

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7785274号
(P7785274)

(45)発行日 令和7年12月15日(2025. 12. 15)

(24)登録日 令和7年12月5日(2025. 12. 5)

(51)Int. Cl. F I
 C 0 8 L 27/06 (2006. 01) C 0 8 L 27/06
 C 0 8 K 5/053 (2006. 01) C 0 8 K 5/053
 C 0 8 L 1/10 (2006. 01) C 0 8 L 1/10
 C 0 8 L 23/0853 (2025. 01) C 0 8 L 23/0853
 C 0 8 L 29/04 (2006. 01) C 0 8 L 29/04

S
 請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-88112(P2020-88112)
 (22)出願日 令和2年5月20日(2020. 5. 20)
 (65)公開番号 特開2021-181545(P2021-181545A)
 (43)公開日 令和3年11月25日(2021. 11. 25)
 審査請求日 令和4年8月10日(2022. 8. 10)

(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日から平成32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)

(73)特許権者 301018278
 大洋塩ビ株式会社
 東京都港区芝3丁目8番2号
 (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3番地1
 (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粟田町9番地
 (73)特許権者 000122298
 王子ホールディングス株式会社
 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
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】塩化ビニル系重合体組成物、その製造方法及びその用途

(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)及び塩化ビニル系重合体(C)を含有する塩化ビニル系重合体組成物であって、

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ており、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)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化合物であり、

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)の含有量が、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)と前記塩化ビニル系重合体(C)との合計質量に対して、1~40質量%であり、

前記解繊剤(B1)の含有量が塩化ビニル系重合体組成物全質量に対して0.001質量%以上、5質量%以下であり、

前記塩化ビニル系重合体(C)の含有量が、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)と前記塩化ビニル系重合体(C)との合計質量に対して、60~99質量%である、塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項2】

エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)をさらに含み、前記エチレン酢酸ビニル系共重合

体(D)を構成する酢酸ビニルの含有率が3質量%以上、85質量%以下であり、前記エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を構成する酢酸ビニルのアセチル基が鹸化反応によって水素原子に置換されており、その鹸化度が0%以上95%以下である、請求項1に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項3】

前記塩化ビニル系重合体(C)の全てもしくは一部が塩化ビニルと酢酸ビニルが共重合してなる塩化ビニル系共重合体(F)であり、前記塩化ビニル系共重合体(F)を構成する酢酸ビニルの含有率が0.3質量%以上、30質量%以下である、請求項1又は2に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項4】

前記解繊剤(B1)とは異なる解繊剤(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又は2に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項5】

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)、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である、請求項1又は2に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項6】

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1～5のいずれか1項に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の塩化ビニル系重合体組成物からなる成形体。

【請求項8】

請求項1～6のいずれか1項に記載の塩化ビニル系重合体組成物からなる窓枠材。

【請求項9】

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)、塩化ビニル系重合体(C)、及び必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を、

前記解繊剤(B1)の使用量を、前記炭素数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)1質量部に対し、0.1～5質量部とし、

塩化ビニル系重合体(C)の使用量を、前記炭素数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)1質量部に対し、3～100質量部とし、及び

必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を使用する場合、エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)の使用量を、前記炭素数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)1質量部に対し、0.1～3質量部として、

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)と塩化ビニル系重合体(C)、必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を含有する塩化ビニル系重合体組成物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ており、

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)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)

10

20

30

40

50

0) 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、
塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記工程において前記解繊剤 (B1) とは異なる解繊剤 (B2) をさらに混合することにより、解繊剤 (B2) をさらに含有する塩化ビニル系重合体組成物を製造する、方法であって、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 9 に記載の塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

【請求項 11】

(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)、塩化ビニル系重合体 (C)、及び必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を、

前記解繊剤 (B1) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、0.1 ~ 5 質量部とし、

塩化ビニル系重合体 (C) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、3 ~ 100 質量部とし、及び

必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を使用する場合、エチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、0.1 ~ 3 質量部として、

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)、塩化ビニル系重合体 (C)、必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を含む混合物から解繊剤 (B1) を除去する第二工程を含む、

塩化ビニル系重合体組成物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ており、

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)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化合物である、

塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

【請求項 12】

前記第一工程において前記解繊剤 (B1) とは異なる解繊剤 (B2) をさらに混合することにより、解繊剤 (B2) をさらに含有する塩化ビニル系重合体組成物を製造する、方法であって、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 11 に記載の塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル系重合体組成物、その製造方法及びその用途に関し、詳細には、難燃性や高断熱性を維持し、優れた剛性、耐熱性、及び、環境特性を有する成形体が得られる塩化ビニル系重合体組成物、その製造方法、及び、窓枠に代表される用途に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系重合体及びその組成物は、剛性、耐候性、難燃性等に優れ、又、安価で生産性が高い等の理由より、これまで、押出成形などにより、パイプ、窓枠、平板、シートなどの分野で広く用いられている。

【0003】

10

20

30

40

50

この中で、窓枠の用途等においては、高い断熱性能や防露性能の面で優れる一方、剛性が2000~3000MPa程度であることから、窓枠として要求される耐風圧性を得るために枠材の肉厚や外寸を大きく設計する、枠材内に金属製の補強材を挿入するなどにより材料コストがかかるため、断熱性能などの使用上の利点がある反面、経済面で市場要求に応え難い商品となっている。

【0004】

また、塩化ビニル系樹脂の耐熱性の上限温度は70~90程度であるため、外装用部材として用いる場合、太陽熱を原因とした変形を生じる場合がある。特に、窓枠の外装用部材は太陽光の照射を受けやすいため変形を生じやすい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、塩化ビニル系重合体特有の難燃性や高断熱性を維持し、優れた剛性及び耐熱性を有する成形体が得られ、窓枠に代表される用途に好適な塩化ビニル系重合体組成物、及びその効率的な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】

【0006】

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及び塩化ビニル系重合体の混合物を、特定分子量の多価アルコール又はラクトン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塩化ビニル系重合体組成物が得られることを見出した。

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。

【0007】

本発明は、下記の各項に記載の塩化ビニル系重合体組成物、成形体、及び塩化ビニル系重合体組成物の製造方法に関する。

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)及び塩化ビニル系重合体(C)を含有する塩化ビニル系重合体組成物であって、

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ており、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)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化合物であり、

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)の含有量が、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)と前記塩化ビニル系重合体(C)との合計質量に対して、1~40質量%であり、

前記解繊剤(B1)の含有量が塩化ビニル系重合体組成物全質量に対して0.001質量%以上、5質量%以下であり、

前記塩化ビニル系重合体(C)の含有量が、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)と前記塩化ビニル系重合体(C)との合計質量に対して、60~99質量%である、塩化ビニル系重合体組成物。

項2.

エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)をさらに含み、前記エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を構成する酢酸ビニルの含有率が3質量%以上、85質量%以下であり、前記エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を構成する酢酸ビニルのアセチル基が鹸化反応によって水素原子に置換されており、その鹸化度が0%以上95%以下である、項1に記載の塩

10

20

30

40

50

化ビニル系重合体組成物。

項 3 .

前記塩化ビニル系重合体 (C) の全てもしくは一部が塩化ビニルと酢酸ビニルが共重合してなる塩化ビニル系共重合体 (F) であり、前記塩化ビニル系共重合体 (F) を構成する酢酸ビニルの含有率が 0 . 3 質量%以上、30 質量%以下である、項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

項 4 .

前記解繊剤 (B 1) とは異なる解繊剤 (B 2) をさらに含み、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、項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

10

項 5 .

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 (B 1) 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)、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である、項 1 又は 2 に記載の塩化ビニル系重合体組成物。

項 6 .

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 ~ 5 のいずれかに記載の塩化ビニル系重合体組成物。

20

項 7 .

項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塩化ビニル系重合体組成物からなる成形体。

項 8 .

項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塩化ビニル系重合体組成物からなる窓枠材。

項 9 .

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)、塩化ビニル系重合体 (C)、及び必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を、

前記解繊剤 (B 1) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、0 . 1 ~ 5 質量部とし、

30

塩化ビニル系重合体 (C) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、3 ~ 100 質量部とし、及び

必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を使用する場合、エチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量を、前記炭素数 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) 1 質量部に対し、0 . 1 ~ 3 質量部として、

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) と塩化ビニル系重合体 (C)、必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) を含有する塩化ビニル系重合体組成物の製造方法であって、

40

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ており、

前記解繊剤 (B 1) 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) 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化合物である、

塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

項 10 .

50

前記工程において前記解繊剤（B1）とは異なる解繊剤（B2）をさらに混合することにより、解繊剤（B2）をさらに含有する塩化ビニル系重合体組成物を製造する、方法であって、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10記載の塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

項11.

（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）、塩化ビニル系重合体（C）、及び必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を、

前記解繊剤（B1）の使用量を、前記炭素数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）1質量部に対し、0.1～5質量部とし、

塩化ビニル系重合体（C）の使用量を、前記炭素数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）1質量部に対し、3～100質量部とし、及び

必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を使用する場合、エチレン酢酸ビニル系共重合体（D）の使用量を、前記炭素数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）1質量部に対し、0.1～3質量部として、

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）、塩化ビニル系重合体（C）、必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を含む混合物から解繊剤（B1）を除去する第二工程を含む、

塩化ビニル系重合体組成物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ており、

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）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化合物である、

塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

項12.

前記第一工程において前記解繊剤（B1）とは異なる解繊剤（B2）をさらに混合することにより、解繊剤（B2）をさらに含有する塩化ビニル系重合体組成物を製造する、方法であって、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11に記載の塩化ビニル系重合体組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、塩化ビニル系重合体特有の難燃性や高断熱性を維持し、優れた剛性及び耐熱性を有する成形体が得られる塩化ビニル系重合体組成物及びその製造方法を提供できる。

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塩化ビニル系重合体を溶融混練する際に解繊剤（B1）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溶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MFCを含む溶融混練物（つまり、本発明の塩化ビニル系重合体組成物）を効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で製造した組成物中の解繊された繊維の電子顕微鏡観察像である。

【図2】実施例1に使用した解繊原料の電子顕微鏡観察像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

10

20

30

40

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。

【0011】

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。

【0012】

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拘わらず、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

【0013】

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

【0014】

本明細書において、疎水化セルロース系繊維集合体とは、疎水基（本発明ではアシル基）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。従って、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）の一態様であり、本発明では、炭素数2～5のアシル基により修飾された疎水化セルロース系繊維集合体（AP）である。

30

【0015】

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し、本発明では、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。

【0016】

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。従って、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。

40

【0017】

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

50

たパルプ

MFC：マイ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、マイクロフィブリル化された繊維

MFLC：マイ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、マイクロフィブリル化された繊維

【0018】

2. 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（AcylCP）である。

10

【0019】

AcylCP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。

【0020】

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。

20

【0021】

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木材パルプが、解繊原料の製造に好ましく用いられる。

【0022】

更には、木材パルプの中でも、針葉樹由来のパルプ、特に、トドマツ、アカマツ、又はスギから得られるリグノパルプ（LP）は、それを使用して作製した化学修飾MFCを含むことで、強度特性及び耐熱性に優れた塩化ビニル系重合体組成物が得られることから好ましい。

30

【0023】

木材パルプは、原料となる木材を、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（MP）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。

40

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、全てリグノパルプに含まれる。

【0024】

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

50

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、クラソン法で定量することができる。

【0025】

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ビーター又はこれらを組み合わせて使用して離解、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)が通常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。

【0026】

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。

【0027】

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、後述する特定のアシル基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。

