

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、樹脂組成物の製造方法、及び樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂組成物の製造方法、及び樹脂に関する。

背景技術

[0002] 近年、軽量かつ強度に優れる材料として、補強材を配合して強度を高めた樹脂材料が広く用いられている。補強材としては、炭素繊維やガラス繊維等が一般に使用されている。しかしながら、どちらも燃え難い材料であるためサーマルリサイクルに不向きであるとの問題を有している。また、炭素繊維については価格が高く、ガラス繊維については重いとの問題も有している。

[0003] そこで近年、植物繊維を樹脂の補強材として使用する研究が進められている。植物繊維は、人工的に合成するのではなく、植物由来の繊維をほぐして使用される。植物繊維は、燃焼の際に灰分として殆ど残らないため、焼却炉内の灰分の処理や、埋立て処理等の問題が生じない。このため近年、植物繊維を樹脂の補強材として利用する研究が進められており、特に植物繊維をナノレベルにまで解繊したセルロースナノファイバーの利用が研究されている。

[0004] セルロースナノファイバーは親水性の官能基を多数有するため樹脂との親和性が低く、そのまま樹脂と混練しても十分な補強効果が得られない等の問題が指摘されている。

これらの問題を解決するための方策として、例えば、特許文献1には、セルロースナノファイバーを樹脂に直接混合するのではなく、樹脂粒子の表面にセルロースナノファイバーが存在する状態で樹脂に混合する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-014741号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 の樹脂改質剤である樹脂組成物は、改質対象の樹脂中にセルロースナノファイバーが良好に分散し、優れた改質効果が発揮され、樹脂の強度を高められるとされている。しかしながら、樹脂組成物には、樹脂の強度をさらに高められることが求められる。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、強度に優れる樹脂組成物を提供することを主たる目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、所定のナノセルロースを含む樹脂組成物によれば、樹脂の強度を高めることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

具体的には、本発明は以下の手段を提供する。

[0009] [1]

ナノセルロースと、エチレン性不飽和単量体の重合体とを含む、樹脂組成物であって、

前記ナノセルロースが、

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、

N-オキシル化合物を実質的に含まず、

下記 (I) 及び／又は (II) ；

(I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；

(II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度 $0.1\text{ 質量\%}$ とした混合液における光透過率が $95\text{ \%}$ 以上である；

を満たす、樹脂組成物。

[2]

前記ナノセルロースのゼータ電位が、 -70 mV 以上である、

[1] に記載の樹脂組成物。

[3]

前記ナノセルロースのカルボキシ基量が、 0.30 mmol/g 以上 2.0 mmol/g 未満である、

[1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[4]

前記ナノセルロースが、酸化セルロースに由来し、

前記酸化セルロースにおける重合度が、600以下である、

[1] ～ [3] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5]

前記エチレン性不飽和単量体の重合体が、ゴム変性スチレン系樹脂を含む

、

[1] ～ [4] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6]

前記エチレン性不飽和単量体の重合体が、ポリビニルアルコールを含む、

[1] ～ [4] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7]

前記ナノセルロース100質量部に対する前記エチレン性不飽和単量体の重合体の量が、5質量部以上1000質量部以下である、

[1] ～ [6] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8]

前記ナノセルロースの少なくとも一部が、金属石鹸、アミン又は第四級アンモニウムにより変性された、

[1] ～ [7] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9]

ナノセルロースの存在下で、エチレン性不飽和単量体を重合させる工程を含む、樹脂組成物の製造方法であって、

前記ナノセルロースが、

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、

N-オキシル化合物を実質的に含まず、

下記 (I) 及び／又は (II) ；

(I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；

(II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度 0.1 質量％とした混合液における光透過率が 95% 以上である；

を満たす、製造方法。

[10]

前記重合の方法が、乳化重合又は懸濁重合である、

[9に記載の製造方法。

[11]

ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第二の混合物を得る工程と、

前記第二の混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程と、を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[12]

ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースを攪拌し、連続してエチレン性不飽和単量体を添加することにより、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む混合物を得る工程と、

前記混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程と、を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[13]

前記重合の方法が、乳化重合又は懸濁重合である、

[1 1] 又は [1 2] に記載の製造方法。

[1 4]

ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[1 5]

ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースを攪拌し、連続してエチレン性不飽和単量体の重合体を添加することにより、前記ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[1 6]

