

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：低空孔のペレット、及び成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低空孔のペレット、及び該ペレットを用いた成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、熱可塑性樹脂を主体とする成形体には、物性向上の目的で種々のフィラーが配合されており、近年、環境問題への関心の高まりから、当該フィラーとして天然物由来のセルロースを用いることが検討されている。熱可塑性樹脂とセルロースとを含む成形体の製造に際しては、熱可塑性樹脂とセルロースとを含む樹脂組成物を熔融状態でストランド状に押し出し、冷却、次いでペレタイザーでのカットによりペレットを形成した後、このペレットを再び熔融して所望の成形体に成形するという工程を経るのが一般的である。

[0003] また最近では、セルロースの中でも、極めて微細な構造を有し成形体中での優れた物性改善効果が期待されるセルロースナノファイバー（CNF）への注目が集まっている。熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレットの製造に関し、特許文献1は、樹脂及び繊維から選ばれる少なくとも一つの基材とセルロースナノファイバーを含む成形材料混合物であって、セルロースナノファイバーの-OH基の少なくとも一部に、疎水性ポリマーが化学結合しており、基材とセルロースナノファイバーは粉碎又はペレット化されていることを特徴とする成形材料混合物を記載する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-16896号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載される技術は、セルロースナノファイバーの-OH基の

少なくとも一部を疎水性ポリマーでブロックすることにより、セルロース繊維間の水素結合の発生を防止し、粉碎物又はペレットのままで安定である成形材料混合物を得ようとするものである。しかし、本発明者の検討により、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物をペレットに成形する際、ペレットの内部（特に中心部）に空孔が生じやすいこと、このような空孔を有するペレットを原料として成形体を製造すると、成形体表面にシルバーストリーク（外観不良）が発生しやすく、更に成形体の黄色度が高くなることが判明した。

[0006] 本発明は、上記の課題を解決し、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレットであって、良好な外観を有しかつ黄変が抑制されている成形体の製造を可能にするペレット、及びこれを用いた成形体の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、空孔が適切に制御されたペレットによれば、シルバーストリーク等の外観不良、及び黄変の発生が抑制された成形体を製造できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[0008] [1] 熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物のペレットであって、ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が10個以下である、ペレット。

[2] ペレットTD断面において、断面積に対する空孔面積の比率が4.0%以下である、上記態様1に記載のペレット。

[3] ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が1個以下である、上記態様1又は2に記載のペレット。

[4] ペレットMD方向に対してペレット切断面の法線方向がなす角度が 5° ～ 30° である、上記態様1～3のいずれかに記載のペレット。

[5] ペレットTD断面の短径が2mm～5mmである、上記態様1～4のいずれかに記載のペレット。

[6] 前記セルロースナノファイバーを0.1～30質量%含む、上記態様1～5のいずれかに記載のペレット。

[7] 前記セルロースナノファイバーが繊維径50～1000nm及び繊維長／繊維径(L/D)比30以上を有する、上記態様1～6のいずれかに記載のペレット。

[8] 前記セルロースナノファイバーが疎水化セルロースナノファイバーである、上記態様1～7のいずれかに記載のペレット。

[9] 前記熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂及び／又はポリオレフィン系樹脂である、上記態様1～8のいずれかに記載のペレット。

[10] エラストマーを更に含む、上記態様1～9のいずれかに記載のペレット。

[11] 径100nm以下、L/D30未満のセルロースナノクリスタル、若しくは繊維径1 μ m超～50 μ mのセルロースマイクロファイバー、又はこれらの混合物を更に含む、上記態様1～10のいずれかに記載のペレット。

[12] 示差走査熱量計で測定される前記樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度 T_{cc} と、示差走査熱量計で測定される前記熱可塑性樹脂の降温結晶化ピーク温度 T_{cp} との差 $T_{cc} - T_{cp}$ が、5 $^{\circ}$ C～30 $^{\circ}$ Cである、上記態様1～11のいずれかに記載のペレット。

[13] ペレット100個当たりの、ペレットが有する空孔の総容積(V_e)とセルロースナノファイバーの総体積(V_c)との比率 V_e / V_c が、0体積%～4体積%である、上記態様1～12のいずれかに記載のペレット。

[14] 前記樹脂組成物が、樹脂結晶化温度低下剤を更に含み、
前記樹脂結晶化温度低下剤が、示差走査熱量計で測定される前記樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度を5～30 $^{\circ}$ C低下させる化合物である、上記態様1～13のいずれかに記載の樹脂組成物。

[15] 上記態様1～14のいずれかに記載のペレットを準備する工程、

及び

前記ペレットを金型内で射出成形して成形体を得る工程、
を含む、成形体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレットであって、良好な外観を有しかつ黄変が抑制されている成形体の製造を可能にするペレット、及びこれを用いた成形体の製造方法が提供され得る。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、ペレット切断面について説明する図である。

[図2]図2は、ペレット切断面が傾斜している態様について説明する図である。
。

[図3]図3は、ペレット切断面が傾斜している態様について説明する図である。
。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の例示の態様について説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

[0012] [ペレット]

本発明の一態様は、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレットを提供する。一態様においては、ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が10個以下である。本開示で「空孔含有ペレット」とは、ペレットを、ペレットMD方向（すなわちペレット形成時のMD方向（機械方向））の中央でペレットTD方向（すなわちペレット形成時のTD方向（横方向））に切断して得たペレットTD断面を顕微鏡で観察したときに、視認可能な空孔を少なくとも1つ存在するペレットを意味する。具体的には、無作為に選んだペレット100個の各々をペレットMD方向の中央で切断し、更にマイクロームで平坦化して、TD断面を得る。このTD断面の形態画像を、顕微鏡で、倍率20倍、観察視野10mm×14mmにて撮影し、視認可能な空孔を有するペレットを空孔含有ペレットと

決定する。

[0013] 熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレットにおいて空孔が生じる原因としては、セルロースナノファイバーが溶融状態の熱可塑性樹脂と混合されてストランドが形成された後に当該ストランドが冷却される際に、セルロースナノファイバーが熱可塑性樹脂の核剤として働くことが考えられる。特に、ストランドの冷却速度が大きい場合、ストランドの固化をもたらす熱可塑性樹脂の結晶化がストランドの内部と比べて表面近傍で急速に進むため、ストランド内部に空孔が生じやすいと考えられる。また、セルロースナノファイバーが樹脂組成物中でチキソトロピー性を示し得ることも空孔の一因と考えられる。すなわち、ペレットの製造においては、通常、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物の溶融混合（例えば溶融混練）、次いで冷却を経るところ、溶融混合時に樹脂組成物に掛かる剪断力は一般に比較的低い。このような低剪断力下では、セルロースナノファイバーのチキソトロピー性に起因する樹脂組成物の高粘度化が空孔を発生させると考えられる。このような空孔を有するペレットを成形用材料として用いて成形体を製造すると、成形時の空気存在によって、成形体の外観不良、及び樹脂組成物の劣化による黄変が生じると考えられる。本発明の一態様に係るペレットは空孔が少ないため、外観が良好で黄変が抑制された成形体の製造に有用である。

[0014] 更に、空孔含有ペレットが少ないことは、ペレットを溶融して成形体を製造する際のペレットの食い込み性を向上させ成形サイクルを短縮できるため、生産性の向上、並びに熱可塑性樹脂及びセルロースナノファイバーの分解抑制の点で有利である。

[0015] 一態様において、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含むペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数は、外観欠陥及び黄変が少ない成形体を得る観点から、10個以下であり、好ましくは8個以下、より好ましくは5個以下、更に好ましくは3個以下、更に好ましくは1個以下、最も好ましくは0個である。空孔含有ペレットの個数は、外観欠陥及び黄変が

少ない成形体を得る観点からは少ないほど好ましいが、ペレットの製造容易性の観点から、例えば1個以上、又は3個以上、又は5個以上であることができる。すなわち、一態様においては、空孔含有ペレットの個数比率が、10個数%以下である必要があり、好ましくは8個数%以下、より好ましくは5個数%以下、更に好ましくは3個数%以下、更に好ましくは1個数%以下、最も好ましくは0個数%である。

[0016] ペレットTD断面において、断面積に対する空孔面積の比率（以下、空孔面積比率ともいう。）は、外観欠陥及び黄変が少ない成形体を得る観点から、好ましくは4.0%以下、より好ましくは2.5%以下、更に好ましくは1.0%以下である。上記空孔面積比率は以下の方法で求められる値である。まず、無作為に選んだ100個のペレットについて、本開示の方法で空孔含有ペレットを特定する。空孔含有ペレットについて、TD断面における空孔面積をマイクロ스코プの付属ソフトにて計測し、TD断面の総断面積100%に対する空孔面積の比率を算出し、空孔含有ペレット全体で平均した値を空孔面積比率とする。なお無作為に選んだペレット100個中に空孔含有ペレットを1個も含まない場合の空孔面積比率は0%とする。上記空孔面積比率は、欠陥及び黄変が少ない成形体を得る観点からは低いほど好ましく、最も好ましくは0%であるが、ペレットの製造容易性の観点から、例えば0.5%以上、又は1.0%以上、又は2.0%以上であることができる。より好ましい態様においては、ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が8個以下、又は5個以下、又は3個以下であり、かつ空孔面積比率が上記範囲のいずれかである。特に好ましい態様においては、ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が0個（したがって、上記空孔面積比率が0%）である。

[0017] ペレットの形状は目的に応じて選択可能であり、典型的には球状、楕円体状、円柱状、楕円柱状等を例示できる。ペレットTD断面の形状は典型的には円形（ペレットが球、円柱等の場合）又は楕円形（ペレットが楕円体、楕円柱等の場合）であるが、多角形（三角形、四角形、五角形、六角形等）、

異形（星形、C型、O型等）等であることもできる。

[0018] 一態様において、ペレットTD断面の短径は、ペレット及びこれを用いた成形体の大量生産が容易である点で、例えば1mm以上、又は2mm以上、又は2.2mm以上、又は2.5mm以上、また例えば5mm以下、又は4mm以下、又は3mm以下であってよい。本開示で、ペレットTD断面の短径とは、ペレットTD断面の外形に対する内接円を引いたときに当該内接円が有し得る直径（ペレットTD断面の形状に応じて1種又は2種以上の直径が存在し得る）のうちの最大値を意味する。例えばペレットTD断面が円形である場合の上記短径は当該円の直径であり、ペレットTD断面が楕円系である場合の上記短径は当該楕円の短軸長さである。

[0019] より具体的な例として、ペレットが球状又は楕円体状である場合、ペレットTD断面の短径は好ましくは2mm～5mmである。また、ペレットが円柱状又は楕円柱状である場合、ペレットTD断面の短径は好ましくは2mm～5mm、ペレットMD方向長さは好ましくは2mm～5mmである。上記の短径及び長さは、押出時の運転安定性の観点から、下限以上とすることが望ましく、後加工での成形機への噛み込み性の観点から、上限以下とすることが望ましい。

[0020] 図1は、ペレット切断面について説明する図であり、図2及び3は、ペレット切断面が傾斜している態様について説明する図である。図1を参照し、ストランドをペレット1に切断する（すなわちペレタイズする）際、切断面S1の法線方向L1は、多くの場合、ストランドMD方向Lと略平行になる。しかし、例えばペレタイズ時のストランド温度が高い条件、大型設備を使用する（すなわち組成物の吐出量が多い）条件、ラインスピードが高速である条件、等、製造条件によっては、図2及び3に示すように、上記法線方向L1、L2がストランドMD方向Lに対して角度 $\theta 1$ 、 $\theta 2$ （なおこの角度は鋭角側の角度を指す。）にて傾斜して（すなわち略平行でなくなって）いてよい。ペレット切断面は、図2に示すペレット切断面S1のような1つの面、図3に示すペレット切断面S1、S2のような2つの面、又は3つ以上