【0028】

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。

【0029】

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塩化ビニル系重合体(C)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と塩化ビニル系重合体(C)とを含む組成物から製造される本発明の成形体は、優れた強度特性及び耐熱性を有する。

【0030】

解繊原料は、置換基としてアシル基Aを有する。解繊原料を、解繊剤(B1)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、「Acyl(A)MFC」とも表す)は、塩化ビニル系重合体との親和性が高く、塩化ビニル系重合体中に均一に分散することができる。

また、アシル基Aで解繊原料を化学修飾すると、その調製の際に、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Acyl(A)MFCにおいても保持することができる。

【0031】

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

10

20

30

40

50

も、アセチル基がより好ましい。

以上より、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）としては、マイクロフィブリル化され、アシル基Aで修飾された疎水化リグノセルロース繊維（AcylMFLC）が好ましく、特にアセチル基で修飾された疎水化リグノセルロース繊維（AcMFLC）が好ましい。

【0032】

3. 本発明に使用される疎水化セルロース系繊維集合体の置換度

本発明に使用される疎水化セルロース系繊維集合体（疎水化CP、具体的にはAcylCP）における、アシル基による修飾程度（置換度又はDS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（疎水化LP、具体的にはAcLP）であるときは、例えば、特開2018-150414の第0253段落～第0261段落の記載に基づいて、これらの段落に記載の「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。

【0033】

セルロース系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。

一方、セルロース系繊維集合体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ラ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。

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。

【0034】

上記のように、置換度（DS）は、セルロース系繊維集合体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（CP）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MFC）においても、そのアシル基による置換度（DS）は、0.2～2.0程度が好ましい。置換度（DS）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0.3～1.4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。

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（塩化ビニル系重合体）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。

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。

【0035】

4. 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。

【0036】

10

20

30

40

50

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μm程度である。

【0037】

なお、塩化ビニル系重合体組成物中の化学修飾MFCのSEM写真を撮影する際には、塩化ビニル系重合体が可溶で、且つ化学修飾MFCが不溶である溶媒（例えば、テトラヒドロフラン）で塩化ビニル系重合体組成物中の塩化ビニル系重合体を溶出させ、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。

【0038】

5. 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

10

解繊原料の調製方法（アシル化反応）について説明する。

【0039】

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。

【0040】

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溶融混練組成物（複合体）の着色を少なくすることができる。

20

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。

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。

30

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。

【0041】

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ことができる。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。

40

【0042】

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。

【0043】

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

50

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。

【0044】

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が、通常、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。

【0045】

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。従って、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。

10

【0046】

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。

【0047】

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、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。

20

【0048】

6. 解繊剤 (B1)

本発明で使用される解繊剤 (B1) は、分子量130 ~ 400 の多価アルコール及び分子量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。

【0049】

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。

【0050】

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。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。

30

【0051】

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。

40

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 の範囲であれば特に制限されないが、130 ~ 350 が好ましく、130 ~ 300 がより好ましく、150 ~ 250 が特に好ましい。

【0052】

50

解織剤（B1）の多価アルコールとしては分子量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。

【0053】

解織剤（B1）の多価アルコールとしては、分子量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。

10

【0054】

解織剤（B1）の多価アルコールのうちでも、解織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。

20

【0055】

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（数平均分子量200）及びポリオキシプロピレングリセリルエーテル（数平均分子量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織能力の点から好ましい。

30

【0056】

解織剤（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。

【0057】

解織剤（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、解織能力、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。

【0058】

解織剤（B1）が、塩化ビニル系重合体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、樹脂組成物中に残存する解織剤（B1）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。

40

【0059】

解織剤（B1）（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、解織剤（B1）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。

【0060】

50

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（B1）に含まれる。

【0061】

解繊剤（B1）の含有量は塩化ビニル系重合体組成物全質量に対して好ましくは0.001質量%以上、5質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以上、3質量%以下である。

【0062】

塩化ビニル系重合体組成物は、解繊剤（B1）とは異なる解繊剤（B2）を添加してもよい。解繊剤（B2）は、上記解繊剤（B1）に併用されて解繊性を向上させる。解繊剤（B2）としては、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が好ましい。

【0063】

塩化ビニル系重合体組成物の原料に解繊剤（B2）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（B2）は、解繊剤（B1）と同時に、又は、解繊剤（B1）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。

【0064】

解繊剤（B2）を添加する場合、解繊剤（B2）の配合割合は、塩化ビニル系重合体組成物1質量部に対して、好ましくは0.001～0.5質量部であり、より好ましくは0.01～0.1質量部である。

【0065】

7. 塩化ビニル系重合体

本発明における塩化ビニル系重合体（C）は、塩化ビニルの単独重合体又は、塩化ビニルと、塩化ビニルと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体、さらには、塩化ビニル、必要により共重合可能な他のビニル系単量体、及び多官能性モノマーとの共重合による部分架橋された塩化ビニル系重合体などが挙げられる。

【0066】

塩化ビニルと、塩化ビニルと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体としては、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの - モノオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；スチレン、 - メチルスチレン等のスチレン誘導体；n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド等のN - 置換マレイミド；塩化ビニリデンなどのビニリデン類等のうち少なくとも1種以上塩化ビニルと共重合可能な他のビニル系単量体と、塩化ビニルとの共重合体が挙げられる。

【0067】

また塩化ビニルと多官能性モノマーとの共重合による部分架橋された塩化ビニル系重合体としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルアジペート、トリアリルシアヌレート等の多官能アリル化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、オクタデカンジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類；1, 3 - ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート類など塩化ビニルと共重合可能な多官能性モノマーのうち少なくとも1種以上と塩化ビニルの共重合体が挙げられ、部分的に架橋構造を有する塩化ビニル系重合体である。

10

20

30

40

50

【0068】

塩化ビニル系重合体(C)の平均重合度は、600以上3000以下であることが好ましい。このような範囲とすることにより本件解繊原料との混合物の成形性のバランスを良好にすることができる。ここで塩化ビニル系重合体(C)の平均重合度が700以上2000以下の範囲であると、本件解繊原料との混合物の成形性のバランスがさらに良好となる。