前記酸化セルロースが、N-オキシル化合物を実質的に含まない、

[1 1] ～ [1 5] のいずれかに記載の製造方法。

[1 7]

前記酸化セルロースの重合度が、600以下である、

[1 1] ～ [1 6] のいずれかに記載の製造方法。

[1 8]

金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムを添加することにより、前記ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体を沈殿させる工程をさらに含む、

[1 1] ～ [1 7] のいずれかに記載の製造方法。

[1 9]

[1] ～ [8] のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、樹脂。

[2 0]

[6] に記載の樹脂組成物より作製された、ポリビニルアルコールフィルム。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、強度に優れる樹脂組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図 1 は破断ひずみと破断応力の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。

また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含

有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「(メタ) アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味し、「(メタ) アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

[0013] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、ナノセルロースと、エチレン性不飽和単量体の重合体とを含む。上記ナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、N-オキシル化合物を実質的に含まない。また、上記ナノセルロースは、下記 (I) 及び／又は (II) を満たす。

(I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；

(II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度 0.1 質量%とした混合液における光透過率が 95% 以上である；

[0014] 本発明の樹脂組成物とは、構成樹脂としてエチレン性不飽和単量体の重合体を主に含む組成物を指す。ここで「構成樹脂としてエチレン性不飽和単量体の重合体を主に含む」とは、組成物を構成する樹脂全量に対するエチレン性不飽和単量体の重合体の割合が、通常 50 質量%超過であることを指す。上記割合は、 60 質量%以上であってもよく、 70 質量%超過であってもよく、 80 質量%超過であってもよく、 90 質量%超過であってもよく、 95 質量%超過であってもよく、 100 質量%であってもよい。

[0015] 本発明の樹脂組成物の形態は、特に制限されず、例えば、粉末状であってもよく、ペレット状であってもよく、塊状であってもよい。

本発明の樹脂組成物は、粉末、ペレット、あるいは塊をそのまま成形する等して使用してもよい。また、本発明の樹脂組成物は、粉末、ペレット、あるいは塊のものを、当該樹脂組成物と配合する対象の樹脂（以下、原料樹脂

ともいう)とを混合して使用してもよい。樹脂組成物を原料樹脂と配合する場合、当該樹脂組成物を樹脂改質用組成物ともいう。

すなわち、本発明の樹脂組成物は、そのものを樹脂とする態様も、樹脂改質用組成物の態様も包含する。

[0016] 本発明の樹脂組成物は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、N-オキシル化合物を実質的に含まず、(I)及び／又は(II)を満たす、ナノセルロースを含む。このようなナノセルロースは、後述の「ナノセルロースの製造方法」にて詳細を述べるように、次亜塩素酸又はその塩によってセルロース系原料を酸化して酸化セルロース(すなわち、上記セルロース系原料の酸化物)を得て、この酸化セルロースを解繊する方法により得られるが、この方法においては酸化セルロースが易解繊性を発現することができ、この解繊操作によって十分に解繊が進行し、得られるナノセルロースの分散性が高まる。また、本発明の樹脂組成物は、上記酸化セルロースを樹脂あるいは樹脂の原料と配合して、適宜解繊しナノ化することで、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体を複合化することにより得ることもできる。

このナノセルロースをエチレン性不飽和単量体の重合体と複合させると、当該重合体中に均一にナノセルロースが分散した樹脂組成物が得られる。その結果、本発明の樹脂組成物は、樹脂中においても微細セルロースが均一に分散し、強度、具体的には、曲げ弾性率や耐衝撃性といった強度を有する樹脂が得られると考えられる。

[0017] [ナノセルロース]

本発明におけるナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によってセルロース系原料を酸化して得られる酸化セルロースのナノ化したものである。ここで、上記酸化セルロースは、セルロース系原料の酸化物ともいうことができる。したがって、本発明におけるナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含むものである。なお、植物の主成分はセルロースであり、セルロース分子が束になったものがセルロースミクロ

フィブリルと称される。セルロース系原料中のセルロースもまた、セルロースミクロフィブリルの形態で含まれている。本発明におけるナノセルロースは、セルロースをナノ化したものの総称を表し、微細セルロース繊維やセルロースナノクリスタル等を含み、また、これらの変性体も包含する（変性体の詳細は後述する）。微細セルロース繊維は、セルロースナノファイバー（CNFとも記載する）ともいう。