の面であってよい。典型的な態様においてペレット切断面は実質的に平面である。

[0021] 図2及び3を参照し、一態様において、ペレットMD方向Lに対してペレット切断面S1、S2の法線方向S1、S2がなす角度 θ_1 、 θ_2 は、ペレット及びこれを用いた成形体の大量生産が容易である点で、 $5^\circ \sim 30^\circ$ であってよい。ペレット形状は、小規模生産においては比較的均一に制御できるが、大量生産（例えば100kg/hスケール）において均一に制御することは困難である。上記角度が $5^\circ \sim 30^\circ$ であるペレットは、大量生産が容易であり好ましい。上記角度は、より好ましくは $8^\circ \sim 20^\circ$ 、又は $10^\circ \sim 15^\circ$ であってよい。上記角度は以下の方法で求められる値である。まず、無作為に選んだペレット10個の各々を、ペレットTD方向の中央部を通り且つ後述のペレット切断面傾斜角が最大になるように目視で選定した方向にて切断し、更にミクロトームで平坦化して、MD断面を得る。このMD断面の形態画像を、マイクロスコープで、倍率20倍、観察視野10mm×14mmにて撮影する。形態画像上で、ペレットMD方向軸と、ペレットMD方向端面に相当する線分に対する法線とを画定し、ペレットMD方向軸と当該法線とがなす角度を計測する。ペレット10個の数平均値をペレット切断面傾斜角として得る。

[0022] ペレットは、熱可塑性樹脂及びセルロースナノファイバーを含み、一態様において、任意の追加成分を更に含むことができる。以下、各成分を例示する。

[0023] <<熱可塑性樹脂>>

熱可塑性樹脂としては、種々の樹脂を使用でき、 $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲内に融点を有する結晶性樹脂、又は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲内にガラス転移温度を有する非晶性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂は、ホモポリマーでもコポリマーでもよい1種又は2種以上のポリマーで構成されてよい。

[0024] ここでいう結晶性樹脂の融点とは、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて、 23°C から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温していった際に、現れる吸熱

ピークのピークトップ温度をいう。吸熱ピークが2つ以上現れる場合は、最も高温側の吸熱ピークのピークトップ温度を指す。この時の吸熱ピークのエンタルピーは、 10 J/g 以上であることが望ましく、より望ましくは 20 J/g 以上である。また測定に際しては、サンプルを一度融点 $+20^\circ\text{C}$ 以上の温度条件まで加温し、樹脂を溶融させたのち、 10°C/分 の降温速度で 23°C まで冷却したサンプルを用いることが望ましい。

[0025] また、ここでいう非晶性樹脂のガラス転移温度とは、動的粘弾性測定装置を用いて、 23°C から 2°C/分 の昇温速度で昇温しながら、印加周波数 10 Hz で測定した際に、貯蔵弾性率が大きく低下し、損失弾性率が最大となるピークのピークトップの温度をいう。損失弾性率のピークが2つ以上現れる場合は、最も高温側のピークのピークトップ温度を指す。この際の測定頻度は、測定精度を高めるため、少なくとも 20 秒に1回以上の測定とすることが望ましい。また、測定用サンプルの調製方法については特に制限はないが、成形歪の影響をなくす観点から、熱プレス成型品の切り出し片を用いることが望ましく、切り出し片の大きさ（幅及び厚み）はできるだけ小さい方が熱伝導の観点より望ましい。

[0026] 熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂（ポリフェニレンエーテルを他の樹脂とブレンド又はグラフト重合させて変性させた変性ポリフェニレンエーテルも含む）、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリフェニレンエーテルケトン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えば α -オレフィン（共）重合体）、ポリビニル系樹脂、各種アイオノマー等が挙げられる。

[0027] これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、ポリマーアロイとして用いてもよい。また、上記し

た熱可塑性樹脂が、不飽和カルボン酸、その酸無水物又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物により変性されたものも用いることもできる。

[0028] これらの中でも、耐熱性、成形性、意匠性及び機械特性の観点から、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、及びポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂及び／又はポリオレフィン系樹脂である場合、本実施形態に係るペレットによる利点が特に顕著であり好ましい。

[0029] ポリオレフィン系樹脂は、オレフィン類（例えば α -オレフィン類）を含むモノマー単位を重合して得られる高分子である。ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、特に限定されないが、低密度ポリエチレン（例えば線状低密度ポリエチレン）、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等に例示されるエチレン系（共）重合体、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテン、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその変性物（例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等及びこれらの変性物）、オレフィン（例えば α -オレフィン）と他のモノマー単位との共重合体（例えば、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エチル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、非共役オレフィンと共役ジエンとの共重合体、エチレン及び／又はプロピレンと不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレン及び／又はプロピレンと不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られるポリオレフィン、ハロゲン化イソブチレン-パラメチルスチレン共重合体等及びこれらの変性物）が挙げら

れる。ポリオレフィン系樹脂は環状オレフィン系樹脂であってもよい。

[0030] ここで最も好ましいポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンが挙げられる。特に、ISO 1133に準拠して230℃、荷重2.16 kgfで測定されたメルトマスフローレイト (MFR) が、3 g / 10分以上、100 g / 10分以下であるポリプロピレンが好ましい。MFRの下限値は、より好ましくは5 g / 10分であり、さらにより好ましくは6 g / 10分であり、最も好ましくは8 g / 10分である。また、上限値は、より好ましくは75 g / 10分であり、さらにより好ましくは60 g / 10分であり、最も好ましくは40 g / 10分である。MFRは、組成物の靱性向上の観点から上記上限値を超えないことが望ましく、組成物の流動性の観点から上記下限値を超えないことが望ましい。

[0031] また、セルロースとの親和性を高めるため、酸変性されたポリオレフィン系樹脂も好適に使用可能である。酸としては、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸及びこれらの無水物、及びクエン酸等のポリカルボン酸等から適宜選択可能である。これらの中でも好ましいのは、変性率の高めやすさから、マレイン酸又はその無水物である。変性方法については特に制限はないが、過酸化物の存在下 / 非存在下で樹脂を融点以上に加熱して溶融混練する方法が一般的である。酸変性するポリオレフィン樹脂としては前出のポリオレフィン系樹脂はすべて使用可能であるが、ポリプロピレンが中でも好適に使用可能である。

[0032] 酸変性されたポリオレフィン系樹脂は、単独で用いても構わないが、組成物としての変性率を調整するため、変性されていないポリオレフィン系樹脂と混合して使用することがより好ましい。例えば、変性されていないポリプロピレンと酸変性されたポリプロピレンとの混合物を用いる場合、全ポリプロピレンに対する酸変性されたポリプロピレンの割合は、好ましくは0.5質量%~50質量%である。より好ましい下限は、1質量%であり、更に好ましくは2質量%、更により好ましくは3質量%、特に好ましくは4質量%、最も好ましくは5質量%である。また、より好ましい上限は、45質量%

であり、更に好ましくは40質量%、更により好ましくは35質量%、特に好ましくは30質量%、最も好ましくは20質量%である。セルロースとの界面強度を維持するためには、下限以上が好ましく、樹脂としての延性を維持するためには、上限以下が好ましい。

酸変性されたポリオレフィン系樹脂の酸変性率の下限は、好ましくは0.01質量%であり、より好ましくは0.1質量%であり、更に好ましくは0.3質量%であり、特に好ましくは0.5質量%であり、最も好ましくは0.7質量%である。また上限は、好ましくは10質量%であり、より好ましくは5質量%であり、更に好ましくは3質量%であり、特に好ましくは2質量%であり、最も好ましくは1.5質量%である。セルロースとの界面強度を維持するためには、下限以上が好ましく、酸変性されたポリオレフィンの機械物性を維持するためには上限以下が好ましい。

[0033] 酸変性されたポリプロピレンの好ましいISO1133に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定されたメルトマスフローレイト(MFR)は、セルロース界面との親和性を高めるため、50g/10分以上であることが好ましい。より好ましい下限は100g/10分であり、更により好ましくは150g/10分、最も好ましくは200g/10分である。上限は特にないが、機械的強度の維持から500g/10分である。MFRをこの範囲内とすることにより、セルロースと樹脂との界面に存在しやすくなるという利点を享受できる。

[0034] 熱可塑性樹脂として好ましいポリアミド系樹脂としては、特に限定されないが、ラクタム類の重縮合反応により得られる、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等；1,6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1-6-ヘキサンジアミン、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,7-ヘプタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、m-キシリレンジアミン等のジアミン類と、ブタン

二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸等、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸等のジカルボン酸類との共重合体として得られる、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 11、ポリアミド6, 12、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド9, T、ポリアミド10, T、ポリアミド2M5, T、ポリアミドMXD, 6、ポリアミド6, C、ポリアミド2M5, C等；及び、これらがそれぞれ共重合された共重合体（一例としてポリアミド6, T / 6, I）等の共重合体；が挙げられる。

[0035] これらポリアミド系樹脂の中でも、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 11、ポリアミド6, 12といった脂肪族ポリアミド、及びポリアミド6, C、ポリアミド2M5, Cといった脂環式ポリアミドがより好ましい。

[0036] ポリアミド系樹脂の末端カルボキシル基濃度には特に制限はないが、下限値は、 $20 \mu\text{mol/g}$ であると好ましく、より好ましくは $30 \mu\text{mol/g}$ である。また、末端カルボキシル基濃度の上限値は、 $150 \mu\text{mol/g}$ であると好ましく、より好ましくは $100 \mu\text{mol/g}$ であり、更に好ましくは $80 \mu\text{mol/g}$ である。

[0037] ポリアミド系樹脂において、全末端基に対するカルボキシル末端基比率（ $[\text{COOH}] / [\text{全末端基}]$ ）は、 $0.30 \sim 0.95$ であることが好ましい。カルボキシル末端基比率下限は、より好ましくは 0.35 であり、さらにより好ましくは 0.40 であり、最も好ましくは 0.45 である。またカルボキシル末端基比率上限は、より好ましくは 0.90 であり、さらにより好ましくは 0.85 であり、最も好ましくは 0.80 である。上記カルボキシル末端基比率は、セルロースのペレット中での分散性の観点から 0.30 以上とすることが望ましく、得られ樹脂組成物の色調の観点から 0.95 以下とすることが望ましい。

- [0038] ポリアミド系樹脂の末端基濃度の調整方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリアミドの重合時に所定の末端基濃度となるように、ジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル、モノアルコール等の末端基と反応する末端調整剤を重合液に添加する方法が挙げられる。
- [0039] 末端アミノ基と反応する末端調整剤としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；及びこれらから任意に選ばれる複数の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及び安息香酸からなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましく、酢酸が最も好ましい。
- [0040] 末端カルボキシル基と反応する末端調整剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン及びこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン及びアニリンからなる群より選ばれる1種以上の末端調整剤が好ましい。
- [0041] これら、アミノ末端基及びカルボキシル末端基の濃度は、 $^1\text{H-NMR}$ によ

