

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7702116号  
(P7702116)

(45)発行日 令和7年7月3日(2025. 7. 3)

(24)登録日 令和7年6月25日(2025. 6. 25)

(51)Int. Cl.		F I	
C 0 8 L 101/00	(2006. 01)	C 0 8 L 101/00	
C 0 8 J 5/00	(2006. 01)	C 0 8 J 5/00	C E S
C 0 8 L 1/00	(2006. 01)	C 0 8 L 1/00	
D 2 1 H 11/00	(2006. 01)	D 2 1 H 11/00	
D 2 1 H 25/04	(2006. 01)	D 2 1 H 25/04	

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21)出願番号 特願2023-200325(P2023-200325)  
 (22)出願日 令和5年11月28日(2023. 11. 28)  
 (65)公開番号 特開2025-86398(P2025-86398A)  
 (43)公開日 令和7年6月9日(2025. 6. 9)  
 審査請求日 令和7年3月3日(2025. 3. 3)

(出願人による申告) 令和2年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構課題設定型産業技術開発費助成事業炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発/革新的CNF製造プロセス技術開発、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

早期審査対象出願

(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 514168843  
 地方独立行政法人京都市産業技術研究所  
 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地  
 (74)代理人 100112427  
 弁理士 藤本 芳洋  
 (72)発明者 上里 朗  
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内  
 (72)発明者 角田 惟緒  
 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂複合物および樹脂複合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂と、セルロース繊維とを含む樹脂複合物であって、前記セルロース繊維の主成分の原料が乾燥工程を経た坪量が $100\text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙であり、前記セルロース繊維が、ゆるめ高密度が $10\sim 60\text{ g/L}$ の範囲にある粉砕物であることを特徴とする樹脂複合物。

【請求項2】

前記セルロース繊維が、粉砕処理工程を経た粉砕物であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂複合物。

【請求項3】

前記セルロース繊維が、かため高密度が $15\sim 80\text{ g/L}$ の範囲にある粉砕物であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂複合物。

【請求項4】

前記セルロース繊維の  
 (粉砕物のセルロース繊維のアスペクト比) / (粉砕処理工程前のセルロース繊維のアスペクト比)  $\times 100$  (%)

であらわされるアスペクト比保持率が60%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂複合物。

【請求項5】

前記低坪量紙が、坪量が $3\sim 40\text{ g/m}^2$ の薄葉紙である、請求項1または2に記載の

樹脂複合物。

【請求項 6】

前記低坪量紙が家庭用薄葉紙である、請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

【請求項 7】

前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンもしくはポリオレフィンとエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率  $1.00 \text{ GPa}$  以上、かつ衝撃強度が  $5.0 \text{ kJ/m}^2$  以上、かつ線膨張係数が  $1.00 \times 10^{-6} / \text{K}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂が、衝撃強度が  $3.0 \text{ kJ/m}^2$  以上のナイロンもしくはナイロンとエラストマーとのブレンド物である、請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

10

【請求項 9】

前記熱可塑性樹脂は、ナイロンもしくはナイロンとエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率が  $1.60 \text{ GPa}$  以上、かつ衝撃強度が  $2.0 \text{ kJ/m}^2$  以上、かつ線膨張係数が  $7.0 \times 10^{-6} / \text{K}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

【請求項 10】

前記熱可塑性樹脂が、衝撃強度が  $3.0 \text{ kJ/m}^2$  以上のポリ乳酸もしくはポリ乳酸とエラストマーとのブレンド物である、請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂は、ポリ乳酸もしくはポリ乳酸とエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率が  $3.50 \text{ GPa}$  以上、かつ衝撃強度が  $3.0 \text{ kJ/m}^2$  以上、かつ線膨張係数が  $8.0 \times 10^{-6} / \text{K}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂複合物。

20

【請求項 12】

下記工程 (A) ~ (C) を有することを特徴とする樹脂複合物の製造方法。

工程 (A) : 原料パルプを抄紙工程と乾燥工程に供し、坪量が  $100 \text{ g/m}^2$  以下の低坪量紙を得る工程

工程 (B) : 前記工程 (A) を経た低坪量紙を、前記低坪量紙のゆるめ嵩密度が  $10 \sim 60 \text{ g/L}$  の範囲となるように粉砕処理する工程

30

工程 (C) : 前記工程 (B) により粉砕処理された低坪量紙と、熱可塑性樹脂とを混合し、加熱混練する工程

【請求項 13】

前記工程 (B) は、前記低坪量紙のかため嵩密度が  $15 \sim 80 \text{ g/L}$  の範囲となるように粉砕処理することを特徴とする、請求項 12 に記載の樹脂複合物の製造方法。

【請求項 14】

前記工程 (B) は、

(粉砕処理された前記低坪量紙のアスペクト比) / (前記低坪量紙の粉砕処理工程前のアスペクト比)  $\times 100$  (%)

であらわされるアスペクト比保持率が  $60\%$  以上となるように粉砕処理することを特徴とする請求項 12 または 13 記載の樹脂複合物の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂複合物および樹脂複合物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

樹脂複合物において、機械強度 (曲げ弾性率、曲げ強度) と衝撃強度とはトレードオフの関係にあり、このトレードオフを解消するために様々な検討が行われている (例えば、特許文献 1 ~ 3 参照)。特許文献 1 および 2 では、無機フィラーを含有させた樹脂複合物

について、特許文献3では、強化繊維を含有させた樹脂複合物について検討が行われているが、更なる性能の向上が求められている。また線膨張係数は熱可塑性樹脂の成形において寸法安定性を付与する重要な指標であるが、機械強度、衝撃強度および線膨張係数のすべてに優れた樹脂複合物およびその製造方法は確立していなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-62492号公報

【特許文献2】国際公開第2018/135648号

【特許文献3】国際公開第2019/208826号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、機械強度、衝撃強度、および線膨張係数に優れた樹脂複合物および樹脂複合物の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、鋭意検討の結果、乾燥工程を経た低坪量紙、中でもトイレットペーパー、ティッシュペーパー、ワイパーのような家庭用薄葉紙製品等を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、乾燥工程を経た低坪量紙から得られるセルロース繊維と、熱可塑性樹脂とを加熱混練して得られる樹脂複合物は、機械強度（曲げ弾性率、曲げ強度）と衝撃強度と線膨張係数が、ともに優れた効果が得られた。

【0006】

すなわち、本発明によれば、

(1) 熱可塑性樹脂と、セルロース繊維とを含む樹脂複合物であって、前記セルロース繊維の主成分の原料が乾燥工程を経た坪量が $100\text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙である樹脂複合物、

(2) 前記セルロース繊維が、粉碎処理工程を経た粉碎物であることを特徴とする(1)に記載の樹脂複合物、

(3) 前記セルロース繊維が、ゆるめ嵩密度が $10\sim 60\text{ g/L}$ の範囲にある粉碎物であることを特徴とする(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(4) 前記セルロース繊維が、かため嵩密度が $15\sim 80\text{ g/L}$ の範囲にある粉碎物であることを特徴とする(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(5) 前記セルロース繊維の（粉碎物のセルロース繊維のアスペクト比）/（粉碎処理工程前のセルロース繊維のアスペクト比） $\times 100$ （%）であらわされるアスペクト比保持率が60%以上であることを特徴とする(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(6) 前記低坪量紙が、坪量が $3\sim 40\text{ g/m}^2$ の薄葉紙である、(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(7) 前記低坪量紙が家庭用薄葉紙である、(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(8) 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンもしくはポリオレフィンとエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率 $1.00\text{ GPa}$ 以上、かつ衝撃強度が $5.0\text{ kJ/m}^2$ 以上、かつ線膨張係数が $100\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(9) 前記熱可塑性樹脂が、衝撃強度が $3.0\text{ kJ/m}^2$ 以上のナイロンもしくはナイロンとエラストマーとのブレンド物である、(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

