比較してナノ解繊化がより促進しているため結果として力学特性に優れた複合材料が得られてものと思われる。

【0197】

また、植物繊維(NBKP)はマイクロフィブリル化植物繊維ほど、凝集性が強くない為、実施例2のように、含水のASA変性植物繊維でも溶融混練時のせん断力にて良く分散し、結果として良好な物性が得られたものと考えられる。

【0198】

[実施例3]

<マイクロフィブリル化植物繊維の調製>

針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)のスラリー(スラリー濃度:2質量%)をシングルディスクリファイナー(熊谷理機工業(株)製)に通液させ、カナディアンスタンダードフリーネス(CSF)が100ml以下となるまで繰り返しリファイナー処理を行った。次いで得られたスラリーを遠心分離機((株)コクサン製)を用いて20質量%まで濃縮し、NBKP(リファイナー処理)を調製した。

【0199】

次いでNBKP(リファイナー処理、濃度:20質量%)375gに水を加え、全量を10kgとした(スラリー濃度:0.75質量%)。得られたリファイナー処理NBKPスラリーをビーズミル(NVM-2、アイメックス(株)製)で以下の条件で機械的解繊処理を行った。

【0200】

[解繊条件]

ビーズ:ジルコニアビーズ(直径:1mm)

ベッセル容量:2リットル

ビーズ充填量:1216ml(4612g)

回転数:2,000rpm

ベッセル温度:20

吐出量:600ml/分。

【0201】

得られたマイクロフィブリル化植物繊維スラリーを吸引ろ過し、固形分濃度が12.5質量%の含水のマイクロフィブリル化植物繊維を得た。

【0202】

<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>

上記の含水のマイクロフィブリル化植物繊維494g(固形分62g)にNMPを247g加え、トリミックスTX-5((株)井上製作所製)に投入した後、攪拌を開始し、40～50で減圧脱水した。次いで、T-NS135(無水コハク酸以外の炭素数が16

10

20

30

40

50

のASA、星光PMC（株）製）を61.6g、炭酸カリウムを21.1g、NMPを50g加え、62で1.5時間反応させた。

【0203】

反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにエタノールによって溶媒置換を行い、エタノールのASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。置換度を実施例1と同様の方法により測定した結果、0.39であった。

【0204】

得られたエタノール含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維に、エタノールを加えて固形分濃度を3.0質量%に調製した。このエタノールに分散されたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維（固形分53.3g）に、MAPP（東洋紡績（株）製：商品名「トーヨータックPMAH1000P」）12.9g、及びCaCO₃（白石工業（株）製：商品名「brilliant15」）4g、及び高密度ポリエチレン（HDPE）（住友精化（株）製：商品名「フロービーズHE3040」）29.8gそれぞれにエタノールを加え、固形分濃度を10.0質量%に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行いASA変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を調製した。

【0205】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0206】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維：53.3質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来（30質量%）+ASA由来部分（23.3質量%））

樹脂：42.7質量%（MAPP：（12.9質量%）+HDPE（29.8質量%））

【0207】

炭酸カルシウム：4重量%

次いで、得られたマスターバッチ100gと、HDPE（旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック-HD J320」）200gとの混合物を、（株）テクノベル製の二軸混練機（KZW、スクリュージ径：15mm、L/D：45、スクリュージ回転数：200rpm、せき止め構造：0個、処理速度200g/時）にて140で1パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー（（株）テクノベル製）を用いてペレット化した後、射出成型機（NPX7-1F、日精樹脂（株）製）に投入し、ダンベル型の試験片（厚さ1mm）を得た。なお、加熱筒（シリンダー）温度は160、金型温度は40の条件下で成形を行った。

【0208】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0209】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維：17.8質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来（10質量%）+ASA由来部分（7.8質量%））

樹脂：80.9質量%（MAPP：（4.3質量%）+HDPE（76.3質量%））

炭酸カルシウム：1.3重量%。

【0210】

得られた厚さ1mmのダンベル型試験片を用いて実施例1と同様の方法によって引張り強度、弾性率を測定した。測定結果を表2に示す。更に、後述の方法により、平均線膨張率、熱伝導率、及び荷重たわみ温度（HDT）を測定した。結果を表3～5に示す。

【0211】

得られた成形体を実施例1と同様、X線CTスキャナを用いて観察した。図6にX線CTスキャナによる解析画像を示す。

【0212】

10

20

30

40

50

更に、得られた成形体を透過型顕微鏡（TEM）によって観察した。TEM写真を図7に示す。

【0213】

[実施例4]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにイソプロパノール（IPA）によって溶媒置換を行い、IPA含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

【0214】

得られたIPA含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例3と同様の方法により、樹脂と複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

10

【0215】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0216】

[実施例5]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにアセトンによって溶媒置換を行い、アセトン含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

20

【0217】

得られたアセトン含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例3と同様の方法により、樹脂と複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【0218】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0219】

[実施例6]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにアセトン、ジオキサンによって順次溶媒置換を行い、ジオキサン含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

30

【0220】

得られたジオキサン含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例3と同様の方法により、樹脂と複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【0221】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0222】

[実施例7]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにアセトン、酢酸エチルによって順次溶媒置換を行い、酢酸エチル含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

40

【0223】

得られた酢酸エチル含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例3と同様の方法により、樹脂と複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【0224】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表2に示す。

50

【 0 2 2 5 】

[実施例 8]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブリル化植物繊維と A S A の反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにアセトン、ヘキサンによって順次溶媒置換を行い、ヘキサン含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

【 0 2 2 6 】

得られたヘキサン含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法により、樹脂と複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 2 7 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 2 8 】

[実施例 9]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブリル化植物繊維と A S A の反応後、アセトン、エタノールで順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩に変性されたエタノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.42 であった。また、得られたエタノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法により、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と H D P E との複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 2 9 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 0 】

また、得られた成形体を透過型顕微鏡 (T E M) によって観察した。T E M 写真を図 8 に示す。

【 0 2 3 1 】

[実施例 1 0]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブリル化植物繊維と A S A の反応後、アセトン、エタノール、水で順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩で変性された水含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。これを水に分散させて、3 質量%の分散液とし、攪拌している所に 16 質量%の塩化カルシウム水溶液を添加して 1 時間攪拌することにより、カルボキシル基がカルシウム塩で変性された水含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。これを吸引ろ過した後、イソプロパノールで溶媒置換することにより、カルボキシル基がカルシウム塩で変性されたイソプロパノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.34 であった。また、得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法により、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 3 2 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 3 】