り、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から求めるのが精度、簡便さの点で好ましい。それらの末端基の濃度を求める方法として、具体的に、特開平7-228775号公報に記載された方法が推奨される。この方法を用いる場合、測定溶媒としては、重トリフルオロ酢酸が有用である。また、¹H-NMRの積算回数は、十分な分解能を有する機器で測定した際においても、少なくとも300スキャンは必要である。そのほか、特開2003-055549号公報に記載されているような滴定による測定方法によっても末端基の濃度を測定できる。ただし、混在する添加剤、潤滑剤等の影響をなるべく少なくするためには、¹H-NMRによる定量がより好ましい。

[0042] ポリアミド系樹脂は、濃硫酸中30°Cの条件下で測定した粘度数[VN]が、60~200 mL/gであることが好ましく、70~180 mL/gであることがより好ましく、70~140 mL/gであることが更に好ましく、70~120 mL/gであることが特に好ましい。上記範囲の固有粘度を有するポリアミド系樹脂は、樹脂組成物の射出成形によって成形体を製造する際の金型内流動性を良好にし、成形体の外観を良好にする点で有利である。

[0043] 本開示において、「粘度数」とは、ISO307に準拠し、96%濃度の硫酸で測定した粘度の指標である。

[0044] 熱可塑性樹脂として好ましいポリエステル系樹脂としては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)、ポリアリレート(PAR)、ポリヒドロキシアルカン酸(PHA)(3-ヒドロキシアルカン酸からなるポリエステル樹脂)、ポリ乳酸(PLA)、ポリカーボネート(PC)等から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でより好ましいポリエステル系樹脂としては、PET、PBS、PBSA、PBT、及びPENが挙げられ、更に好ましくは、PBS、PBSA、及びP

B Tが挙げられる。

[0045] また、ポリエステル系樹脂は、重合時のモノマー比率並びに末端安定化剤の添加の有無及び量によって、末端基を自由に変えることが可能であるが、ポリエステル系樹脂の全末端基に対するカルボキシル末端基比率（ $[\text{COOH}] / [\text{全末端基}]$ ）が、0.30～0.95であることが好ましい。カルボキシル末端基比率下限は、より好ましくは0.35であり、さらに好ましくは、0.40であり、最も好ましくは0.45である。また、カルボキシル末端基比率上限は、より好ましくは0.90であり、さらに好ましくは、0.85であり、最も好ましくは0.80である。上記カルボキシル末端基比率は、セルロースのペレット中での分散性の観点から0.30以上とすることが望ましく、得られる組成物の色調の観点から0.95以下とすることが望ましい。

[0046] 熱可塑性樹脂として好ましいポリアセタール系樹脂には、ホルムアルデヒドを原料とするホモポリアセタールと、トリオキサンを主モノマーとし、例えば1,3-ジオキサランをコモノマー成分として含むコポリアセタールとが一般的であり、両者とも使用可能であるが、加工時の熱安定性の観点から、コポリアセタールが好ましく使用できる。特に、コモノマー成分（例えば1,3-ジオキサラン）量としては0.01～4モル%の範囲内が好ましい。コモノマー成分量のより好ましい下限量は、0.05モル%であり、さらに好ましくは0.1モル%であり、特に好ましくは0.2モル%である。またより好ましい上限量は、3.5モル%であり、さらに好ましくは3モル%であり、特に好ましくは2.5モル%であり、最も好ましくは2.3モル%である。押出加工時及び成形加工時の熱安定性の観点から、下限は上述の範囲内とすることが望ましく、機械的強度の観点より、上限は上述の範囲内とすることが望ましい。

[0047] 熱可塑性樹脂として好ましいビニル系樹脂としては、ビニル脂肪族系（共）重合体（ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-エチレン共重合体及びエチレン-酢酸ビニル共重合体（これらはオレフィン系樹脂でもある）並びにこれらのケ

ン化物等)、ビニル芳香族系(共)共重合体(ポリスチレン、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のブロック共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のブロック共重合体の水素化物等)、アクリル系(共)重合体(ポリ(メタ)アクリル酸エステル等)、アクリロニトリル系(共)重合体(アクリロニトリル-ブタンジエン-スチレン(ABS)樹脂、アクリロニトリル-スチレン(AS)樹脂等)等が挙げられる。

[0048] 《セルロースナノファイバー》

セルロースナノファイバーの繊維径は、ペレット中又は成形体中でのセルロースナノファイバーの分散性を良好にする観点から、好ましくは50nm以上、又は60nm以上、又は70nm以上であり、セルロースナノファイバーが成形体に与える物性向上効果を良好に得る観点から、一態様において1000nm以下であり、好ましくは600nm以下、又は400nm以下、又は200nm以下である。上記繊維径は、レーザー回折/散乱法粒度分布計で、積算体積が50%になるときの粒子の球形換算直径(体積平均粒子径)として求められる値である。

[0049] 上記繊維径は、以下の方法で測定することができる。セルロースナノファイバーを固形分40質量%として、プラネタリーミキサー(例えば(株)品川工業所製、5DM-03-R、攪拌羽根はフック型)中において、126rpmで、室温常圧下で30分間混練し、次いで0.5質量%の濃度で純水懸濁液とし、高剪断ホモジナイザー(例えば日本精機(株)製、商品名「エクセルオートホモジナイザーED-7」処理条件)を用い、回転数15,000rpm×5分間で分散させ、遠心分離機(例えば久保田商事(株)製、商品名「6800型遠心分離器」、ロータータイプRA-400型)を用い、処理条件:遠心力39200m²/sで10分間遠心した上澄みを採取し、さらに、この上澄みについて、116000m²/sで45分間遠心処理し、遠心後の上澄みを採取する。この上澄み液を用いて、レーザー回折/散乱法粒度分布計(例えば堀場製作所(株)製、商品名「LA-910」又は商品名「LA-950」、超音波処理1分、屈折率1.20)により得られた体

積頻度粒度分布における積算50%粒子径（すなわち、粒子全体の体積に対して、積算体積が50%になるときの粒子の球形換算直径）を、体積平均粒子径とする。

[0050] セルロースナノファイバーのL/D比は、一態様において30以上、又は40以上、又は50以上、又は100以上である。上限は特に限定されないが、取扱い性の観点から一態様において10000以下である。本開示のペレットを用いて製造される成形体の良好な機械的特性を少量のセルロースナノファイバーで発揮させるために、セルロースナノファイバーのL/D比は上述の範囲内であることが望ましい。

[0051] 本開示で、セルロースナノファイバー、並びに任意の追加成分としてのセルロースナノクリスタル及びセルロースマイクロファイバー（以下、セルロース成分ともいう。）の各々の長さ（L）及び径（D）並びにこれらから算出されるL/D比は、セルロース成分の水分散液を、高剪断ホモジナイザー（例えば日本精機（株）製、商品名「エクセルオートホモジナイザーED-7」）を用い、処理条件：回転数15,000rpm×5分間で分散させた水分散体を、0.1～0.5質量%まで純水で希釈し、マイカ上にキャストし、風乾したものを測定サンプルとし、光学顕微鏡、又は高分解能走査型顕微鏡（SEM）、又は原子間力顕微鏡（AFM）で計測して求める。具体的には、少なくとも100本のセルロース成分が観測されるように倍率が調整された観察視野にて、無作為に選んだ100本のセルロース成分の長さ（L）及び径（D）を計測し、（L/D）比を算出する。上記100本のセルロースでの数平均値を長さ（L）、径（D）及び（L/D）比とする。

[0052] セルロースナノファイバーは、パルプ等を100℃以上の熱水等で処理し、ヘミセルロース部分を加水分解して脆弱化したのち、高圧ホモジナイザー、マイクロフリュイダイザー、ボールミル、ディスクミル等を用いた粉砕法により解繊したセルロースであってよい。

[0053] 一態様において、セルロースナノファイバーは変性物（すなわち変性セルロースナノファイバー）であってよい。セルロースナノファイバーの変性物

としては、エステル化剤、シリル化剤、イソシアネート化合物、ハロゲン化アルキル化剤、酸化アルキレン及び／又はグリシジル化合物から選択される1種以上の変性剤によりセルロースが変性されたものが挙げられる。好ましい態様において、セルロースナノファイバーは、未変性物、又はオキソ酸変性基（すなわちセルロースの水酸基がオキソ酸（例えばカルボン酸）又はその塩（例えばカルボン酸塩）で変換されている部位）不含有の変性物であり、この好ましい変性物の例は上記で列挙した変性剤による変性物である。変性剤としてのエステル化剤は、セルロースナノファイバーの表面のヒドロキシル基と反応してこれをエステル化できる少なくとも一つの官能基を有する有機化合物を包含する。またエステル化は国際公開第2017/159823号の段落[0108]に記載の方法で実施できる。エステル化剤は市販の試薬又は製品であってもよい。

[0054] エステル化剤の好適例としては、特に限定されないが、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；及びこれらから任意に選ばれる複数の混合物、および、これら酸とビニルアルコールのエステル化物（例として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル等）、並びに、上述の酸から任意に選ばれる、対称無水物（例として、無水酢酸、無水マレイン酸、シクロヘキサン-カルボン酸無水物、ベンゼン-スルホン酸無水物）、混合酸無水物（例として、酪酸-吉草酸無水物）、環状無水物（例として、無水コハク酸、無水フタル酸、ナフタレン-1, 8:4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸3, 4-無水物）、エステル酸無水物（例として、酢酸3-(エトキシカルボニル)プロパン酸無水物、炭酸ベンゾ

イルエチル) 等が挙げられる。

[0055] これらの中でも、反応性、安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、これら酸とビニルアルコールのエステル化物、安息香酸、無水酢酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、及び無水フタル酸が好ましく使用可能である。

[0056] 変性剤としてのシリル化剤は、セルロースの表面のヒドロキシル基又はその加水分解後の基と反応できる少なくとも一つの反応性基を有するSi含有化合物を包含する。シリル化剤は市販の試薬又は製品であってもよい。

[0057] シリル化剤の好適例としては、特に限定されないが、クロロジメチルイソプロピルシラン、クロロジメチルブチルシラン、クロロジメチルオクチルシラン、クロロジメチルドデシルシラン、クロロジメチルオクタデシルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、クロロ(1-ヘキセニル)ジメチルシラン、ジクロロヘキシルメチルシラン、ジクロロヘプチルメチルシラン、トリクロロオクチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシラザン、1, 3-N-ジオクチルテトラメチルジシラザン、ジイソブチルテトラメチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、N-ジプロピルテトラメチルジシラザン、N-ジブチルテトラメチルジシラザン又は1, 3-ジ(パラ-t-ブチルフェネチル)テトラメチルジシラザン、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチルジフェニルシリルアセトアミド、N-トリエチルシリルアセトアミド、t-ブチルジフェニルメトキシシラン、オクタデシルジメチルメトキシシラン、ジメチルオクチルメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、等が挙げられる。

[0058] これらの中でも、反応性、安定性、価格等の点からヘキサメチルジシラザン、オクタデシルジメチルメトキシシラン、ジメチルオクチルメトキシシラ

ン、及びトリメチルエトキシシランが好ましく使用可能である。

[0059] 変性剤としてのハロゲン化アルキル化剤は、セルロースの表面のヒドロキシル基と反応してこれをハロゲン化アルキル化できる少なくとも一つの官能基を有する有機化合物を包含する。ハロゲン化アルキル化剤は市販の試薬又は製品であってもよい。

[0060] ハロゲン化アルキル化剤の好適例としては、特に限定されないが、クロロプロパン、クロロブタン、ブromopropan、ブromohexan、ブromohexan、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードオクタン、ヨードオクタデカン、ヨードベンゼン等を用いることが出来る。これらの中でも、反応性、安定性、価格等の点からブromohexan、及びヨードオクタンが好ましく使用可能である。