(10) 前記熱可塑性樹脂は、ナイロンもしくはナイロンとエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率が $1.60\text{ GPa}$ 以上、かつ衝撃強度が $2.0\text{ kJ/m}^2$ 以上、かつ線膨張係数が $70\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の樹脂複合物、

10

20

30

40

50

(11) 前記熱可塑性樹脂が、衝撃強度が $3.0 \text{ kJ/m}^2$ 以上のポリ乳酸もしくはポリ乳酸とエラストマーとのブレンド物である、(1)または(2)記載の樹脂複合物、  
 (12) 前記熱可塑性樹脂は、ポリ乳酸もしくはポリ乳酸とエラストマーとのブレンド物であって、曲げ弾性率が $3.50 \text{ GPa}$ 以上、かつ衝撃強度が $3.0 \text{ kJ/m}^2$ 以上、かつ線膨張係数が $80 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)記載の樹脂複合物、

(13) 下記工程(A)~(C)を有することを特徴とする樹脂複合物の製造方法。  
 工程(A)：原料パルプを抄紙工程と乾燥工程に供し、坪量が $100 \text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙を得る工程

工程(B)：前記工程(A)を経た低坪量紙を、粉碎処理する工程

工程(C)：前記工程(B)により粉碎処理された低坪量紙と、熱可塑性樹脂とを混合し、加熱混練する工程

(14) 前記工程(B)は、前記低坪量紙のゆるめ高密度が $10 \sim 60 \text{ g/L}$ の範囲となるように粉碎処理することを特徴とする、(13)に記載の樹脂複合物の製造方法、

(15) 前記工程(B)は、前記低坪量紙のかため高密度が $15 \sim 80 \text{ g/L}$ の範囲となるように粉碎処理することを特徴とする、(13)または(14)に記載の樹脂複合物の製造方法、

(16) 前記工程(B)は、(粉碎処理された前記低坪量紙のアスペクト比)/(前記低坪量紙の粉碎処理工程前のアスペクト比) $\times 100$ (%)であらわされるアスペクト比保持率が $60\%$ 以上となるように粉碎処理することを特徴とする(13)または(14)記載の樹脂複合物の製造方法  
 が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、機械強度(曲げ弾性率、曲げ強度)と衝撃強度と線膨張係数に優れた樹脂複合物および樹脂複合物の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の樹脂複合物および樹脂複合物の製造方法について説明する。本発明の樹脂複合物は、熱可塑性樹脂と、セルロース繊維とを含む樹脂複合物であって、前記セルロース繊維の主成分が乾燥工程を経た坪量が $100 \text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙を原料とする。

【0009】

また、本発明の樹脂複合物の製造方法は、下記工程(A)~(C)を有することを特徴とする。

工程(A)：原料パルプを抄紙工程と乾燥工程に供し、坪量が $100 \text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙を得る工程

工程(B)：前記工程(A)を経た低坪量紙を、粉碎処理する工程

工程(C)：前記工程(B)により粉碎処理された低坪量紙と、熱可塑性樹脂とを混合し、加熱混練する工程

【0010】

(セルロース繊維)

本発明に使用するセルロース繊維は、主成分が乾燥工程を経た低坪量紙から得られる。本発明において、乾燥工程を経た低坪量紙を、その後含水解砕してもよい。

【0011】

本発明では、乾燥工程を経た低坪量紙を使用するが、坪量が $100 \text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙を使用する。一般的に紙の製造では、高速で効率よく製造する抄紙や塗工などの製紙工程を有し、多段にわたる強力な乾燥工程を経て製造され、このような工程を経た紙は、比較的セルロース繊維間の水素結合点が多い剛直な繊維を獲得しやすい。これに対し低坪量の紙の製造では、断紙の防止のため比較的低速での製造であることが多く、水素結合点  
 が少なく、分散しやすいセルロース繊維を得ることが可能となる。このような繊維を含む

10

20

30

40

50

ことで樹脂複合物中での繊維が細長くアスペクト比が高いまま分散することが容易となり、機械強度が増すと考えられる。本発明ではこのような低坪量の用紙を使用して樹脂複合物とすることで、課題解決の一端に至ることを見いだした。

#### 【0012】

これらの低坪量紙の製造方法としては、特に限定されないが、所定の濃度とした植物繊維を中心とした抄紙原料を長網、短網または丸網に通し、ウェブ（湿紙）を抄紙し、圧搾により脱水し、さらに各種公知の乾燥装置で乾燥することに得ることができる。またこの後、さらにリールに巻き取って製造してもよい。このような紙の例としては、薄葉紙、新聞用紙、上質紙、中質紙、上更紙などの印刷用紙、包装用紙、防湿紙、壁紙用裏打ち紙、紙器用原紙、積層板用原紙、成型用途の原紙等の加工用紙、インクジェット記録用紙、感熱記録用紙、感圧記録用紙、アート紙などの微塗工紙、フォーム用紙、段ボール原紙などを挙げることができるが、樹脂複合物中の凝集物の抑制のため、塗工層や積層を伴わない用紙が好ましい。これらの紙は坪量が $100\text{ g/m}^2$ 以下であれば、特に制限なく用いることができ、例えば、市販のものを用いることができる。

10

#### 【0013】

さらに上記の低坪量紙の中でも特に坪量が低い薄葉紙を使用することでその効果が増すことがわかった。薄葉紙とは紙パルプ便覧（1971年発行）によると、薄紙の総称であり、坪量は $40\text{ g/m}^2$ 以下とされる。薄葉紙は上記の紙の中でもさらに坪量が低く、パルプ中に異物や夾雑物が含まれると断紙などが発生し、抄紙が困難となる性質がある。また樹脂複合物中でパルプ由来の凝集物が含まれると強度試験中に発生する亀裂のきっかけとなり衝撃強度が低下することが知られている。薄葉紙は低坪量紙であるため、薄葉紙製造において異物や夾雑物の混入や凝集物を少なく製造することが好ましい紙であり、本発明により適しているが、坪量が低すぎると抄紙上、ハンドリング性に劣ることから、 $3\sim 40\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $5\sim 30\text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましい。

20

#### 【0014】

具体的な薄葉紙としては、家庭用薄葉紙、グラシンペーパー、ライスペーパー、インディアペーパー、カーボン紙原紙、事務用薄葉紙、コンデンサーペーパー、ノーカーボン原紙、裏カーボン原紙、感圧紙、箔用紙、裏紙用紙、絶縁紙、剥離紙、帽体原紙、紙布原紙、抄織原紙、麺帯紙、人絹精練用紙、果実包装紙、転写用紙、図引用紙原紙、エアメールペーパー、造花用原紙、水引原紙、元結原紙、典具帖紙、雁皮紙、京鼻紙、ティーバッグ用紙等を使用することができる。