[0018] 本発明におけるナノセルロースは、例えば、有効塩素濃度が7質量%以上43質量%以下の次亜塩素酸又はその塩を用いて、セルロース系原料を酸化させて酸化セルロースを製造する工程と、必要に応じて、該酸化セルロースを解繊処理してナノ化させる工程とを有する製造方法により製造することができる。本発明におけるナノセルロースは、例えば、反応系内における次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度を比較的高濃度（例えば、14質量%～43質量%）とした条件でセルロース系原料を酸化し、必要に応じて、その酸化セルロースを解繊することにより得ることが好適である。

本発明の樹脂組成物は、ナノセルロースを含むが、酸化セルロースを解繊処理してナノ化させたものを配合することによって製造することもでき、樹脂組成物を調製時に酸化セルロースを原料として用い、調製中に該酸化セルロースをナノ化することによって製造することもできる。したがって、樹脂組成物中のナノセルロースは、適宜の時点でナノ化されたものである。

[0019] 本発明におけるナノセルロースの製造において、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化する処理では、TEMPO等のN-オキシル化合物を用いない。このため、本発明におけるナノセルロースあるいは酸化セルロースは、N-オキシル化合物を実質的に含まない。したがって、ナノセルロースは、N-オキシル化合物による環境や人体への影響が十分に低減されており安全性が高い。ここで、本明細書において、ナノセルロースあるいは酸化セルロースが「N-オキシル化合物を実質的に含んでいない」とは、酸化セルロースを製造する際にN-オキシル化合物を用いていない、又はN-オキシル化合物の含有量がナノセルロースの総量に対して、2.0質量ppm

以下であることを意味し、好ましくは1.0質量ppm以下である。また、N-オキシル化合物の含有量が、セルロース系原料からの増加分として、好ましくは2.0質量ppm以下、より好ましくは1.0質量ppm以下である場合も、「N-オキシル化合物を実質的に含まない」ことを意味する。

N-オキシル化合物の含有量は、公知の手段で測定することができる。公知の手段としては、微量全窒素分析装置を用いる方法が挙げられる。具体的には、ナノセルロース中のN-オキシル化合物由来の窒素成分は、微量全窒素分析装置（例えば、三菱ケミカルアナリテック社製、装置名：TN-2100H等）を用いて窒素量として測定することができる。

[0020] 上記酸化セルロースは解繊性に優れている。特に、上記酸化セルロースは、温和な条件で解繊処理を行った場合にも均一に微細化することができ、易解繊性に優れている。また、上記ナノセルロースと混合してスラリー状態とした場合に、スラリー粘度が経時的に安定であり、かつハンドリング性に優れている。

本発明におけるナノセルロースは、後述する「ナノセルロースの製造方法」にて詳細を述べるように次亜塩素酸又はその塩を用いる酸化反応によって製造することができ、以下のゼータ電位及び光透過率を満たす。ゼータ電位及び光透過率は、ナノセルロースとなっていることの指標とすることができる。

[0021] (ゼータ電位)

本発明におけるナノセルロースは、ゼータ電位が -30 mV 以下である。ゼータ電位が -30 mV 以下（すなわち、絶対値が 30 mV 以上）であると、ミクロフィブリル同士の反発が十分に得られ、機械的解繊時に表面電荷密度が高いナノセルロースが生じやすくなる。これにより、ナノセルロースの分散安定性が向上し、スラリーとしたときの粘度安定性、ハンドリング性に優れたものとすることができる。