【0069】

塩化ビニル系重合体(C)の製造方法については、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法などのいずれの方法でも良く、特に制限はないが、懸濁重合法が、残存モノマーが少なく、好ましい。

【0070】

塩化ビニル系重合体(C)の懸濁重合法はよく知られており、公知の方法を用いればよく、特に制限は無い。なお、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法などの懸濁重合方法により塩化ビニル系重合体を製造する場合も、同様に公知の方法によればよい。

【0071】

8. エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、ビニルエステル系モノマーとエチレンモノマーとの共重合体であるエチレン酢酸ビニル系共重合体(D)をさらに含むことが好ましく、当該塩化ビニル系共重合体を構成する酢酸ビニルの含有率が3質量%以上、85質量%以下であり(以下、要件(d)ともいう)、前記エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を構成する酢酸ビニルのアセチル基が鹼化反応によって水素原子に置換されており、その鹼化度が0%以上95%以下である(以下、要件(e)ともいう)であることがより好ましい。

【0072】

ビニルエステル系モノマーには、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミスチリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル、パーサテック酸ビニル等のビニルエステル系モノマーを挙げることができる。この中で、酢酸ビニルの単独重合体が好ましい。

【0073】

エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)を構成する酢酸ビニルの含有率は、前記要件(d)のとおり、3質量%以上、85質量%以下であり、好ましくは15質量%以上、50質量%以下である。酢酸ビニルの含有率が3質量%以上であれば、本件解繊原料との相溶性が向上し、85質量%以下であると、本発明の成形体の強度特性及び耐熱性が向上する。

またエチレン酢酸ビニル系共重合体は、前記要件(e)のとおり、その鹼化度が0%以上、95%以下であり、好ましくは0%以上、90%以下である。鹼化度が95%以下であれば、本件解繊原料との相溶性を発現できる。

本発明の成形体の強度特性及び耐熱性の面から、エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)の含有率が0.3質量%以上、40質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上、30質量%以下であることが特に好ましい。

【0074】

本発明における前記塩化ビニル系重合体(C)は、その全て若しくは一部(好ましくは10質量%以上、90質量%以下)がエチレン酢酸ビニル系共重合体に塩化ビニルがグラフト重合してなる塩化ビニル系共重合体(E)(以下、塩化ビニル系共重合体(E)ともいう)であり、塩化ビニル系共重合体(E)を構成するエチレン酢酸ビニル系共重合体がエチレン酢酸ビニル系共重合体(D)からなり、その含有率が0.3質量%以上、40質量%以下であると、本件解繊原料の解繊性、及び、本発明の成形体の強度特性及び耐熱性

10

20

30

40

50

の面から好ましい。

また本発明における前記塩化ビニル系重合体(C)は、その全て若しくは一部(好ましくは10質量%以上、90質量%以下)が塩化ビニルと酢酸ビニルが共重合してなる塩化ビニル系共重合体(F)(以下、塩化ビニル系共重合体(F)ともいう)であり、前記塩化ビニル系共重合体(F)を構成する酢酸ビニルの含有率が0.3質量%以上、30質量%以下であると、本件解繊原料の解繊性、本発明の成形体の強度特性及び耐熱性の面から好ましい。

【0075】

9. 塩化ビニル系共重合体(E)

本発明における塩化ビニル系共重合体(E)は、前記エチレン酢酸ビニル系共重合体(D)に塩化ビニルがグラフト重合してなるグラフト共重合体である。塩化ビニル系共重合体(E)は、特に制限はないが、用いられるエチレン酢酸ビニル系共重合体の種類および酢酸ビニル含量によって種々の性能を有するポリマーが得られる。

10

【0076】

本発明で用いる塩化ビニル系共重合体(E)は、本件解繊原料との相溶化性の面から、当該塩化ビニル系共重合体を構成するエチレン酢酸ビニル系共重合体が前記(d)と(e)の要件を満たすことが好ましく、本発明の成形体の強度特性及び耐熱性の面から前記エチレン酢酸ビニル系共重合体の含有率が0.3質量%以上、40質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上、30質量%以下であることが特に好ましい。

【0077】

20

10. 塩化ビニル系共重合体(F)

本発明における塩化ビニル系共重合体(F)は、塩化ビニルモノマー、及び、酢酸ビニルモノマーを適当な割合で共重合して得ることができる。

本発明で用いる塩化ビニル系共重合体(F)は、本件解繊原料との相溶化性の面から、塩化ビニル系共重合体(F)を構成する酢酸ビニルの含有率が0.3質量%以上、30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上、25質量%以下であることが特に好ましい。

【0078】

11. 解繊原料の解繊方法、及び解繊された化学修飾マイクロ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

30

解繊原料の解繊は、解繊原料を解繊剤(B1)と共に塩化ビニル系重合体(C)に加え、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。

また、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塩化ビニル系重合体(C)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っても、解繊原料の解繊を行うことができる。

【0079】

解繊処理において解繊原料の使用量は、塩化ビニル系重合体組成物中の塩化ビニル系重合体(C)の総質量に対して、好ましくは1~30質量%とでき、より好ましくは3~25質量%とできる。

40

また化学修飾セルロース系繊維1質量部に対しては、解繊剤(B1)の使用量を、好ましくは0.1~5質量部とでき、より好ましくは0.3~3質量部とできる。

【0080】

解繊処理において塩化ビニル系重合体(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、好ましくは3~100質量部とでき、より好ましくは4~30質量部、特に好ましくは10~30質量部とできる。

【0081】

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、好ましくは0.1~10質量部とでき、より好ましくは0.3~5質量部とできる。

【0082】

50

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、塩化ビニル系重合体（C）1質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部とでき、より好ましくは0.03～0.5質量部とできる。

