

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7610210号
(P7610210)

(45)発行日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(24)登録日 令和6年12月24日(2024.12.24)

| (51)Int. Cl. | F I |
|---------------------------|----------------|
| C 0 8 L 101/00 (2006. 01) | C 0 8 L 101/00 |
| C 0 8 K 3/01 (2018. 01) | C 0 8 K 3/01 |
| C 0 8 K 3/22 (2006. 01) | C 0 8 K 3/22 |
| C 0 8 K 3/26 (2006. 01) | C 0 8 K 3/26 |
| C 0 8 K 3/34 (2006. 01) | C 0 8 K 3/34 |

請求項の数 17 (全 32 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|-----------------------|
| (21)出願番号 | 特願2022-503676(P2022-503676) | (73)特許権者 | 504132272 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年2月25日(2021. 2. 25) | | 国立大学法人京都大学 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/007031 | | 京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1 |
| (87)国際公開番号 | W02021/172407 | (73)特許権者 | 514168843 |
| (87)国際公開日 | 令和3年9月2日(2021. 9. 2) | | 地方独立行政法人京都市産業技術研究所 |
| 審査請求日 | 令和5年9月21日(2023. 9. 21) | | 京都府京都市下京区中堂寺粟田町9 1 番地 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2020-30516(P2020-30516) | (73)特許権者 | 000122298 |
| (32)優先日 | 令和2年2月26日(2020. 2. 26) | | 王子ホールディングス株式会社 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | 東京都中央区銀座4 丁目7 番5 号 |
| | | (73)特許権者 | 000183484 |
| | | | 日本製紙株式会社 |
| | | | 東京都北区王子1 丁目4 番1 号 |
| | | (73)特許権者 | 000109635 |
| | | | 星光PMC株式会社 |
| | | | 東京都中央区日本橋本町3 丁目3 番6 号 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】解繊性が改良された繊維強化樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体及び解繊剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A)、解繊剤(B1)及び熱可塑性樹脂(C)を含有する繊維強化樹脂組成物(D)であって、前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A)が炭素数2~5のアシル基で修飾され、前記解繊剤(B1)がトリプロピレングリコール及び分子量が86~115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、樹脂組成物(D)。

【請求項2】

前記繊維強化樹脂組成物(D)が解繊剤(B2)をさらに含み、前記解繊剤(B2)がタルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項3】

前記解繊剤(B1)が、トリプロピレングリコール、___-バレロラクトン及び___-カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1又は2に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項4】

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A)がアセチル基で修飾され

、前記解織剤（B 1）が、トリプロピレングリコール、_____ - バレロラクトン及び _____ - カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 又は 2 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 5】

前記熱可塑性樹脂（C）が、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニール、ポリスチレン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体（ABS 樹脂）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネート - ABS アロイ（PC - ABS アロイ）及び変性ポリフェニレンエーテル（m - PPE）からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

10

【請求項 6】

前記ポリオレフィンが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン共重合体及びポリエチレン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 5 に記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 7】

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）がマイクロフィブリル化された疎水化リグノセルロース繊維（MFLC）である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

【請求項 8】

前記解織剤（B 1）の含有量が繊維強化樹脂組成物全質量に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 質量 % である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

20

【請求項 9】

請求項 8 に記載の繊維強化樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 10】

炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、解織剤（B 1）及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解織してマイクロフィブリル化する工程を含む、

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）とを含有する繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法であって、

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）が炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾され、

30

前記解織剤（B 1）がトリプロピレングリコール及び分子量が 8 6 ~ 1 1 5 のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、

繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法。

【請求項 11】

前記工程において解織剤（B 2）をさらに混合することにより、解織剤（B 2）をさらに含有する繊維強化樹脂組成物（D）を製造する、請求項 10 に記載の製造方法であって、前記解織剤（B 2）が、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、方法。

40

【請求項 12】

（1）炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、解織剤（B 1）及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解織してマイクロフィブリル化する第一工程と、

（2）第一工程で得られた、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解織剤（B 1）及び熱可塑性樹脂（C）を含む混合物から解織剤（B 1）を除去する第二工程を含む、

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）とを含有する繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法であって、

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）が炭素数 2 ~ 5 のアシル基

50

で修飾され、

前記解織剤（B1）がトリプロピレングリコール及び分子量が86～115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、
繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法。

【請求項13】

前記第一工程において解織剤（B2）をさらに混合することにより、解織剤（B2）をさらに含有する繊維強化樹脂組成物（D）を製造する、請求項12に記載の製造方法であって、前記解織剤（B2）が、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、方法。

10

【請求項14】

請求項10又は11の前記工程又は請求項12又は13の前記第一工程において、さらに相溶化剤（E）を混合する、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、熱可塑性樹脂（C）及び相溶化剤（E）、又はマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解織剤（B2）、熱可塑性樹脂（C）及び相溶化剤（E）を含有する繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法。

【請求項15】

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート-ABSアロイ（PC-ABSアロイ）及び変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項10～請求項14のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法。

20

【請求項16】

トリプロピレングリコール及び分子量が86～115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物からなる、炭素数2～5のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体を解織するための解織剤。

【請求項17】

前記化合物が、トリプロピレングリコール、____-バレロラクトン及び____-カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項16に記載の解織剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体及び解織剤に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロフィブリル化セルロース系繊維（本明細書では、MFC、セルロースナノファイバー又はCNFと記載することもある）は、植物繊維又は製紙用パルプをマイクロ又はナノレベルの太さまで解織したものであって、軽量かつ高強度である。

【0003】

MFCを樹脂と複合することによって、強度特性等の樹脂本来の特性を向上させる研究が行われている。このような研究においては、繊維と樹脂とを含む複合体の強度特性は、樹脂中に含まれる繊維の太さ、又は、繊維と樹脂との親和性及び繊維の樹脂中での分散性への依存性が大きいことから、セルロース系繊維集合体に解織処理をしてマイクロフィブリル化する方法、複合すべき樹脂との親和性及び分散性を向上させるためにMFCを化学修飾して疎水化する以下のような方法が開示されている。

40

【0004】

特許文献1及び特許文献2には、脂肪族ポリエステルと、ポリ乳酸とからなる樹脂成分と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及びノ又はセルロース系繊維からなる繊維成分とを、水、エチレングリコール、ブチレングリコール等のセルロース非晶領域膨

50

潤剤の存在下で熔融混練して脂肪族ポリエステル組成物を製造する方法が開示され、熔融混練中に繊維成分が解繊してマイクロフィブリル化すると記載されている。

【0005】

特許文献3には、リグニン含有量が0～5重量%の植物由来繊維集合体と多種多様な液体物質との混合物を高速で攪拌してセルロースナノファイバーを製造する方法が開示されている。使用される多種多様な液体物質の一つとしてヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3～20の炭化水素が開示され、その中にエチレングリコール、ジエチレングリコールが記載されている。

【0006】

特許文献4には、セルロース繊維と、樹脂および樹脂前駆体の少なくとも一方と、多種多様な有機溶媒（芳香族系炭化水素、非プロトン性極性溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、グリコールエーテル系溶媒及びハロゲン系溶媒等）とを含有する分散液中で、セルロース繊維を、ビーズミル、高圧ホモジナイザー等で解繊することによって、微細セルロース繊維と、樹脂及び樹脂前駆体の少なくとも一方と、有機溶媒とを含有する微細セルロース繊維分散液の製造方法が開示されている。グリコールエーテル系溶媒として、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルが例示されている。

10

【0007】

特許文献5には、特定の粘度（1.0mPa・S以上）と屈折率（1.40以上）とを有する多種多様な有機溶媒（芳香族系炭化水素、非プロトン性極性溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等の単独又は混合溶媒）中に分散されたセルロース繊維とを含有する分散液中で、セルロース繊維を、ビーズミル、高圧ホモジナイザー等で解繊することによって、微細セルロース繊維、樹脂及び樹脂前駆体の少なくとも一方、及び有機溶媒を含有する微細セルロース繊維分散液の製造方法が開示されている。

20

【0008】

特許文献6には、特定の化学修飾セルロース繊維と熱可塑性樹脂とを熔融混練しながら化学修飾セルロース繊維を熔融混練物中で解繊し、化学修飾CNFと熱可塑性樹脂とを含有する組成物を製造する方法が開示されている。

【0009】

特許文献7には、特定のアミド類からなる疎水化セルロース系繊維用の解繊助剤、それを使用する疎水化MFCを含有する樹脂組成物の製造方法並びに成形体が開示されている

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005-42283号公報

【特許文献2】特開2007-262649号公報

【特許文献3】特開2010-216021号公報

【特許文献4】国際公開第2011/125801号

【特許文献5】特開2013-36035号公報

40

【特許文献6】特開2016-176052号公報

【特許文献7】国際公開第2019/163873号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解繊剤（B1）及び熱可塑性樹脂（C）、さらに任意に解繊剤（B2）を含有する繊維強化樹脂組成物（D）、その効率的な製造方法、疎水化セルロース系繊維集合体（AP）の解繊性に優れた解繊剤、並びにその樹脂組成物からなる優れた機械特性（特に、強度特性及び靱性）を有する繊維強化成形体を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは特定の化学修飾基で修飾されて疎水化されたセルロース系繊維集合体（以下、疎水化セルロース系繊維集合体又は解繊原料ともいう）及び熱可塑性樹脂の混合物を、特定分子量の多価アルコール又はラクトン（以下、解繊剤（B1）ともいう）の存在下に溶解混練すると、溶解混練中に前記セルロース系繊維集合体の解繊が促進されて、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出した。

【0013】

すなわち、特定分子量の多価アルコール又はラクトンは、疎水化セルロース系繊維集合体の解繊促進剤（解繊剤）として作用することが見いだされた。本発明は、この知見をもとに完成されたものである。

【0014】

本発明は、下記の各項に記載の繊維強化樹脂組成物、成形体、及び繊維強化樹脂組成物の製造方法に係る。

【0015】

項1.

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解繊剤（B1）及び熱可塑性樹脂（C）を含有する繊維強化樹脂組成物（D）であって、前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）が炭素数2～5のアシル基で修飾され、前記解繊剤（B1）が分子量が130～400の多価アルコール及び分子量が86～115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、樹脂組成物（D）。

項2.

前記繊維強化樹脂組成物（D）が解繊剤（B2）をさらに含み、前記解繊剤（B2）がタルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、項1に記載の繊維強化樹脂組成物。

項3.

前記解繊剤（B1）が、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジグリセロール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量200～400）、ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量200～400）、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル（数平均分子量200～400）、 α -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、項1又は2に記載の繊維強化樹脂組成物。

項4.

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）がアセチル基で修飾され、前記解繊剤（B1）が、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール（平均分子量200）、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル（平均分子量250）、 α -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、項1又は2に記載の繊維強化樹脂組成物

項5.

前記熱可塑性樹脂（C）が、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニール、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネート-ABSアロイ（PC-ABSアロイ）及び変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）からなる群から選ばれる少なくとも一種である項1～4のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物

項6.