ゼータ電位が -100 mV 以上（すなわち、絶対値が 100 mV 以下）の場合には、酸化の進行に伴う繊維方向の酸化切断が抑制される傾向にあるた

め、均一なサイズのナノセルロースを得ることができ、ナノセルロースが安定でかつ分散性が高まり、得られた樹脂組成物にはナノセルロースが均一に含まれる。

[0022] 上記の観点から、ナノセルロースのゼータ電位は、 -35 mV 以下が好ましく、 -40 mV 以下がより好ましく、 -50 mV 以下がさらに好ましい。また、ゼータ電位の下限については、 -90 mV 以上が好ましく、 -85 mV 以上がより好ましく、 -80 mV 以上が更に好ましく、 -77 mV 以上がより更に好ましく、 -70 mV 以上が更により好ましく、 -65 mV 以上がより更に好ましい。好ましくは -90 mV 以上 -30 mV 以下であり、より好ましくは -85 mV 以上 -30 mV 以下であり、更に好ましくは -80 mV 以上 -30 mV 以下である、更により好ましくは -77 mV 以上 -30 mV 以下であり、より更に好ましくは -70 mV 以上 -30 mV 以下であり、一層好ましくは -65 mV 以上 -30 mV 以下であり、より一層好ましくは -65 mV 以上 -35 mV 以下である。なお、本明細書においてゼータ電位は、ナノセルロースと水とを混合してナノセルロースの濃度を 0.1 質量%としたセルロース水分散体につき、 $\text{pH}8.0$ 、 20°C の条件で測定した値である。具体的には、後述する実施例に記載の条件に従い測定することができる。

[0023] (光透過率)

本発明における繊維幅が細くて凝集物が少ないナノセルロースを分散媒中に分散させたナノセルロース分散体は、セルロース繊維の光散乱等が少なく、高い光透過率を示すことができる。具体的には、本発明におけるナノセルロースは、水と混合して固形分濃度 0.1 質量%とした混合液における光透過率が 95% 以上である。当該光透過率は、より好ましくは 96% 以上であり、さらに好ましくは 97% 以上である。なお、光透過率は、分光光度計により測定した波長 660 nm での値である。また、光透過率は、ナノセルロースを含む水分散体を用いて測定することができる。

具体的には、後述する実施例に記載の条件に従い測定することができる。

[0024] 本発明におけるナノセルロースは、上述のとおり、次亜塩素酸又はその塩を用いて酸化セルロースを得たのちに解繊することによって得られる。

ここで、本発明に用いられる酸化セルロースの重合度は600以下であることが好ましい。酸化セルロースの重合度が600を超えると、解繊に大きなエネルギーを要する傾向にあり、十分な易解繊性を発現することができず、分散性の低下、ひいては樹脂の強度の低下を招来する傾向にある。また、酸化セルロースの重合度が600を超えると、解繊が不十分な酸化セルロースが多くなるため、これを微細化したナノセルロースを分散媒中に分散させた場合に光散乱等が多くなり、透明度が低下することがある。またさらに、得られるナノセルロースの大きさにばらつきが生じ、品質が不均一となる傾向がある。このため、ナノセルロースを含むスラリー（以下、「ナノセルロース含有スラリー」ともいう）の粘度が高くなり、またスラリーのハンドリング性が低下する場合がある。易解繊性の観点からは、酸化セルロースの重合度の下限は特に設定されない。ただし、酸化セルロースの重合度が50未満であると、繊維状というより粒子状のセルロースの割合が多くなり、樹脂に添加した際の補強効果が低下する恐れがある。上記の観点から、酸化セルロースの重合度は、50以上600以下の範囲であることが好ましい。

[0025] 酸化セルロースの重合度は、より好ましくは580以下であり、さらに好ましくは560以下であり、よりさらに好ましくは550以下であり、一層好ましくは500以下であり、より一層好ましくは450以下であり、さらに一層好ましくは400以下である。重合度の下限については、スラリーの粘度安定性を良好にする観点から、より好ましくは60以上であり、更に好ましくは70以上であり、より更に好ましくは80以上であり、一層好ましくは90以上であり、より一層好ましくは100以上であり、更に一層好ましくは110以上であり、特に好ましくは120以上である。重合度の好ましい範囲は、既述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。酸化セルロースの重合度は、より好ましくは60～600であり、更に好ましくは70～600であり、より更に好ましくは80～600で