【0083】

解繊処理においてエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を使用する場合、エチレン酢酸ビニル系共重合体（D）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、好ましくは0.1～3質量部とでき、より好ましくは0.3～2質量部とできる。

【0084】

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。

【0085】

解繊剤には、解繊剤（B1）が使用されるが、強度特性や材料コストの点から解繊剤（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。

【0086】

使用された解繊剤（B1）は、塩化ビニル系重合体組成物中に含まれていてもよいし、又は除去してもよい。形成される成形体の強度特性の点で、塩化ビニル系重合体組成物から解繊剤（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、得られる塩化ビニル系重合体組成物の物性に影響を及ぼさない程度の除去でよい。

塩化ビニル系重合体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、その塩化ビニル系重合体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事ができるので製品の追跡調査に便利である。

【0087】

塩化ビニル系重合体組成物中に残存する解繊剤（B1）は、塩化ビニル系重合体組成物全量に対して0.001～5質量%、好ましくは0.01～3質量%である。この程度の解繊剤（B1）を含んだ塩化ビニル系重合体組成物からなる成形体は優れた難燃性、断熱性、強度特性及び耐熱性を有する。

【0088】

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）を含む塩化ビニル系重合体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。

【0089】

第I法は、疎水化セルロース系繊維集合体（AcylCP、以下略してAPともいう）、解繊剤（B1）、及び塩化ビニル系重合体（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）と塩化ビニル系重合体（C）とを含有する塩化ビニル系重合体組成物の製造方法である。

【0090】

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）及び塩化ビニル系重合体（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）と塩化ビニル系重合体（C）とを含有する塩化ビニル系重合体組成物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ており、前記解繊剤（B1）が分子量130～400の多価アルコール及び分子量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、塩化ビニル系重合体組成物の製造方法である。

【0091】

第II法は、解繊剤（B1）、疎水化セルロース系繊維集合体（AP）、塩化ビニル系重合体（C）を混合し、疎水化セルロース系繊維集合体（AP）を解繊及び複合化した後

10

20

30

40

50

、解繊剤（B 1）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）と塩化ビニル系重合体（C）とを含有する塩化ビニル系共重合体組成物を製造する方法である。

【0092】

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（B 1）及び塩化ビニル系重合体（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（B 1）及び塩化ビニル系重合体（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）と塩化ビニル系重合体（C）とを含有する塩化ビニル系重合体組成物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ており、前記解繊剤（B 1）が分子量130～400の多価アルコール及び分子量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、塩化ビニル系重合体組成物の製造方法である。

【0093】

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）を解繊してから塩化ビニル系重合体（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）と塩化ビニル系重合体（C）を含有する塩化ビニル系重合体組成物を製造する方法である。

【0094】

詳細には、

（1）解繊剤（B 1）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

（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）と塩化ビニル系重合体（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）と塩化ビニル系重合体（C）とを含有する塩化ビニル系重合体組成物の製造方法である。

【0095】

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）、ピ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、種類の機器で塩化ビニル系重合体組成物を製造することができるので効率的である。

【0096】

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（B 1）及び塩化ビニル系重合体（C）、必要に応じエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を熔融混練により混合し、混練操作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））を含有する塩化ビニル系重合体組成物を簡単な操作で得ることができるので有用である。

【0097】

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、解繊剤（B 1）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。

10

20

30

40

50

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により、その製造の容易さ及び塩化ビニル系重合体組成物中での分散性の点において優れている。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塩化ビニル系重合体組成物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。

2種以上の化学修飾MFCを組み合わせ（併用して）、本発明の塩化ビニル系重合体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、塩化ビニル系重合体組成物中に、これらの化学修飾MFCを良好に分散させることができる。

【0098】

上記第I法から第III法では、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、さらにエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を混合することが好ましい。

【0099】

エチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を混合することによって、化学修飾MFC及び塩化ビニル系重合体（C）との混合状態が改善され、ひいては、塩化ビニル系重合体組成物からなる本発明の成形体の強度特性及び耐熱性が向上する。

【0100】

本発明の塩化ビニル系重合体組成物がエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）を含有する場合、当該組成物におけるエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）の含有割合は、含有する化学修飾MFC（A）1質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部とでき、より好ましくは0.5～5質量部とできる。

【0101】

また上記第I法から第III法では、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、強度特性や材料コストの点から解繊剤（B1）とは異なる前記解繊剤（B2）をさらに混合することが好ましい。

【0102】

上記各製造方法及び本発明の塩化ビニル系重合体組成物において、使用する塩化ビニル系重合体（C）は、1種又は2種以上の塩化ビニル系重合体（C）（例えば、塩化ビニルの単独重合体、前記塩化ビニル系重合体（E）、前記塩化ビニル系重合体（F）等）であることが好ましい。

【0103】

上記各製造方法において、各種原料の混合操作中に行われる溶融混練工程は、解繊原料と塩化ビニル系重合体（C）とを溶融混練しながら、溶融された塩化ビニル系重合体（C）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、塩化ビニル系重合体組成物（溶融混練組成物）を製造する工程である。

【0104】

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、解繊材料及び塩化ビニル系重合体（C）とともに溶融混練することが好ましい。

【0105】

溶融混練工程における加熱温度は、化学修飾MFCと塩化ビニル系重合体（C）とを均一に混合するために、90～200であることが好ましく、140～190であることがより好ましい。

【0106】

この溶融混練工程において、解繊原料は混練中のせん断応力及び解繊剤の作用によって

10

20

30

40

50

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塩化ビニル系重合体(C)中に良好に分散される。

【0107】

この混練工程において、繊維径が数十 μm ~数百 μm の解繊原料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。

【0108】

解繊原料は、塩化ビニル系重合体(C)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塩化ビニル系重合体(C)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。