10

20

30

40

50

前記ポリオレフィンが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン共重合体及びポリエチレン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種である項 5 に記載の繊維強化樹脂組成物。

項 7 .

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) がマイクロフィブリル化された疎水化リグノセルロース繊維 (M F L C) である、項 1 ~ 6 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

項 8 .

前記解繊剤 (B 1) の含有量が繊維強化樹脂組成物全質量に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 質量 % である項 1 ~ 7 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。

10

項 9 .

項 8 に記載の繊維強化樹脂組成物からなる成形体。

項 1 0 .

炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体 (A P)、解繊剤 (B 1) 及び熱可塑性樹脂 (C) を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体 (A P) を解繊してマイクロフィブリル化する工程を含む、

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) と熱可塑性樹脂 (C) とを含有する繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法であって、

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) が炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾され、

20

前記解繊剤 (B 1) が分子量が 1 3 0 ~ 4 0 0 の多価アルコール及び分子量が 8 6 ~ 1 1 5 のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、

繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法。

項 1 1 .

前記工程において解繊剤 (B 2) をさらに混合することにより、解繊剤 (B 2) をさらに含有する繊維強化樹脂組成物 (D) を製造する、項 1 0 に記載の製造方法であって、前記解繊剤 (B 2) が、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、方法。

項 1 2 .

(1) 炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体 (A P)、解繊剤 (B 1) 及び熱可塑性樹脂 (C) を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体 (A P) を解繊してマイクロフィブリル化する第一工程と、

(2) 第一工程で得られた、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A)、解繊剤 (B 1) 及び熱可塑性樹脂 (C) を含む混合物から解繊剤 (B 1) を除去する第二工程を含む、

マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) と熱可塑性樹脂 (C) とを含有する繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法であって、

前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) が炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾され、

40

前記解繊剤 (B 1) が分子量が 1 3 0 ~ 4 0 0 の多価アルコール及び分子量が 8 6 ~ 1 1 5 のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、

繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法。

項 1 3 .

前記第一工程において解繊剤 (B 2) をさらに混合することにより、解繊剤 (B 2) をさらに含有する繊維強化樹脂組成物 (D) を製造する、項 1 2 に記載の製造方法であって、前記解繊剤 (B 2) が、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種である、方法。

項 1 4 .

50

項 1 0 又は 1 1 の前記工程又は項 1 2 又は 1 3 の前記第一工程において、さらに相溶化剤 (E) を混合する、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A)、熱可塑性樹脂 (C) 及び相溶化剤 (E)、又はマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A)、解繊剤 (B 2)、熱可塑性樹脂 (C) 及び相溶化剤 (E) を含有する繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法。

項 1 5 .

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂)、ポリカーボネート - A B S アロイ (P C - A B S アロイ) 及び変性ポリフェニレンエーテル (m - P P E) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、項 1 0 ~ 項 1 4 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物 (D) の製造方法。

10

項 1 6 .

分子量が 1 3 0 ~ 4 0 0 の多価アルコール及び分子量が 8 6 ~ 1 1 5 のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物からなる、炭素数 2 ~ 5 のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体を解繊するための解繊剤。

項 1 7 .

前記化合物が、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジグリセロール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(数平均分子量 2 0 0 ~ 4 0 0)、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量 2 0 0 ~ 4 0 0)、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル(数平均分子量 2 0 0 ~ 4 0 0)、
- バレロラクトン及び - カプロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、項 1 6 に記載の解繊剤。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明に使用される解繊剤 (B 1) は、化学修飾により疎水化されたセルロース系繊維集合体の解繊を促進することができるので、解繊剤 (B 1) を使用して解繊原料からマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) を容易に得ることができる。

【 0 0 1 7 】

以下、このマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維 (A) を、疎水化 M F C ともいう。

30

【 0 0 1 8 】

上記の疎水化 M F C は、特定の疎水性化学修飾基によって疎水化されているので、熱可塑性樹脂と親和性が高くなっている。よって、疎水化 M F C は容易に熱可塑性樹脂と混和して、熔融混練組成物 (例 ; 繊維強化樹脂組成物) 中に微細状態で均一又は均一に近い状態で分散することができる。その結果、本発明の繊維強化樹脂組成物からなる成形体は、優れた機械特性(強度特性及び靱性)を有する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の製造方法では、疎水化セルロース系繊維集合体と熱可塑性樹脂を熔融混練の際に解繊剤 (B 1) を存在させることにより、疎水化セルロース系繊維集合体は熔融混練中に容易にマイクロフィブリル化されるので、疎水化 M F C を含む熔融混練物 (つまり、本発明の繊維強化樹脂組成物) を効率的に製造することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】実施例 6 の組成物の解繊原料として使用したアセチル化トドマツ由来未漂白パルプの電子顕微鏡写真像である。

【図 2】実施例 6 の組成物から調製した試料中のアセチル化トドマツ繊維の電子顕微鏡写真像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

50

1. 用語及び略語の説明

本明細書において使用する以下の用語は、それぞれ次の意味を有する。

【0022】

セルロース系繊維は、植物由来、微生物由来、藻類由来又は尾索動物亜門動物（ホヤ）由来の、セルロース及びノ又はリグノセルロースを含有する繊維を意味する。

【0023】

リグノセルロースは、樹木細胞壁を構成する複合炭化水素高分子（天然高分子混合物）であり、主に多糖類のセルロース、ヘミセルロース及び芳香族高分子であるリグニンから構成されていることが知られている。本発明において、リグノセルロースとは、リグニン含有量の多少にかかわらず、また、セルロース、ヘミセルロース及びノ又はリグニン間の化学結合の有無に拘わらず、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンから構成される物質を意味する。

10

【0024】

セルロース系パルプは、セルロース系高分子からなる繊維集合体を意味する。セルロース系パルプ（CP）には、リグニンを含まないパルプ（セルロースからなるパルプ、ホロセルロースからなるパルプ等）、及びリグニンを含むパルプ（リグノパルプ）が包含される。そしてセルロース系パルプは、その起源によって、次のようにも分類される。すなわち、木材、竹、稲わら、綿花等の植物全体若しくは植物の部分から分離されたセルロース系繊維集合体（植物由来パルプ）、微生物が産生するセルロースと微生物の菌体との混合物中から分離されたセルロース系繊維集合体（微生物由来パルプ）、藻類から分離されるセルロース系繊維集合体（藻類由来パルプ）及び尾索動物亜門動物（ホヤ）から分離されるセルロース系繊維集合体（ホヤ由来パルプ）である。

20

【0025】

本願明細書ではセルロース系パルプを総称して「パルプ」と表示することもある。

【0026】

リグノパルプは、リグノセルロースを含むパルプを意味する。

【0027】

疎水化セルロース系繊維集合体とは、疎水基（例えばアシル基）で化学修飾されたパルプを意味する。本明細書において、「化学修飾」とは、セルロース系繊維を構成する糖鎖の水酸基の水素原子の代わりに置換基（化学修飾基）が導入されている（水酸基が化学修飾されている）ことを意味する。したがって、疎水化セルロース系繊維集合体は、化学修飾されたパルプ（化学修飾セルロース系繊維集合体）の一態様である。当該置換基としては疎水性基、例えばアシル基が例示され、好ましくは炭素数2～5のアシル基である。化学修飾の好ましい態様はアシル化であり、より好ましい態様は炭素数2～5のアシル基によるアシル化である。

30

【0028】

化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維（化学修飾MFC）とは、化学修飾され、かつマイクロフィブリル化されたセルロース系繊維を意味する。好ましい化学修飾MFCは、疎水化MFC（マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A））、つまりマイクロフィブリル化され、かつ炭素数2～5のアシル基が導入されたセルロース系繊維である。

40

【0029】

本明細書において、マイクロフィブリル化とは、繊維の直径がナノオーダーになるか、又は、繊維の内部若しくは表面に存在する繊維がナノオーダーになることを意味する。したがって、繊維の直径がナノオーダーに解繊された繊維、繊維の最も太い部分の直径がナノオーダー以上（例えば数 μm ）であってもその内部若しくは表面がナノオーダーまで解繊されている繊維、及び、これら繊維が混在した繊維もマイクロフィブリル化繊維と解釈する。

【0030】

複合体は、マトリクスとマトリクス以外のものを含む組成物を意味する。マトリクス

50

として樹脂を用い、それ以外のものとして繊維を用いた場合には、樹脂 - 繊維複合体(又は、繊維 - 樹脂複合体)といい、樹脂複合体又は繊維複合体ということもある。そして、繊維に具体的な繊維名称を用い、かつ、樹脂に具体的なポリマー名(樹脂の固有名称、又は、熱可塑性樹脂のように樹脂の総称)を用いて表記することもある。したがって、マトリクスとしての熱可塑性樹脂と化学修飾MFCとを含む組成物は、熱可塑性樹脂 - 化学修飾MFC複合体、化学修飾MFC - 熱可塑性樹脂複合体又は化学修飾MFC含有熱可塑性樹脂組成物と表記することがあり、単に熱可塑性樹脂複合体、化学修飾MFC複合体又は複合体と表記することもある。そして、本発明に係る組成物の製造において、樹脂と化学修飾MFC、化学修飾セルロース系繊維又は化学修飾セルロース系繊維集合体(化学修飾パルプ)とを混練処理又は混合処理することを「複合化」ともいう。

10

【0031】

本明細書で使用される下記の略称は、次の意味に用いられる。

Acyl : アシル基

Ac : アセチル基

LP : リグノパルプ

CP : セルロース系繊維集合体(セルロース系パルプ)

AcCP : セルロース系繊維集合体(セルロース系パルプ)のセルロース系繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されたパルプ

AcLP : リグノパルプにおけるセルロース系繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されたリグノパルプ

20

MFC : ミクロフィブリル化セルロース系繊維

AcylMFC : セルロース系繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子がアシル基で置換され、かつ、ミクロフィブリル化された繊維

AcMFC : セルロース系繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換され、かつ、ミクロフィブリル化された繊維

MFLC : ミクロフィブリル化リグノセルロース繊維

AcMFLC : リグノセルロース繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換され、かつ、ミクロフィブリル化された繊維

30

【0032】

2. 解繊剤

本発明で使用される解繊剤(B1)は、分子量が130~400の多価アルコール及び分子量が86~115のラクトンから選ばれる少なくとも一種の化合物である。

【0033】

本明細書でいう解繊剤(B1)の分子量とは、単一化合物の場合はその化合物の分子量を言い、ポリマー又はオリゴマーの混合物である場合はその混合物の数平均分子量をいう。

【0034】

上記多価アルコールは、一種又は二種以上を併用することができる。

【0035】

解繊剤(B1)の多価アルコールとしてはポリプロピレングリコール系のジオール(以下「PPG系ジオール」とも称する)が好ましい。PPG系ジオールとしては、例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、数平均分子量200のポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量400のポリオキシプロピレングリコール、2価のアルコールにプロピレンオキサイド(以下「PO」とも称する)を付加重合させたポリエーテルポリオール、POとPO以外のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド(以下「EO」とも称する)等)を付加重合させたポリエーテルポリオール等が挙げられる。なお、POと他のアルキレンオキサイドの付加重合は、ランダム付加重合でも、ブロック付加重合であってもよい。