あり、更により好ましくは80～550であり、一層好ましくは80～500であり、より一層好ましくは80～450であり、特に好ましくは80～400である。

[0026] なお、酸化セルロースの重合度は、酸化反応の際の反応時間、反応温度、pH、及び次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度等を変更することにより調整することができる。具体的には、酸化度を高めると重合度が低下する傾向があることから、重合度を小さくするには、例えば酸化の反応時間及び／又は反応温度を大きくする方法が挙げられる。他の方法として、酸化セルロースの重合度は、酸化反応時の反応系の攪拌条件によって調整することができる。例えば、攪拌翼等を用いて反応系を十分に均一化した条件下であれば、酸化反応が円滑に進行し、重合度が低下する傾向がある。一方、スターラーによる攪拌等のように反応系の攪拌が不十分となりやすい条件下では、反応が不均一になりやすく、酸化セルロースの重合度を十分に低減することが難しい。また、酸化セルロースの重合度は、原料セルロースの選択によっても変動する傾向がある。このため、セルロース系原料の選択によって酸化セルロースの重合度を調整することもできる。なお、本明細書において、酸化セルロースの重合度は、粘度法により測定された平均重合度（粘度平均重合度）である。詳細は、後述する実施例に記載の方法に従う。

[0027] （カルボキシ基量）

ナノセルロース及び酸化セルロースのカルボキシ基量は、0.30 mmol/g以上2.0 mmol/g未満であることが好ましい。当該カルボキシ基量が0.30 mmol/g以上であると、酸化セルロースに十分な易解繊性を付与することができる。これにより、温和な条件によって解繊処理を行った場合にも、品質が均一化されたナノセルロース含有スラリーを得ることができ、スラリーの粘度安定性、ハンドリング性を向上させることができる。一方、カルボキシ基量が2.0 mmol/g未満であると、解繊処理時にセルロースが過度に分解することを抑制でき、粒子状のセルロースの比率が少なく品質が均一なナノセルロースを得ることができる。これによって、分

散性が向上し、ナノセルロースを含む樹脂の強度を高めることができると考えられる。こうした観点から、酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは 0.35 mmol/g 以上であり、更に好ましくは 0.40 mmol/g 以上であり、より更に好ましくは 0.42 mmol/g 以上であり、更により好ましくは 0.50 mmol/g 以上であり、一層好ましくは 0.50 mmol/g 超過であり、より一層好ましくは 0.55 mmol/g 以上である。カルボキシ基量の上限については、より好ましくは 1.5 mmol/g 以下であり、更に好ましくは 1.2 mmol/g であり、より更に好ましくは 1.0 mmol/g 以下であり、更により好ましくは 0.9 mmol/g である。カルボキシ基量の好ましい範囲は、既述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。本酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは $0.35\sim 2.0\text{ mmol/g}$ であり、更に好ましくは $0.35\sim 1.5\text{ mmol/g}$ であり、より更に好ましくは $0.40\sim 1.5\text{ mmol/g}$ であり、更により好ましくは $0.50\sim 1.2\text{ mmol/g}$ であり、一層好ましくは 0.50 超過 $\sim 1.2\text{ mmol/g}$ であり、より一層好ましくは $0.55\sim 1.0\text{ mmol/g}$ である。

[0028] なお、カルボキシ基量 (mmol/g) は、酸化セルロースを水と混合した水溶液に 0.1 M 塩酸水溶液を加えて $\text{pH } 2.5$ にした後、 0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、 pH が 11.0 になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (a) から下記式を用いて算出した値である。詳細は、後述する実施例に記載の方法に従う。カルボキシ基量は、酸化反応の反応時間、反応温度、反応液の pH 等を変更することにより調整することができる。

$$\text{カルボキシ基量} = a (\text{ml}) \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量 (g)}$$

[0029] 上記酸化セルロースは、好適には、セルロースを構成するグルコピラノース環の水酸基のうち少なくとも2個が酸化された構造を有し、より具体的には、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてカルボキ

シ基が導入された構造を有することが好ましい。また、上記酸化セルロースにおけるグルコピラノース環の第6位の水酸基は酸化されず、水酸基のままであることが好ましい。

なお、グルコピラノース環におけるカルボキシ基の位置はモデル分子として酸化レーヨンをを用いた溶液NMRスペクトルと酸化セルロースの固体 ^{13}C -NMRスペクトルの比較により解析することができる。

[0030] レーヨンはセルロースと同一の化学構造を持ち、その酸化物（酸化レーヨンは水溶性である。酸化レーヨンを重水に溶かして溶液一次元 ^{13}C -NMR測定を行うことで165～185 ppmにカルボキシ基に帰属される炭素のピークが観察される。本発明で用いる、原料セルロースを次亜塩素酸又はその塩で酸化して得られた酸化セルロースあるいはナノセルロースの一態様では、このケミカルシフト範囲に2本のシグナルが出現する。さらに、溶液二次元NMR測定によって、カルボキシ基は2位と3位に導入されたものと決定することができる。