更に、後述の方法で荷重たわみ温度 (H D T) を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 3 4 】

[実施例 1 1]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブリル化植物繊維と A S A の反応後、アセトン、エタノールで順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩に変性されたエタノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 6 6 4

10

20

30

40

50

g (固形分 104 g) を得た。得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.37 であった。これをトリミックス T X - 5 ((株) 井上製作所製) に投入し、N M P 400 g を加え、攪拌しながら減圧蒸留することでエタノールを除去した。ここにヨードメタン 38.8 g を加え、50 で 2 時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにエタノールによって溶媒置換を行うことにより、カルボキシル基がメチル基でエステル化されたエタノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。また、得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法により、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 3 5 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 6 】

[実施例 1 2]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブリル化植物繊維と A S A の反応後、アセトン、エタノールで順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩に変性されたエタノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 664 g (固形分 104 g) を得た。得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.37 であった。これを 3 本ブレード型攪拌・混合機 ((株) 井上製作所製「トリミックス T X - 5」) に投入し、N M P 400 g を加え、攪拌しながら減圧蒸留することでエタノールを除去した。ここにヨードオクタン 130 g を加え、70 で 18 時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにイソプロパノールによって溶媒置換を行うことにより、カルボキシル基がオクチル基でエステル化されたイソプロパノール含有 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.37 であった。また、得られた A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法により、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形し、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 3 7 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 8 】

[比較例 4]

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、A S A とマイクロフィブリル化植物繊維との反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、含水 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

【 0 2 3 9 】

この含水 A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (固形分濃度 : 20 質量%) と M A P P (東洋紡績 (株) 製 : 商品名「トーヨータック P M A H 1 0 0 0 P」)、及び高密度ポリエチレン樹脂 (H D P E、住友精化 (株) 製 : 商品名「フロービーズ H E 3 0 4 0」) をミキサーにて 1 分間攪拌した。

【 0 2 4 0 】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【 0 2 4 1 】

A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 : 54 質量% (マイクロフィブリル化植物繊維由来 (30 質量%) + A S A 由来部分 (24 質量%))

樹脂 : 42 質量% (M A P P : (12.9 質量%) + H D P E (29.1 質量%))

炭酸カルシウム : 4 重量%。

【 0 2 4 2 】

得られた樹脂組成物を (株) テクノベル製の二軸混練機 (K Z W、スクリー径 : 15 mm、L / D : 45、スクリー回転数 : 200 r p m、せき止め構造 : 0 個、処理速度

10

20

30

40

50

200 g/時)にて98 で2パスし脱水と混合を行った。次いで、上記の混合物を140 で1パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー(株)テクノベル製)を用いてペレット化した後、射出成型機(NPX7-1F、日精樹脂(株)製)に投入し、ダンベル型の試験片(厚さ1mm)を得た。なお、加熱筒(シリンダー)温度は160、金型温度は40の条件下で成形を行った。

【0243】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表2に示す。また、後述する方法により、平均線膨張率を測定した。結果を表3に示す。

【0244】

得られた成形体を実施例1と同様、X線CTスキャナを用いて観察した。図9にX線CTスキャナによる解析画像を示す。

【0245】

【表2】

表 2

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	加ポキシル 基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強 度 [MPa]
実施例3	0.40	EtOH	H	18	2.77	52.1
実施例4	0.39	IPA	H	17.8	3.43	56.2
実施例5	0.39	アセトン	H	17.8	2.88	52.8
実施例6	0.34	ジメチル	H	16.8	2.19	50.1
実施例7	0.34	酢酸エチル	H	16.8	2.40	51.2
実施例8	0.34	ヘキサン	H	16.8	2.10	47.4
実施例9	0.42	EtOH	K	18.3	3.44	53.7
実施例10	0.34	IPA	Ca	16.8	2.92	55.1
実施例11	0.37	EtOH	メチル	17.7	2.89	56.2
実施例12	0.37	IPA	エチル	19.9	2.68	57.8
比較例4	0.40	水	H	18	1.37	37.6

【0246】

[平均線膨張率測定]

実施例3、比較例1、比較例2、及び比較例4で各々得られた厚さ1mmのダンベル型試験片の中央部(縦4mm、横1mm、高さ20mm)を切り出し、熱機械的分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製、EXSTAR TMA/SS6100)を用いて平均線膨張率測定を行った。結果を表3に示す。

【0247】

条件：荷重3gf、スパン20mmの引張モード、窒素雰囲気下、1分間に5の割合で温度を20から100まで上昇させた後、一旦、-20まで冷却し、再び1分間に5の割合で温度を上昇させて0~60の時の平均線膨張率を求めた。

【0248】

【表 3】

表 3

	平均線膨張率 (ppm/K)
実施例 3	47
比較例 1	248
比較例 2	240
比較例 4	110

【0249】

10

〔熱伝導率測定〕

実施例 3、及び比較例 2 で各々得られた厚さ 1 mm のダンベル型試験片より直径 5 mm、厚さ 1 mm の円柱を厚さ方向が射出方向と垂直になる様に切りだした。

【0250】

得られた測定試料をアルキメデス法により密度を測定すると共に、レーザーフラッシュ法熱物性測定装置(京都電子工業(株)製、「LFA-502」)を用いて比熱、及び、熱拡散率を測定し、密度、比熱、熱拡散率の積として熱伝導率を算出した。結果を表 4 に示す。

【0251】

【表 4】

20

表 4

	熱伝導率 (W/m・K)
実施例 3	1.33
比較例 2	0.55

【0252】

〔荷重たわみ温度(HDT測定)〕

実施例 3、実施例 10、比較例 1、及び比較例 2 で作製した厚さ 4 mm の短冊型の試験片を用いて、HDT 試験装置((株)東洋精機製作所製:「6M-2」)を用いてフラットワイズ法により荷重たわみ温度(HDT)を測定した。結果を表 5 に示す。