[0061] 変性剤としてのイソシアネート化合物は、セルロースの表面のヒドロキシル基と反応できるイソシアネート基を少なくとも一つ有する有機化合物を包含する。またイソシアネート化合物は、特定の温度でブロック基が脱離してイソシアネート基を再生する事が可能なブロックイソシアネート化合物であってもよく、また、ポリイソシアネートの2量体若しくは3量体、ビュレット化イソシアネート等の変性体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）等であってもよい。これらは市販の試薬又は製品であってもよい。

[0062] イソシアネート化合物の好適例としては、特に限定されないが、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート化合物、ポリイソシアネート等が挙げられる。例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシア

ネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)、トリレンジイソシアネート(TDI)、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート)、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、上記イソシアネート化合物にオキシム系ブロック剤、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アミン系ブロック剤、ピラゾール系ブロック剤、重亜硫酸塩系ブロック剤、又はイミダゾール系ブロック剤を反応させたブロックイソシアネート化合物、等が挙げられる。

[0063] これらの中でも、反応性、安定性、価格等の点からTDI、MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び、ヘキサメチレンジイソシアネート変性体とヘキサメチレンジイソシアネートとを原料とするブロック化イソシアネートが好ましく使用可能である。

[0064] ブロックイソシアネート化合物のブロック基の解離温度は、反応性、安定性の観点から、上限値が好ましくは210℃であり、より好ましくは190℃であり、さらに好ましくは150℃である。また下限値は好ましくは70℃であり、より好ましくは80℃であり、さらに好ましくは110℃である。ブロック基の解離温度がこの範囲となるようなブロック剤としては、メチルエチルケトンオキシム、オルト-セカンダリーブチルフェノール、カプロラクタム、重亜硫酸ナトリウム、3, 5-ジメチルピラゾール、2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0065] 変性剤としての酸化アルキレン及び/又はグリシジル化合物は、セルロー

スの表面のヒドロキシル基と反応できる酸化アルキレン基、グリシジル基及び／又はエポキシ基を少なくとも一つ有する有機化合物を包含する。酸化アルキレン及び／又はグリシジル化合物は市販の試薬又は製品であってもよい。

[0066] 酸化アルキレン及び／又はグリシジル化合物の好適例としては、特に限定されないが、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル；グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等のグリシジルエステル；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等の多価アルコールグリシジルエーテルが挙げられる。

[0067] これらの中でも、反応性、安定性、価格等の点から2-メチルオクチルグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルが好ましく使用可能である。

[0068] 一態様において、セルロースナノファイバーは、疎水化セルロースナノファイバーである。前述で例示した変性剤は、疎水化セルロースナノファイバーを生成するのに好適に使用できる。中でも、疎水化セルロースファイバーとしては、アセチル化セルロースナノファイバーが好ましい。

[0069] ペレット中のセルロースナノファイバーの含有率は、セルロースナノファイバーが成形体に与える物性向上効果を良好に得る観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、特に好ましくは5質量%以上であり、ペレット中又は成形体中のセルロースナノファイバーの分散性を良好に維持してセルロースナノファイバーによる目的の物性向上効果を良好に得る観点、及び製造コストの観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0070] <<追加成分>>

ペレットは、熱可塑性樹脂及びセルロースナノファイバーに加えて、追加成分を任意に含んでよい。追加成分としては、セルロースナノクリスタル、セルロースマイクロファイバー、エラストマー、表面処理剤、相溶化剤、可塑剤、着色剤、顔料、流動調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、無機充填剤、潤滑油等が挙げられる。これらの成分は、各々、1種又は2種以上の組み合わせで使用してよい。またこれらの成分は市販の試薬又は製品であってもよい。

[0071] <セルロースナノクリスタル及びセルロースマイクロファイバー>

好ましい一態様において、追加成分は、径100nm以下かつL/D30未満のセルロースナノクリスタル、若しくは繊維径1 μ m超~50 μ mのセルロースマイクロファイバー、又はこれらの混合物を含む。

[0072] セルロースナノクリスタルの径は、一態様において100nm以下、又は80nm以下、又は70nm以下であり、一態様において、3nm以上、又は5nm以上、又は10nm以上である。セルロースナノクリスタルのL/Dは、一態様において30未満、又は20以下、又は15以下であり、又は

10以下であり、一態様において1以上、又は2以上、又は4以上、又は5以上である。

[0073] セルロースマイクロファイバーの繊維径は、一態様において1 μm 超、又は2 μm 以上、又は5 μm 以上、又は10 μm 以上であり、一態様において50 μm 以下、又は45 μm 以下、又は40 μm 以下、又は30 μm 以下、又は20 μm 以下、又は15 μm 以下である。セルロースマイクロファイバーのL/D比は、一態様において30以上、又は50以上、又は70以上であり、一態様において2000以下、又は1000以下、又は500以下である。

[0074] 一態様においては、セルロースナノクリスタル及び／又はセルロースマイクロファイバーが変性物であってよい。変性の例はセルロースナノファイバーについて前述したのと同様であってよい。

[0075] <エラストマー>

本開示で、エラストマーとは、室温（23 $^{\circ}\text{C}$ ）において弾性体である物質（具体的には天然又は合成の重合体物質）を意味する。エラストマーの具体例としては、天然ゴム、共役ジエン化合物重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル構造を有するエラストマー等が挙げられる。一態様において、エラストマーは、熱可塑性樹脂とは異種のポリマーである。これらの中でも、例えば後述する酸性官能基を有するエラストマーを得るための変性反応の容易性の観点から、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物、ポリオレフィン系エラストマー、及び、コアシェル構造を有するエラストマーが好ましい。更には、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物の中でも、芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体、及び、芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物の方がより好ましく、ポリオレフィン系エラストマーの中でも、エチレンと α -

オレフィンとの共重合体がより好ましい。

[0076] ここでいう芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（A）と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック（B）から構成されるブロック共重合体である。各ブロックの結合形式がA B型、A B A型、A B A B型のいずれかであるブロック共重合体が、衝撃強度発現の観点から好ましく、より好ましくは、A B A型、又はA B A B型である。

[0077] また、ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比は、10/90~70/30であることが望ましい。より好ましくは、15/85~55/45であり、最も好ましくは20/80~45/55である。更に、これらは芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との質量比が異なるものを2種以上ブレンドしても構わない。芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

[0078] 共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。ブロック共重合体の共役ジエン化合物としてブタジエンを使用する場合は、ポリブタジエンブロック部分のミクロ構造としては、ソフトセグメントの結晶化抑制の観点から、1,2-ビニル含量、又は1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量との合計量が、モル基準で、5~80%が好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

[0079] また、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の水素添加物とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0%超~100%の範囲で制御したものをいう。該ブロック共重合体の水素添加物の水素添加率は、加工時の熱劣化抑制の観点

から、好ましくは50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

[0080] また、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水素添加物のそれぞれの分子量としては、衝撃強度と流動性の両立の観点から、数平均分子量 (M_n) が、10,000~500,000のものが好ましく、40,000~250,000のものが最も好ましい。ここで言う数平均分子量とは、GPC装置で、クロロホルムを溶離溶媒とし、40℃の測定温度で測定し、ポリスチレン標準ポリマーで換算した値である。

[0081] これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、結合形式の異なるもの、分子量の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-ビニル含量又は1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量との合計量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等を2種以上を混合して用いても構わない。

[0082] また、ポリオレフィン系エラストマーとしては、耐衝撃性発現の観点から、エチレン- α -オレフィン共重合体が好適に使用可能である。エチレン単位と共重合できるモノマーとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、又はエイコセン-1、イソブチレンなどの脂肪族置換ビニルモノマー、及び、スチレン、置換スチレンなどの芳香族系ビニルモノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、グリシジルアクリル酸エステル、グリシジルメタアクリル酸エステル、ヒドロキシエチルメタアクリル酸エステルなどのエステル系ビニルモノマー、アクリルアミド、アリルアミン、ビニル-p-アミノベンゼン、アクリロニトリルなどの窒素含有ビニルモノマー、ブタジエン、シクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、イソプレンなどのジエンなどを挙げ

ることができる。

[0083] 好ましくはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、更に好ましくはエチレンと炭素数3～16の α -オレフィン1種以上とのコポリマーであり、最も好ましくはエチレンと炭素数3～12の α -オレフィン1種以上とのコポリマーである。また、エチレン- α -オレフィン共重合体の分子量としては、耐衝撃性発現の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定装置で、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、140℃、ポリスチレンスタンダードで測定した数平均分子量(M_n)が10,000以上であることが好ましく、より好ましくは10,000～100,000であり、更に好ましくは20,000～60,000である。また、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量:M_w/M_n)は、流動性と耐衝撃性両立の観点から、3以下が好ましく、さらには1.8～2.7がより好ましい。

[0084] また、エチレン- α -オレフィン共重合体の好ましいエチレン単位の含有率は、加工時の取り扱い性の観点から、エチレン- α -オレフィン共重合体全量に対し30～95質量%である。

[0085] これら好ましいエチレン- α -オレフィン共重合体は、例えば、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開平5-155930号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明細書等に記載されている製造方法で製造可能である。

[0086] 本開示で、コアシェル構造を有するエラストマーとしては、粒子状のゴムであるコアと、当該コアの外部に形成された、ガラス質のグラフト層であるシェルとを持つコア-シェル型の耐衝撃改質剤が挙げられる。コアとしてのゴムの成分としては、ブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン・アクリル複合系ゴム等が好適に使用可能である。また、シェルにはスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリル樹脂等のガラス状高分子が、好適に使用可能である。例えば熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂であ

る場合には、当該ポリアミドとの相溶性の観点から、ブタジエンゴムのコアと、アクリル系樹脂のシェルとを有するコアシェル構造を有するエラストマーが好適に使用できる。

[0087] 一態様において、エラストマーは、当該エラストマーの少なくとも一部が酸性官能基を有している。本開示で、エラストマーが酸性官能基を有しているとは、エラストマーの分子骨格中に、酸性官能基が化学結合を介して付加していることを意味する。また本開示で、酸性官能基とは、塩基性官能基などと反応可能な官能基を意味し、具体例としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、スルホ基、酸無水物基等が挙げられる。エラストマーの少なくとも一部が酸性官能基を有する場合、エラストマーとセルロースナノファイバーとの親和性が高く好ましい。

[0088] エラストマーが酸性官能基を有する場合、エラストマー中の酸性官能基の付加量は、セルロースナノファイバーとの親和性の観点から、エラストマー100質量%基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。なお、酸性官能基の数は、あらかじめ酸性物質を混合した検量線用サンプルを赤外吸収スペクトル測定装置により測定し、酸の特性吸収帯を用いて作成しておいた検量線を元に、当該試料を測定することで得られる値である。

[0089] 酸性官能基を有するエラストマーとしては、アクリル酸等を共重合成分として用いて形成した層をシェルとして有するコアシェル構造を有するエラストマー、アクリル酸等をモノマーとして含むエチレン- α オレフィン共重合体、ポリオレフィン、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物であるエラストマー等が挙げられる。