[0031] 原料セルロースを次亜塩素酸又はその塩で酸化して得られる酸化セルロースあるいはナノセルロースの固体 ^{13}C -NMRでは、カルボキシ基の導入量が多い場合は165～185 ppmに2本のシグナルが出現し、カルボキシ基導入量が少ない場合には非常にブロードなシグナルが出現する。酸化レーヨンの結果からわかるように、2位と3位に導入されたカルボキシ基炭素のシグナルは近接しており、分解能の低い固体 ^{13}C -NMRでは2本のシグナルの分離が不十分となる。よって、カルボキシ基導入量が少ない場合にはブロードなシグナルとして観察される。つまり、固体 ^{13}C -NMRスペクトルでは、165～185 ppmに出現するピークの広がり进行评估することで2位と3位にカルボキシ基が導入されていることを確認できる。

すなわち、固体 ^{13}C -NMRスペクトルにおける165 ppm～185 ppmの範囲のピークにベースラインを引いて、全体の面積値を求めた後、ピークトップで面積値を垂直分割して得られる2つのピーク面積値の比率（大きな面積値／小さな面積値）を求め、該ピーク面積値の比率が1.2以上であ

ればブロードなピークであるといえる。

また、上記ブロードなピークの有無は、 $165\text{ ppm} \sim 185\text{ ppm}$ の範囲のベースラインの長さ L と、上記ピークトップからベースラインへの垂線の長さ L' との比によって判断することができる。すなわち、比 L'/L が 0.1 以上であれば、ブロードなピークが存在すると判断できる。上記比 L'/L は、 0.2 以上であってもよく、 0.3 以上であってもよく、 0.4 以上であってもよく、 0.5 以上であってもよい。比 L'/L の上限値は特に制限されないが、通常 3.0 以下であればよく、 2.0 以下であってもよく、 1.0 以下であってもよい。

また、上記グルコピラノース環の構造は、Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 48, 17800?17806に記載の方法に準じて解析することにより決定することもできる。

[0032] 本発明におけるナノセルロースは、1本単位の繊維の集合体である。本発明におけるナノセルロースがカルボキシル化CNFを含む場合、少なくとも1本のカルボキシル化されたCNFを含んでいればよく、カルボキシル化されたCNFが主成分であることが好ましい。ここでカルボキシル化CNFが主成分であるとは、CNF全量に占めるカルボキシル化CNFの割合が50質量%超過であること、好ましくは70質量%超過であること、より好ましくは80質量%超過であることを指す。上記割合の上限は100質量%であるが、98質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

[0033] 本発明におけるナノセルロースの平均繊維長は、100nm以上700nm以下であることが好ましい。本発明におけるナノセルロースの平均繊維幅は、1.0nm以上5.0nm以下であることが好ましい。

[0034] 平均繊維長は100nm以上600nm以下の範囲がより好ましく、100nm以上400nm以下の範囲がさらに好ましい。平均繊維長が700nmを超える場合、スラリーが激しく増粘しハンドリングが難しくなる。また、平均繊維長が100nmより小さいとナノセルロースの特長である粘性が発現し難くなる。

[0035] 平均繊維幅は2.0 nm以上5.0 nm以下の範囲がより好ましく、2.0 nm以上4.5 nm以下の範囲がさらに好ましく、2.5 nm以上4.0 nm以下の範囲がよりさらに好ましい。平均繊維幅が1.0 nmより小さいとナノセルロースを含む樹脂の強度向上が発現し難くなる。また、平均繊維幅が5.0 nmより大きいと応力集中により同様に強度向上が発現し難くなる。

なお、平均繊維長及び平均繊維幅は、ナノセルロースの濃度が概ね1～10 ppmとなるようにナノセルロースと水とを混合し、十分希釈したナノセルロース水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、走査型プローブ顕微鏡を用いてナノセルロースの形状観察を行い、得られた像より任意の本数の繊維を無作為に選択し、形状像の周囲長÷2＝繊維長、形状像の断面高さ＝繊維幅とすることにより算出した値である。このような平均繊維幅及び平均繊維長の算出には、画像処理のソフトウェアを用いることができる。このとき画像処理の条件は任意であるが、画像処理の条件によって同一画像であっても算出される値に差が生じる場合がある。画像処理の条件による値の差の範囲は、平均繊維長については±100 nmの範囲内であることが好ましい。条件による値の差の範囲は、平均繊維幅については±10 nmの範囲内であることが好ましい。より詳細な測定方法は、後述の実施例に記載の方法に従う。