30

【0253】

条件: 支点間距離: 64 mm、負荷曲げ応力: 0.45 MPa、試験開始温度: 30、昇温速度: 120 / h。

【0254】

【表 5】

表 5

	HDT (°C)
実施例 3	109
実施例 10	114
比較例 1	81
比較例 2	78

40

【0255】

<結果と考察>

実施例 3 で示すように、あらかじめ NBKP を解織した後マスターバッチを調製する方法を用いた場合、水を含む比較例 4 と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。

【0256】

50

また、実施例 4 ~ 8 で示すように、ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維と HDPE を混合する際に、有機液体であるイソプロパノール、アセトン、ジオキサン、酢酸エチル、ヘキサンを用いた場合においても、水を含む比較例 4 と比較して弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。

【0257】

また、図 6、及び図 9 に示すように実施例 3 で得られる成形体は、有機液体 (C) 中で ASA 変性 CNF と樹脂を混合・混練することにより、水を含む比較例 4 よりも樹脂中にマイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散させることが可能となった。

【0258】

さらに図 7、及び図 8 に示すように、実施例 3 及び実施例 9 で得られる成形体は、HDPE のラメラ層を形成され、当該ラメラ層がマイクロフィブリル化植物繊維の繊維長の方向に対して異なる方向に規則的に積層していることが確認出来た。さらに図 7、及び図 8 に示すように、実施例 3 で得られる成形体は、マイクロフィブリル化植物繊維の繊維長の方向と同じ方向に、一軸配向した HDPE の繊維状芯が形成され、マイクロフィブリル化植物繊維と繊維状芯との間で、HDPE のラメラ層が、マイクロフィブリル化植物繊維の繊維長の方向に対して異なる方向に積層していることも確認出来た。また図 10 に示すように、比較例 2 では図 7、及び図 8 と異なり、HDPE 特有のラメラ層が不規則に存在していることが確認された。

【0259】

また、実施例 3、比較例 2 で各々得られた試験片の熱伝導率を測定したところ、各々、 $1.33 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $0.55 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、ASA 変性 CNF と HDPE を複合化することにより HDPE の熱伝導率が向上していることが示された。

【0260】

また、表 5 に示した荷重たわみ温度 (HDT) の結果より ASA 変性 CNF を含有する複合材料は HDPE 樹脂単独よりも高い HDT、すなわち耐熱性が得られた。また、ASA のカルボキシル基をカルボン酸からカルボン酸カルシウムにすることで、さらに耐熱性が向上することが分かった。

【0261】

更に、実施例 1 の複合材料は、比較例 1、比較例 2 の樹脂単独よりも荷重たわみ温度が約 30 向上しており ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂からなる複合材料は耐熱性が向上しているがわかる。

【0262】

加えて実施例 3、比較例 4、及び比較例 1 の比較より、有機液体 (C) 中で ASA 変性 CNF と樹脂を混合・混練することにより、樹脂単独、または含水条件で実施例 1 のように有機液体 (C) 中で ASA 変性 NBKP が樹脂を混合した後に混練する方が、ASA 変性 CNF を樹脂中により均一に分散させることが可能であり、結果として平均線膨張率の非常に小さな複合材料を得ることが可能となった。

【0263】

[実施例 13]

< ASA 変性植物繊維の調製 >

実施例 1 で調製した含水の NBKP (リファイナー処理) 10,000 g (固形分 2,000 g) に NMP を 8,000 g 加え、トリックス TX-50 (株) 井上製作所製) に投入した後、攪拌を開始し、40 ~ 50 で減圧脱水した。次いで、T-NS135 (無水コハク酸以外の炭素数が 16 の ASA、星光 PMC (株) 製) を 1,988 g、炭酸カリウムを 170 g 加え、62 で 1.5 時間反応させた。反応後、エタノールで洗浄し、カルボキシル基の一部がカリウム塩である、エタノール含有の ASA 変性 NBKP を得た。得られた ASA 変性 NBKP の置換度は、0.37 であった。

【0264】

得られたエタノール含有 ASA 変性 NBKP に、エタノールを加えて固形分濃度を 3.0 質量% に調製した。このエタノールに分散された ASA 変性 NBKP (固形分 52.1

10

20

30

40

50

g) に、ポリ乳酸 (PLA) (トヨタ製: 「Uz S - 12」) 35.9 g、結晶核剤 (日産化学工業 (株) 製: 商品名「エコプロモート」) 6 g、酸化防止剤 (日清紡 (株) 製: 商品名「カルボジライト」) 6 g それぞれにエタノールを加え固形分濃度を 10.0 質量% に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行い ASA 変性 NBKP と樹脂の混合物 (マスターバッチ) を調製した。

【0265】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0266】

ASA 変性 NBKP : 52.1 質量% (NBKP 由来 (30 質量%) + ASA 由来部分 (22.1 質量%))

PLA : 35.9 質量%

結晶核剤 : 6 重量%

酸化防止剤 : 6 重量%。

【0267】

次いで、得られたマスターバッチ 100 g と、PLA ((株)トヨタ製、「Uz S - 12」) 200 g との混合物を、(株)テクノベル製の二軸混練機 (KZW、スクリー径: 15 mm、L/D: 45、スクリー回転数: 200 rpm、せき止め構造: 0 個、処理速度 200 g/時) にて 180 で 1 パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー ((株)テクノベル製) を用いてペレット化した後、射出成型機 (NPX7-1F、日精樹脂 (株) 製) に投入し、ダンベル型の試験片 (厚さ 1 mm) を得た。なお、加熱筒 (シリンダー) 温度は 190、金型温度は 40 の条件下で成形を行った。最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0268】

ASA 変性 NBKP : 17.4 質量% (NBKP 由来 (10 質量%) + ASA 由来部分 (7.4 質量%))

PLA : 78.6 質量%

結晶核剤 : 2 質量%

酸化防止剤 : 2 質量%。

【0269】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法により、引張強度及び弾性率を測定した。測定結果を表 6 に示す。

【0270】

[比較例 5]

実施例 13 において、ASA 変性 NBKP を用いず、PLA の粉末 ((株)トヨタ製、「Uz S - 12」) のみを用いて実施例 13 と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【0271】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 6 に示す。

【0272】

[比較例 6]

実施例 13 において、未変性のエタノール含有 NBKP を用いた以外は、実施例 13 と同様の方法により、複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0273】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 6 に示す。