30

この中でも家庭用薄葉紙は、パルプや抄紙工程で混入する薬剤や填料、夾雑物が少なくさらに好ましい。家庭用薄葉紙としては、ティッシュペーパー、トイレットペーパー、ワイパー、ちり紙、タオル用紙、ナプキン用紙、テーブルナプキン用紙、てんぶら敷紙、シーツ用紙、まくらカバー用紙、おしめ用紙、おむつ用紙、ドレス用紙などが含まれる。特にトイレットペーパー、ティッシュペーパーおよびワイパーは、使用する薬剤や填料が少なく、衛生面で異物や夾雑物の混入が厳しく管理されているため好ましく、特にトイレットペーパーが好ましい。

#### 【0015】

トイレットペーパーはJIS P4501:2006の規格に適合するものが好ましく、とくに前記規格に準拠して測定したときに坪量 $18\text{ g/m}^2$ 以上、破裂強さ $78\text{ kPa}$ 以上、特にほぐれやすさ $100\text{ s}$ 以内であることが好ましい。

40

#### 【0016】

本発明に使用する紙の抄紙原料としては、例えば針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）、または針葉樹未晒クラフトパルプ（NUKP）などの木質系バージンパルプや、古紙から再生した古紙パルプを用いることができ、好ましい。また上記以外にも、針葉樹や広葉樹に由来する木材パルプを使用することが可能であり、非木材の植物由来のパルプとして、ワラパルプ、バガスパルプ、ヨシパルプ、ケナフパルプ、リネンパルプ、ラミーパルプ、ヘンプパルプ、フラックスパルプ、竹パルプ等が挙げられる。また本発明では、パルプ中にリグニンが含まれていても含まれていな

50

くてもよく、製造過程にリグニンを除去する処理を行うことや、リグノセルロース繊維に対してリグニンを除去する処理を行ってもよい。またリグニンを元々含まない植物由来の繊維を用いることもできる。さらに、例えば、溶解パルプ、サルファイトパルプ、クラフトパルプ、セミケミカルパルプ、ケミグランドパルプ、リファイナードパルプ、サーモメカニカルパルプ、碎木パルプ、リファイナードパルプ、サーモメカニカルパルプ、ファイバーボード用パルプを用いてもよい。これらのパルプを使用して、抄紙工程と乾燥工程を行って低坪量紙を得ることができるが、上記のパルプを単独で使用しても複数種組み合わせ使用してもよい。

#### 【0017】

これらパルプは各種用紙に要求される品質に合わせて、種類及び配合割合を調整・変更することができる。また、要求される品質及び操業の安定のために様々な薬品を添加（内添）してもよい。このような薬品としては、柔軟剤、嵩高剤、染料、分散剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力剤、濾水向上剤、ピッチコントロール剤、歩留向上剤などが挙げられる。またこれらのパルプに漂白を行ってもよく、製造中の乾燥工程を経た中間製造物、具体的には損紙や工程リサイクル紙を用いることもできる。

#### 【0018】

本発明の実施形態に係る低坪量紙は、公知の抄紙法により製造することができる。以下に一例を記載するがこの限りではない。まず、抄紙原料を原料タンクから供給し、さらに白水により希釈して紙料を調製する。この紙料を脱気スクリーニング除塵後、ファンポンプでストックインレットに送る。ストックインレットは、抄紙機のワイヤー全幅に、均一でフロック（小さな塊）がなく、流れ縞を生じないように繊維をよく分散させた紙料を、適正な濃度、速度、角度でワイヤー上に供給する。ストックインレットとしては、高所に大気開放で設置されるヘッドボックス、加圧式、ハイドロリック式などがあるがいずれを採用しても良い。そして、ストックインレットからワイヤー及びフェルトの間に紙料をジェット吐出し、フェルト上にシート（ウェブ、湿紙）を形成する。

#### 【0019】

ワイヤー及びフェルトの間に形成されたウェブは、プレッシャーロールでヤンキードライヤーに密着転送される。次に、ウェブはヤンキードライヤー及びヤンキードライヤーフードにより乾燥され、さらにクレーピングドクターによりクレーピング処理されながらヤンキードライヤーから剥がされ、リールドラムを介してリールに巻き取られる。ヤンキードライヤーは、ウェブを乾燥させるための鋳鉄又は鋳鋼製のドラムであり、外径は一般には2.4～6mである。

ここで、クレーピングは、紙を縦方向（マシン走行方向）に機械的に圧縮してクレープと称される波状の皺を形成する方法であり、低坪量紙のうち特にトイレットペーパーやティッシュペーパーなどの薄用紙において、嵩（バルク感）、柔らかさ、吸水性、表面の滑らかさ、美観（クレープの形状）などを付与するために用いられる。そして、ヤンキードライヤーとリールの速度差（リールの速度－ヤンキードライヤーの速度）により、クレーピングドクターでクレープが形成される。クレープの特性は、上記速度差にもよるが、ヤンキードライヤー上の原紙の坪量が7～40g/m<sup>2</sup>であれば、リール上での坪量は概略9～50g/m<sup>2</sup>となり、ヤンキードライヤー上の坪量より大きくなる。

ヤンキードライヤーとリールの速度差に基づくクレープ率は次式により定義される。

$$\text{クレープ率}(\%) = 100 \times (\text{ヤンキードライヤー速度}(\text{m/分}) - \text{リール速度}(\text{m/分})) \div \text{リール速度}(\text{m/分})$$

クレープの品質やクレーピングの操業性は、クレープ率によってほぼ決まり、本発明において、クレープ率は10～50%の範囲が好適である。

#### 【0020】

本発明において、乾燥工程を経た低坪量紙をセルロース原料として用いるが、混練機に供給するための前処理方法は特に限定されない。また、前処理は乾式解砕でも湿式解砕でもよいが、湿式で行うことが好ましい。湿式、すなわち含水したシート状態で解砕を行うことで、使用する紙を均一な大きさに解砕することが可能となり、後工程の熱可塑性樹

10

20

30

40

50

脂との混合や、低坪量紙の混練機への供給が容易となる。さらに混練機中で行われる熱可塑性樹脂中での分散や使用するセルロース繊維のナノレベルへの解繊を均一に実施しやすくなる。この分散と解繊を均一なレベルで実施することが、よりいっそうの機械強度や衝撃強度の向上と、線膨張係数の低減に効果を与える。解砕法としては、公知の方法を用いることができ、ジェットミル、ロールミル、ボールミル、カッターミル、石臼型ミル、インパクトミル、ダイノミル、超音波ミル、振動ミル、レーディゲミキサー、ヘンシェル型ミキサー、家庭用ジューサーミキサー、乳鉢等を用いることができる。

#### 【0021】

また本発明に使用するセルロース繊維に疎水性を付与する変性処理を行ってもよい。疎水性の付与は、(1)セルロースの水酸基をエーテル化反応、エステル化反応、ジチオエステル化反応等させることにより各種炭化水素基などを導入し、セルロース繊維を直接疎水化する方法と、(2)セルロースの水酸基に対して酸化、エーテル化、エステル化、カルバメート化等の反応によりカルボキシ基、リン酸基、亜リン酸基、アミノ基などのイオン性官能基を導入し、これらに対して直接のイオン結合、金属イオンなどを介したイオン結合、アミド結合やエステル結合等の共有結合によって各種炭化水素基などを導入することで間接的に疎水化する方法などが知られている。これらの疎水化により、樹脂複合物中の分散性が向上し、機械強度など、各種物性が向上する一方で、結晶化度の低下、工程増、変性処理に用いた化合物等の残留時のVOC発生などの懸念がある。