[0036] 本発明の樹脂組成物は、後述するように、その製造方法において必要に応じて金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムを添加して沈殿させる工程を含んでいてもよい。これによりナノセルロースの少なくとも一部が、金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムにより変性される。また、本発明の樹脂組成物の製造の際に、あらかじめ金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムと反応させたナノセルロースを用いることにより、ナノセルロースの少なくとも一部が、金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムにより変性されていてもよい。

したがって、本発明の樹脂組成物の好ましい態様の一つは、ナノセルロー

スの少なくとも一部が金属石鹸、アミン又は第四級アンモニウムにより変性されたナノセルロースを含む。

[0037] 金属石鹸、アミン又は第四級アンモニウム塩化合物がナノセルロースの表面のカルボキシ基と反応することでナノセルロースが変性され、ナノセルロースの疎水性が向上し、エチレン不飽和単量体及び樹脂に対する親和性が向上すると考えられる。

[0038] ナノセルロースを変性する金属石鹸としては、特に制限されず、例えば、長鎖脂肪酸のマグネシウム塩、長鎖脂肪酸のカルシウム塩、長鎖脂肪酸の亜鉛塩等の長鎖脂肪酸の金属塩；長鎖脂肪酸のカルシウム塩及び長鎖脂肪酸の亜鉛塩の混合物、及び鉛系金属石鹸が挙げられ、これらの中でも長鎖脂肪酸の金属塩が好ましい。また、長鎖脂肪酸の金属塩としては、長鎖脂肪酸の金属多価塩であることが好ましい。長鎖脂肪酸としては、例えば、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、オクチル酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、モンタン酸等が挙げられる。金属石鹸としては、ステアリン酸マグネシウムや、ステアリン酸カルシウム塩及びステアリン酸亜鉛塩の混合物や、鉛系熱金属石鹸がより好ましい。これらの金属石鹸は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

金属石鹸としては、上述の金属石鹸を含む市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、サンエース製のRZ-161、RZ-162、MDZ-CP-102、FTZ-111、SCI-HSA-M1、SAK-CS-P、SAK-CS-G、SAK-CS-P-1/USP、SAK-CS-PP-T、SAK-CS-GPT-1、SAK-CS-POF、SAK-CS-PLB、SAK-CS-PC、SAK-ZS-P、SAK-ZS-TB、SAK-ZS-PLB500、SAK-ZS-TPS、SAK-ZS-TBPS、SAK-MS-P、SAK-MS-P/USP、SCI-HCS、SCI

－HCS－SG、SCI－HCS－AB、SCI－HZS、SCI－HMS、SCI－ZNB、SAK－NAS－P、SAK－KS－CP、SAK－ZL－P、SCI－LIS、Ferric Stearate 83X、堺化学工業のLHR－200シリーズ、LHR－300シリーズ、LHR－400シリーズ、日東化成工業のHT－シリーズ、PSLシリーズ、SRシリーズ、TRシリーズ等が挙げられる。

[0039] ナノセルロースを変性するアミンは特に制限されず、第一級、第二級、及び第三級のいずれであってもよい。アミン又は第四級アンモニウム塩化合物の窒素原子に結合している炭化水素基又は芳香族基の炭素数（窒素原子に炭化水素基又は芳香族基が2つ以上結合している場合は、その合計炭素数）は特に制限されず、炭素数1～100の間から選択してもよい。アミンとしては、エチレンオキシド／プロピレンオキシド（EO／PO）共重合部等のポリアルキレンオキシド構造を有するものを用いてもよい。ナノセルロースに十分な疎水性を付与する観点からは、炭素数は3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。

[0040] ナノセルロースを変性する第四級アンモニウム塩化合物は特に制限されない。第四級アンモニウム塩化合物として具体的には、テトラブチルアンモニウム水酸化物等の第四級アンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム塩化物等の第四級アンモニウム塩化物、テトラブチルアンモニウム臭化物等の第四級アンモニウム臭化物、テトラブチルアンモニウムヨウ化物等の第四級アンモニウムヨウ化物等が考えられる。