【0274】

10

20

30

40

【表 6】

表 6

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	カルボキシル基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例13	0.37	EtOH	H/K	17.4	5.60	83.9
比較例5	-	-	-	-	2.84	60.1
比較例6	0	EtOH	-	10	4.43	79.7

10

【0275】

< 結果と考察 >

ASA変性NBKPとPLAを混合する際に、有機液体を含む実施例13は、HDPEとASA変性NBKPとを複合化した場合と同様、未変性のパルプを用いた比較例6と比較して、NBKPのナノ解繊化と均一分散化がより進んでいるため、弾性率及び引張強度が共に向上していることが明らかとなった。

20

【0276】

[実施例14] < バイオポリエチレンのとの複合化 >

実施例3において得られたマスターバッチを溶融混練する際、HDPE（旭化成ケミカルズ(株)製：商品名「サンテック - HD J320」）の代わりにバイオマスHDPE（Braskem社製：商品名「SHA7260」）を用いた以外は、実施例3と同様にして樹脂組成物を得た。

【0277】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表7に示す。

【0278】

[比較例7]

比較例2において、HDPEの粉末（住友精化(株)製：商品名「フロービーズHE3040」）の代わりにバイオマスHDPE（Braskem社製：商品名「SHA7260」）を用いた以外は比較例2と同様に成型し、ダンベル型の試験片を得た。

30

【0279】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表7に示す。

【0280】

【表 7】

表 7

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	カルボキシル基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例14	0.40	EtOH	H	18	2.41	47.6
比較例7	-	-	-	-	0.68	20.9

40

50

【0281】

< 結果と考察 >

A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維とバイオ P E を混合する実施例 1 4 は、バイオ P E 樹脂のみの比較例 7 と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることが明らかとなった。

【0282】

[実施例 1 5] < ポリアミドとの複合化 >

実施例 1 3 と同様の方法で得られた A S A 変性 N B K P に、エタノールを加えて固形分濃度を 3 . 0 質量% に調製した。このエタノールに分散された A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 (固形分 5 2 . 1 g) に、ポリアミド 1 2 (P A 1 2) (ダイセルエポニック (株) 製、商品名「ベストジント 2 1 5 9」 平均粒子径 1 0 μ m、粘度数 1 2 0 m g / l) 4 7 . 9 g をエタノールに分散させ固形分濃度を 1 0 . 0 質量% に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行い A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物 (マスターバッチ) を調製した。

10

【0283】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0284】

A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 : 5 2 . 1 質量% (ミクロフィブリル化植物繊維由来 (3 0 質量%) + A S A 由来部分 (2 2 . 1 質量%))

20

P A 1 2 : 4 7 . 9 質量%。

【0285】

次いで、得られたマスターバッチ 1 0 0 g と、P A 1 2 (ダイセルエポニック (株) 製、商品名「ベストジント 2 1 5 9」 平均粒子径 1 0 μ m、粘度数 1 2 0 m g / l) 2 0 0 g との混合物を、(株) テクノベル製の二軸混練機 (K Z W、スクリー径 : 1 5 m m、L / D : 4 5、スクリー回転数 : 2 0 0 r p m、せき止め構造 : 0 個、処理速度 2 0 0 g / 時) にて 1 8 0 で 1 パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー ((株) テクノベル製) を用いてペレット化した後、射出成型機 (日精樹脂 (株) 製 : 「 N P X 7 - 1 F 」) に投入し、ダンベル型の試験片 (厚さ 1 m m) を得た。なお、加熱筒 (シリンダー) 温度は 1 8 0、金型温度は 4 0 の条件下で成形を行った。

30

【0286】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0287】

A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維 : 1 7 . 4 質量% (ミクロフィブリル化植物繊維由来 (1 0 質量%) + A S A 由来部分 (7 . 4 質量%))

P A 1 2 : 8 2 . 6 質量%。

【0288】

得られた成形体を X 線 C T スキャナ (S K Y S C A N 社製 : 「 S K Y S C A N 1 1 7 2 」) を用いて観察した。図 1 1 に X 線 C T スキャナによる解析画像を示す。

40

【0289】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 8 に示す。

【0290】

さらに、実施例 3 と同様の方法で 0 から 6 0 における平均線膨張率を測定した。測定結果を表 9 に示す。

【0291】

[比較例 8]

実施例 1 5 において、A S A 変性 N B K P を用いず、P A 1 2 の粉末のみを用いて実施例 1 5 と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【0292】

50

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 8 に示す。

【 0 2 9 3 】

[比較例 9]

実施例 1 5 において、未変性のエタノール含有 N B K P を用いた以外は、実施例 1 5 と同様の方法により、複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【 0 2 9 4 】

得られた成形体を実施例 1 5 と同様、X 線 C T スキャナを用いて観察した。図 1 2 に X 線 C T スキャナによる解析画像を示す。

【 0 2 9 5 】

さらに、得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 8 に示す。また、実施例 3 と同様の方法で 0 から 1 0 0 における平均線膨張率を測定した。結果を表 9 に示す。

【 0 2 9 6 】

【表 8】

表 8

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	カルボキシル基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例15	0.37	E10H	H/K	17.4	2.95	62.8
比較例8	-	-	-	-	1.27	35.0
比較例9	0	E10H	-	10	1.79	41.5

【 0 2 9 7 】

【表 9】

表 9

	平均線膨張率 (ppm/K)
実施例 1 5	3 3
比較例 9	9 2

【 0 2 9 8 】

< 結果と考察 >

A S A 変性 N B K P と P A 1 2 を混合する際に、有機液体 (C) を含む実施例 1 5 は、H D P E と A S A 変性 N B K P とを複合化した場合と同様、未変性のパルプを用いた比較例 9 と比較して、N B K P のナノ解繊化と均一分散化がより進んでいるため、弾性率及び引張強度が共に向上していることが明らかとなった。

【 0 2 9 9 】

また、図 1 1、及び図 1 2 に示すように、実施例 1 5 で得られる成形体は、有機液体 (C) 中で A S A 変性 C N F と樹脂を混合・混練することにより、水を含む比較例 9 よりも樹脂中にマイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散させることが可能となった。