40

【0036】

50

上記 2 価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等の炭素数 2 ~ 4 の 2 価のアルコールが挙げられる。

PPG系ジオールには、POの付加重合様式により構造異性体が存在するが、本明細書でいうPPG系ジオールは、その各異性体およびそれらの混合物も包含する。

上記PPG系ジオールの分子量は、130~400が好ましく、130~350がより好ましく、130~300がさらに好ましく、150~250が特に好ましい。

【0037】

解繊剤(B1)の多価アルコールとしては分子量が130~400のエチレンオキシド(EO)の付加重合体(EO3~8個の付加重合体)も好ましい。EOの付加重合体としては、例えばトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、及びこれらの混合物が挙げられる。EOの付加重合体の混合物は、数平均分子量が200のものはPEG200と称し、数平均分子量が400のものは、PEG400とも称する。

10

【0038】

解繊剤(B1)の多価アルコールとしては、分子量が130~400のグリセリン誘導体及びグリセリン誘導体の混合物も使用することができる。これらグリセリン誘導体として具体的には、グリセリンの二量体(ジグリセロール)およびグリセリンにPOを付加重合させたもの(ポリオキシプロピレングリセリルエーテル)を挙げることができる。ポリオキシプロピレングリセリルエーテルには、POの付加重合様式により構造異性体が存在するが、本明細書でいうポリオキシプロピレングリセリルエーテルには、その構造異性体およびその混合物も包含される。ポリオキシプロピレングリセリルエーテルとして好ましいものは、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル(数平均分子量250)である。

20

【0039】

解繊剤(B1)の多価アルコールのうちでも、解繊性及び成形体とした際の機械的強度の点からジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジグリセロール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(数平均分子量200~400)、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量200~400)及びポリオキシプロピレングリセリルエーテル(数平均分子量200~400)からなる群から選ばれる少なくとも一種の多価アルコールが好ましく、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジグリセロール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量200)、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量400)、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル(数平均分子量250)及びポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量400)からなる群から選ばれる少なくとも一種の多価アルコールがより好ましい。

30

【0040】

この中でも、特に、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール(平均分子量200)及びポリオキシプロピレングリセリルエーテル(平均分子量250)からなる群から選ばれる少なくとも一種の多価アルコールが解繊能力の点から好ましい。

40

【0041】

解繊剤(B1)として使用される多価アルコールは、その引火点が100以上であることから、本発明組成物の製造時の防災及び安全性の点からも好ましい。

【0042】

解繊剤(B1)として、分子量が86~115のラクトンを使用することができる。このうち、解繊能力、使用上の安全性から、 ϵ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンが好ましい。

【0043】

解繊剤(B1)が、繊維強化樹脂組成物中に多く残存する場合には、この樹脂組成物を成形体材料として用いた成形体の強度特性が低下する傾向にあることから、樹脂組成物中

50

に残存する解繊剤（B 1）は、成形体材料または成形体から除去することが好ましい。

【0044】

解繊剤（B 1）（分子量が130～400の多価アルコール及び分子量が86～115のラクトン）の除去は、解繊剤（B 1）の常温、常圧化の沸点が約290以下であることから、成形体材料又は成形体から減圧下に加熱（例えば125～280）することによって気化分離する方法が容易であり、好ましい。

【0045】

上記の、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール（平均分子量200）、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル（平均分子量250）及びポリオキシプロピレングリコール（平均分子量400）には、夫々、構造異性体が存在するがこれら異性体又はその混合物も本発明の解繊剤（B 1）に包含される。

10

【0046】

解繊剤（B 1）は、既存の解繊剤、例えば、 ϵ -カプロラクタムよりも少量で（質量で、 ϵ -カプロラクタムの約三分の一の使用量で）解繊能力がある。また、既存の解繊剤（例えば、 ϵ -カプロラクタム）と併用することによって、既存の解繊剤（例えば、 ϵ -カプロラクタム）よりも優れた効果を発揮し得る。このため、本発明では解繊剤（B 1）に既存の解繊剤（例えば、 ϵ -カプロラクタム）を併用できる。

【0047】

解繊剤（B 2）は、上記解繊剤（B 1）に併用されて解繊性を向上させる。解繊剤（B 2）は、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム及びマイカからなる群から選ばれる少なくとも一種のフィラーであってよい。

20

【0048】

繊維強化樹脂組成物の原料に解繊剤（B 2）をさらに添加することによって、解繊原料の解繊がさらに容易になる。解繊剤（B 2）は、解繊剤（B 1）と同時に、又は、解繊剤（B 1）の前に若しくは後に解繊原料に加えることによって使用してもよい。

【0049】

解繊剤（B 2）を添加する場合、解繊剤（B 2）の配合割合は、解繊剤（B 1）1質量部に対して、0.01～1.0質量部であり、好ましくは0.01～0.6質量部である。

30

【0050】

解繊剤（B 2）のうち、取り扱いのしやすさ及び効果の点から、タルク及びクレイが好ましい。タルクの平均粒子径は1～13 μ mのものを好適に使用することができる。平均粒子径をこの範囲内とすると、成形体の強度特性がより一層向上する。タルクには表面処理したものと表面処理していないものが市販されているが、表面処理されているもの、特にアミノシラン処理されているもの、が好ましい。タルクと解繊剤（B 1）を予め混合した後解繊原料に加えると、得られる成形体の耐衝撃性が改善される。

【0051】

3. 繊維強化樹脂組成物

本発明の繊維強化樹脂組成物は、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解繊剤（B 1）、熱可塑性樹脂（C）及び任意に解繊剤（B 2）を含有する樹脂組成物（D）である。解繊剤（B 1）、解繊剤（B 2）については、上記に記載したとおりである。

40

【0052】

本発明の樹脂組成物に含有されるマイクロフィブリル化セルロース系繊維は、樹脂中での分散性及び解繊性の点から、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（疎水化MFC）である。この疎水化MFCは、MFCのセルロース系繊維を構成する糖鎖の一部の水酸基の水素原子が炭素数2～5のアシル基で修飾されていることが、その製造の容易さ及び樹脂組成物中での分散性の点から好ましい。このようなアシル基として、具体的に

50

は、アセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基及びピバロイル基が挙げられる。これらのアシル基のうちでも、アセチル基、エチルカルボニル基及びピバロイル基からなる群から選ばれるアシル基で修飾されたMFCは、熱安定性が特に良好でまた繊維強化樹脂組成物中での分散性が良好であり好ましい。中でも、製造の容易さ及び製造コストの点からアセチル基が最も好ましい。

【0053】

2種以上の化学修飾MFCを組み合わせて（併用して）、本発明の繊維強化樹脂組成物に含有させることもできる。2種の化学修飾MFCを併用することで、繊維強化樹脂組成物中に、これらの化学修飾MFCを良好に分散させることができる。

【0054】

繊維強化樹脂組成物(D)が解繊剤(B2)を含有するときは、解繊剤(B2)の含有量は、熱可塑性樹脂総質量に対して、例えば0.1~10質量%とでき、好ましくは1~7質量%、更に好ましくは2~6質量%とできる。

繊維強化樹脂組成物(D)が疎水化MFC(A)、解繊剤(B1)、解繊剤(B2)、熱可塑性樹脂(C)及び相溶化剤(E)以外の他の成分を含有するときは、他の成分の含有量は、組成物全質量に対して、例えば0.0001~20質量%とでき、好ましくは0.01~10質量%とできる。

【0055】

化学修飾MFCの原料及び製造方法及び本発明の樹脂組成物の詳細（組成比など）については後述する。

【0056】

4. 本発明組成物に使用される繊維原料（解繊原料）

本発明組成物に使用される繊維原料は、セルロース系繊維を構成する糖鎖、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子が、特定のアシル基で置換された疎水化セルロース系繊維集合体(ACP)である。

【0057】

ACPの調製には、植物由来、微生物由来、藻類由来、又は、尾索動物亜門動物（ホヤ）由来のセルロース系繊維集合体を使用することができる。このうちでも、植物由来セルロース系繊維集合体は、大量にしかも容易に入手可能なことから好ましい。植物由来セルロース系繊維集合体の原料として、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物、古紙、編織布等が挙げられる。これらの中で、容易に入手可能なことから、木材由来のセルロース系繊維集合体（木材パルプともいう）が好ましい。

【0058】

木材パルプには、リグニンを含まないもの、及びリグニンを含むもの（リグノパルプという）が含まれる。これらはいずれも解繊原料の製造のために使用することができる。製造コストの点からは、リグノパルプが好ましい。

【0059】

木材パルプの原料となる木材としては、例えば、シトカスプルス、マツ（トドマツ、アカマツ等）、スギ、ヒノキ等の針葉樹、ユーカリ、アカシア等の広葉樹由来の木材が挙げられる。これらから得られる植物由来パルプが、解繊原料の製造に好ましく用いられる。

【0060】

更には、針葉樹のパルプの中でも、トドマツ、アカマツ、又はスギから得られるリグノパルプは、それを使用して作製した化学修飾MFCを含有させることで、強度特性に優れた繊維強化樹脂組成物が得られることから好ましい。

【0061】

木材パルプは、植物性原料を、機械パルプ化法、化学パルプ化法、機械パルプ化法と化学パルプ化法との組み合わせ等の方法により処理することにより得ることができる。このようなパルプとしては、クラフトパルプ、機械パルプ(MP)等が挙げられる。クラフトパルプとして、針葉樹未漂白クラフトパルプ(NUKP)、針葉樹酸素晒し未漂白クラフ

10

20

30

40

50

トパルプ（NOKP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）等が挙げられる。機械パルプとして、碎木パルプ（GP）、リファイナーGP（RGP）、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）等が挙げられる。また、パルプとして、脱墨古紙、段ボール古紙、雑誌、コピー用紙等を使用することも可能である。パルプは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。

木材パルプは、リグノセルロースを含み、主にセルロース、ヘミセルロース、及びリグニンから構成される。本明細書では、リグニンが完全には除去されずにパルプ中にリグニンが少量でも存在するパルプをリグノパルプと称するので、上記の各種パルプ化法で処理して得られ、パルプ中にたとえ少量でも検出し得るリグニンを含むものは、リグノパルプに含まれる。

【0062】

リグノパルプは、リグニンを含まないセルロース繊維又はパルプに比べて、その製造工程数が少ないこと、その原料（例えば木材）からの収率が良好であること、その製造に要する化学薬剤が少ないこと、並びに少ないエネルギーで製造できることから、製造コストの点で有利である。よって、リグノパルプを、本発明に有利に使用することができる。含有されるリグニン量は、クラーソン法で定量することができる。

【0063】

本発明では、木材パルプに対して、予めリファイナー若しくはピーター又はこれらを組み合わせ使用して離解、叩解、解繊等の処理を施し、処理後のカナディアンスタンダードフリーネス（CSF）値（濾水度）が40mL～500mL、好ましくは40mL～300mL、さらに好ましくは40mL～200mLであるものを使用することができる。