[0090] 好ましい態様において、エラストマーは、酸無水物変性されたエラストマーである。

- [0091] これらの中では、ポリオレフィン系エラストマー、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた変性物がより好ましく、中でも特にエチレン- α -オレフィンの共重合体、又は芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、過酸化物の存在下又は非存在下で、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体をグラフトさせた変性物が特に好ましい。
- [0092] α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、及び無水フマル酸が挙げられ、これらの中で無水マレイン酸が特に好ましい。
- [0093] エラストマーが酸性官能基を有する場合、当該エラストマーは、酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合物であっても構わない。酸性官能基を有するエラストマーと酸性官能基を有さないエラストマーとの混合割合は、両者の合計を100質量%としたとき、酸性官能基を有するエラストマーが、樹脂組成物の高靱性及び物性安定性を良好に維持する観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらにより好ましくは30質量%以上、最も好ましくは40質量%以上である。上限は特になく、実質的にすべてのエラストマーが酸性官能基を有するエラストマーであってもよいが、流動性に課題を生じさせない観点から、80質量%以下が望ましい。
- [0094] 樹脂組成物中、熱可塑性樹脂100質量部に対するエラストマーの量は、好ましくは1~50質量部の範囲内である。上限は、より好ましくは40質量部、より好ましくは35質量部、さらにより好ましくは30質量部、最も好ましくは25質量部である。樹脂組成物の剛性及び耐熱性を良好に維持するためには上述の上限以下とすることが望ましい。また、下限は、より好ましくは2質量部であり、さらに好ましくは3質量部であり、さらにより好ましくは4質量部、最も好ましくは5質量部である。樹脂組成物の靱性及び物性安定性を高めるためには、上述の下限以上であることが好ましい。

- [0095] エラストマー相が樹脂組成物中で粒子状の分散相（分散粒子）を形成している場合の分散粒子径は、数平均粒子径として、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。下限は、特にないが、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ である。高靱性及び物性安定性の観点から、上述の範囲内とすることが好ましい。
- [0096] エラストマーは、分散粒子径の均一性が高いことが好ましい。この観点から、エラストマーの分散粒子全体に占める粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上の分散粒子の体積比率が30体積%以下であることが好ましい。上限は、より好ましくは25体積%であり、さらに好ましくは20体積%であり、さらにより好ましくは15体積%であり、最も好ましくは10体積%である。体積基準での分散粒子径分布では、ごく少数であっても、粗大粒子が存在すると、粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上の分散粒子の体積比率は一気に大きく表現される。上記体積比率が上記範囲内である場合、分散粒子径の均一性が高く好ましい。上記体積比率は、樹脂組成物の製造容易性の観点から、例えば2体積%以上、又は5体積%以上であってもよい。
- [0097] エラストマーの分散粒子径の均一性を高める手法としては、樹脂組成物の配合成分を押出混練することで樹脂組成物を製造し、かつ押出混練時のスクリー回転数を高めて配合成分に高いせん断歪を与えることでエラストマーを微分散させる方法、例えばシールリングといった狭小クリアランスが均一に存在するスクリーパーツを配して配合成分に伸張流動歪を与える手法、溶融ポリマーに特殊な狭小のスリットを通過させ、該スリット部で伸張流動歪を与える方法等が挙げられ、これらのいずれの方法でも構わないが、高いせん断歪を与える手法では、加工時にポリマー温度が顕著に上昇するため、伸張流動歪を用いた手法がより好ましい。
- [0098] 分散形態を観察する方法としては、成形体、ペレット等の形状である樹脂組成物を超薄切片として切削し、リンタングステン酸などで熱可塑性樹脂相を染色した後、透過型電子顕微鏡で観察する方法、成形体、ペレット等の形状である樹脂組成物の表面を均一に面出しした後、エラストマーのみを選択

的に溶解する溶媒に浸漬し、エラストマーを抽出し、走査型電子顕微鏡で観察する方法等が挙げられる。得られた画像を画像解析装置で二値化し、分散相の分散粒子（少なくとも無作為に選んだ500個）の径を円相当径として計算し、それぞれの粒子径をカウントすることで、分散粒子の数平均粒子径及び所定粒子径（例えば上記の粒子径1 μm 以上）の粒子の体積比率とを計算することができる。

[0099] <表面処理剤>

表面処理剤の好適例としては、親水性セグメントと疎水性セグメントとを分子内に有する化合物が挙げられ、より具体的には、親水性セグメントを与える化合物（例えば、ポリエチレングリコール）、疎水性セグメントを与える化合物（例えば、ポリプロピレングリコール、ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（PTMEG）、ポリブタジエンジオール等）をそれぞれ1種以上用いて得られる共重合体（例えば、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのブロック共重合体、テトラヒドロフランとエチレンオキシドとのブロック共重合体）等が挙げられる。

[0100] ペレット中の表面処理剤の好ましい含有率は、ペレット中でのセルロースナノファイバーの分散性を高める観点から、好ましくは、0.1質量%以上、又は0.2質量%以上、又は0.5質量%以上であり、成形体の可塑化を抑制し、強度を良好に保つ観点から、好ましくは、50質量%以下、又は30質量%以下、又は20質量%以下、又は18質量%以下、又は15質量%以下、又は10質量%以下、又は5質量%以下である。

[0101] セルロースナノファイバー100質量部に対する表面処理剤の好ましい量は、ペレット中でのセルロースナノファイバーの分散性を高める観点から、好ましくは、0.1質量部以上、又は0.5質量部以上、又は1質量部以上であり、成形体の可塑化を抑制し、強度を良好に保つ観点から、好ましくは、100質量部以下、又は99質量部以下、又は90質量部以下、又は80質量部以下、又は70質量部以下、又は50質量部以下、又は40質量部以下である。

[0102] <酸化防止剤>

酸化防止剤としては、熱による劣化の防止効果の観点から、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤及びヒンダードフェノール系酸化防止剤がより好ましく、リン系酸化防止剤及び／又はヒンダードフェノール系酸化防止剤と、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）との併用がさらに好ましい。

[0103] 酸化防止剤の好ましい量は、ペレットの全体に対し、好ましくは0.01質量%以上、又は0.02質量%以上、又は0.03質量%以上、又は0.05質量%以上であり、好ましくは、5質量%以下、又は4質量%以下、又は3質量%以下、又は2質量%以下、又は1質量%以下である。

[0104] <無機充填剤>

無機充填剤としては、繊維状粒子、板状粒子、無機顔料等が挙げられる。繊維状粒子及び板状粒子は、平均アスペクト比が5以上であってよい。ペレット中の無機充填剤の量は、ペレットから成形体に成形する際の手扱い性を高める観点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して好ましくは0.002質量部～50質量部である。

[0105] <潤滑油>

潤滑油としては、天然オイル（エンジンオイル、シリンダーオイル等）、合成炭化水素（パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル等）、シリコーン系オイル、等が挙げられる。潤滑油の分子量は、例えば100以上、又は400以上、又は500以上であってよく、また例えば500万以下、又は200万以下、又は100万以下であってよい。

[0106] 潤滑油の融点は、例えば-50℃以上、又は-30℃以上、又は-20℃以上であってよく、また例えば50℃以下、又は30℃以下、又は20℃以下であってよい。なお上記融点は潤滑油の流動点の2.5℃低い温度であり、流動点はJIS K2269に準拠して測定することができる。

[0107] 熱可塑性樹脂100質量部に対する潤滑油の含有量は、耐摩耗性向上の観点から、好ましくは、0.1質量部以上、又は0.2質量部以上、又は0.

3質量部以上であり、成形体の不所望の軟化を回避する観点から、好ましくは、5.0質量部以下、又は4.5質量部以下、又は4.2質量部以下である。

[0108] ペレット中の追加成分の総量は、例えば、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上、又は1質量%以上であってよく、例えば、20質量%以下、又は10質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0109] 好ましい一態様において、ペレットは、熱可塑性樹脂50質量%～99質量%、セルロースナノファイバー1質量%～30質量%、及び追加成分0.01質量%～20質量%を含む。好ましい別の態様において、ペレットは、熱可塑性樹脂70質量%～99質量%、セルロースナノファイバー1質量%～10質量%、及び追加成分0.01質量%～30質量%、又は、熱可塑性樹脂75質量%～99質量%、セルロースナノファイバー1質量%～5質量%、及び追加成分0.01質量%～20質量%を含む。

[0110] <樹脂結晶化温度低下剤>

本開示の結晶化温度低下剤とは、示差走査熱量計（DSC）で測定される、本開示の樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度を5～30℃低下させる（すなわち、結晶化温度低下剤を含む樹脂組成物が、当該結晶化温度低下剤を含まない他は同一の樹脂組成物と比べて、5～30℃低い降温結晶化ピーク温度を有するようにする）化合物である。結晶化温度低下剤による降温結晶化ピーク温度の低下は、好ましくは、5℃～25℃、又は10℃～20℃である。なお本開示の降温結晶化ピーク温度は、DSCを用い、昇温速度10℃/分で、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合は融点+30℃、熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合はガラス転移点+30℃まで昇温した後、10℃/分で降温したときの結晶化ピークのピークトップ温度である。結晶化温度低下剤を使用することで、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを熔融混合後、冷却して樹脂組成物のペレットを製造する際に、樹脂組成物の冷却による結晶化を緩やかに進行させ、ペレット内の空隙を低減できる。

[0111] 結晶化温度低下剤としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリト

ール、トリメチロールエタン、ニグロシン等を例示でき、特に好ましくはペンタエリスリトールである。

[0112] 樹脂組成物100質量%に対する結晶化温度低下剤の質量比率は、好ましくは、0.01質量%~10質量%、又は0.05質量%~5質量%、又は0.8質量%~3質量%である。

[0113] [樹脂組成物の性状]

一態様においては、樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度 T_{cc} と、当該樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂の降温結晶化ピーク温度（降温結晶化ピーク温度が異なる複数種の熱可塑性樹脂が存在する場合には、最も高温側のピーク温度） T_{cp} との差 $T_{cc} - T_{cp}$ が、好ましくは、5℃~30℃、又は5℃~25℃、又は10℃~20℃である。 $T_{cc} - T_{cp}$ が上記範囲である樹脂組成物は、熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを熔融混合後、冷却して樹脂組成物のペレットを製造する際に、樹脂組成物の冷却による結晶化が進行しやすい傾向があるが、本実施形態の樹脂組成物は、このような樹脂組成物においてもペレット内の空隙が低減されている。

[0114] 一態様において、ペレット100個当たりの、ペレットが有する空隙の（ V_e ）とセルロースナノファイバーの総体積（ V_c ）との比率 V_e / V_c は、セルロースナノファイバーの使用量に比して空隙の生成が少ないペレットを得る観点から、好ましくは、0体積%~4体積%、又は0体積%~3体積%、又は0体積%~1体積%である。なお、 V_e / V_c は以下の式により算出される。

$$V_e / V_c = (\text{空隙面積比率} \times \text{空隙含有ペレット比率}) / (\text{空隙が存在しない場合のセルロース体積比率} \times (100 - \text{空隙面積比率} \times \text{空隙含有ペレット比率} / 100)) \times 100$$

空隙が存在しない場合のセルロース体積比率は、樹脂組成物の各成分の添加量と密度から算出する。

[0115] [ペレットの製造]

本開示のペレットは、例えば、単軸又は二軸押出機を用いて、熱可塑性樹

脂、セルロースナノファイバー、及び任意の追加成分を溶融混練し、ストランド状に押し出し、水浴中で冷却固化させ、ペレットを得る方法によって製造できる。熱可塑性樹脂、セルロースナノファイバー、及び任意の追加成分の溶融混練方法としては、以下の方法が挙げられる。