#### 【0022】

本発明では、これらの変性セルロース繊維を使用しなくても効果を発現するが、物性調整のため、乾燥工程を経た低坪量紙由来のセルロース繊維に変性処理を行って使用してもよい。

#### 【0023】

また本発明では、セルロース繊維に乾燥工程を経た低坪量紙以外の高坪量紙や抄紙工程を経ずに乾燥したパルプを、本発明の効果を損なわない範囲で使用することができるが、樹脂複合物中の凝集物の抑制のため、塗工層、積層などを伴わない用紙が好ましい。また配合の割合はセルロース繊維全体の49質量%以下を配合できるが、33質量%以下が好ましい。

#### 【0024】

本発明において、乾燥工程を経た低坪量紙について、粉碎処理を行ってもよい。また、乾燥工程を経た低坪量紙を含水解砕した後に粉碎処理を行ってもよい。粉碎処理を行うことにより樹脂複合物を製造する際の搬送作業性が向上し、樹脂複合物中でセルロース繊維に由来する凝集物などが抑制され良好な物性の樹脂複合物を得ることができる。

なお、本発明において粉碎とは、強い裁断力を加え一次粒子程度まで微粉碎する工程をいい、後述する解砕(低坪量紙をほぐす目的で2次凝集物程度までの粗砕する)とは明確に区別される。

#### 【0025】

粉碎処理を行う方法は、特に限定されないが、たとえば、粉碎装置を用いて粉碎処理を行うことができる。粉碎装置としては乾式粉碎機および湿式粉碎機が挙げられる。

#### 【0026】

乾式粉碎機は、カッティング式ミル、衝撃式ミル、気流式ミル、媒体ミルが例示される。これらは単独で使用しても、複数を併用してもよいし、さらには同機種を複数使用し数段処理してもよい。

#### 【0027】

カッティング式ミルとしては、メッシュミル((株)ホーライ製)、アトムズ((株)山本百馬製作所製)、ナイフミル(パルマン社製)、グラニュレータ(ヘルボルト製)、ロータリーカッターミル((株)奈良機械製作所製)、等が例示される。

#### 【0028】

衝撃式ミルとしては、パルペライザ(ホソカワミクロン(株)製)、ファインイパクトミル(ホソカワミクロン(株)製)、スーパーミクロンミル(ホソカワミクロン(株)製)

10

20

30

40

50

)、サンプルミル((株)セイシン製)、バンタムミル((株)セイシン製)、アトマイザ((株)セイシン製)、トルネードミル(日機装(株))、ターボミル(ターボ工業(株))、ベベルインパクト(相川鉄工(株))等が例示される。

【0029】

気流式ミルとしては、CGS型ジェットミル(三井鉱山(株)製)、ジェットミル(三庄インダストリー(株)製)、エバラジェットマイクロナイザ((株)荏原製作所製)、セレンミラー(増幸産業(株)製)、超音速ジェットミル(日本ニューマチック工業(株)製)等が例示される。

媒体ミルとしては、振動ボールミル等が例示される。

【0030】

湿式粉碎機としては、マスコロイダー(増幸産業(株)製)、高圧ホモジナイザー(三丸機械工業(株)製)、媒体ミルが例示される。媒体ミルとしては、ピースミル(アイメックス(株)製)等を例示できる。

【0031】

粉碎処理工程を得た粉碎物のゆるめ嵩密度は、好ましくは10~60g/L、より好ましくは10~40g/L、さらに好ましくは10~30g/Lの範囲である。

ここで、ゆるめ嵩密度は、例えば、下記の方法により測定することができる。

繊維の凝集をなくすため、上記粉碎物50g程度を用意した袋に入れ、エアを吹きかけばらばらにし(30秒)、1000ccのメスシリンダーに700ccまで粉碎物を投下し、重量の測定を行った。上記の操作を3回行い、測定した重量の平均値をゆるめ嵩密度とした。

ゆるめ嵩密度が上記範囲であることにより、樹脂複合物を製造する際に粉碎物が搬送中にダマとなることを抑制でき、樹脂複合物とした際にセルロース繊維が一様にムラなく充たし易くすることができる。

【0032】

また、粉碎処理工程を経た粉碎物のかため嵩密度は、好ましくは15~80g/L、より好ましくは15~60g/L、さらに好ましくは15~50g/Lの範囲である。

ここで、かため嵩密度は、例えば、下記の方法により測定することができる。

繊維の凝集をなくすため、上記粉碎物50g程度を用意した袋に入れ、エアを吹きかけばらばらにし(30秒)、1000ccのメスシリンダーに1200cc(測定量の2倍を目安に、目盛りがない限界の所)まで粉碎物を投下した。そして、メスシリンダーを宙で固定し、底を250回/分のペースで150回手のひらでタッピングした。その後、メスシリンダーの600ccの目盛りのところまで粉碎物を取り除き、重量の測定を行った。上記の操作を3回行い、測定した重量の平均値をかため嵩密度とした。

かため嵩密度が上記範囲であることにより、樹脂複合物を製造する際に粉碎物に圧力をかけて搬送する際にも搬送中にダマとなることを抑制でき、樹脂複合物とした際にセルロース繊維が一様にムラなく充たし易くすることができる。

【0033】

また、粉碎処理工程を経た粉碎物に関して、

(粉碎物のセルロース繊維のアスペクト比) / (粉碎処理工程前のセルロース繊維のアスペクト比) × 100

であらわされるアスペクト比保持率が、60%以上であることが好ましく、上限としては100%以下であればよく、99%以下が好ましく、95%以下がより好ましく、93%以下がさらに好ましい。ここで、アスペクト比は、

(粉碎物のセルロース繊維の繊維長) / (粉碎物のセルロース繊維の繊維径)

により求めることができ、繊維長及び繊維径は、例えば、ファイバーテスターによる測定を行うことで求めることができる。

粉碎工程を有する本発明において、アスペクト比保持率を上記範囲に調整することにより、セルロース繊維の短小化等に起因する機械強度や衝撃強度、線膨張係数などの低下を抑制でき、本発明の目的を達成しやすくなる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

(熱可塑性樹脂)

本発明に使用する熱可塑性樹脂としては、使用する樹脂単体、またはセルロース繊維を含まない樹脂混合物における衝撃強度が好ましくは所定値以上(たとえば、ポリオレフィンの場合  $10 \text{ kJ/m}^2$  以上、ポリアミドまたは脂肪族ポリエステルの場合、 $3.0 \text{ kJ/m}^2$  以上)の樹脂であり、このような樹脂であれば特に制限はなく、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)などを好ましく使用することができる。

10

## 【0035】

また、これらの熱可塑性樹脂は、たとえば、酸変性、塩素化等、化学処理を施されたものであってもよい。

## 【0036】

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。

## 【0037】

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、(HDPE、MDPE、LDPE))、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。また、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン等も好ましく使用することができる。

20

## 【0038】

ポリプロピレン(PP)としては、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。

## 【0039】

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))、または、微生物生由来などのポリヒドロキシアルアノエート(例えば、3ヒドロキシブチレートと3ヒドロキシヘキサノエートとの共重合体(PHBH))、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(PLA)、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。