【0109】

上記の熔融混練機としては、加圧ニーダーやミキサー等のバッチ混練機；一軸押出機、同方向回転二軸押出機、及び異方向回転二軸押出機等の押出混練機；カレンダーロール混練機；等を挙げることができ、これらを任意に組み合わせて使用してもよい。

【0110】

なお、解繊原料と塩化ビニル系重合体(C)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)乾燥状態の解繊原料と、粉状又は粒状の塩化ビニル系重合体(C)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)解繊原料と、粉状又は粒状の塩化ビニル系重合体(C)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、バンバリーミキサー、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。

【0111】

上記(i)のように、熔融混練の前に、乾燥状態の解繊原料と、粉状又は粒状の塩化ビニル系重合体(C)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。

【0112】

本発明の製造法で製造される塩化ビニル系重合体組成物(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、塩化ビニル系重合体(C)と化学修飾MFC(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塩化ビニル系重合体(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、強度特性及び耐熱性に優れた塩化ビニル系重合体組成物を得ることができる。

【0113】

本発明の製造法で製造される塩化ビニル系重合体組成物は、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、塩化ビニル系重合体(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。

【0114】

本発明の塩化ビニル系重合体組成物は、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、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等の無機化合物、着色剤、可塑剤、難燃剤、加工助剤、耐衝撃改良剤、顔料、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0115】

12. 成形体

10

20

30

40

50

本発明の塩化ビニル系重合体組成物を用いて、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、塩化ビニル系重合体組成物を、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。

【0116】

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。本発明の塩化ビニル系重合体組成物を用いることにより、強度特性及び耐熱性等に優れた成形体を得ることができる。

【0117】

本発明の塩化ビニル系重合体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、窓枠、雨樋、上下水道管、継手、排水桝、サイディング材等の建築材等；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；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。中でも、窓枠材として特に有効に使用することができ、好ましい。

【実施例】

【0118】

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。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0119】

なお、実施例及び比較例において使用される略称の意味は、以下の通りである。

A c : アセチル基

T U K P : トドマツ由来の未漂白クラフトパルプ

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

T P G : トリプロピレングリコール

【0120】

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。従って、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。

・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。

【0121】

(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

・塩化ビニル単独重合体（以下、「PVC」とも称する）：大洋塩ビ製、TH-1000、粉状

・エチレン酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルがグラフト重合してなる塩化ビニル系共重合体（以下、「EVA-G-PVC」とも称する）：大洋塩ビ製、粉状

EVA-G-PVC 中のエチレン酢酸ビニル共重合体量；13質量%

EVA-G-PVC 中の塩化ビニル量；87質量%

エチレン酢酸ビニル共重合体；酢酸ビニル（けん化度：0）含量26質量%

(2) 繊維

・A c T U K P : D S = 0 . 8 6、結晶化度81.3%

10

20

30

40

50

(3) 解織剤

- ・TPG：異性体混合物

(4) 添加剤

- ・Ca-Zn系複合安定剤（以下、単に「安定剤」とも称する）

(5) 樹脂コンパウンド

- ・EVA-G-PVCコンパウンド：EVA-G-PVC100質量部に対して安定剤5質量部をブレンドしたコンパウンド

- ・PVCコンパウンド：PVC100質量部に対して安定剤5質量部をブレンドしたコンパウンド

【0122】

(B) 使用機器

- ・二軸混練機：テクノベル製、スクリュ径 15mm、L/D = 45（L/Dはスクリュ長さ(L)とスクリュ径(D)との比である）

- ・ロール機：関西ロール製、8インチ湯熱ロール

- ・圧縮成形機：神藤金属工業所製、50TON自動圧縮成形機

【0123】

(C) 成形体の作製方法

本発明の塩化ビニル系重合体組成物を185の温度に設定したロール機で3分間混練し、ロール混練シートを作製した。得られたロール混練シートを、温度185、圧力15MPaの条件で20分間プレス成形し、成形体を作製した。

【0124】

(D) 試験方法

(1) セルローズ系繊維（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織若しくは分散状態を、以下の電子顕微鏡で観察した。

【0125】

(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織状態の観察

(a) 観察用試料の作製

前記(C)の方法により作製したロール混練シートについて、樹脂成分の抽出溶媒としてテトラヒドロフランを用い、塩化ビニル系重合体組成物から樹脂成分（塩化ビニル系重合体）を抽出して除去し、試料を作製した。具体的には、塩化ビニル系重合体組成物を上記抽出溶媒に投入して40～50で加熱し、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。これを試料片として取り出し、乾燥した後、スパッタリング装置を用いてオスミウムコートし、これを観察用試料とした。

(b) 観察

前記(a)にて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-7100F:日本電子製）を用いて、二次電子像観察を行った。

【0126】

(2) 引張試験方法

JIS-K7161に準拠し、測定を実施した。

【0127】

(3) 曲げ試験方法

JIS-K7171に準拠し、測定を実施した。

【0128】

(4) 熱伝導率の測定方法

JIS-R1611に準拠し、測定を実施した。

【0129】

(5) ピカット軟化温度の測定方法

旧JIS-K6760₁₉₈₁に準拠し、測定を実施した。

【0130】

10

20

30

40

50

(6) 線膨張係数の測定方法

走査範囲 0 ~ 90 で測定し、傾きは 0 ~ 60 で算出した。

【0131】

(実施例1)

塩化ビニル系重合体組成物(組成比: A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / P V C コンパウンド = ((2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 7 5)) の製造

原料を、A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / T P G / 水 = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 1 5 / 1 0 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)に従い標記の塩化ビニル系重合体組成物を製造した。

10

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 A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / T P G / 水 = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 1 5 / 1 0 における数値は、以下の意味を有する。

(2 . 6 1 + 1 0) : 混合物の全質量中に占める A c T U K P の質量割合を表記したものである。ここで、上記(2 . 6 1 + 1 0)における 2 . 6 1 は、混合物の全質量中に占める A c T U K P のアセチル基(A c) (これは A c T U K P の D S 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(2 . 6 1 + 1 0)における 1 0 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。従って、(2 . 6 1 + 1 0) = 1 2 . 6 1 が、混合物の全質量中に占める A c T U K P の質量割合である。