(1) 熱可塑性樹脂と、セルロースナノファイバー及び任意の追加成分とを、一括溶融混練する方法。

(2) 熱可塑性樹脂及び必要により任意の追加成分を溶融混練した後、セルロースナノファイバー及び必要により任意の追加成分を添加して、更に溶融混練する方法。

(3) 熱可塑性樹脂及びセルロースナノファイバー、並びに任意の追加成分を溶融混練した後、セルロースナノファイバー及び水、並びに必要により任意の追加成分を混合した後、一括で溶融混練する方法。

(4) 熱可塑性樹脂及び必要により任意の追加成分を溶融混練した後、所望の比率で混合された熱可塑性樹脂及びセルロースナノファイバー、並びに任意の追加成分を添加して、更に溶融混練する方法。

(5) 上記(1)～(4)を単軸又は二軸押し出し機を用いて任意の割合でTopとSideで分割して添加し、溶融混練する方法。

[0116] 押し出し機において、溶融温度、スクリー径、樹脂吐出量、ダイ穴数、ダイ孔径等を制御することで、また押し出し機から吐出したストランドの冷却条件として、押し出し機ダイスとストランドバス水面までの空冷距離、ストランドバス温度、ストランドバス浸漬長、ストランド引き取り速度等を制御することでペレットの性状を変化させることができる。空孔含有ペレットを低減する観点では、溶融混練温度の制御、樹脂吐出量の制御、ダイ穴数、空冷距離の制御、ストランドバス温度の制御、ストランド浸漬長の制御が有用である。

[0117] 押し出し機的设计条件としては、スクリー径、ダイ穴数、ダイ孔径が挙げられる。また押し出し機から吐出したストランドの冷却条件として、押し出し機ダイスとストランドバス水面までの空冷距離、ストランドバス温度、ストランドバス浸漬長、ストランド引き取り速度の範囲が挙げられる。

[0118] 溶融混練温度は、熱可塑性樹脂の種類に応じて調整できる。またストランドの冷却速度は、押出機ダイスとストランドバス水面との間の空冷距離を長くすること、ストランドバス内の水温を高くすること等によって低減できる。例えば、溶融温度を結晶性熱可塑性樹脂の融点もしくは非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移点+20~100℃程度とするとともに、ストランドの冷却速度を制御することで、ストランド冷却時に樹脂組成物の温度が溶融温度から結晶性熱可塑性樹脂の融点もしくは非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移点未満まで降下するまでの時間を長くすることが挙げられる。

[0119] 例えば、熱可塑性樹脂が脂肪族ポリアミド系樹脂である場合の条件としては、溶融混練温度を180℃~300℃とし、ストランド冷却条件を空冷距離150~300mm、ストランドバス温度を40℃、浸漬長を300~500mmとすることが挙げられる。

[0120] また、熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合の条件としては、溶融混練温度を180℃~250℃とし、ストランド冷却条件を空冷距離150~300mm、ストランドバス温度を40℃、浸漬長を500~2000mmとすることが挙げられる。

[0121] 冷却されたストランドはペレット形状にカットされる。ペレット形状は、押出加工時のカット方式により異なってよく、例えば、アンダーウォーターカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは球状になることが多く、ホットカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは球状又は楕円体状になることが多く、ストランドカットと呼ばれるカット方法で切断されたペレットは円柱状になることが多い。

[0122] [ペレットの用途及び成形体の製造方法]

本実施形態のペレットを、押出成形（コールドランナー方式、ホットランナー方式）、射出成形、射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、発泡射出成形、超薄肉射出成形（超高速射出成形）等、真空成形、ブロー成形、加飾成形、他材質成形、低圧成形、金型内複合成形（インサート成形、アウトサート成形）等の種々の成形方法に供して成形体を製造できる。射出成形におい

ては本開示のペレットを用いることによる利点が特に顕著に発現する。

[0123] 本発明の一態様は、本開示のペレットを準備する工程、及び前記ペレットを金型内で射出成形して成形体を得る工程、を含む、成形体の製造方法を提供する。本開示のペレットを用いることによる成形体の黄変及び外観不良低減という利点が特に顕著であるという観点から好適な射出成形機としては、駆動方式として油圧式、電動式、油圧電動ハイブリッド射出成形機を、射出構造としてプランジャ式、プリプラ式、スクリュ式射出成形機を例示できる。また上記観点から好適な成形条件としては、溶融温度を結晶性熱可塑性樹脂の融点もしくは非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移点+20~100℃、金型温度は溶融温度を結晶性熱可塑性樹脂の融点もしくは非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移点-50~200℃を例示できる。

[0124] 成形体は、シート、フィルム、繊維、中実又は中空の各種成形品等の種々の形状で提供されてよい。また成形体の用途は種々例示でき、例えば、産業用機械部品（例えば、電磁機器筐体、ロール材、搬送用アーム、医療機器部材等）、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品（例えば外板、シャーシ、空力部材、座席、トランスミッション内部の摩擦材等）、船舶部材（例えば船体、座席等）、航空関連部品（例えば、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材等）、宇宙機、人工衛星部材（モーターケース、主翼、構体、アンテナ等）、電子・電気部品（例えばパーソナルコンピュータ筐体、携帯電話筐体、OA機器、AV機器、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品等）、建築・土木材料（例えば、鉄筋代替材料、トラス構造体、つり橋用ケーブル等）、生活用品、スポーツ・レジャー用品（例えば、ゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニス又はバドミントンのラケット等）、風力発電用筐体部材等、容器・包装部材、例えば、燃料電池に使用されるような水素ガス等を充填する高圧力容器用の材料が挙げられる。

[0125] また、成形体が樹脂複合フィルムとして提供される場合、プリント配線板における積層板補強用に好適である。その他、例えば、発電機、変圧器、整

流器、遮断器、制御器における絶縁筒、絶縁レバー、消弧板、操作ロッド、絶縁スペーサ、ケース、風胴、エンドベル、風ウケ、標準電気品におけるスイッチボックス、ケース、クロスバー、絶縁軸、ファンブレード、機構部品、透明樹脂基板、スピーカ振動板、イータダイヤフラム、テレビのスクリーン、蛍光灯カバー、通信機器・航空宇宙用におけるアンテナ、ホーンカバー、レードーム、ケース、機構部品、配線基板、航空機、ロケット、人工衛星用電子機器部品、鉄道用部品、船舶用部品、浴槽、浄化槽、耐食機器、いす、安全帽、パイプ、タンクローリ、冷却塔、浮消波堤、地下埋没タンク、コンテナ等の用途にも適用できる。

[0126] これらの中でも、セルローズナノファイバーを含む成形体が有する優れた耐熱性による優位性を発揮できる点で、樹脂成形が必要な自動車用部材及び電子製品用部材が好適である。

実施例

[0127] 以下、実施例を挙げて本実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、物性の主な測定値は以下の方法で測定した。

[0128] [評価方法]

<熱可塑性樹脂及び樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度>

下記方法で測定した。

装置：示差走査熱量計（PERKINELMER社製DSC8500）

条件：セル：アルミニウム

キャリアーガス：窒素（50ml/分）

温度プログラム：20℃→250℃（100℃/分）

250℃（5分保持）

250℃→20℃（10℃/分）

[0129] <ペレット100個当たりの、空孔の総容積（ V_e ）とセルローズナノファイバーの総体積（ V_c ）との比率>

以下の式から算出した。

$$V_e / V_c = (\text{空孔面積比率} \times \text{空孔含有ペレット比率}) / (\text{空孔が存在しない場合のセルロース体積比率} \times (100 - \text{空孔面積比率} \times \text{空孔含有ペレット比率} / 100)) \times 100$$

空孔面積比率及び空孔含有ペレット比率の測定は後述する方法にて行った。

空孔が存在しない場合のセルロース体積比率は、樹脂組成物の各成分の添加量と密度から算出した。この際、密度はポリアミド6 (PA6) 1.14 g/cm³、ポリプロピレン (PP) 0.90 g/cm³、無水マレイン酸変性エチレン-オクテン共重合体 (MEOR) 0.87 g/cm³、セルロースナノクリスタル (CNC) 及びセルロースナノファイバー (CNF) 1.50 g/cm³、疎水化セルロースナノファイバー (疎水化CNF) 1.43 g/cm³、ペンタエリスリトール (PET) 1.40 g/cm³として計算した。

[0130] <ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数 (空孔含有ペレット比率) >

無作為に選んだペレット100個の各々をペレットMD方向の中央で切断し、更にミクロトーム (サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 HM340) で平坦化して、TD断面を得た。このTD断面の形態画像をマイクロスコープ ((株) キーエンス製 VHX-5000)、倍率: 20倍 (観察視野: 10mm × 14mm) で撮影し、視認可能な空孔を有するペレットを空孔含有ペレットと決定した。ペレット100個中の空孔含有ペレットの個数をカウントし、空孔含有ペレット比率とした。

[0131] <空孔含有ペレットにおける、ペレットTD断面の断面積に対する空孔面積の比率 (空孔面積比率) >

上記<ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数>の評価と同様の方法で、100個のペレットの選出及びTD断面の形態観察を行った。空孔含有ペレットのTD断面における空孔面積を、上記マイクロスコープの付属ソフトにて計測し、TD断面の総断面積100%に対する空孔面積の比率

を算出し、空孔含有ペレット全体で平均した値を空孔面積比率とした。なおペレット100個中に空孔含有ペレットを1個も含まない場合、空孔面積の比率は0%である。

[0132] <ペレットMD方向に対してペレット切断面の法線方向がなす角度（ペレット切断面傾斜角）>

無作為に選んだペレット10個の各々を、ペレットTD方向の中央部を通り且つ後述のペレット切断面傾斜角が最大になるように目視で選定した方向にて切断し、更にミクロトーム（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 HM340）で平坦化して、MD断面を得た。このMD断面の形態画像をマイクロスコープ（（株）キーエンス製 VHX-5000）、倍率：20倍（観察視野：10mm×14mm）で撮影した。形態画像上で、ペレットMD方向軸と、ペレットMD方向端面に相当する線分に対する法線とを画定し、ペレットMD方向軸と当該法線とがなす角度を計測した。ペレット10個の数平均値をペレット切断面傾斜角として得た。

[0133] <成形体の外観>

ペレットをISO 294-3の多目的試験片の形状に射出成形した。30本作製した多目的試験片の表面を目視観察し、下記基準で評価した。

良：シルバーストリークの発生本数が0本

可：シルバーストリークの発生本数が1本以上10本未満

不良：シルバーストリークの発生本数が10本以上

[0134] <成形サイクル>

ペレットをISO 294-3の多目的試験片の形状に射出成形した。30本作製した際の成形サイクル（秒）の平均値を成形サイクルとした。

[0135] <黄色度（YI）>

ペレットをISO 294-3の多目的試験片の形状に射出成形し、JIS K7373に準じてYIの測定を行った。

[0136] [使用材料]

<熱可塑性樹脂>

ポリアミド6 (PA6)

UBEナイロン 1013B (宇部興産株式会社)

カルボキシル末端基比率が、 $([\text{COOH}] / [\text{全末端基}]) = 0.$

6

96質量%濃度硫酸中で測定したポリアミドの粘度数 (VN) = 95

ポリプロピレン (PP)

ノバテックPP MA1B (日本ポリプロ株式会社)

MFR (230°C、2.16kgf) = 21g/10分

[0137] <エラストマー>

無水マレイン酸変性エチレン-オクテン共重合体 (MEOR)

フサボンド MN-493D (ダウデュポン)