【0064】

微生物由来のセルロース系繊維については、例えば、酢酸菌を培養した培養液から回収した菌体とセルロース繊維との混合物からタンパク質その他の夾雑物を除去して得た微生物由来のパルプより得ることができる。微生物由来のセルロース系繊維は通常、ナノレベルのセルロース繊維が網目状に交絡しており、これを、疎水性セルロース系繊維集合体の原料として使用することができる。

【0065】

本発明で使用される解繊原料は、そのセルロース系繊維を構成する糖鎖の、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子が、特定のアシル基A（すなわち、炭素数2～5のアシル基）で置換され、置換前に比べて疎水化されていることに特徴がある。本明細書では、セルロース系繊維を構成する糖鎖の、又は、糖鎖並びにリグニンの、一部の水酸基の水素原子を置換することを「化学修飾」ともいい、水酸基の水素原子の代わりに導入される置換基を「化学修飾基」ということもある。このアシル基Aの詳細は、本発明組成物が含有するマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維において説明したアシル基の詳細と同様である。

【0066】

解繊原料の一部の水酸基の水素原子の置換基として、特定のアシル基Aを選定することにより、このような置換基で化学修飾された解繊原料は熱安定性が向上するばかりでなく、本発明で使用する解繊剤によって、解繊処理中にマイクロフィブリル化されやすくなり、容易に、化学修飾MFCに解繊される。これは、解繊原料では、セルロース系繊維表面に元来存在する水酸基同士の水素結合がアシル化によって部分的に消失していることと、解繊剤の作用とによって解繊処理中にマイクロフィブリル化されやすくなるためと考えられる。

【0067】

そしてこの化学修飾MFCも、特定のアシル基Aで化学修飾されることにより疎水化されているので、元来のセルロース系繊維よりも疎水性が高いことから熱可塑性樹脂と親和性が高く、樹脂中に均一に分散されやすくなる。よって、解繊剤（B1）を使用して製造される化学修飾MFCと熱可塑性繊維とを含む組成物から製造される本発明の成形体は、優れた強度特性を有する。

10

20

30

40

50

【0068】

解繊原料における置換基は、前記アシル基 A が好ましい。解繊原料を、解繊剤 (B 1) を使用して解繊することによって生成する、アシル基 A で修飾されかつマイクロフィブリル化されたセルロース系繊維 (このセルロース系繊維を、「 A c y l (A) M F C 」とも表す) は、熱可塑性樹脂との親和性が高く、熱可塑性樹脂中に均一に分散することができる。

【0069】

また、解繊原料における置換基としてアシル基 A を選定することによって、解繊原料の耐熱性を向上させることができる。

【0070】

また、アシル基 A で修飾された解繊原料を調製する際に、その原材料となるパルプに元来存在するセルロースの高い結晶性を保持した状態で化学修飾できるばかりか、この高い結晶性は、上記の解繊原料をマイクロフィブリル化して生成する A c y l (A) M F C においても保持することができる。

【0071】

炭素数が 2 ~ 5 のアシル基 A として、具体的には、アセチル基、エチルカルボニル基、n - プロピルカルボニル基及びピバロイル基が挙げられる。これらは、アシル化に使用されるアシル化剤が他のアシル化剤に比べて安価に入手可能な点で好ましい。これらの中でも、アセチル基がより好ましい。

【0072】

5 . 本発明に使用される疎水化セルロース系繊維集合体 (疎水化 C P) の置換度

本発明に使用される疎水化セルロース系繊維集合体における、アシル基による修飾程度 (置換度又は D S ともいう) は、セルロース系繊維集合体を構成するセルロース系高分子の 1 単位 (繰り返し単位) に存在する水酸基の水素原子が、前記置換基で置換された程度で表される。

置換度は、疎水化セルロース系繊維集合体が疎水化リグノセルロース繊維集合体であるときは、例えば、特開 2 0 1 8 - 1 5 0 4 1 4 の第 0 2 5 3 段落 ~ 第 0 2 6 1 段落の記載に基づいて、「 ASA 」をアシル基 (例 ; アセチル基)、「見かけの質量」を「未修飾リグノセルロースの式量 (繰り返し単位の式量) 」と読み替えることにより計算することができる。

【0073】

セルロース繊維集合体が全てセルロースで構成されている場合 (セルロースの場合) は、この繰り返し単位はグルコピラノース残基であり、この 1 単位あたりの水酸基数は 3 であるので、置換度の上限は 3 である。

【0074】

一方、セルロース系高分子がリグノセルロースの場合、リグノセルロースは、セルロースと共にヘミセルロースとリグニンとを含む。ヘミセルロースに含まれるキシランにおけるキシロース残基、及びアラビノガラクトンにおけるガラクトース残基の水酸基数は 2 であり、また、標準的なリグニン残基の水酸基数も 2 であり、これらの水酸基数は 3 より小さい。

【0075】

従って、リグノセルロース繊維集合体 (リグノパルプ) における置換度の上限は 3 より小さい。この置換度の上限は、リグノセルロース繊維 (リグノパルプ) が含有するヘミセルロースおよびリグニンの含量に依存して、 2 . 7 ~ 2 . 8 程度である。

【0076】

上記のように、セルロース系繊維集合中のヘミセルロース又はリグニンの含量に依存するものの、本発明に使用される疎水化セルロース系集合体 (疎水化 C P) においてもそれを解繊して得られる化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (化学修飾 M F C) においても、そのアシル基による置換度 (D S) は、 0 . 2 ~ 2 . 0 程度が好ましい。置換度 (D S) は、より好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 5 程度であり、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 1

10

20

30

40

50

．4程度である。特に、アシル基がアセチル基である場合の置換度(DS)は、より好ましくは0.4～1.3程度である。

【0077】

上記範囲のDSを有する化学修飾MFCは、適度の結晶化度とSP(溶解度パラメータ)とを有するので、マトリックス(熱可塑性樹脂)中に均一に分散し、このような化学修飾MFCを含有する熔融混練組成物は、優れた物性を有する。

【0078】

置換度(DS)は、中和滴定法、FTIR、二次元NMR(1H及び13C-NMR)等の各種分析方法等により分析することができる。

【0079】

10

6. 繊維の大きさ及びその観察方法など

本発明においてマイクロフィブリル化セルロース系繊維(MFC)とは、上述したセルロース系繊維集合体を構成するそれぞれの繊維の直径が全てナノオーダーにマイクロフィブリル化された繊維という意味ばかりではなく、マイクロフィブリル化された部分を少なくとも含むセルロース系繊維という意味も含み、上述したセルロース系繊維の直径がナノオーダーであるか、又は繊維の内部若しくは表面の繊維の直径がナノオーダーであるものをいう。このことは、化学修飾MFCについても同様である。

【0080】

本明細書でいうマイクロフィブリル化セルロース系繊維(MFC)及び化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維(化学修飾MFC)における繊維径は、夫々、数十nm～数百μm程度である。

20

【0081】

MFC及び化学修飾MFCの繊維径及び繊維長は、500～10000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を撮影して測定することができる。繊維径の平均値(平均繊維径)及び繊維長の平均値(平均繊維長)は、SEMの視野内のMFC又は化学修飾MFCの少なくとも50本以上について測定したときの平均値として求めることができる。

【0082】

なお、熱可塑性樹脂複合体中の化学修飾MFCのSEM写真を撮影する際には、熱可塑性樹脂が可溶で、且つ化学修飾MFCが不溶である溶媒(例えば、ポリアミド複合体及びポリエステル複合体にはヘキサフルオロイソプロパノール、ポリカーボネート複合体にはジクロロメタン、ポリエチレン複合体及びポリプロピレン複合体にはデカリン、キシレン等の非極性で高沸点の炭化水素)で熱可塑性樹脂複合体中の熱可塑性樹脂を溶出させ、残存する化学修飾MFCについてSEM写真を撮影することが好ましい。

30

【0083】

7. 本発明に使用される疎水化セルロース系繊維集合体(解繊原料)の製造方法

解繊原料の調製方法(アシル化反応)について説明する。

【0084】

原料パルプのアシル基による修飾は、公知の方法、例えば、アシル基を有するアシル化剤と、前記原料パルプとを溶媒中で攪拌しながら又は静置状態で反応させることにより行うことができる。アシル化剤として、無水カルボン酸、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸ビニルエステル等が挙げられる。これらの中で、反応系から副生成物を除去し易い点で、カルボン酸ビニルエステルが好ましい。

40

【0085】

アシル基による化学修飾においては、アシル化剤として、対応するカルボン酸ビニルエステル(ビニルカルボキシレート)を使用することにより、アシル化して得られる化学修飾セルロース系繊維の着色が少なくなり、ひいてはこれを複合化して作成される熔融混練組成物(複合体)の着色を少なくすることができる。

【0086】

もちろん、カルボン酸ビニルエステル以外のアシル化剤(例えば、カルボン酸クロリド、カルボン酸無水物)も使用することが可能である。この場合には、アシル化反応で副生

50

する酸（塩酸、カルボン酸等）を反応中に捕捉するために有機塩基又は無機塩基を加えるのが好ましい。ただし、生成する塩がアシル化セルロース系繊維に混入し易く、これが原因で目的のアシル化セルロース系繊維が着色することもあるので、この場合には丁寧に精製することが必要となる。

【 0 0 8 7 】

これらのアシル化剤のうちでも、アシル基が、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基からなる群から選ばれるアシル基を有するアシル化剤を用いると、熱安定性が特に良好な、アシル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維を製造できるので好ましい。

【 0 0 8 8 】

上記アシル基を有するアシル化剤の具体例として、酢酸ビニル、無水酢酸、ピバル酸ビニル、ピバル酸無水物が挙げられる。これらの中で、アセチル基を有するアシル化剤（酢酸ビニル及び無水酢酸）が、製造コストの点から好ましい。

10

【 0 0 8 9 】

アシル化反応は、溶媒中で、塩基の存在下に行うのが好ましい。溶媒として、アシル化剤とは反応せず、アシル化原料を膨潤させ易く、かつ、アシル化原料との反応後に反応系から容易に除去できる溶媒が好ましい。このような溶媒として、N - メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジオキサン等の極性非プロトン性溶媒を挙げるができる。溶媒の使用量は、乾燥状態のアシル化原料 1 質量部に対して、20 ~ 200 質量部程度である。

20

【 0 0 9 0 】

但し、反応温度においてアシル化剤が液体であり、また反応により副生成する物質も液体である場合には、アシル化剤及び副生成物を溶媒として使用することもできる。この場合の溶媒の使用量は、アシル化原料 1 質量部に対して、0 ~ 3 質量部程度である。例えば、アシル化剤として無水酢酸を用いてアシル化（すなわちアセチル化）する場合には、溶媒の使用量は、アシル化原料 1 質量部に対して、0（無溶媒）~ 3 質量部程度である。