30

## 【0040】

芳香族ポリエステルとしては、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。

40

## 【0041】

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。

## 【0042】

ポリカーボネート(PC)としては、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。

## 【0043】

50

ポリスチレン（PS）としては、汎用PS（GPPS）のほか、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）や、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）を好適に用いることができる。

【0044】

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点で好適に用いることができる。また、m-PPEとして、PPEとPSとのブレンド品（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、好適に用いることができる。

【0045】

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）、ポリスチレンとアクリロニトリルの共重合体（AS樹脂）、PHA、PBSA、PBATなどの上記以外の生分解性を有する樹脂、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、液晶ポリマー、フッ素樹脂等を使用することもできる。

【0046】

これらの熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂単体または2種以上でブレンドした際の衝撃強度が所定値以上であることが好ましく、それぞれの熱可塑性樹脂の共重合体としてもよい。またその際、共重合体のコポリマーに特に限定はないが、衝撃強度を発現しやすいという観点で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリアミド6（ナイロン6、PA6）、ポリ乳酸（PLA）等を使用するのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂としてポリオレフィンを用いる場合は、上記衝撃強度が $10\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上、熱可塑性樹脂としてポリアミド6（ナイロン6、PA6）またはポリ乳酸（PLA）を用いる場合は、上記衝撃強度が $3.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。またベースとなる樹脂自体の衝撃強度が低い場合、以下に記載のエラストマーをブレンドして、熱可塑性樹脂全体の衝撃強度を所定値以上（たとえば、ポリオレフィンを含むエラストマー場合 $10\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上、ポリアミドまたは脂肪族ポリエステルを含むエラストマーである場合、 $3.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上）としてもよい。

【0047】

本発明においてエラストマーとして、以下の材料を使用することができる。例えば天然ゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴム、エチレン-ブテン-1共重合ゴム、エチレン-ヘキセン共重合ゴム、エチレン-オクテン共重合ゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合ゴム、部分水添スチレン-イソプレンブロック共重合ゴム、ポリウレタンゴム、スチレングラフト-エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴム、スチレン-グラフト-エチレン-プロピレン共重合ゴム、スチレン/アクリロニトリル-グラフト-エチレン-プロピレン共重合ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、シリコンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、メタロセン触媒重合ポリエチレン、メタロセン触媒重合エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴムなどが挙げられる。なお、これらのエラストマーは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。またラテックスゴムといった液体で用いることができるゴムも利用できる。

【0048】

本発明において、樹脂中に含まれるエラストマーを添加する場合の配合は、熱可塑性樹脂の特性、すなわち機械強度、衝撃強度、線膨張係数の関係を損なわない範囲がこのましく、樹脂複合物に対して50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であるこ

とがさらに好ましいが、8%質量以上の配合が好ましく、13%質量以上の配合がさらに好ましい。この配合量が多い場合、機械強度の向上が少なくなり、配合量が少ない場合、衝撃強度の向上が少なくなる。またエラストマーは後述する加熱混練時に、熱可塑性樹脂とともに単独として添加しても、予め熱可塑性樹脂-エラストマーのブレンドとして添加しても良い。

#### 【0049】

本発明においては、セルロース繊維と熱可塑性樹脂とともに、相溶化樹脂を添加してもよい。相溶化樹脂とは、セルロース繊維と熱可塑性樹脂との均一混合や密着性を高める働きをするものである。本発明に用いる相溶化樹脂としては、カルボン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸などの酸無水物を形成することが可能な低分子量のジカルボン酸を、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン鎖上に有する高分子樹脂や、1級アミン、2級アミン、アミドなどをポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン鎖上に有する高分子樹脂、シラノール基などをポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン鎖上に有する高分子樹脂などが知られているが、例えばポリオレフィン樹脂での使用の場合、セルロースの水酸基への相互作用が容易なマレイン酸を付加させた無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)や無水マレイン酸変性ポリエチレン(MAPE)を主成分とする樹脂などの使用が好ましい。

#### 【0050】

上記の特徴を有する相溶化樹脂の添加量は、セルロース量に対し5~100質量%が好ましく、10~50質量%がさらに好ましい。添加量が100質量%を超えると相溶化樹脂同士の自己凝集により、本発明の効果が発揮されない。

#### 【0051】

また相溶化樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合樹脂として用いてもよい。また1種または2種以上のポリマーとポリオレフィンとのグラフト体として使用の場合、グラフト体を構成するベース樹脂は特に限定されないが、グラフト体を製造しやすいという観点で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等を使用することができる。

#### 【0052】

また、本発明において用いる熱可塑性樹脂は、衝撃強度が所定値以上であることが好ましい。具体的には、熱可塑性樹脂としてポリオレフィンを用いる場合は、衝撃強度が好ましくは $10\text{ kJ/m}^2$ 以上、より好ましくは $18\text{ kJ/m}^2$ 以上であり、熱可塑性樹脂としてポリアミド6(ナイロン6、PA6)を用いる場合は、衝撃強度が好ましくは $3.0\text{ kJ/m}^2$ 以上であり、より好ましくは $4.0\text{ kJ/m}^2$ であり、熱可塑性樹脂としてポリ乳酸(PLA)を用いる場合は、衝撃強度が $3.0\text{ kJ/m}^2$ 以上であり、より好ましくは $4.0\text{ kJ/m}^2$ であることが好ましい。ここで本発明における衝撃強度は、アイゾット(Izod)衝撃試験(ISO180)またはシャルピー衝撃強度試験(ISO179-1)により測定した値である。例えば、アイゾット衝撃試験は、射出成形機を用いて熱可塑性樹脂もしくは熱可塑性樹脂-エラストマーのブレンドの短冊形試験片(10mm×80mm×4mm)を作製し、アイゾット衝撃試験機(株)東洋精機製作所製を用いて実施することができる。具体的には、試験片中央部に深さ2mmの切り欠き(ノッチ)を形成し、適切なエネルギー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することができる。衝撃強度の値が大きいほど衝撃強度に優れることを示す。

#### 【0053】

また熱可塑性樹脂の衝撃強度は、セルロース繊維以外の成分を混合してブレンドした樹脂複合物を測定して求めることが可能である。また使用する樹脂やエラストマー単体の衝撃強度が判明している場合、熱可塑性樹脂の質量として67質量%以上を占める主要の熱可塑性樹脂の衝撃強度値の加重平均によって求めることができる。

#### 【0054】

また、本発明では、各種用途に応じて、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、ガラスビーズ、などの鉱物系フィラーやウイスキー、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、カ

ーボンナノチューブ、などの繊維系フィラーなど、セルロース繊維以外のフィラーと併用して使用してもよい。含有割合としては、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、特に制限はないが、例えば、樹脂複合物中0.01～10質量%が好ましい。

#### 【0055】

本発明の樹脂複合物は、上記の熱可塑性樹脂、もしくは熱可塑性樹脂とエラストマーのブレンド物、およびセルロース繊維のほか、必要に応じて、任意の添加剤を含有してもよい。任意の添加剤としては、低分子量の相溶化剤、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、粘度調整剤、着色剤、可塑剤、顔料、染料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤、難燃化剤等が挙げられる。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あれば、特に制限はないが、例えば、樹脂複合物中0.01～10質量%が好ましい。

10

#### 【0056】

(樹脂複合物の製造)