20

1 2 . 3 9 : 混合物の全質量中の E V A - G - P V C コンパウンドの質量割合

1 5 : 混合物の全質量中の T P G の質量割合

1 0 : 混合物の全質量中の水の質量割合

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。

また、熔融混練物及び成形体(試験片)中の水及び解繊剤(B 1)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(B 1)の組成比率は省略する。

【0132】

30

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。上記スタート材料から水が排出され、混合物が混練されて一体化した状態で吐出された。

【0133】

(2パス目:熔融混練)

混練機シリンダーを 80 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 T P G が排出された。2パス後の混練物の組成比は、A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / (T P G + 水) = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 1 4 . 8 5 (組成合計質量部は 3 9 . 8 5)であった。

40

【0134】

(3パス目:PVCコンパウンドによる希釈押出)

上記2パス済の混練物に P V C コンパウンドを混合し、(2 パス混合物) / P V C コンパウンド = 3 9 . 8 5 / 7 5 の組成比の混合物とし、これをシリンダー温度 1 7 5 の二軸混練機で熔融混練した。熔融混練の過程において、二軸混練機に設けたベントにより脱気を行って、製造される塩化ビニル系重合体組成物の強度特性に大きな影響を与えない程度に混合物中の水及び T P G を低減し、解繊剤(B 1)である T P G の含有量が 3 質量%以下である、実施例1の塩化ビニル系重合体組成物(融混練物)を得た。得られた熔融混練物の組成比は、A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / P V C コンパウンド

50

= (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 7 5 であつた。溶融混練物は上記のとおり解繊剤 (B 1) である T P G 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 (B 1) である T P G の組成比率は省略されている)。これは、以下の実施例 2 ~ 4 の塩化ビニル系重合体組成物 (溶融混練物) についても同様である。また、実施例 2 ~ 4 の塩化ビニル系重合体組成物における解繊剤 (B 1) 含有量も 3 質量 % 以下であつた。

・ 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) の量 : 1 2 . 6 1 質量部

・ 塩化ビニル系重合体 (C) の量 : 8 1 . 6 9 5 質量部

・ 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) と前記塩化ビニル系重合体 (C) との合計質量に対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) の含有量 (質量 %) : 1 3 . 3 7 質量 %

・ 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) と前記塩化ビニル系重合体 (C) との合計質量に対する塩化ビニル系重合体 (C) の含有量 : 8 6 . 6 3 質量 %

・ 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) の量 : 1 2 . 6 1 質量部

・ 解繊剤 (B 1) の使用量 : 1 5 質量部

・ 塩化ビニル系重合体 (C) の使用量 : 8 1 . 6 9 5 質量部

・ エチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量 : 1 . 5 3 4 質量部

・ 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) 1 質量部に対する解繊剤 (B 1) の使用量 : 1 . 1 9 質量部

・ 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) 1 質量部に対する塩化ビニル系重合体 (C) の使用量 : 6 . 4 8 質量部

・ 前記炭素数 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) 1 質量部に対するエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量 : 0 . 1 2 質量部

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、上記の方法で各種試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 5 】

(実施例 2)

A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / T P G / 水 = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 5 / 1 0 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、2パス目のシリンダー温度 9 5 とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の塩化ビニル系重合体組成物 (溶融混練物) を得た。

・ 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) の量 : 1 2 . 6 1 質量部

・ 塩化ビニル系重合体 (C) の量 : 8 1 . 6 9 5 質量部

・ 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) と前記塩化ビニル系重合体 (C) との合計質量に対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) の含有量 (質量 %) : 1 3 . 3 7 質量 %

・ 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) と前記塩化ビニル系重合体 (C) との合計質量に対する塩化ビニル系重合体 (C) の含有量 : 8 6 . 6 3 質量 %

・ 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) の量 : 1 2 . 6 1 質量部

・ 解繊剤 (B 1) の使用量 : 5 質量部

・ 塩化ビニル系重合体 (C) の使用量 : 8 1 . 6 9 5 質量部

・ エチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量 : 1 . 5 3 4 質量部

・ 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) 1 質量部に対する解繊剤 (B 1) の使用量 : 0 . 4 0 質量部

・ 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) 1 質量部に対する塩化ビニル系重合体 (C) の使用量 : 6 . 4 8 質量部

・ 前記炭素数 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) 1 質量部に対するエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量 : 0 . 1 2 質量部

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 1 に示す。

【0136】

（実施例 3）

A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / T P G / 水 = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 1 0 / 1 0 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、得られた組成物を 8 0 の温水で 2 時間洗浄して T P G を除去した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の塩化ビニル系重合体組成物（溶融混練物）を得た。

- ・ 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）の量：12.61 質量部
- ・ 塩化ビニル系重合体（C）の量：81.695 質量部
- ・ 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）と前記塩化ビニル系重合体（C）との合計質量に対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）の含有量（質量％）：13.37 質量％
- ・ 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）と前記塩化ビニル系重合体（C）との合計質量に対する塩化ビニル系重合体（C）の含有量：86.63 質量％
- ・ 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）の量：12.61 質量部
- ・ 解繊剤（B1）の使用量：10 質量部
- ・ 塩化ビニル系重合体（C）の使用量：81.695 質量部
- ・ エチレン酢酸ビニル系共重合体（D）の使用量：1.534 質量部
- ・ 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）1 質量部に対する解繊剤（B1）の使用量：0.79 質量部
- ・ 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）1 質量部に対する塩化ビニル系重合体（C）の使用量：6.48 質量部
- ・ 前記炭素数 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）1 質量部に対するエチレン酢酸ビニル系共重合体（D）の使用量：0.12 質量部