【 0 0 9 1 】

塩基としては、ピリジン、ジメチルアニリン等のアミン類；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸のアルカリ金属塩；炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。塩基の使用量は、アシル化原料中の水酸基 1 モルに対して、0.1 ~ 1 モル程度である。

30

【 0 0 9 2 】

原料パルプに対するアシル化剤の使用量は、原料パルプの含水量、目的とするアシル化程度（置換度、DS）等により、適宜調整することができる。

【 0 0 9 3 】

アシル化反応途中におけるアシル化程度（置換度、DS）は、反応混合物から、分析に必要な量を採取し、これから、未反応アシル化剤、アシル化副生成物などを、洗浄、抽出等により除いた後、FTIRスペクトルを測定し、あらかじめ作成しておいた検量線を使用して、定量することができる。したがって、目的とするDSになった時点で反応を止め、反応混合物に対して、ろ過、洗浄、抽出等の通常の精製操作を行うことにより、目的とするDSを有するアシル化セルロース系繊維集合体（アシル化パルプ）を得ることができる。

40

【 0 0 9 4 】

アシル化剤の使用量は、原料パルプに存在する水酸基のモル数の0.5 ~ 2 倍モル程度を使用する。原料パルプが含水状態である場合は、この水によって消費されるアシル化剤の量を勘案して、上記よりも多いアシル化剤を使用するのが好ましい。

【 0 0 9 5 】

反応温度は、通常、10 ~ 130 程度であり、好ましくは20 ~ 125 程度である。

【 0 0 9 6 】

反応時間は、木材由来の原料パルプをアシル化する場合は通常2 ~ 24 時間程度であり

50

、微生物由来の原料パルプをアシル化する場合は通常4～100時間程度である。

【0097】

8. 解繊原料の解繊方法、及び解繊された化学修飾ナノフィブリル化セルロース系繊維を含有する組成物の製造方法

解繊原料の解繊は、解繊原料を解繊剤(B1)と共に解繊用媒体(水若しくは水と水に可溶性有機溶媒との混合溶媒、又は化学修飾セルロース系繊維及び複合すべき熱可塑性樹脂が不溶性有機溶媒)に加え、解繊用媒体中に解繊原料が分散した状態で攪拌、混練等の解繊処理をすることにより行うことができる。

【0098】

解繊処理において解繊原料の使用量は、熱可塑性樹脂組成物(D)中の熱可塑性樹脂(C)の総質量に対して、例えば1～30質量%とでき、好ましくは3～25質量%とできる。

10

【0099】

解繊処理において解繊剤(B1)の使用量は、化学修飾セルロース系繊維1質量部に対して、例えば0.5～5質量部とでき、好ましくは0.7～3質量部とできる。

【0100】

熱可塑性樹脂(C)の使用量は、化学修飾セルロース系繊維1質量部に対して、例えば3～100質量部とでき、好ましくは4～30質量部、より好ましくは10～30質量部とできる。

【0101】

解繊処理において解繊用媒体の使用量は、化学修飾セルロース系繊維1質量部に対して、例えば0.5～10質量部とでき、好ましくは1～5質量部とできる。

20

【0102】

解繊処理において解繊剤(B2)を使用する場合、解繊剤(B2)の使用量は、解繊剤(B1)1質量部に対して、例えば0.01～1質量部とでき、好ましくは0.01～0.6質量部とできる。

【0103】

解繊処理において相溶化剤(E)を使用する場合、相溶化剤(E)の使用量は、化学修飾セルロース系繊維1質量部に対して、例えば0.5～5質量部とでき、好ましくは0.7～3質量部とできる。

30

【0104】

樹脂と化学修飾セルロース系繊維を含む複合体を熔融混練法で製造する場合には、解繊処理を、一軸又は多軸混練機を使用して行うのが効率的である。

【0105】

また、解繊原料、解繊剤及び複合すべき熱可塑性樹脂の混合物に対して熔融混練操作を行う段階で、熔融された熱可塑性樹脂内において解繊原料を解繊させることもできる。この熔融混練には一軸又は多軸混練機を使用するのが好ましい。

【0106】

解繊剤には、解繊剤(B1)が使用されるが、強度特性の点からは解繊剤(B1)だけを使用するよりも、解繊剤(B1)に無機フィラー、すなわち、解繊剤(B2)を併用することが好ましい。

40

【0107】

使用された解繊剤(B1)は、熔融混練樹脂組成物中に含まれていてもよいし、又は樹脂組成物から除去してもよい。形成される成形体の強度特性の点で、樹脂組成物から解繊剤(B1)を除去することが好ましい。但し、解繊剤(B1)を完全に除去する必要はなく、得られる樹脂組成物の物性に影響を及ぼさない程度の除去でよい。

樹脂組成物に残存する解繊剤(B1)が微量であっても、それを分析し検出することによって、その樹脂組成物が本発明の製造方法で製造されたものであることを知ることができるので製品の追跡調査に便利である。

【0108】

50

樹脂組成物中に残存する解繊剤（B1）は、使用する樹脂によって一概には言えないが、樹脂組成物全量に対して0.001～2質量%、好ましくは0.01～1質量%である。この程度の解繊剤（B1）を含んだ樹脂組成物からなる成形体は優れた強度特性を有する。

【0109】

化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維（化学修飾MFC）を含む樹脂組成物に係る本発明の製造方法として、以下の第I法～第III法が挙げられる。

【0110】

第I法は、疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、解繊剤（B1）、及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、この混合操作中にセルロース系繊維集合体（AP）を解繊してマイクロフィブリル化する工程を含む、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）とを含有する樹脂組成物（D）の製造方法である。

10

【0111】

詳細には、炭素数2～5のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、解繊剤（B1）及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解繊してマイクロフィブリル化する工程を含む、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）とを含有する繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法であって、前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）が炭素数2～5のアシル基で修飾され、前記解繊剤（B1）が分子量が130～400の多価アルコール及び分子量が86～115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法である。

20

【0112】

第II法は、解繊剤（B1）、疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、疎水化セルロース系繊維集合体を解繊及び複合化した後、解繊剤（B1）を除去して、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）を含有する樹脂組成物（D）を製造する方法である。

【0113】

詳細には、

（1）炭素数2～5のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、解繊剤（B1）及び熱可塑性樹脂（C）を混合し、この混合操作中に前記疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解繊してマイクロフィブリル化する第一工程と、
（2）第一工程で得られた、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）、解繊剤（B1）及び熱可塑性樹脂（C）を含む混合物から解繊剤（B1）を除去する第二工程を含む、
マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）とを含有する繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法であって、
前記マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）が炭素数2～5のアシル基で修飾され、前記解繊剤（B1）が分子量が130～400の多価アルコール及び分子量が86～115のラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、繊維強化樹脂組成物（D）の製造方法である。

30

40

【0114】

第III法は、炭素数2～5のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解繊してから熱可塑性樹脂（C）と複合化し、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）と熱可塑性樹脂（C）を含有する樹脂組成物を製造する方法である。

【0115】

詳細には、

（1）解繊剤（B1）を使用して炭素数2～5のアシル基で修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解繊して、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維（A）を製造する第一工程、及び

50

(2) 第一工程で得られたマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A)と熱可塑性樹脂(C)とを混合する第二工程を含む、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A)と熱可塑性樹脂(C)とを含有する繊維強化樹脂組成物(D)の製造方法である。

【0116】

上記第III法における解繊原料の解繊及びマイクロフィブリル化は、例えば解繊原料を懸濁液又はスラリーとし、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(好ましくは多軸混練機)、ビーズミル等による機械的な摩砕又は叩解等の公知手段を使用することにより行うことができる。

上記第III法における第一工程で解繊原料の解繊及びマイクロフィブリル化を一軸又は多軸混練機で行い、第二工程における混合を第一工程で使用した一軸又は多軸混練機で実施すると、一種類の機器で繊維強化樹脂組成物(D)を製造することができるので効率的である。

10

【0117】

上記の製造法方法の中で、第I法及び第II法は、解繊原料、解繊剤(B1)及び熱可塑性樹脂(C)を混合しこの熔融混練中に解繊原料を解繊して、疎水化MFC(マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A))を含有する樹脂組成物(D)を簡単な操作で得ることができるので有用である。

【0118】

本発明の樹脂組成物(D)は、解繊剤(B1)によって解繊原料から容易に解繊された、樹脂中での分散性に優れた、マイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維(A);疎水化MFC)を含有している。

20

この疎水化MFCは、MFCのセルロース系繊維を構成する糖鎖の一部の水酸基の水素原子が炭素数2~5のアシル基で修飾されていることが、その製造の容易さ及び樹脂組成物中での分散性の点から好ましい。このようなアシル基として、具体的には、アセチル基、エチルカルボニル基(プロピオニル基ともいう)、n-プロピルカルボニル基(ブタノイル基ともいう)及びピバロイル基が挙げられる。

これらのアシル基のうちでも、アセチル基、エチルカルボニル基及びピバロイル基からなる群から選ばれるアシル基で修飾された化MFCは、熱安定性が特に良好でまた繊維強化樹脂組成物中での分散性が好ましい。中でも、製造の容易さ及び製造コストの点からアセチル基が最も好ましい。

30

2種以上の化学修飾MFCを組み合わせて(併用して)、本発明の繊維強化樹脂組成物に含有させることもできる。2種以上の化学修飾MFCを併用することで、繊維強化樹脂組成物中に、これらの化学修飾MFCを良好に分散させることができる。

【0119】

上記第I法から第III法のいずれかに記載の、疎水化セルロース系繊維集合体又はマイクロフィブリル化された疎水化セルロース系繊維と樹脂とを混合する工程において、さらに相溶化剤(E)を混合することが好ましい。

【0120】

相溶化剤を混合することによって、化学修飾MFC及び熱可塑性樹脂、特に疎水性の高い熱可塑性樹脂(例えばポリプロピレン、ポリエチレン等)との混合状態が改善され、ひいては、これら熱可塑性樹脂を含む本発明の成形体の強度特性が向上する。

40

【0121】

相溶化剤として、疎水性高分子と親水性基又は親水性フラグメントとを有する高分子化合物を使用することが好ましい。このような高分子化合物として、具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、又は、疎水性フラグメントと親水性フラグメントからなるブロックポリマーを挙げることができる。疎水性フラグメントと親水性フラグメントからなるブロックポリマーとしては、例えば特開2014-162880に開示された樹脂親和性セグメントAとセルロース親和性セグメントBからなるブロックポリマーが例示される。

50

【0122】

本発明の繊維強化樹脂組成物(D)が相溶化剤(E)を含有する場合、当該組成物における相溶化剤の含有割合は、含有する化学修飾MFC(A)1質量部に対して、例えば0.1~5質量部とでき、好ましくは0.5~5質量部とできる。