【 0 3 0 0 】

加えて実施例 1 5、及び比較例 9 の比較より、A S A 変性 N B K P を樹脂中に均一分散させることで、平均線膨張率の非常に小さな複合材料を得ることが可能となった。

【 0 3 0 1 】

[実施例 1 6] < ポリアセタール系樹脂との複合化 >

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、マイクロフィブ

10

20

30

40

50

リル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、水で順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩で変性された水含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。これを水に分散させて、3質量%の分散液とし、攪拌している所に16質量%の塩化カルシウム水溶液を添加して1時間攪拌することにより、カルボキシル基がカルシウム塩で変性された水含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。これを吸引ろ過した後、イソプロパノールで溶媒置換することにより、カルボキシル基がカルシウム塩で変性されたエタノール含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度は、0.34であった。また、得られたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維に、イソプロパノールを加えて固形分濃度を3.0質量%に調製した。このイソプロパノールに分散されたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維（固形分54g）に、ポリオキシメチレン（POM）（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名「F30-01」、平均粒子径12 μ m）46gをエタノールに分散させ固形分濃度を10.0質量%に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行いASA変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を調製した。

10

【0302】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0303】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維：50.3質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来（30質量%）+ASA由来部分（20.3質量%））

20

POM：49.7質量%

次いで、得られたマスターバッチ100gと、POM200g（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名「F30-01」、平均粒子径12 μ m）との混合物を、（株）テクノベル製の二軸混練機（KZW、スクリー径：15mm、L/D：45、スクリー回転数：200rpm、せき止め構造：0個、処理速度200g/時）にて170で1パスさせ、得られた溶融混練物をペレタイザー（（株）テクノベル製）を用いてペレット化した後、射出成型機（日精樹脂工業（株）製）に投入し、短冊型の試験片（幅10mm、厚さ4mm、長さ80mm）を得た。なお、加熱筒（シリンダー）温度は180、金型温度は35の条件下で成形を行った。

30

【0304】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0305】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維：16.8質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来（10質量%）+ASA由来部分（6.8質量%））

POM：83.2質量%。

【0306】

得られたダンベル型試験片を以下の方法により、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。測定結果を表10に示す。

【0307】

40

<曲げ弾性率、及び曲げ強度>

成形体を変形速度10mm/分で曲げ弾性率及び曲げ強度を測定した（ロードセル100N）。測定器として万能試験機オートグラフAG-5000E[AG-Xリフレッシュ]（（株）島津製作所製）を用いた。

【0308】

[比較例10]

実施例16において、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いず、POMの粉末（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製：商品名「F30-01」、平均粒子径12 μ m）のみを用いて実施例16と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

50

【0309】

得られたダンベル型試験片を実施例16と同様の方法によって、曲げ弾性率、及び曲げ強度を測定した。測定結果を表10に示す。

【0310】

[比較例11]

実施例16において、未変性のエタノール含有マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は、実施例16と同様の方法により、複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0311】

得られたダンベル型試験片を実施例16と同様の方法によって、曲げ弾性率、及び曲げ強度を測定した。測定結果を表10に示す。

【0312】

【表10】

表 10

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	分散 溶媒	カルシウム基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	曲げ弾 性率 [MPa]	曲げ強度 [MPa]
実施例16	0.34	IPA	Ca	16.8	4380	98.6
比較例10	-	-	-	-	2220	75.5
比較例11	0	EtOH	-	10	3650	106

【0313】

<結果と考察>

ASA変性NBKPとPOMを混合する際に、有機液体(C)を含む実施例16は、HDPEとASA変性NBKPとを複合化した場合と同様、未変性のパルプを用いた比較例10と比較して、NBKPのナノ解繊化と均一分散化がより進んでいるため、曲げ弾性率及び曲げ強度が共に向上していることが明らかとなった。

【0314】

[実施例17] <ポリプロピレンとの複合化>

実施例3で製造したASA変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物(マスターバッチ)100gとポリプロピレン(PP)(日本ポリプロ(株)製:商品名「ウィンテックWF-X6」、融点125)200gとの混合物を、(株)テクノベル製の二軸混練機(KZW、スクリー径:15mm、L/D:45、スクリー回転数:200rpm、せき止め構造:0個、処理速度200g/時)にて140で1パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー((株)テクノベル製)を用いてペレット化した後、射出成型機(日精樹脂(株)製:「NPX7-1F」)に投入し、ダンベル型の試験片(厚さ1mm)を得た。なお、加熱筒(シリンダー)温度は160、金型温度は40の条件下で成形を行った。

【0315】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0316】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維:18.0質量%(マイクロフィブリル化植物繊維由来(10質量%)+ASA由来部分(8.0質量%))

樹脂:80.7質量%(MAPP(4.3質量%)+HDPE(9.7質量%)+PP(66.7質量%))

炭酸カルシウム:1.3重量%。

【0317】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 1 1 に示す。

【 0 3 1 8 】

[比較例 1 2]

実施例 1 7 において、ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を用いず、PP のペレット（日本ポリプロ（株）製：商品名「ウィンテック WF - X 6」）のみを用いて実施例 1 7 と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【 0 3 1 9 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 1 1 に示す。

【 0 3 2 0 】

【表 1 1】

表 1 1

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	カルキシル基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例17	0.40	E10H	H	18.0	1.68	44.1
比較例12	-	-	-	-	0.68	25.7

【 0 3 2 1 】

< 結果と考察 >

ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維と PP を混合する実施例 1 7 は、PP 樹脂のみの比較例 1 2 と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることが明らかとなった。

【 0 3 2 2 】

[実施例 1 8] < 低密度ポリエチレン（LDPE）との複合化例 >

実施例 3 において ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を製造するにあたり、高密度ポリエチレン（HDPE）（住友精化（株）製：商品名「フロービーズ HE 3 0 4 0」）の代わりに LDPE（旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック - LD L 6 8 1 0」）を使用し、更に、マスターバッチと HDPE（旭化成ケミカルズ（株）製、商品名「サンテック - HD J 3 2 0」）を混合する LDPE（旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック - LD L 6 8 1 0」）を使用したこと以外は、実施例 3 と同様にして ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維を含有する樹脂組成物を得た。

【 0 3 2 3 】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【 0 3 2 4 】

ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維：18.0 質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来（10 質量%）+ ASA 由来部分（8.0 質量%））