本発明の樹脂複合物は、上記の熱可塑性樹脂、セルロース繊維、および必要に応じて用いられる任意の添加剤を加熱混練することにより得られる。

#### 【0057】

ここで、本発明において期待される効果を発揮するためには、樹脂複合物中において、対象となる熱可塑性樹脂に見合った量のセルロース繊維が均一にムラなく充たされて、構造が均一化され構造欠陥が低減された最密充填であることが重要である。そのため熱可塑性樹脂と、セルロース繊維との配合比は、使用する熱可塑性樹脂の衝撃強度や繊維の解繊具合とも関係するため一様には決まらないが、例えば、セルロース繊維全体をナノ化することにより、少ない添加部数で効果を発揮する一方、あまり強固な解繊を施さない場合でもセルロース繊維として十分な添加を行うことで衝撃強度は向上する。熱可塑性樹脂とセルロース繊維の配合比は、樹脂複合物中の質量比にて97：3～20：80として製造することが可能であり、89：11～40：60が好ましく、87：13～49：51がより好ましく、機械強度、衝撃強度および線膨張係数に優れた樹脂複合物を得ることができる。またセルロースの解繊がナノレベルに解繊が至っていない場合でも、樹脂複合物中にセルロース繊維が16%質量以上あれば効果を発揮し、21%質量%以上であれば、より効果を発揮することができる。セルロース繊維量が51%質量%を超えると成形時の流動性が低くなり、成形性が低下し各種成形不良が発生するため好ましくないが、セルロース繊維量が多く含まれることで輸送時の利便性や経済性が増すことから、本発明に使用するセルロース繊維のマスターバッチとして使用する場合はセルロース量が51%以上の高濃度の配合として使用してもよい。また衝撃強度が高い熱可塑性樹脂を使用することで、同じセルロース繊維の添加部数でも衝撃強度が向上することがわかっており、最終的に求められる機械物性、衝撃強度、線膨張係数のバランスの調整を行うことが可能となる。

20

30

#### 【0058】

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することにより、熱可塑性樹脂とセルロース繊維、さらには任意の添加剤を均一に混合することができる。

40

#### 【0059】

加熱混練時間は、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、加熱混練の際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が、加熱時間が短い場合、樹脂中の分散が不十分となる可能性がある。そこで加熱混練ではスクリューパーズの中にローターやニードルなどの混練を強める構成を含むことが好ましく、とくにローターを複数箇所使用することでナノ解繊を促すことが可能となりさらに好ましい。

#### 【0060】

また加熱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

50

し、窒素雰囲気下で混練を行うことが好ましい。

【0061】

混練機としては、一軸又は多軸混練機を使用することができるが、二軸混練機が好ましい。

【0062】

また、本発明においては、熱可塑性樹脂、セルロース繊維および必要に応じて用いられる任意の添加剤の全量を1度に混練機へ供給しても、複数回で混練機に供給してもよい。また複数回で供給する場合、サイドフィーダーなどを使用しても良い。

【0063】

樹脂複合物を得るために、混練機での処理回数は、特に制限がないが、複数回の処理の場合、同一材料を複数回混練してもよく、また複数回の処理の場合、最初の処理でセルロース繊維量が30～80%の高濃度で製造し、回数を重ねる毎に熱可塑性樹脂、セルロース繊維および必要に応じて用いられる任意の添加剤を、最終的に獲得する樹脂複合物が本発明の範囲内になるように、添加しても良い。

10

【0064】

本発明に使用するセルロース繊維は、混練を行う前に、乾燥工程を経た低坪量紙を乾式粉碎したもの、粉碎前に含水状態として湿式粉碎を施したもの、乾式粉碎後に含水させたものの、いずれも使用することができる。乾式で使用する場合は、樹脂混練一般の既存設備を使用できるため経済的であるが、含水状態で使用する場合は、混練時にナノ解繊が促進されるため、より高品質な樹脂複合物を作製することができる。

20

【0065】

なお熱可塑性樹脂と、セルロース繊維の加熱混練に先立ち、予め、両者を混合しておくことも可能である。例えば、(i)乾燥状態の乾燥工程を経た低坪量紙の解砕物と、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)乾燥工程を経た低坪量紙の解砕物と、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。また、この場合の混合の手段として、ベンチロール、バンパリーミキサー、ニーダー、プラネタリーミキサー、レーディゲミキサー、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手段が挙げられる。

30

【0066】

上記(i)の場合には、加熱混練の前に、乾燥工程を経た低坪量紙の解砕物と、粉状又は粒状の熱可塑性樹脂とを予め混合する時に任意の添加剤を添加することも可能である。

【0067】

(成形体)

本発明の樹脂複合物は、所望の形状に加工した成形体として使用することができる。成形体を製造する際には、本発明の樹脂複合物を、例えば、ペレット状、フレーク状、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。

【0068】

成形方法としては、射出成形、金型成形、押出成形、ブロー成形、真空圧空成形、3Dプリンターによる成形等が挙げられる。また物理的、化学的に発泡を伴う成形を行うことも可能である。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。本発明の樹脂複合物を用いることにより、機械強度(曲げ弾性率、曲げ強度)、衝撃強度および線膨張係数が優れた成形体を得ることができる。すなわち、用いる熱可塑性樹脂がポリオレフィンである場合、例えば、曲げ弾性率1.0GPa以上、かつ衝撃強度が5.0kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が100×10<sup>-6</sup>/K以下である成形体を得ることができる。また、用いる熱可塑性樹脂がナイロン6(PA6)である場合、例えば、曲げ弾性率が1.60GPa以上、かつ衝撃強度が2.0kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が70×10<sup>-6</sup>/K以下である成形体を得ることができる。また、用いる熱可塑性樹脂

40

50

がポリ乳酸（PLA）である場合、例えば、曲げ弾性率が3.50 GPa以上、かつ衝撃強度が3.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が80 × 10<sup>-6</sup> / K以下である成形体を得ることができる。

【0069】

すなわち、用いる熱可塑性樹脂がポリオレフィンである場合、上記のようにして得られる本発明の樹脂複合物、および本発明の樹脂複合物から得られる成形体は、曲げ弾性率が1.00 GPa以上、かつ衝撃強度が5.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が100 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることが好ましく、曲げ弾性率が1.6 GPa以上、かつ衝撃強度が9.5 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が60 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることがより好ましく、曲げ弾性率1.8 GPa以上、かつ衝撃強度が10.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が50 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることがさらに好ましく、曲げ弾性率2.0 GPa以上、かつ衝撃強度が10.5 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が40 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることが特に好ましい。また、これに加え、さらに曲げ強度が25 MPa以上であることが好ましく、30 MPa以上であることがより好ましく、35 MPa以上であることがさらに好ましい。また、比重は1.4未満であることが好ましい。

【0070】

また、用いる熱可塑性樹脂がナイロン6（PA6）である場合、上記のようにして得られる本発明の樹脂複合物、および本発明の樹脂複合物から得られる成形体は、曲げ弾性率が1.60 GPa以上、かつ衝撃強度が2.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が70 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることが好ましく、曲げ弾性率が3.00 GPa以上、かつ衝撃強度が2.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が70 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることがより好ましい。また、これに加え、さらに曲げ強度が90 MPa以上であることが好ましく、100 MPa以上であることがさらに好ましい。また、比重は1.4未満であることが好ましい。