MFR (190°C、2.16kgf) = 1.2g/10分

オクテン含有量 = 28質量%

融点 = 55°C (DSC法: 昇温速度 10°C/分)

無水マレイン酸付加率 = 1.0質量%

[0138] <セルロース>

[調製例1] セルロースナノクリスタル (以下、CNCと称する)

市販DPパルプ (平均重合度 1600) を裁断し、10質量%塩酸水溶液中で、105°Cで30分間加水分解した。得られた酸不溶解残さを濾過、洗浄、pH調整し、固形分濃度 14質量%、pH 6.5の結晶セルロース分散体を調製した。この結晶セルロース分散体を噴霧乾燥し、結晶セルロースの乾燥物を得た。次に、供給量を 10kg/hrとして、気流型粉砕機 (STJ-400型、セイシン企業社製) に上記で得た乾燥物を供給して粉砕し、結晶セルロース微粉末としてCNCを得た。

得られたCNCの特性を評価した結果、径が 30nm、L/Dは8であった。

[0139] 得られたCNCの水分散体に分子量 20,000のポリエチレングリコール (以下、PEG20000と称する) をCNC100質量部に対し、5質

量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機（EME社製 V-mini 300）を用いて約40℃で真空乾燥させることにより、CNF粉体を得た。

[0140] [調製例2] セルロースナノファイバー（以下、CNFと称する）

リントーパープを裁断後、オートクレーブを用いて、120℃以上の熱水中で3時間加熱し、ヘミセルロース部分を除去した精製パルプを、圧搾、純水中に固形分率が1.5質量%になるように叩解処理により高度に短繊維化及びフィブリル化させた後、そのままの濃度で高圧ホモジナイザー（操作圧：85MPaにて10回処理）により解繊することにより解繊セルロースを得た。ここで、叩解処理においては、ディスクリファイナーを用い、カット機能の高い叩解刃（以下カット刃と称す）で4時間処理した後に解繊機能の高い叩解刃（以下解繊刃と称す）を用いてさらに1.5時間叩解を実施した。

得られたCNFの特性を評価したところ、径が90nm、L/Dは30以上（約300）であった。

[0141] 得られたCNFの水分散体にPEG20000をCNF100質量部に対し、5質量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機（EME社製 V-mini 300）を用いて約40℃で真空乾燥させることにより、CNF粉体を得た。

[0142] [調製例3] 疎水化CNF（以下、疎水化CNFと称する）

（解繊工程）

リントーパープ原料とし、一軸攪拌機（アイメックス社製 DKV-1 φ125mmディゾルバー）を用いジメチルスルホキサイド（DMSO）中で500rpmにて1時間、常温で攪拌した。続いて、ホースポンプでビーズミル（アイメックス社製 NVM-1.5）にフィードし、DMSOのみで120分間循環運転させ、解繊スラリーを得た。

[0143] （解繊・アセチル化工程）

そして、解繊スラリー100質量部に対し、酢酸ビニル11質量部、炭酸水素ナトリウム1.63質量部をビーズミル装置内へ加えた後、60分間さ

らに循環運転を行い、疎水化CNFスラリーを得た。

[0144] 循環運転の際、ビーズミルの回転数は2500rpm、周速12m/sとした。ビーズはジルコニア製、 ϕ 2.0mmを用い、充填率は70%とした（このときのビーズミルのスリット隙間は0.6mm）。また、循環運転の際は、摩擦による発熱を吸収するためにチラーによりスラリー温度を40°Cに温度管理した。

[0145] 得られた疎水化CNFスラリーに、純水を解繊スラリー100質量部に対し、192質量部加えて十分に攪拌した後、脱水機に入れて濃縮した。得られたウェットケーキを再度、同量の純水に分散、攪拌、濃縮する洗浄操作を合計5回繰り返した。

[0146] 得られた、疎水化CNFの特性を評価したところ、径が65nm、L/Dが30以上（約450）であった。

[0147] 得られた疎水化CNFの水分散体（固形分率：10質量%）にPEG20000を、疎水化CNF100質量部に対し、5質量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機（EME社製 V-mini300）を用いて約40°Cで真空乾燥させることにより、疎水化CNF粉体を得た。

[0148] <樹脂結晶化温度低下剤>

ペンタエリスリトール（PET）（東京化成工業株式会社）

CAS：115-77-5

[0149] [実施例1]

PA690質量部と、調製例2で得たCNF10質量部とを混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製のTEM-37SS、スクリー径37mm）にて混練温度250°Cで溶融混練しストランド状に押出した。この時、二軸押出機の樹脂吐出量は20kg/h、ダイスの穴数は3穴であった。当該ダイス穴より、ストランドバス水面までの距離を調整し、ダイスを出たストランドが着水するまでの空冷距離を150mmになるようにした。その後、40°Cに水温を調整したストランドバスにて浸漬長400mmで冷却した後、ストランドカッターで切断しペレットとして得た。

[0150] [比較例 1、実施例 2]

ペレット製造条件を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に
してペレットを得た。

[0151] [比較例 2 及び 3、実施例 3～7 及び 9]

二軸押出機を東芝機械（株）製の TEM-75SS、スクリー径 75 m
m) に変更し、ペレット製造条件を表 1 に示すように変更した他は実施例 1
と同様にしてペレットを得た。

[0152] [実施例 8]

ペレット製造条件を表 1 に示すように変更し、ストランドカッターの引き
取り速度を低速方向に調節し、ペレット TD 断面の短径を表 1 に示す値とし
た以外は実施例 3 と同様にしてペレットを得た。

[0153] [実施例 10]

PA6 70 質量部と、MEOR 20 質量部と、CNF 10 質量部と
を混合して熔融混練し、ペレット製造条件を表 1 に示すように変更した以外
は実施例 3 と同様にしてペレットを得た。

[0154] [実施例 11]

PA6 90 質量部と、調製例 1 で得た CNC 5 質量部と、調製例 2 で得
た CNF 5 質量部とを混合して熔融混練し、ペレット製造条件を表 1 に示す
ように変更した以外は実施例 3 と同様にしてペレットを得た。

[0155] [実施例 12 及び 13]

PA6 90 質量部と、調製例 3 で得た疎水化 CNF 10 質量部とを混合
して熔融混練し、ペレット製造条件を表 1 に示すように変更した以外は実施
例 3 と同様にしてペレットを得た。

[実施例 14]

PA6 89 質量部と、PET 1 質量部、調製例 3 で得た疎水化 CNF
10 質量部とを混合して熔融混練し、ペレット製造条件を表 1 に示すように
変更した以外は実施例 3 と同様にしてペレットを得た。

[0156] [比較例 4、実施例 15]

PP 90質量部と、調製例2で得たCNF10質量部とを混合し、混錬温度200℃で溶融混錬し、ペレット製造条件を表1に示す通りに変更した以外は実施例3と同様にしてペレットを得た。

[0157] [参考例1]

工程3にてセルロース凝集体を用いず、ポリアミド(PA)のみを溶融混錬した以外は実施例1と同様にしてペレットを得た。

結果を表1に示す。

[0158]

[表1]

表1

| | ペレット製造条件 | | | | | | | | | | ペレット | | | | | 評価 | | | | |
|-------|----------|---------|------------|------------------|---------------|------|---------------------|-----------|----------------|----------|----------------|-----------------|-----------------------|--------------|----------|--------------|----|-------------|--------|--------------|
| | 樹脂 | セルロース | 樹脂結晶化温度低下割 | 二軸押出機スクリーン径 [mm] | 樹脂吐出量 [kg/hr] | ダイ穴数 | ダイ穴辺りの樹脂吐出量 [kg/hr] | 空冷距離 [mm] | ストランドバス水温 [°C] | 浮遊長 [mm] | 空孔含有ペレット比率 [%] | TD断面の空孔面積比率 [%] | MD方向とTD断面法線とのなす角度 [°] | TD断面の短径 [mm] | 成形体の外形外観 | 成形サイクル [sec] | YI | 空孔/CNF 体積比率 | Ve/Vc | Toc-Top [°C] |
| 参考例1 | PA6 | 無し | - | 37 | 60 | 3 | 20.0 | 150 | 25 | 400 | 0 | 0 | 2 | 2.3 | 良 | 71 | 5 | 0.00 | 0.00 | - |
| 比較例1 | PA6 | CNF | - | 37 | 60 | 3 | 20.0 | 150 | 25 | 400 | 42 | 4.3 | 3 | 2.1 | 不良 | 75 | 65 | 0.58 | 23.60 | 8.5 |
| 実施例1 | PA6 | CNF | - | 37 | 60 | 3 | 20.0 | 150 | 40 | 400 | 8 | 3.5 | 2 | 1.7 | 可 | 73 | 55 | 0.47 | 3.61 | 9.1 |
| 実施例2 | PA6 | CNF | - | 37 | 60 | 3 | 20.0 | 200 | 40 | 400 | 0 | 0 | 3 | 2.0 | 良 | 76 | 52 | 0.00 | 0.00 | 8.8 |
| 比較例2 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 150 | 25 | 400 | 85 | 11.8 | 7 | 2.4 | 不良 | 53 | 56 | 1.72 | 143.17 | 8.3 |
| 比較例3 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 150 | 40 | 400 | 17 | 4.9 | 13 | 2.3 | 不良 | 54 | 50 | 0.66 | 10.79 | 9.4 |
| 実施例3 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 40 | 400 | 10 | 4.2 | 13 | 2.2 | 可 | 54 | 44 | 0.56 | 5.42 | 9.9 |
| 実施例4 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 40 | 300 | 6 | 3.8 | 12 | 2.3 | 良 | 55 | 44 | 0.51 | 2.93 | 10.2 |
| 実施例5 | PA6 | CNF | - | 75 | 750 | 30 | 25.0 | 200 | 40 | 300 | 9 | 4.6 | 12 | 2.6 | 可 | 52 | 45 | 0.62 | 5.34 | 9.0 |
| 実施例6 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 60 | 300 | 0 | 0 | 16 | 2.6 | 良 | 50 | 42 | 0.00 | 0.00 | 8.3 |
| 実施例7 | PA6 | CNF | - | 75 | 750 | 30 | 25.0 | 200 | 60 | 300 | 0 | 0 | 16 | 2.4 | 良 | 53 | 43 | 0.00 | 0.00 | 8.7 |
| 実施例8 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 60 | 300 | 9 | 7.2 | 18 | 5.2 | 可 | 55 | 45 | 1.00 | 8.38 | 9.1 |
| 実施例9 | PA6 | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 150 | 25 | 1300 | 8 | 3.3 | 3 | 1.2 | 可 | 70 | 54 | 0.44 | 3.40 | 8.8 |
| 実施例10 | PA6/NEOR | CNF | - | 75 | 750 | 30 | 25.0 | 200 | 40 | 300 | 2 | 2.2 | 13 | 2.5 | 良 | 60 | 40 | 0.36 | 0.80 | 8.2 |
| 実施例11 | PA6 | CNF/CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 60 | 300 | 0 | 0 | 14 | 1.9 | 良 | 51 | 67 | 0.00 | 0.00 | 9.8 |
| 実施例12 | PA6 | 疎水化CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 60 | 300 | 0 | 0 | 15 | 2.2 | 良 | 54 | 29 | 0.00 | 0.00 | 12.3 |
| 実施例13 | PA6 | 疎水化CNF | - | 75 | 750 | 30 | 20.0 | 200 | 60 | 300 | 5 | 1.3 | 15 | 4.8 | 良 | 52 | 33 | 0.17 | 0.94 | 11.8 |
| 実施例14 | PA6 | CNF | PET | 75 | 750 | 30 | 20.0 | 200 | 40 | 1300 | 0 | 0 | 18 | 4.5 | 良 | 48 | 27 | 0.00 | 0.00 | 3.4 |
| 比較例4 | PP | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 150 | 25 | 1300 | 97 | 14.1 | 15 | 2.3 | 不良 | 61 | 37 | 2.63 | 203.47 | 5.4 |
| 実施例15 | PP | CNF | - | 75 | 600 | 30 | 20.0 | 200 | 40 | 1300 | 7 | 8.6 | 16 | 2.8 | 可 | 58 | 28 | 1.51 | 7.78 | 5.5 |