樹脂：80.7 質量%（MAPP（4.3 質量%）+ LDPE（76.4 質量%））

炭酸カルシウム：1.3 重量%。

【 0 3 2 5 】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 1 2 に示す。

【 0 3 2 6 】

【比較例13】

実施例15において、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を用いず、LDPE（旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック-LD L6810」）のみを用いて実施例18と同様の方法により成形し、ダンベル型の試験片を得た。

【0327】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表12に示す。

【0328】

【表12】

表 1 2

実施例	ASA変性 マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体		
	DS	含有 溶媒	カルキ基 の変性	ASA変性 マイクロフィブリル化 植物繊維 含有割合 [質量%]	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
実施例18	0.40	EtOH	H	18.0	0.59	24.5
比較例13	-	-	-	-	0.15	19.6

【0329】

<結果と考察>

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とLDPEを混合する実施例18は、PP樹脂のみの比較例13と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることが明らかとなった。

【0330】

【実施例19】

<アルケニル無水コハク酸（ASA）変性植物繊維の調製>

実施例1で調製した含水のNBKP（リファイナー処理）100g（固形分20g）をジメチルスルホキシド（DMSO）によって溶媒置換を行った。この試料の固形分濃度を20質量%に調製してトリミックスTX-1（（株）井上製作所製）に投入した後、実施例1と同様の方法でASA変性反応を行った。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄を行い、さらにIPAで溶媒置換することでIPA含有のASA変性植物繊維（ASA変性NBKP）を得た。得られたASA変性NBKPの置換度（DS）は0.30であった。

【0331】

得られたIPA含有ASA変性NBKPにIPAを加えて固形分濃度を3.0質量%に調製した。このIPAに分散されたASA変性NBKP（固形分31.9g）に、高密度ポリエチレン（HDPE、旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック-HD J320」微粉碎物）34.8g及びIPAを加え固形分濃度を10.0質量%の分散液を調製した。分散液をビーカー内で攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行い、ASA変性NBKPと樹脂の混合物（マスターバッチ）を調製した。

【0332】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0333】

ASA変性NBKP：47.8質量%（NBKP由来成分（30質量%）+ASA由来部分（17.8質量%））

樹脂：HDPE（52.2質量%）

10

20

30

40

50

次いで、得られたマスターバッチ30gとHDPE（旭化成ケミカルズ（株）製：商品名「サンテック-HD J320」）60gとの混合物を、（株）テクノベル製の二軸混練機（KZW、スクリュウ系：15mm、L/D：45、スクリュウ回転数：200rpm、せき止め構造0個、処理速度200g/時）にて140℃で1パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー（（株）テクノベル製）を用いてペレット化した後、射出成型機（NPX7-1F、日精樹脂（株）製）に投入し、ダンベル型の試験片（厚さ1mm）を得た。なお、加熱塔（シリンダー）温度は160℃、金型温度は40℃の条件化で成型を行った。

【0334】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

10

【0335】

ASA変性植物繊維：16.0質量%（NBKP由来成分（10質量%）+ASA由来成分（6.0質量%））

樹脂：HDPE（84.0質量%）

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表13に示す。

【0336】

【表13】

表 13

実施例	ASA変性植物繊維			樹脂成形体		
	DS	膨潤溶媒	カルボキシル基の変性	ASA変性植物繊維含有割合[質量%]	弾性率[GPa]	引張強度[MPa]
実施例19	0.30	DMSO	H	16	2.71	45.6
比較例2	-	-	-	-	0.82	23.4
比較例3	0	-	-	10	1.64	37.8

20

30

【0337】

<結果と考察>

ASA変性時の植物繊維の膨潤溶媒としてDMSOを用いた実施例19は、HDPE単体である比較例2、およびHDPEと未変性NBKPを複合化させた比較例3と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。

【0338】

[実施例20]

<ポリプロピレンの熱分解物の調製>

40

ポリプロピレン（PP、日本ポリプロ（株）製：商品名「ノバテックMA3Q」）を700gフラスコに入れ、ガスバーナーで380～420℃に加熱した。発生した気体を冷却し、常温で液状物550gを得た。得られた液状物に対してガスクロマトグラフィー質量分析装置（（株）島津製作所製「GCMS-QP2010Ultra」）を用いてガスクロマトグラフィー質量分析を行ったところ、主成分は末端に不飽和結合を持つ炭素数9～21程度のプロピレンオリゴマーであった。得られたプロピレンオリゴマーの低沸点成分を70℃、80hPaで減圧留去し、平均炭素数18程度（¹H NMRにより解析）のポリプロピレンの熱分解物（熱分解PP）を380g得た。

【0339】

<PP骨格を有するアルケニル無水コハク酸の合成>

50

熱分解 P P 380 g に無水マレイン酸 133 g を加え、窒素雰囲気下 200 で 16 時間反応させた。反応後、ヘキサンに滴下し、生じた不溶部をメンブレンフィルター（（株）アドバンテック社製「H010A090C」）で除去し、得られたる液を濃縮して、P P 骨格を有するアルケニル無水コハク酸（熱分解 P P - A S A ）350 g を得た。

【0340】

<変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>

実施例 3 の < A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製 > において、変性剤として熱分解 P P - A S A を用いた以外は同様の方法で、変性反応を行った。反応後、ヘキサン、アセトン、エタノールで順次洗浄し、カルボキシル基がカリウム塩に変性されたエタノール含有変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度（D S）は、0.41 であった。これをトリミックス T X - 5（（株）井上製作所製）に投入し、N M P を加え、攪拌しながら減圧蒸留することでエタノールを除去した。ここにヨードメタンを加え、50 で反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらに I P A によって溶媒置換を行うことにより、カルボキシル基がメチル基でエステル化された I P A 含有変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。

10

【0341】

得られた I P A 含有変性マイクロフィブリル化植物繊維に対して、樹脂として P P（日本ポリプロ（株）製：商品名「ノバテック M A 0 4 A」微粉碎物）を用いた以外は実施例 19 と同様の方法を用い、変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂の混合物（マスターバッチ）を調製した。

20

【0342】

配合後の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0343】

変性マイクロフィブリル化植物繊維：58.5 質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来成分（30 質量%）+ P P - A S A 由来部分（28.5 質量%））