【0071】

また、用いる熱可塑性樹脂がポリ乳酸（PLA）である場合、上記のようにして得られる本発明の樹脂複合物、および本発明の樹脂複合物から得られる成形体は、曲げ弾性率が3.50 GPa以上、かつ衝撃強度が3.0 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が80 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることが好ましく、曲げ弾性率が4.00 GPa以上、かつ衝撃強度が3.05 kJ/m<sup>2</sup>以上、かつ線膨張係数が70 × 10<sup>-6</sup> / K以下であることがより好ましい。また、これに加え、さらに曲げ強度が105 MPa以上であることが好ましい。また、比重は1.4未満であることが好ましい。

【0072】

なお、曲げ弾性率および曲げ強度は、例えば、以下のように測定することができる。

すなわち、本発明の樹脂複合物を用いて、射出成形機（日精樹脂工業製、NPX 7型、型締め力7トン）により短冊形試験片（10 mm × 80 mm × 4 mm）を作製する。具体的には、射出成形機のシリンダー温度を、170（供給部）～190（計量部）として樹脂複合物を融解し、温度35の金型に射出して成形体を調製する。得られた試験片を温度23、相対湿度50%の雰囲気下に1日間静置した後に、以下の試験方法により試験する。

試験方法としては、試験片について、例えば、万能試験機（島津製作所製、AG5000E型）を用いて試験条件は支点間距離64 mm、試験速度10 mm/minとして、強度試験を行い、曲げ弾性率および曲げ強度を求める。曲げ弾性率および曲げ強度共に、値が大きいほど機械強度に優れることを示す。

【0073】

また、衝撃強度は、アイゾット（Izod）衝撃試験（ISO180）またはシャルピー衝撃強度試験（ISO179-1）により測定した値である。例えば、アイゾット衝撃試験は、射出成形機を用いて本発明の樹脂複合物の短冊形試験片（10 mm × 80 mm × 4 mm）を作製し、アイゾット衝撃試験機（株）東洋精機製作所製）を用いて実施することができる。具体的には、試験片中央部に深さ2 mmの切り欠き（ノッチ）を形成し、適

切なエネルギー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することができる。衝撃強度の値が大きいほど衝撃強度に優れることを示す。

#### 【0074】

また、線膨張係数は、本発明の樹脂複合物を0 から100 に昇温させた際にPP系材料において最も線膨張係数が大きくなることが多い30～50 間の線膨張係数であり、ASTM D696に規定された条件下で測定することができる。測定された線膨張係数の値が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

#### 【0075】

また、比重は、Micromeritics社製AccuPycIIを使用し、ガス置換法により測定することができる。

10

#### 【0076】

本発明の樹脂複合物から製造される成形体は、機械強度、衝撃強度および線膨張係数が要求される分野に使用することができる。具体的には、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築材；文具等の事務機器等、容器、コンテナ等に使用することができる。

#### 【実施例】

20

#### 【0077】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下において「部」は、特に断りのない限り質量基準を示す。

#### 【0078】

<測定方法および評価方法>

実施例および比較例において、以下のように測定及び評価を行った。

#### 【0079】

(紙の坪量測定)

・使用した紙の坪量の測定

30

実施例・比較例に使用した紙は以下の方法で坪量を測定した。予め面積を測定した紙を105 のオープン内で1晩乾燥の後、十分な量のシリカゲルを入れたデシケータ内にて30分静置の後、質量を測定した。測定した質量を面積で除し、坪量を算出した。

#### 【0080】

(機械強度試験(3点曲げ試験))

・試験片(成形体)の製造方法

実施例および比較例で得られた樹脂複合物を用いて、射出成形機(日精樹脂工業製、NPX7型、型締め力7トン)により短冊形試験片(10mm×80mm×4mm)を作製した。具体的には、射出成形機のシリンダー温度を、170 (供給部)～190 (計量部)として樹脂複合物を融解し、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1日間静置した後に試験した。

40

#### 【0081】

・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、曲げ弾性率および曲げ強度を求めた。曲げ弾性率および曲げ強度共に、値が大きいほど機械強度に優れることを示す。

#### 【0082】

(アイゾット(Izod)衝撃試験)

実施例および比較例で得られた樹脂複合物を用いて、射出成形機(日精樹脂工業製、N

50

P X 7 型、型締め力 7 トン) により短冊形試験片 ( 1 0 m m × 8 0 m m × 4 m m ) 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。具体的には、試験片中央部に深さ 2 m m の切り欠き ( ノッチ ) を形成した。適切なエネルギー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。値が大きいほど衝撃強度に優れることを示す。

また、樹脂複合物の製造に用いられるセルローズ繊維を含まない熱可塑性樹脂もしくは熱可塑性樹脂とエラストマーとのブレンド物についても、同様にアイゾット衝撃試験を実施した。

#### 【 0 0 8 3 】

( 線膨張係数 )

試料を 0 から 1 0 0 に昇温させた際に P P 系材料において最も線熱膨張係数が大きくなることが多い 3 0 ~ 5 0 間の線膨張係数 (あるいは線熱膨張係数と呼ぶ) であり、A S T M D 6 9 6 に規定された条件下で測定した。値が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

#### 【 0 0 8 4 】

( 比重 )

比重は、M i c r o m e r i t i c s 社製 A c c u P y c I I を使用し、ガス置換法により測定した。

#### 【 0 0 8 5 】

( ゆるめ嵩密度 )

繊維の凝集をなくすため、上記粉砕物 5 0 g 程度を用意した袋に入れ、エアーを吹きかけばらばらにし ( 3 0 秒 )、1 0 0 0 c c のメスシリンダーに 7 0 0 c c まで粉砕物を投下し、重量の測定を行った。上記の操作を 3 回行い、測定した重量の平均値をゆるめ嵩密度とした。

#### 【 0 0 8 6 】

( かため嵩密度 )

繊維の凝集をなくすため、上記粉砕物 5 0 g 程度を用意した袋に入れ、エアーを吹きかけばらばらにし ( 3 0 秒 )、1 0 0 0 c c のメスシリンダーに 1 2 0 0 c c ( 測定量の 2 倍を目安に、目盛りがない限界の所 ) まで粉砕物を投下した。そして、メスシリンダーを宙で固定し、底を 2 5 0 回 / 分のペースで 1 5 0 回手のひらでタッピングした。その後、メスシリンダーの 6 0 0 c c の目盛りのところまで粉砕物を取り除き、重量の測定を行った。上記の操作を 3 回行い、測定した重量の平均値をかため嵩密度とした。

#### 【 0 0 8 7 】

( 繊維長、繊維径およびアスペクト比 )

繊維長及び繊維径は、ファイバーテスター ( L & W F i b e r T e s t e r P l u s ( L o r e n t z e n & W e t t r e 社製 ) ) による測定を行うことにより、求めた。また、アスペクト比は、

( 繊維長 ) / ( 繊維径 )

により求めた。

#### 【 0 0 8 8 】

( セルローズ繊維の搬送作業性 )

実施例及び比較例で得られたセルローズ繊維を、フィーダーを有する二軸混練機 ( テクノベル社製、スクリー径 1 5 m m、L / D 4 5 ( L / D はスクリー長さ L とスクリー径 D の比 ) ) を用いて、原料投入口からフィーダーにセルローズ繊維を投入した。

フィーダー流量を 0 . 0 6 k g / h の条件で運転した際の、水平方向へのセルローズ繊維の搬送性について目視観察を行った。

さらに反応部に搬送されたセルローズ繊維はスクリー上部に投入され、スクリー回転数 2 0 0 r p m で運転時のセルローズ繊維の投入作業についても目視観察を行い、以下の基準で評価した。