【0123】

前記解繊原料及び化学修飾MFCの両方において、その溶解度パラメータ(SP値)が9.9~15程度、好ましくは10~14.5程度のものを用いるのが好ましい。

【0124】

上記各製造方法及び本発明の樹脂組成物において、使用する熱可塑性樹脂は、1種又は2種以上の熱可塑性樹脂であることが好ましい。特に、疎水性の高い熱可塑性樹脂(例えばポリプロピレン、ポリエチレン等)を含む複合体を製造する際には、この疎水性の高い熱可塑性樹脂のSP値より大きく、且つ、使用する化学修飾セルロース系繊維のSP値よりも小さいSP値を有する熱可塑性樹脂(例えば、ポリ乳酸、ポリアミド6等)を、疎水性の高い熱可塑性樹脂(例えばポリプロピレン、ポリエチレン等)と併用するのが好ましい。

10

【0125】

詳細には、例えば、熱可塑性樹脂としてポリプロピレン(このSP値は8.1)とSP値14程度の化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維(例えば、SP値が約14のマイクロフィブリル化されたアセチルリグノセルロース繊維)とを含む複合体を製造する場合には、ポリプロピレンと共に、例えば、ポリ乳酸(このSP値は11.4)及び/又はポリアミド6(このSP値は12.2)を併用することが好ましい。

20

【0126】

本発明の繊維と樹脂とを含む組成物の製造方法に使用される樹脂としては、種々の樹脂の中でも熱可塑性樹脂が、生産性及び汎用性に優れることから好適に使用される。

【0127】

上記各製造方法において、好ましく使用される熱可塑性樹脂として、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリカーボネート-ABSアロイ(PC-ABSアロイ)及び変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)が挙げられる。

30

【0128】

熱可塑性樹脂は、前記樹脂を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。

【0129】

ポリアミド(PA)として、ポリアミド6(ナイロン6、PA6)、ポリアミド66(ナイロン66、PA66)、ポリアミド610(PA610)、ポリアミド612(PA612)、ポリアミド11(PA11)、ポリアミド12(PA12)、ポリアミド46、ポリアミドXD10(PAXD10)、ポリアミドMXD6(PAMXD6)等を好ましく用いることができる。

【0130】

ポリオレフィンとしては、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE、特に高密度ポリエチレンHDPE)、エチレンとプロピレンとの共重合体、等を好ましく用いることができる。

40

【0131】

また、ポリイソブチレン(以下「PIB」とも記す)、ポリイソプレン(以下「IR」とも記す)、ポリブタジエン(以下「BR」とも記す)等も好ましく使用することができる。

【0132】

前記ポリプロピレン(PP)として、イソタクチックポリプロピレン(iPP)、シンジオタクチックポリプロピレン(sPP)等を好ましく用いることができる。

【0133】

脂肪族ポリエステルとして、ジオール類とコハク酸、吉草酸等の脂肪族ジカルボン酸と

50

の重合体又は共重合体（例えば、ポリブチレンサクシネート（PBS））、グリコール酸又は乳酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体又は共重合体（例えばポリ乳酸、ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）等）、並びにジオール類、脂肪族ジカルボン酸及び前記ヒドロキシカルボン酸の共重合体等を好ましく使用することができる。

【0134】

芳香族ポリエステルとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のジオール類とテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸との重合体等を好ましく使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等を好ましく用いることができる。

10

【0135】

ポリアセタール（ポリオキシメチレンともいう、POM）としては、パラホルムアルデヒドの均一重合体に加えて、パラホルムアルデヒドとオキシエチレンとの共重合体も好ましく使用することができる。

【0136】

ポリカーボネート（PC）には、ビスフェノールA又はその誘導体であるビスフェノール類と、ホスゲン又はフェニルジカーボネートとの反応物を好ましく使用することができる。

【0137】

ポリスチレン（PS）として、汎用PS（GPPS）に加えて、PSマトリックスにゴム成分を分散させて耐衝撃性を改良したPS（HIPS）を好適に使用することができる。ポリスチレン（PS）に加えて、スチレンの共重合体（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ABS樹脂）は、本発明の繊維強化樹脂組成物のマトリックスとして好ましい樹脂である。

20

【0138】

ポリカーボネート（PC）とABSとのブレンド品（PC-ABSアロイ）は、耐衝撃性、耐候性及び成形加工性に優れているので、本発明の上記各製造方法において、樹脂組成物のマトリックスとして用いることが好ましい。

【0139】

PPEとPSとのブレンド品（PPE-PSブレンド品）は、ポリフェニレンエーテル（PPE）の変性品（m-PPE）の一種である。PPE-PSブレンド品は、耐熱性が高く、また軽量であることから、用いることが好ましい。

30

【0140】

また、上記以外の熱可塑性樹脂として、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、（熱可塑性）ポリウレタン、ビニルエーテル樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂（例えば、トリアセチル化セルロース、ジアセチル化セルロース、アセチルブチルセルロース等）等を使用することもできる。

【0141】

熱可塑性樹脂と化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維との複合は、溶融混練法で行うのが好ましい。

【0142】

混練工程は、解繊原料（化学修飾セルロース系繊維集合体、又は化学修飾パルプともいう）と熱可塑性樹脂とを溶融混練しながら、溶融された熱可塑性樹脂中で解繊原料を化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維（化学修飾MFC）に解繊して、化学修飾MFCと熱可塑性樹脂とを含む組成物を製造する工程である。

40

【0143】

溶融混練組成物が解繊剤以外の添加剤を含む場合には、溶融混練すべき原材料の混合工程又はこの溶融混練工程で添加して、解繊材料及び熱可塑性樹脂とともに溶融混練することが好ましい。

【0144】

溶融混練組成物は、熱可塑性樹脂と、前記解繊原料と、前記解繊剤と、必要により添加

50

剤とを熔融混練することによって製造することができる。

【0145】

加熱温度は、使用する熱可塑性樹脂の融点に合わせて調整することができる。加熱温度として、熱可塑性樹脂供給業者が推奨する、最低加工温度±10程度が好ましい。加熱温度をこの温度範囲に設定することにより、化学修飾MFCと熱可塑性樹脂とを均一に混合することができる。

【0146】

熔融混練時間は、製造量を勘案し、装置の性能及び回転速度等の運転条件を混練機メーカーの推奨する範囲内で調整すればよい。加熱時間は短いほうが、熔融混練物の熱及び酸化による劣化を防ぐことができるので好ましい。

10

【0147】

熔融混練時の加熱及び酸化による劣化を防ぐために、酸化防止剤等の添加剤を添加し、窒素雰囲気下で混練を行うことが好ましい。

【0148】

混練機には、一軸又は多軸混練機が好ましく使用できる。使用する一軸又は多軸混練機の回転数は大きくする方が、化学修飾パルプが熔融混練工程中においてマイクロフィブリル化し易くなるので好ましい。

【0149】

この熔融混練工程において、化学修飾パルプは混練中のせん断応力及び解繊剤の作用によって解繊され、マイクロフィブリル化し、生成した化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維は繊維同士の凝集が抑制されて熱可塑性樹脂中に良好に分散される。

20

【0150】

この混練工程において、繊維径が数十μm～数百μmの化学修飾パルプが混練中に繊維径数十nm～数μmの化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維に解繊される。

【0151】

解繊原料は、熱可塑性樹脂と熔融混練中に熔融混練機のせん断応力及び解繊剤の作用により解繊しながら熱可塑性樹脂と複合化することができる。このため、熔融混練法によれば、製造工程が簡単であり、製造費用の低コスト化を図ることができる。

【0152】

なお、化学修飾セルロース系繊維集合体（化学修飾パルプ又は解繊原料ともいう）と熱可塑性樹脂との熔融混練に先立ち、予め、両者を混合しておくことも可能である。例えば、(i)乾燥状態の化学修飾MFC又は化学修飾パルプと、粉状又は粒状の熱可塑性樹脂とを混合し、得られた混合物を混練機に供給することもできる。あるいは、(ii)化学修飾パルプと、粉状又は粒状の熱可塑性樹脂とを、これらが溶解しない分散液にそれぞれ分散してから混合し、乾燥させたものを混練機に供給することもできる。混合の手段として、ベンチロール、パンバリーミキサー、ニーダー、プラネタリーミキサー、ヘンシェル型ミキサー、攪拌羽付き攪拌機、又は、公転若しくは自転方式の攪拌機を使用することが好ましい。

30

【0153】

化学修飾パルプと、粉状又は粒状の熱可塑性樹脂とを、これらが溶解しない分散液にそれぞれ分散してから混合する場合は、湿式メディア使用型アトライタ又は湿式微粉碎機トリゴナルを使用するが好ましい。その理由は、化学修飾パルプの解繊及び分散、並びに、化学修飾パルプと熱可塑性樹脂との混合を同時に実施することができるからである。

40

【0154】

上記(i)のように、熔融混練の前に、乾燥状態の化学修飾パルプと、粉状又は粒状の熱可塑性樹脂とを予め混合する場合には、この混合時に添加剤を添加することも可能である。

【0155】

本発明の製造法で製造される熔融混練組成物における化学修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維（化学修飾MFC）(A)の含有割合は、熱可塑性樹脂(C)と化学修飾M

50

FC(A)との合計質量に対して、通常1~40質量%程度であり、3~30質量%であることが好ましい。熔融混練組成物における熱可塑性樹脂(C)の含有割合は、樹脂(C)と化学修飾MFC(A)との合計質量に対して通常60~99質量%程度であり、70~97質量%であることが好ましい。化学修飾MFCの含有割合を上記範囲にすることにより、強度特性に優れた熔融混練組成物を得ることができる。

【0156】

本発明の製造法で製造される熔融混練組成物は、マスターバッチとして使用することもできる。マスターバッチとして使用する場合、化学修飾MFC(A)の含有割合は、熱可塑性樹脂(C)と化学修飾MFC(A)との合計質量に対して、10~40質量%程度であることが好ましい。

10

【0157】

本発明の製造法で製造される組成物は、熱可塑性樹脂と化学修飾MFCとが熔融混練された組成物であることが好ましい。熔融混練法は、樹脂又は樹脂前駆体溶液とセルロース系繊維はその不織布に含浸して複合体を製造する方法よりも生産性が高いので、本発明の製造法によって高い生産性で化学修飾MFCを含有する樹脂組成物を製造することができる。

【0158】

本発明の繊維強化樹脂組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲で添加剤を含むことができる。添加剤として、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、セラミックス、金属粉末等の無機化合物、着色剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

20

【0159】

9. 成形体

本発明の製造方法で製造した熔融混練組成物を用いて、本発明の成形体を製造することができる。成形体を製造する際には、熔融混練組成物を、例えば、ペレット状、粉末状、シート状、板状、フィルム状等の各種形状に加工したものを成形材料として使用することができる。

【0160】

成形方法としては、射出成形、金型成形、押出成形等が挙げられる。成形体の形状としては、シート状、板状、フィルム状、立体構造等が挙げられる。用途に合わせて各種形状の成形体を、上記成形方法により製造することができる。本発明の製造方法で製造した熔融混練組成物を用いることにより、強度特性等に優れた成形体を得ることができる。

30

【0161】

本発明の製造方法で製造した熔融混練組成物から製造される成形体は、機械強度(引張り強度等)が要求される分野に使用することができる。具体的には、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できる。