[0159] 表 1 に示す結果から、実施例 1 ~ 15 においては、セルロースナノファイバーを含むペレットでありながら、成形体の黄変が少なく外観も良好であった。例えば、水温を比較的高くし、熱可塑性樹脂の固化速度を遅くした実施例 2、6、7、11 及び 12 においては、空孔含有ペレット比率が 0% と、空孔発生がセルロースナノファイバー不使用の参考例 1 に匹敵する程度にまで低減されており、またセルロースナノファイバー不使用の参考例 1 と比べても遜色ない良好な外観を示した。更に、ペレットサイズを大きくした実施例 8、並びに熱可塑性樹脂の種類を変更した実施例 10 及び 15 においても、黄変が少なく外観が良好な成形体を得られた。疎水化 CNF を用いた実施例 12 及び 13 においては成形体の黄変が特に少なかった。樹脂結晶化温度低下剤を添加した実施例 14 においては、更に成形サイクルが短く、黄変が少ない成形体を得られた。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明に係るペレットは、良好な外観を有し黄変が抑制されている成形体の製造に有用である。

符号の説明

[0161] 1, 2, 3 ペレット
S1, S2 ペレット切断面
L ペレット MD 方向
L1, L2 法線方向
 $\theta 1, \theta 2$ 角度

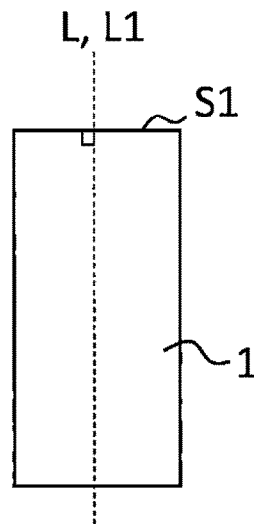
請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂とセルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物のペレットであって、ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が10個以下である、ペレット。
- [請求項2] ペレットTD断面において、断面積に対する空孔面積の比率が4.0%以下である、請求項1に記載のペレット。
- [請求項3] ペレット100個当たりの空孔含有ペレットの個数が1個以下である、請求項1又は2に記載のペレット。
- [請求項4] ペレットMD方向に対してペレット切断面の法線方向がなす角度が 5° ～ 30° である、請求項1～3のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項5] ペレットTD断面の短径が2mm～5mmである、請求項1～4のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項6] 前記セルロースナノファイバーを0.1～30質量%含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項7] 前記セルロースナノファイバーが繊維径50～1000nm及び繊維長／繊維径(L/D)比30以上を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項8] 前記セルロースナノファイバーが疎水化セルロースナノファイバーである、請求項1～7のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項9] 前記熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂及び／又はポリオレフィン系樹脂である、請求項1～8のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項10] エラストマーを更に含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項11] 径100nm以下、L/D30未満のセルロースナノクリスタル、若しくは繊維径1 μ m超～50 μ mのセルロースマイクロファイバー、又はこれらの混合物を更に含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のペレット。

- [請求項12] 示差走査熱量計で測定される前記樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度 T_{cc} と、示差走査熱量計で測定される前記熱可塑性樹脂の降温結晶化ピーク温度 T_{cp} との差 $T_{cc} - T_{cp}$ が、 $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項13] ペレット100個当たりの、ペレットが有する空孔の総容積 (V_e) とセルロースナノファイバーの総体積 (V_c) との比率 V_e / V_c が、0体積%～4体積%である、請求項1～12のいずれか一項に記載のペレット。
- [請求項14] 前記樹脂組成物が、樹脂結晶化温度低下剤を更に含み、
前記樹脂結晶化温度低下剤が、示差走査熱量計で測定される前記樹脂組成物の降温結晶化ピーク温度を $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 低下させる化合物である、請求項1～13のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載のペレットを準備する工程、及び
前記ペレットを金型内で射出成形して成形体を得る工程、
を含む、成形体の製造方法。

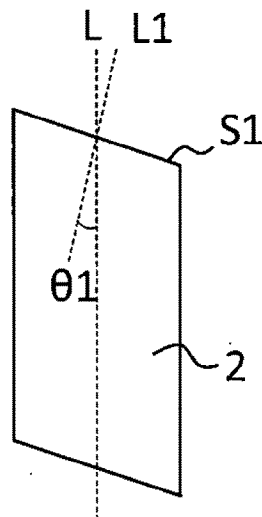
[図1]

図1



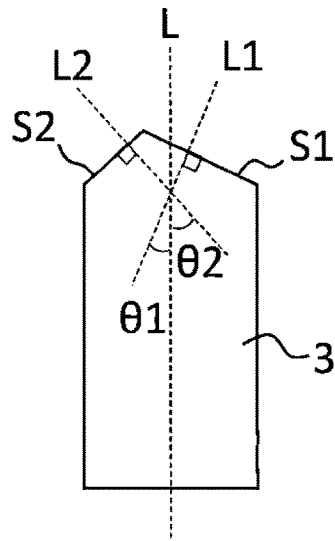
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/019146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 9/06(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; B29B 9/14(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; C08L 1/02(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
 FI: B29B9/14; B29B9/12; B29B9/06; C08L1/02; C08L23/00; C08L77/00; C08L21/00; C08J3/20 CFG; C08L101/00 ZNM

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B9/06; B29B9/12; B29B9/14; C08J3/20; C08L1/02; C08L21/00; C08L23/00; C08L77/00; C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2012-117066 A (EMS-PATENT AG.) 21.06.2012 (2012-06-21) paragraphs [0005]-[0031] | 1-3, 9, 12-13 |
| Y | paragraphs [0005]-[0031] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 |
| A | paragraphs [0005]-[0031] | 8, 11, 14 |
| Y | JP 2007-290384 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08.11.2007 (2007-11-08) paragraphs [0007]-[0032], fig. 1-5 | 1-7, 9-10, 12-13, 15 |
| A | paragraphs [0007]-[0032], fig. 1-5 | 8, 11, 14 |
| Y | JP 2010-221622 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 07.10.2010 (2010-10-07) paragraphs [0016]-[0074] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 |
| A | paragraphs [0016]-[0074] | 8, 11, 14 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
04 August 2020 (04.08.2020)

Date of mailing of the international search report
18 August 2020 (18.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/019146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 2007/034805 A1 (KUREHA CORPORATION) 29.03.2007 (2007-03-29) paragraphs [0007]-[0051] | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/019146

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|------------------|---|------------------|
| JP 2012-117066 A | 21 Jun. 2012 | US 2012/0142810 A1 paragraphs [0006]- [0077] EP 2460858 A1 CN 102558854 A KR 10-2012-0060768 A | |
| JP 2007-290384 A | 08 Nov. 2007 | (Family: none) | |
| JP 2010-221622 A | 07 Oct. 2010 | US 2010/0173146 A1 paragraphs [0013]- [0160] | |
| WO 2007/034805 A1 | 29 Mar. 2007 | US 2009/0118462 A1 paragraphs [0011]- [0076] EP 1970399 A1 CN 101268123 A | |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29B 9/06(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; B29B 9/14(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; C08L 1/02(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: B29B9/14; B29B9/12; B29B9/06; C08L1/02; C08L23/00; C08L77/00; C08L21/00; C08J3/20 CFG; C08L101/00 ZNM</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|----------------------|-----------------|---|---------------------------------|---|---|---|---|-------------------|---------------------------|---|--|-----------|---|---|----------------------|---|-----------------------|-----------|---|--|----------------------|---|-----------------|-----------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29B9/06; B29B9/12; B29B9/14; C08J3/20; C08L1/02; C08L21/00; C08L23/00; C08L77/00; C08L101/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2020年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2020年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2020年 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2020年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2020年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2020年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-117066 A（エーエムエスーパテント アクチェンゲゼルシャフト） 21.06.2012（2012-06-21） 段落[0005]-[0031]</td> <td>1-3, 9, 12-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落[0005]-[0031]</td> <td>1-7, 9-10, 12-13, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落[0005]-[0031]</td> <td>8, 11, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-290384 A（東レ株式会社）08.11.2007（2007-11-08） 段落[0007]-[0032], 図1-5</td> <td>1-7, 9-10, 12-13, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落[0007]-[0032], 図1-5</td> <td>8, 11, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-221622 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 段落[0016]-[0074]</td> <td>1-7, 9-10, 12-13, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落[0016]-[0074]</td> <td>8, 11, 14</td> </tr> </tbody> </table> | | | 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | X | JP 2012-117066 A（エーエムエスーパテント アクチェンゲゼルシャフト） 21.06.2012（2012-06-21） 段落[0005]-[0031] | 1-3, 9, 12-13 | Y | 段落[0005]-[0031] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | A | 段落[0005]-[0031] | 8, 11, 14 | Y | JP 2007-290384 A（東レ株式会社）08.11.2007（2007-11-08） 段落[0007]-[0032], 図1-5 | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | A | 段落[0007]-[0032], 図1-5 | 8, 11, 14 | Y | JP 2010-221622 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 段落[0016]-[0074] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | A | 段落[0016]-[0074] | 8, 11, 14 |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP 2012-117066 A（エーエムエスーパテント アクチェンゲゼルシャフト） 21.06.2012（2012-06-21） 段落[0005]-[0031] | 1-3, 9, 12-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | 段落[0005]-[0031] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | 段落[0005]-[0031] | 8, 11, 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2007-290384 A（東レ株式会社）08.11.2007（2007-11-08） 段落[0007]-[0032], 図1-5 | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | 段落[0007]-[0032], 図1-5 | 8, 11, 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2010-221622 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 段落[0016]-[0074] | 1-7, 9-10, 12-13, 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | 段落[0016]-[0074] | 8, 11, 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table> | | | * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 | | | | | | | | | | | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | “&” 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>04.08.2020</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.08.2020</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 雄一 4R 3123</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | WO 2007/034805 A1 (株式会社クレハ) 29.03.2007 (2007 - 03 - 29) 段落[0007]-[0051] | 1-15 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/019146

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|--------------------|----|-----|
| JP | 2012-117066 | A | 21.06.2012 | US 2012/0142810 | A1 | |
| | | | | 段落[0006]-[0077] | | |
| | | | | EP 2460858 | A1 | |
| | | | | CN 102558854 | A | |
| | | | | KR 10-2012-0060768 | A | |
| ----- | | | | | | |
| JP | 2007-290384 | A | 08.11.2007 | (ファミリーなし) | | |
| ----- | | | | | | |
| JP | 2010-221622 | A | 07.10.2010 | US 2010/0173146 | A1 | |
| | | | | 段落[0013]-[0160] | | |
| ----- | | | | | | |
| WO | 2007/034805 | A1 | 29.03.2007 | US 2009/0118462 | A1 | |
| | | | | 段落[0011]-[0076] | | |
| | | | | EP 1970399 | A1 | |
| | | | | CN 101268123 | A | |
| ----- | | | | | | |