○ : 1 0 分間の目視観察において、フィーダーでの搬送性、及び反応部での投入作業性の

10

20

30

40

50

両方ともに、セルロース繊維の詰まりなどの発生はなく、搬送作業性は良好であった。

×：10分間の目視観察において、フィーダーでの搬送性、及び反応部での投入作業性の少なくともどちらかにおいて、セルロース繊維の詰まりなどが見られ、搬送作業性に劣る。

【0089】

<樹脂複合物の製造>

(実施例1)

セルロース繊維としてトイレットペーパー(日本製紙クレシア社製、クリネックス、坪量 $21\text{ g/m}^2$ )のロール形状品を粉碎装置(UC-360、ホーライ社製)のスクリーン口径を $2\text{ mm}$ として粉碎を行い、粉碎物1を得た。

上記にて粉碎処理により得られた粉碎物1を乾燥質量27部と、ポリプロピレン(PP; プライムポリマー社製プライムポリプロJ-466HP)68部、相溶化樹脂として無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP; 東洋紡績社製、トーヨータックH1000P)5部を加えて、ヘンシェルミキサーで攪拌し、解砕物を得た。

【0090】

この解砕物を乾燥させることなく二軸混練機(テクノベル社製、スクリー径 $15\text{ m}$ 、L/D45(L/Dはスクリー長さ(L)とスクリー径(D)との比である)、スクリー構成の中にローターを3カ所使用)に供給し、加熱混練を行い、樹脂複合物100部を得た。二軸混練機のシリンダーの温度は $160$ であった。セルロース繊維を含まない熱可塑性樹脂の衝撃強度は $80\text{ kJ/m}^2$ であった。

【0091】

得られた樹脂複合物を用いて短冊形試験片を作製し、機械強度試験、アイゾット衝撃試験、線膨張係数測定に供した。結果を表1に示す。

【0092】

(実施例2)

粉碎を行う際のトイレットペーパーをロール形状品からヘンシェル解砕品に変更した以外は、実施例1と同様にして粉碎を行い、粉碎物2を得た。

ここで、ヘンシェル解砕品は、トイレットペーパー(日本製紙クレシア社製、クリネックス、坪量 $21\text{ g/m}^2$ )をヘンシェルミキサー(日本コークス工業製、FM150型)を用いて、 $20\text{ m/s}$ で2分、続けて $80\text{ m/s}$ で2分を2回処理したものである。

また、粉碎物1を粉碎物2に変更した以外は、実施例1と同様にして、樹脂複合物を得た。

得られた樹脂複合物を用いて短冊形試験片を作製し、機械強度試験、アイゾット衝撃試験、線膨張係数測定に供した。結果を表1に示す。

【0093】

(実施例3)

粉碎を行う際のスクリーン口径を $20\text{ mm}$ に変更した以外は、実施例2と同様にして粉碎を行い、粉碎物3を得た。また、粉碎物2を粉碎物3に変更した以外は、実施例2と同様にして、樹脂複合物を得た。

得られた樹脂複合物を用いて短冊形試験片を作製し、機械強度試験、アイゾット衝撃試験、線膨張係数測定に供した。結果を表1に示す。

【0094】

(比較例1)

上記のトイレットペーパーのヘンシェル解砕品を乾燥質量27部用意し、ポリプロピレン(PP; プライムポリマー社製プライムポリプロJ-466HP)68部、相溶化樹脂として無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP; 東洋紡績社製、トーヨータックH1000P)5部を加え、ヘンシェルミキサーで攪拌し、解砕物を得た。なお、水は加えなかった。

【0095】

この解砕物を乾燥させることなく二軸混練機(テクノベル社製、スクリー径 $15\text{ m}$

m、 $L/D$  4.5 ( $L/D$ はスクリー長さ( $L$ )とスクリー径( $D$ )との比である)、スクリー構成の中にローターを3カ所使用)に供給し、加熱混練を行い、樹脂複合物100部を得た。二軸混練機のシリンダーの温度は160℃であった。セルロース繊維を含まない熱可塑性樹脂衝撃強度は80 kJ/m<sup>2</sup>であった。

【0096】

得られた樹脂複合物を用いて短冊形試験片を作製し、機械強度試験、アイゾット衝撃試験、線膨張係数測定に供した。結果を表1に示す。

【0097】

【表 1】

			セルローズ繊維の原料及び名成分の配合部数 (計100部) (PP/MAPP/エラストマー/セルローズ繊維)	セルローズ 繊維の質量 (g/m <sup>2</sup> )	セルローズ 繊維の密度 (g/L)	セルローズ 繊維のかた め高密度 (g/L)	セルローズ 繊維の繊維 保持率 (%)	セルローズ 繊維のアス ペクト比保 持率 (%)	セルローズ繊維を含まない熱可塑性 樹脂とエラストマーのブレンド 物の衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	セルローズ 繊維の搬送 作業性	樹脂複合物			
											曲げ弾性率 (Gpa)	曲げ強度 (Mpa)	Izod衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	膨脹係数 ( $\times 10^{-6}/K$ )
実施例 1	粉碎φ 2 mmのみ		トレットペーパー(クリネックストイレット、日本製紙クレシア製) PP68/MAPP 5/エラストマー-0/セルローズ繊維27	21	28.4	46.2	65%	80	○	2.1	47.5	8.2	59.4	1.01
実施例 2	粉碎+粉碎φ 2 mm		トレットペーパー(クリネックストイレット、日本製紙クレシア製) PP68/MAPP 5/エラストマー-0/セルローズ繊維27	21	20.5	33.6	74%	80	○	2.1	48.2	7.9	48.8	1.02
実施例 3	粉碎+粉碎φ 2.0mm		トレットペーパー(クリネックストイレット、日本製紙クレシア製) PP68/MAPP 5/エラストマー-0/セルローズ繊維27	21	12.4	21.1	92%	80	○	2.2	48.8	7.7	56.2	1.01
比較例 1	粉碎処理のみ		トレットペーパー (クリネックストイレット、日本製紙クレシア製) PP 68/MAPP 5/エラストマー-0/セルローズ繊維27	21	7.8	14.7	-	80	×	2.1	48.3	7.7	50.1	1.02

【0098】

表 1 に示すように熱可塑性樹脂と、セルローズ繊維とを含む樹脂複合物であって、前記

セルロース繊維の主成分の原料が乾燥工程を経た坪量が $100\text{ g/m}^2$ 以下の低坪量紙である樹脂複合物は、機械強度試験、アイゾット衝撃試験および線膨張係数測定に優れ、特にセルロース繊維がさらに粉碎処理工程を経た粉碎物である場合、さらに搬送作業性にも優れる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 福田 雄二郎  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
- (72)発明者 伊達 隆  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
- (72)発明者 仙波 健  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 伊藤 彰浩  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 野口 広貴  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9番地 地方独立行政法人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 松元 洋

- (56)参考文献 特開2018-131700(JP,A)  
特開2017-132988(JP,A)  
国際公開第2019/039570(WO,A1)  
特開2021-169578(JP,A)  
特開2013-245343(JP,A)  
国際公開第2020/219938(WO,A1)  
中国特許出願公開第105966014(CN,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
C08J 5/00  
CAplus/REGISTRY(STN)  
Japio-GPG/FX