40

【実施例】

【0162】

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

【0163】

なお、実施例、比較例、及び試験例において使用される略称の意味は、以下の通りである。

Ac: アセチル基

NBKP: 針葉樹漂白クラフトパルプ

50

T U K P : トドマツ由来の未漂白クラフトパルプ

G P : 碎木パルプ

A c N B K P : N B K P 中の一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換された N B K P

A c T U K P : T U K P 中の一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換された T U K P

A c G P : G P 中の一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換された G P

M I : メルトインデックス (メルトフローレートとも称する) D P G : ジプロピレングリコール

T E G : トリエチレングリコール

T P G : トリプロピレングリコール

P E G 2 0 0 : 数平均分子量 2 0 0 のポリエチレングリコール

10

P P G 2 0 0 : 数平均分子量 2 0 0 のポリオキシプロピレングリコール

G P 2 5 0 : 数平均分子量 2 5 0 のポリオキシプロピレングリセリルエーテル

P P G 4 0 0 : 数平均分子量 4 0 0 のポリオキシプロピレングリコール

P P G 1 0 0 0 : 数平均分子量 1 0 0 0 のポリオキシプロピレングリコール

【 0 1 6 4 】

また、実施例、比較例、図、及び表において使用する以下の用語は、次の意味を有する。

・パス：二軸混練機に被処理物（試験材料）を供給し、混練機にかける回数を「パス」と呼ぶ。したがって、例えば、「1パス」は1回混練機にかけたことを意味し、「1パス目」は、最初に（1回目として）試験材料を混練にかけたことを意味し、「2パス目」は、1回混練機にかけた材料を次いで、2回目として混練機にかけたことを意味する。

20

・押出：混練機(押し出し機ともいう)に被処理物（試験材料）を供給し、混練処理を行うことを意味する。

【 0 1 6 5 】

(A) 使用原材料

以下の製造例、実施例及び比較例において、原材料として以下のものを使用した。

(1)樹脂

・ポリプロピレン（以下、「PP」とも称する）：日本ポリプロ製、ノバテックMA04A、MI=40、ペレット

・ポリプロピレン粉（以下、「PP粉」とも称する）：日本ポリプロ製、ノバテックMA04A、MI=40、粉状

30

(2)相溶化剤

・マレイン酸変性ポリプロピレン（以下、「MAPP」とも称する）：東洋紡製、トーヨーテックH1000P、MI=110、粉状

(3)フィラー

・タルク：日本タルク製、ミクロエースMSZ-C、平均粒径12.8 μ m、アミノ系表面処理済(4)添加物

・酸化防止剤（以下「AO」とも称する）：BASF製、イルガノックス1010、フェノール系酸化防止剤

40

【 0 1 6 6 】

(B) 使用機器

・二軸混練機：テクノベル製、スクリュ径 15mm、L/D45（L/Dはスクリュ長さ(L)とスクリュ径(D)との比である）

・射出成形機：日精樹脂工業製、NPX 7型、型締め力7トン

【 0 1 6 7 】

(C) 試験方法及び使用機器

(1)セルロース系繊維（以下、単に「繊維」とも称する。）の顕微鏡観察

繊維の状態、又は組成物中の繊維の解繊若しくは分散状態を、以下の電子顕微鏡で観察した。

【 0 1 6 8 】

50

(1-1) 走査型電子顕微鏡による、繊維強化樹脂組成物中の繊維の解繊状態の観察

(a) 観察用試料の作製

繊維強化樹脂組成物（繊維、PP及びMAPP含有組成物）の試料作製

樹脂成分の抽出溶媒としてキシレンを用い、繊維強化樹脂組成物から樹脂成分（PP及びMAPP）を抽出して除去し、試料を作製した。具体的には、繊維強化樹脂組成物（PP/MAPP/AO/繊維複合体）を上記抽出溶媒に投入して140℃で2時間程度加熱し、樹脂成分を抽出して除去し、繊維を主成分とする抽出残渣を得た。これをエタノールで洗浄し、得られた繊維を銅板上に置き、乾燥した後、スパッタリング装置（JEOL SEC-3000FC オートファインコーター）を用いてプラチナコートし、これを観察用試料とした。

(b) 観察

得られた観察用試料について、電界放射型走査型電子顕微鏡（JSM-7800F:日本電子）を用いて、二次電子像観察を行った。

10

【0169】

(2) 強度試験（3点曲げ試験）

・試験片（成形体）の製造方法

射出成形機を用いて短冊形試験片（10mm×80mm×4mm）を作製した。射出成形機のシリンダー温度を、170℃（供給部）～190℃（計量部）として樹脂組成物を融解し、温度35℃の金型に射出して成形体を調製した。得られた試験片を温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下に2日間静置した後に試験した。

・試験方法

試験片について、万能試験機（島津製作所製、AG5000E型）を用いて強度試験を行った。試験条件は支点間距離64mm、試験速度10mm/minとして試験した。

20

【0170】

(3) アイゾット（Izod）衝撃試験

射出成形機を用いて短冊形試験片（10mm×80mm×4mm）を作製し、アイゾット衝撃試験機（株）東洋精機製作所製）でアイゾット衝撃試験を実施した。試験片中央部に深さ2mmの切り欠き（ノッチ）を挿入した。2.75Jのハンマーを用いてノッチ側を打撃し、ノッチから亀裂を進展させ、その衝撃強度を算出した。

【0171】

(4) シャルピー（Charpy）衝撃試験 射出成形機を用いて短冊形試験片（10mm×80mm×4mm）を作製し、シャルピー衝撃試験機（株）安田精機製作所製）でシャルピー衝撃試験を実施した。試験片中央部に深さ2mmの切り欠き（ノッチ）を挿入した。2.0Jのハンマーを用いてノッチと反対側を打撃し、その衝撃強度を算出した。

30

【0172】

< 製造例1 > AcTUKPの製造（ロット番号：KA089、DS：0.63）

・使用パルプ：トドマツ由来未漂白クラフトパルプ（TUKP）

TUKPをリファイナー処理し、濾水度(CSF)が300mlのTUKPとし、これを抄紙して厚さ約0.2mmのシート状TUKPを得た。TUKP成分（質量%）：セルロース（65.4%）、ヘミセルロース（31.6%）、リグニン（3.0%）。固形分含有量10.2質量%。

・AcTUKPの製造方法：上記シート状TUKP（固形分含有量2400g）に無水酢酸4800gを加え、125℃で6時間反応させた。反応混合物を50℃まで冷却し、デカンテーションにより液体を取り除いた後、減圧下80℃に加熱、さらに真空乾燥機で50℃に加熱して無水酢酸及び酢酸を留去した。乾燥して乾燥重量で2398gのシート状AcTUKPを得た。このAcTUKPのDSは、0.63であった。このAcTUKPを、後述する解繊試験に使用した。

40

【0173】

以下、上記と同様にして、表1に示すアセチル化パルプを製造した。

【0174】

【表 1】

実施例及び比較例に使用した化学修飾パルプの一覧

| 番号 | 化学修飾パルプのロット番号 | 化学修飾パルプの種類 | 化学修飾パルプのDS | 化学修飾パルプ中の質量比 (注1) | | | 化学修飾パルプを使用した実施例及び比較例等の番号 |
|-----|---------------|------------|------------|-------------------|-----|----------|--------------------------|
| | | | | Ac | Lig | Cell+Hem | |
| (1) | KA089 | AcTUKP | 0.63 | 16.8 | 3.1 | 100 | 実施例 2 |
| (2) | KA091 | AcTUKP | 0.61 | 16.3 | 3.1 | 100 | 実施例 1、3、5、6 |
| (3) | KA093 | AcNUKP | 0.65 | 17.4 | 3.1 | 100 | 実施例 4、7、11 |
| (4) | - | AcTUKP | 0.82 | 21.9 | 3.1 | 100 | 実施例 8、9、10、及び比較例 2 |
| (5) | - | AcNBKP | 1.82 | 65 | 0.1 | 99.9 | 比較例 3 |
| (6) | - | AcGP | 0.6 | 15.7 | 10 | 90 | 比較例 4 |

注 1：化学修飾パルプを構成するそれぞれの官能基の質量比を、各官能基の質量部で示したものである。

「Ac」はアセチル基の質量部、「Lig」はリグニン残基の質量部を示す。「Cell+Hem」は、化学

修飾パルプを構成するセルロースのグルカン残基の質量部とヘミセルロースを構成する糖類（マンナ

ン、キシラン等）の残基の質量部との合計質量部を示す。

【 0 1 7 5 】

繊維強化樹脂組成物（試験番号PP1480、組成比：AcTUKP/MAPP/タルク/AO/PP=(10/10/5/1/75)の製造） 30

PP以外の全ての原材料を、AcTUKP（ロット番号KA091）/MAPP/タルク/-バレロラクトン/水/AO=(1.94+10)/10/5/10/20/1の組成比で混合して混合物を調製し、これをスタート材料として使用して、下記の工程（1パス目～3パス目）に従い標記の繊維強化樹脂組成物を製造した。

組成比の表記方法：

なお、二軸混練機にかけた上記混合物の組成比の表記AcTUKP/MAPP/タルク/-バレロラクトン/水/AO=(1.94+10)/10/5/10/20/1における数値は、以下の意味を有する。(1.94+10) :混合物の全質量中に占めるAcTUKPの質量割合を表記したものである。ここで、上記(1.94+10)における1.94は、混合物の全質量中に占めるAcTUKPのアセチル基（Ac）（これはAcTUKPのDS値から算出される）とリグニンの合計の質量割合を意味する。また、上記(1.94+10)における10は、混合物の全質量中の繊維成分（すなわち、セルロース+ヘミセルロース）の質量割合を意味する。したがって、(1.94+10)=11.94が、混合物の全質量中に占めるAcTUKPの質量割合である。

10：混合物の全質量中のMAPPの質量割合

5：混合物の全質量中のタルクの質量割合

10：混合物の全質量中の -バレロラクトン質量割合

20：混合物の全質量中の水の質量割合

1：混合物の全質量中のAOの質量割合

特に断りがない限り、混合物及び混練物の組成比の記載はこの表記方法に従うものとする。

上記の、混合物中の各成分比率の数値の記載方法は、樹脂組成物中の各成分の比率の表記に適用される。

但し、本明細書の強度試験結果を示す表中に記載された成形体（試験片）の含有成分（組成比：10/10/5/1/75）については、含有する化学修飾された繊維の表示はその略称で記載（例えば、アセチル化されたトドマツ未漂白クラフトパルプはその略称AcTUKPで記載）されているが、その含有質量は未修飾繊維に換算して（すなわちAcTUKPの含有質量はTUKPに換算して）示している。

また、熔融混練物及び成形体（試験片）中の水及び解繊剤（B1）の含有量がごく少量であるときは、熔融混練物の組成比において、水及び解繊剤（B1）の組成比率は省略する。

【0176】

以下、製造方法を詳述する。

（1パス目：脱水押出）

上記のスタート材料を、混練機シリンダーを80（上流部）～130（下流部）に傾斜加熱し、ベントを設けた二軸混練機に通すことにより脱水押出を行った。MAPPが-バレロラクトン（解繊剤B1）により膨潤され、上記スタート材料の混合物が混練されて一体化した状態で吐出された。