樹脂：P P（41.5 質量%）

次いで、得られたマスターバッチ 30 g と P P（日本ポリプロ（株）製：商品名「ノバテック M A 0 4 A」）60 g の混合物を、（株）テクノベル製の二軸混練機（K Z W、スクリュウ系：15 mm、L / D：45、スクリュウ回転数：200 r p m、せき止め構造 0 個、処理速度 200 g / 時）にて 180 で 1 パスさせ、得られた溶融混練物をペレタイザー（（株）テクノベル製）を用いてペレット化した後、射出成型機（N P X 7 - 1 F、日精樹脂（株）製）に投入し、ダンベル型の試験片（厚さ 1 mm）を得た。なお、加熱筒（シリンダー）温度は 170、金型温度は 40 の条件化で成型を行った。

30

【0344】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0345】

変性マイクロフィブリル化植物繊維：19.5 質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来部分（10 質量%）+ P P - A S A 由来部分（9.5 質量%））

樹脂：80.5 質量%。

40

【0346】

得られたダンベル型試験片を実施例 1 と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表 14 に示す。

【0347】

[実施例 21]

実施例 20 <変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製> において得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維を用い、混練時に酸化防止剤（B A S F（株）製：商品名「イルガノックス 1010」）を 0.3 g 添加した以外は、実施例 20 と同様の方法により、変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0348】

50

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0349】

変性マイクロフィブリル化植物繊維：19.5質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来部分（10質量%）+PP-ASA由来部分（9.5質量%））

酸化防止剤：0.3g

樹脂：80.2質量%。

【0350】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表14に示す。

【0351】

[比較例14]

実施例20において、変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いず、PPのペレット（日本ポリプロ（株）製：商品名「ノバテックMA04A」）のみを用いて実施例20と同様の方法により成形し、ダンベル試験片を得た。

【0352】

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表14に示す。

【0353】

【表14】

表 14

実施例	変性マイクロフィブリル化植物繊維			樹脂成形体			
	DS	含有溶媒	カルボキシル基の変性	変性マイクロフィブリル化植物繊維含有割合[質量%]	酸化防止剤[質量%]	弾性率[GPa]	引張強度[MPa]
実施例20	0.41	IPA	メチル	19.5	-	2.81	50.4
実施例21	0.41	IPA	メチル	19.5	0.33	3.25	55.2
比較例14	-	-	-	-	-	1.83	41.5

【0354】

<結果と考察>

熱分解PP-ASAを用いてマイクロフィブリル化植物繊維を変性させPPと複合化した実施例20、及び熱分解PP-ASAを用いてマイクロフィブリル化植物繊維を変性させ、混練時に酸化防止剤を添加した実施例21は、PP単体である比較例14と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。

【0355】

[実施例22]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにIPAによって溶媒置換し、IPA含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度(DS)は0.18であった。これをトリミックスTX-1（（株）井上製作所製）に91g（固形分13.6g）投入した後、NMP40gを加え、50℃に加熱し、攪拌しながら減圧することでIPAを留去した。

【0356】

次にその試料に塩化ベンゾイルを8.7g、ジメチルアミノピリジン（DMAPI）を22.6g加えて70℃で3時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにIPAによって溶媒置換し、IPA含有ASA変性-ベンゾイル化変性マイクロフ

10

20

30

40

50

ィブリン化植物繊維を得た。得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維のベンゾイル基由来の置換度(DS)は0.15であった。また得られた変性マイクロフィブリル化繊維を用いた以外は実施例19と同様の方法により、変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0357】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0358】

ASA変性-ベンゾイル化変性マイクロフィブリル化植物繊維：14.5質量%(マイクロフィブリル化植物繊維由来成分(10質量%)+ASA由来成分(3.6質量%)+ベンゾイル基由来成分(0.9質量%))

樹脂：HDPE(85.5質量%)

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表15に示す。

【0359】

[実施例23]

実施例3の<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>において、マイクロフィブリル化植物繊維とASAの反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにIPAによって溶媒置換し、IPA含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度(DS)は0.35であった。これをトリミックスTX-1((株)井上製作所製)に113g(固形分17g)投入した後、NMP40gを加え、50℃に加熱し、攪拌しながら減圧することでIPAを留去した。

【0360】

次にその試料に無水酢酸を2.5g、炭酸カリウムを2.6g加えて65℃で4時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、さらにIPAによって溶媒置換し、IPA含有ASA変性-アセチル化変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維のアセチル基由来の置換度(DS)は0.20であった。また得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は実施例19と同様の方法により、変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0361】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

【0362】

ASA変性-アセチル化変性マイクロフィブリル化植物繊維：17.5質量%(マイクロフィブリル化植物繊維由来成分(10質量%)+ASA由来成分(7.0質量%)+アセチル基由来成分(0.5質量%))

樹脂：HDPE(82.5質量%)

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表15に示す。

【0363】

[実施例24]

実施例23で調製したIPA含有ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維113g(固形分17g)を、無水ミリスチン酸13.5gを用いて追加変性した。追加変性する際の変性剤として、無水酢酸に換えて無水ミリスチン酸を用いる以外は、実施例23と同様の方法により、IPA含有ASA変性-ミリスチル化変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維のASA由来の置換度(DS)は0.35、ミリスチル基由来の置換度(DS)は0.22であった。また得られた変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた以外は実施例19と同様の方法により、変性マイクロフィブリル化植物繊維と樹脂との複合化、成形を行い、ダンベル型試験片を得た。

【0364】

最終的に得られた樹脂組成物の固形分の含有割合は下記の通りである。

10

20

30

40

50

【0365】

ASA変性-ミリストイル化変性マイクロフィブリル化植物繊維：19.9質量%（マイクロフィブリル化植物繊維由来成分（10質量%）+ASA由来成分（7.0質量%）+ミリストイル基由来成分（2.9質量%）