10

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 1 に示す。

【0137】

（実施例 4）

A c T U K P / E V A - G - P V C コンパウンド / T P G = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 / 1 0 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、前記 1 パス（脱水押出）を行わず、前記 2 パス目のシリンダー温度 9 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の塩化ビニル系重合体組成物を得た。

- ・ 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）の量：12.61 質量部
- ・ 塩化ビニル系重合体（C）の量：81.695 質量部
- ・ 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）と前記塩化ビニル系重合体（C）との合計質量に対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）の含有量（質量％）：13.37 質量％
- ・ 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）と前記塩化ビニル系重合体（C）との合計質量に対する塩化ビニル系重合体（C）の含有量：86.63 質量％
- ・ 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）の量：12.61 質量部
- ・ 解繊剤（B1）の使用量：10 質量部
- ・ 塩化ビニル系重合体（C）の使用量：81.695 質量部
- ・ エチレン酢酸ビニル系共重合体（D）の使用量：1.534 質量部
- ・ 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）1 質量部に対する解繊剤（B1）の使用量：0.79 質量部
- ・ 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）1 質量部に対する塩化ビニル系重合体（C）の使用量：6.48 質量部

30

40

50

・前記炭素数 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) 1 質量部に対するエチレン酢酸ビニル系共重合体 (D) の使用量 : 0 . 1 2 質量部

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 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

(比較例 1)

実施例 1 で使用した原料のうち、PVC コンパウンドのみを二軸混練機で熔融押出 (シリンダー温度 1 7 5) を行い比較例 1 の塩化ビニル系重合体組成物 (熔融混練物) 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、上記の方法で各種試験を行った。その結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 3 9 】

(比較例 2)

実施例 1 で使用した原料のうち、EVA - G - PVC コンパウンド / PVC コンパウンドを、EVA - G - PVC コンパウンド / PVC コンパウンド = 1 2 . 3 9 / 7 5 の組成比で混合した混合物について、二軸混練機で熔融押出 (シリンダー温度 1 7 5) を行い比較例 2 の塩化ビニル系重合体組成物 (熔融混練物) 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、上記の方法で各種試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

(比較例 3)

実施例 1 で使用した原料のうち、AcTUKP / EVA - G - PVC コンパウンドを、AcTUKP / PVC コンパウンド = (2 . 6 1 + 1 0) / 1 2 . 3 9 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、前記 1 パス (脱水押出) を行わず、前記 2 パス目のシリンダー温度 1 7 5 とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の塩化ビニル系重合体組成物 (熔融混練物) を得た。

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 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
引張弾性率 [GPa]	4.0	3.9	3.4	3.6	2.4	2.3	3.1
曲げ強度 [MPa]	101	101	98	105	82	80	92
曲げ弾性率 [GPa]	5.1	5.0	4.5	4.8	2.9	2.9	3.7
ビカット軟化温度 [°C]	120	119	121	118	91	89	102
線膨張係数 [ppm/K]	30.2	30.0	30.3	34.1	68.5	71.8	59.7
熱伝導率 [W/(m・K)]	0.14	0.14	0.13	0.14	0.14	0.15	0.14

【 0 1 4 2 】

表 1 より、解繊剤 (B 1) を使用した実施例 1 ~ 4 の塩化ビニル系重合体組成物から製造した全ての成形体は、PVC のみからなる比較例 1 の塩化ビニル系重合体組成物から製造した成形体及び解繊剤 (B 1) を使用していない比較例 2 及び 3 の塩化ビニル系重合体組成物から製造した成形体と比較して、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率及びビカット軟化温度が向上していること、線膨張係数は低減していること及び熱伝導率が維持されていることがわかる。

50

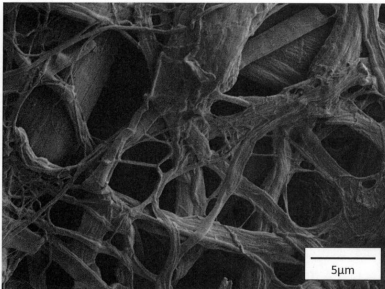
【 0 1 4 3 】

得られた実施例 1 の塩化ビニル系重合体組成物から、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 1 に示す。比較のために実施例 1 の組成物の調製原料として用いた A c T U K P の電子顕微鏡観察像を図 2 に示す。

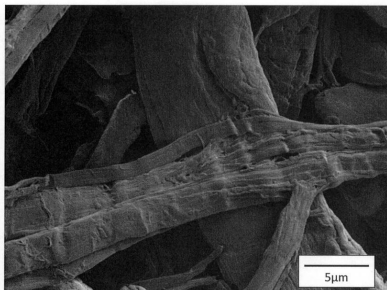
【 0 1 4 4 】

図 1 と図 2 の比較より、熔融混練前の A c T U K P の繊維直径は約 1 0 μ m 以上であったが、混練により数十 n m ~ 5 μ m に解繊されたことがわかる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 31/04 (2006.01) C 0 8 L 31/04 S
C 0 8 J 5/04 (2006.01) C 0 8 J 5/04 C E V

前置審査

(73)特許権者 000109635

C H E M I P A Z 株式会社
東京都中央区日本橋本町 3 丁目 3 番 6 号

(74)代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 仙波 健

京都府京都市下京区中堂寺栗田町 9 1 番地 京都リサーチパーク 9 号館南棟 地方独立行政法人
京都市産業技術研究所内

(72)発明者 前場 敬

三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 大洋塩ビ株式会社内

(72)発明者 若山 久昌

三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 大洋塩ビ株式会社内

(72)発明者 榎本 真久

三重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 大洋塩ビ株式会社内

(72)発明者 矢野 浩之

京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 1 6 0 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 8 - 1 1 5 2 9 2 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 8 8 2 9 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 9 8 3 3 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 1 0 5 9 8 3 (J P , A)
特公昭 4 2 - 0 0 3 3 9 5 (J P , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 J 3 / 0 0 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)