【0177】

（2パス目：-バレロラクトン/MAPP膨潤物の混練）

混練機シリンダーを130に設定した二軸混練機に、上記1パス済の混練物を通して、混練押出を行った。1パス済の混練物から、水及び-バレロラクトンが排出された。2パス後の混練物の組成比は、AcTUKP/MAPP/タルク/（-バレロラクトン+水）/AO=(1.94+10)/10/5/7.84/1（組成合計質量部は35.78）であった。

【0178】

（3パス目：PPによる希釈押出）

上記2パス済の混練物にPPを混合し、（2パス混合物）/PP=35.78/72.06の組成比の混合物とし、これをシリンダー温度180の二軸混練機で熔融混練し、水及び-バレロラクトンを低減するため、真空ベントにより脱気を行って、製造される繊維強化組成物の強度特性に大きな影響を与えない程度に少量の水分及び1質量%以下の-バレロラクトンを含有する熔融混練物を得た。得られた熔融混練物の組成比は、AcTUKP/MAPP/タルク/AO/PP=(1.94+10)/10/5/1/75（AcTUKPをTUKPに換算して表示すると10/10/5/1/75）であった。熔融混練物は水分及び解繊剤（B1）である-バレロラクトンを少量含有するが、組成比率が小さいため、組成比の表記において水分及び解繊剤（B1）である-バレロラクトンの組成比率は省略されている。これは、以下の実施例2～11の繊維強化樹脂組成物（熔融混練物）についても同様である。また、実施例2～11の繊維強化樹脂組成物における解繊剤（B1）含有量も1質量%以下であった。

【0179】

得られた組成物から、前記条件に従って試験片（成形体）を作製し、試験片について、上記の方法で3点曲げ試験、アイゾット衝撃試験及びシャルピー衝撃試験を行った。その結果を表2に示す。

【0180】

繊維強化樹脂組成物（試験番号PP1431、組成比：AcTUKP/MAPP/タルク/AO/PP=(10/10/5/1/75)の製造）

AcTUKP（ロット番号KA091 DS=0.61）の代わりにAcTUKP（ロット番号KA093 DS=0.63）を使用し、解繊剤-バレロラクトンの代わりに-カプロラクトンを使用する以外は、実施例1と同様にして、実施例2の繊維強化樹脂組成物を得た。

得られた組成物から、前記条件に従って試験片（成形体）を作製し、試験片について、

実施例 1 と同様にして各種試験を行った。その結果を表 2 に示す。

なお、表 2 ~ 表 4 における繊維強化樹脂組成物は、

【 0 1 8 1 】

【表 2】

| 実施例 試験番号 | 解繊剤 | | ラク ト ン の M W | 繊維強化樹脂組成 物の組成比 | 曲げ 弾性率 (MPa) | 曲げ 強度 (MPa) | アイゾット 衝撃値 2.75J-N (KJ/m ²) | シャルピー 衝撃値 2.75J-N (KJ/m ²) |
|-----------------|---------------|-----------|-----------------------------|--|--------------------|-------------------|---|---|
| | ラクトン | ファイ バー | | | | | | |
| 実施例 1 PP1480 | δ-バレロラ クトン | 外カ | 100.1 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3270 | 69.9 | 4.21 | 3.56 |
| 実施例 2 PP1431 | ε-カプロラ クトン | 外カ | 114.1 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3240 | 73.4 | 3.04 | 2.08 |

【 0 1 8 2 】

(実施例 3 ~ 1 0)

実施例 3 ~ 1 0 は解繊剤 B1 としての多価アルコールと解繊剤 B2 としてのタルクを併用して繊維強化樹脂組成物を製造した実施例である。使用した繊維は表 1 における「化学修飾パルプを使用した実施例及び比較例等の番号」欄に示した通りである。

20

得られた組成物から、前記条件に従って試験片（成形体）を作製し、試験片について、実施例 1 と同様にして各種試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 3 】

(実施例 1 1)

タルクを使用しない以外は、実施例 6 と同様にして、繊維強化樹脂組成物を製造し、試験片（成形体）を作製し、試験を行った。試験結果を表 3 に示す。

【 0 1 8 4 】

【表3】

| 実施例 試験番号 | 解繊剤 | | 多価アル コー ルの MW | 繊維強化樹脂組成 物の組成比 | 曲げ 弾性率 (MPa) | 曲げ 強度 (MPa) | アイソット 衝撃値 2.75J- N(KJ/m ²) | シャルピー 衝撃値 2.75J- N(KJ/m ²) |
|------------------|-------------|-----------|------------------------|--|--------------------|-------------------|---|---|
| | 多価アルコ ール | ファイ バー | | | | | | |
| 実施例 3 PP1481 | DPG | 外 | 134.2 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3380 | 73.9 | 4.26 | 3.38 |
| 実施例 4 PP1683 | TEG | 外 | 150.2 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3260 | 73.3 | 3.97 | 2.87 |
| 実施例 5 PP1483 | ジグリセロール | 外 | 166.2 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 2900 | 61.9 | 3.67 | 2.82 |
| 実施例 6 PP1482 | TPG | 外 | 192.3 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3540 | 76.0 | 4.25 | 3.31 |
| 実施例 7 PP1712 | PEG200 | 外 | 194.2 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3170 | 71.4 | 2.09 | 1.77 |
| 実施例 8 PP1636 | PPG200 | 外 | 200* | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3420 | 75.3 | 1.95 | 2.08 |
| 実施例 9 PP1640 | GP250 | 外 | 250* | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 3440 | 75.3 | 4.04 | 3.23 |
| 実施例 10 PP1637 | PPG400 | 外 | 400* | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 2900 | 61.5 | 4.26 | 3.52 |
| 実施例 11 PP1716 | TPG | 無し | 192.3 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/0/1/75 | 3060 | 69.9 | 2.44 | 2.52 |

注 * は数平均分子量を示す。

【0185】

得られた実施例6の組成物(試験番号PP1482)から、前記条件に従って顕微鏡観察用試料を作製し、試料中の繊維の状態を電子顕微鏡により観察した。電子顕微鏡観察像を図2に示す。比較のために実施例6の組成物の調製原料として用いたAcTUKP(KA091)にプラチナコートのみを加えて電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡観察像を図1に示す。

【0186】

図1と図2の比較より、溶融混練前のAcTUKPの繊維直径は約40 μ mであったが、混練により数十nm~5 μ mに解繊されたことが判る。

【0187】

(比較例1) PP成形体(非繊維強化PP)

市販ペレット状PPを、射出成形機によりシリンダー温度190にて成形体(幅10mm×長

さ80mm×厚み4mmの試験片)に加工した。

得られた試験片について、上記の方法で試験を行った。その結果を表4に示す。

【0188】

(比較例2) 試験番号PP1638(多価アルコールとしてのPPGの数平均分子量が1000であることを除き実施例10と同様の組成)

数平均分子量400のポリオキシプロピレングリコールの代わりに数平均分子量1000のポリオキシプロピレングリコール(PPG1000)を使用するほかは、実施例10と同様にして繊維強化樹脂組成物を製造した。得られた組成物から、前記条件に従って、試験片(成形体)を作製し、試験片について、前記の方法で試験を行った。その結果を表4に示す。

【0189】

(比較例3) 解繊剤を使用しないで調製した繊維強化PP組成物

特開2016-176052の表11に記載された、AcNBKP(リグニン0.1%、DS=0.46)含有PP組成物(No.PP-304の組成物)から、前記条件に従って、試験片(成形体)を作製し、試験片について、前記の方法で試験を行った。その結果を表4に示す。なお、この繊維強化樹脂組成物の製造方法は特開2016-176052の0276段落~0280段落に記載のとおりである。

【0190】

(比較例4) 解繊剤を使用しないで調製した繊維強化PP組成物

特開2016-176052の表11に記載された、AcGP(リグニン10.3%、DS=0.6)含有PP組成物(No.PP-450の組成物)から、前記条件に従って、試験片(成形体)を作製し、試験片について、前記の方法で試験を行った。その結果を表4に示す。なお、この繊維強化樹脂組成物の製造方法は特開2016-176052の0276段落~0280段落に記載のとおりである。

【0191】

【表4】

| 比較例 試験番号 | 解繊剤 | | 多価ア ルコー ルの MW | 繊維強化樹脂組成 物の組成比 | 曲げ 弾性率 (MPa) | 曲げ 強度 (MPa) | アイゾット 衝撃値 2.75J-N (KJ/m ²) | シャルピー 衝撃値 2.75J-N (KJ/m ²) |
|------------------|---------------|----------|------------------------|--|--------------------|-------------------|---|---|
| | 多価アルコ ール*2 | フィラ ー | | | | | | |
| 比較例1 PP | 無し | 無し | - | PP単独 | 1970 | 53.6 | 1.88 | - |
| 比較例2 PP1638 | PPG1000 | タルク | 1000*1 | AcTUKP/MAPP/ タルク/AO/PP =10/10/5/1/75 | 2370 | 51.0 | 4.18 | 2.85 |
| 比較例3 PP-367*2 | 無し | 無し | - | AcNBKP/PP =10/90 | 2460 | 60.5 | 3.05 | - |
| 比較例4 PP-450*3 | 無し | 無し | - | AcGP/PP =10/90 | 2620 | 66.0 | 2.68 | - |

注

*1: 数平均分子量

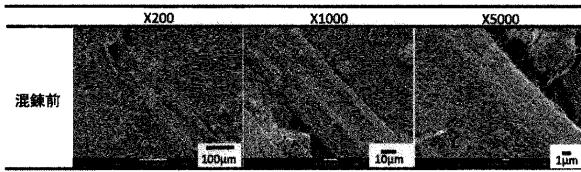
*2: 特開2016-176052の表11に記載されたNo.PP-304の組成物

*3: 特開2016-176052の表11に記載されたNo.PP-450の組成物

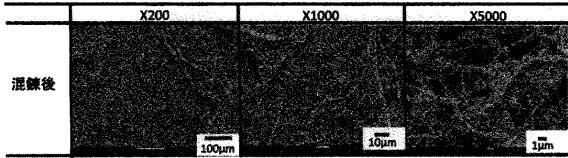
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/04 (2006.01) C 0 8 K 5/04
C 0 8 L 1/00 (2006.01) C 0 8 L 1/00

(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(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、委託期間:平成25年9月6日から令和2年2月29日まで、開発項目「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/研究開発項目2 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発/高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願)

(74)代理人 110000796
弁理士法人三枝国際特許事務所

(72)発明者 矢野 浩之
京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 仙波 健
京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

審査官 松村 駿一

(56)参考文献 国際公開第2019/163873(WO, A1)
国際公開第2017/159778(WO, A1)
特開2011-219571(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 1
C 0 8 K 3 / 2 2
C 0 8 K 3 / 2 6
C 0 8 K 3 / 3 4
C 0 8 K 5 / 0 4
C 0 8 L 1 / 0 0