樹脂：HDPE（80.1質量%）

得られたダンベル型試験片を実施例1と同様の方法によって、弾性率、及び引張強度を測定した。測定結果を表15に示す。

【0366】

【表15】

表 15

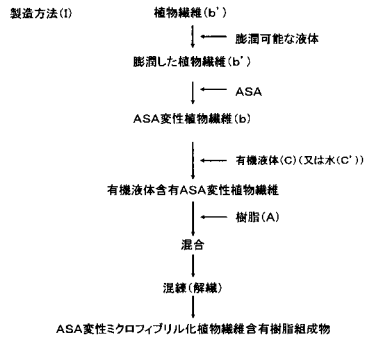
実施例	変性マイクロフィブリル化植物繊維				樹脂成形体		
	DS		含有溶媒	カルボキシル基の変性	変性マイクロフィブリル化植物繊維含有割合[質量%]	弾性率[GPa]	引張強度[MPa]
	ASA	他の変性剤					
実施例 22	0.18	0.15 (ベンゾイル)	IPA	H	14.5	2.56	51.5
実施例 23	0.35	0.20 (アセチル)	IPA	H	17.5	2.70	48.3
実施例 24	0.35	0.22 (ミリストイル)	IPA	H	19.9	1.93	43.2
比較例 2	-	-	-	-	-	0.82	23.4
比較例 3	0	-	EtOH	-	10	1.64	37.8

【0367】

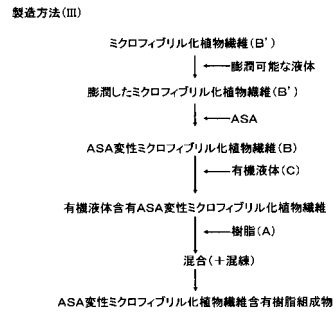
<結果と考察>

実施例22、23及び24で示すように、ASAと他の変性剤を併用して変性した変性マイクロフィブリル化植物繊維をHDPEと複合化させた場合も、HDPE単体である比較例2、及びHDPEと未変性NBKPを複合化させた比較例3と比較して、弾性率及び引張強度が共に向上していることがわかる。

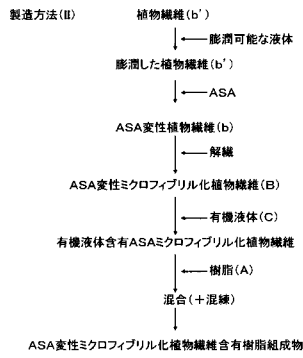
【 図 1 】



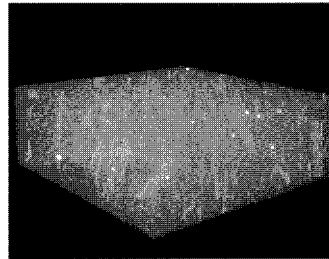
【 図 3 】



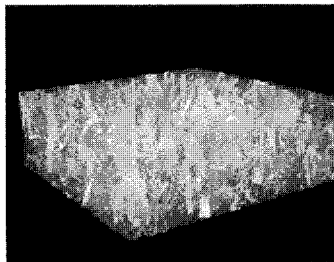
【 図 2 】



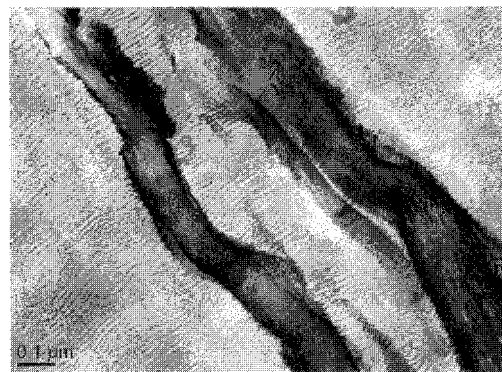
【 図 4 】



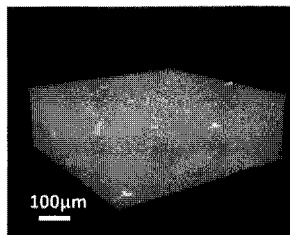
【 図 5 】



【 図 7 】



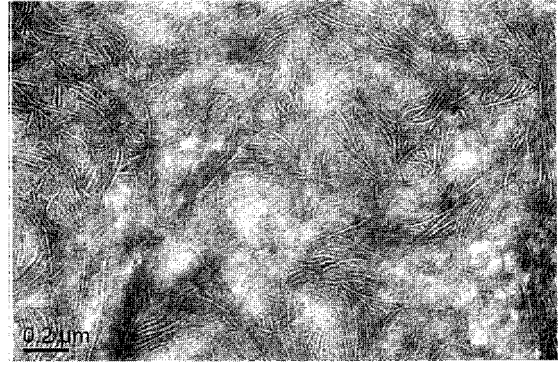
【 図 6 】



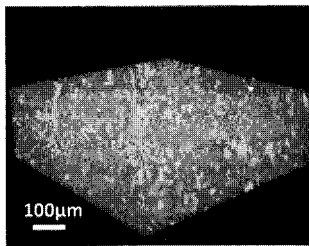
【 図 8 】



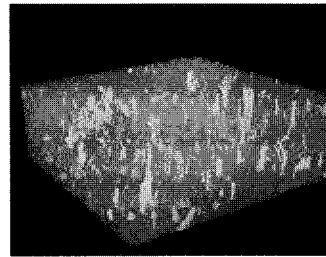
【 図 10 】



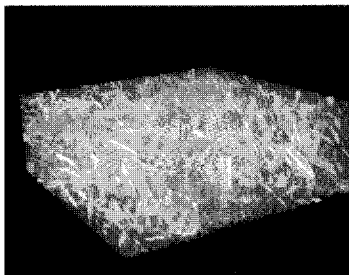
【 図 9 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成23年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発/研究開発項目(4) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発/セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

早期審査対象出願

- (72)発明者 吉村 知章
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
- (72)発明者 五十嵐 優子
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
- (72)発明者 蕪崎 大輔
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
- (72)発明者 中坪 文明
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
- (72)発明者 奥村 博昭
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
- (72)発明者 仙波 健
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-1 京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 北川 和男
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-1 京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 片岡 弘匡
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
- (72)発明者 新谷 和弘
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 吉澤 英一

- (56)参考文献 特開2012-229350(JP,A)
特開2012-214563(JP,A)
特開2001-181513(JP,A)
特開2010-106251(JP,A)
特開2012-25949(JP,A)
特開2008-308524(JP,A)
特開2008-248441(JP,A)
特表2005-526148(JP,A)
特表2003-527493(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/20
C08J 3/205
C08L 1/02
C08L 1/10
C08L 101/00