[0041] 金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウム塩化合物と反応させたナノセルロースは、エチレン不飽和単量体を重合させる工程において分散剤として機能する。これにより、エチレン不飽和単量体を重合させる工程での乳化剤の使用を省略することができる。乳化剤を使用しないことは、得られた樹脂組成物の乾燥時に起泡が生じず作業性の面で有利である。

[0042] [ナノセルロースの製造方法]

次に、ナノセルロースの製造方法について説明する。本発明におけるナノ

セルロースは、例えば、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化して酸化セルロースを得る工程Aと、酸化セルロースを解繊する工程Bとを含む方法により製造することができる。

[0043] (工程A：酸化セルロースの製造)

セルロース系原料は、セルロースを主体とする材料であれば特に限定されず、例えば、パルプ、天然セルロース、再生セルロース、及びセルロースを機械的処理することにより解重合した微細セルロース等が挙げられる。セルロース系原料としては、パルプを原料とする結晶セルロース等の市販品をそのまま使用することができる。その他、おからや大豆皮等、セルロース成分を多量に含む未利用バイオマスを原料としてもよい。また、使用する酸化剤を原料パルプの中に浸透しやすくする目的で、予めセルロース系原料を適度な濃度のアルカリで処理してもよい。

[0044] セルロース系原料の酸化に使用される次亜塩素酸又はその塩としては、次亜塩素酸水、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜塩素酸アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いやすさの点から、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

[0045] セルロース系原料の酸化により酸化セルロースを製造する方法としては、セルロース系原料と、次亜塩素酸又はその塩を含む反応液とを混合する方法が挙げられる。反応液に含まれる溶媒は、取り扱いやすい点や副反応が生じにくい点で、水が好ましい。反応液における次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、6～43質量%であることが好ましく、7～43質量%であることがより好ましく、10～43質量%であることが更に好ましく、14～43質量%であることがより更に好ましい。反応液の有効塩素濃度が上記範囲であると、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くでき、ナノセルロースを得る際に酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。

[0046] 酸化セルロースのカルボキシ基量を十分に多くする観点から、反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは15質量%以上であり、さらに好ましくは18質量%以上であり、よりさらに好ましくは20質量%以上である。また、

解繊時にセルロースが過度に分解することを抑制する観点から、反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは38質量%以下である。反応液の有効塩素濃度の範囲は、既述の下限及び上限を適宜組み合わせることができる。当該有効塩素濃度の範囲は、より好ましくは16～43質量%であり、さらに好ましくは18～40質量%である。

[0047] なお、次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、以下のように定義される。次亜塩素酸は水溶液として存在する弱酸であり、次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸の水素が他の陽イオンに置換された化合物である。例えば、次亜塩素酸塩である次亜塩素酸ナトリウムは溶媒中（好ましくは水溶液中）に存在するため、次亜塩素酸ナトリウムの濃度ではなく、溶液中の有効塩素量として濃度が測定される。ここで、次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素について、次亜塩素酸ナトリウムの分解により生成する2価の酸素原子の酸化力が1価の塩素の2原子当量に相当するため、次亜塩素酸ナトリウム（ NaClO ）の結合塩素原子は、非結合塩素（ Cl_2 ）の2原子と同じ酸化力を持ち、有効塩素 $= 2 \times (\text{NaClO}$ 中の塩素)となる。測定の具体的な手順としては、まず試料を精秤し、水、ヨウ化カリウム及び酢酸を加えて放置し、遊離したヨウ素についてデンプン水溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し有効塩素濃度を測定する。

[0048] 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化反応は、pHを5.0～14.0の範囲に調整しながら行くとよい。この範囲であると、セルロース系原料の酸化反応を十分に進行させることができ、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くすることができる。これにより、酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。反応系のpHは、より好ましくは7.0以上であり、さらに好ましくは8.0以上である。反応系のpHの上限については、より好ましくは13.5以下であり、さらに好ましくは13.0以下である。また、反応系のpHの範囲は、より好ましくは7.0～14.0であり、さらに好ましくは8.0～13.5である。

[0049] 以下、次亜塩素酸又はその塩として次亜塩素酸ナトリウムを用いる場合を

例にして、酸化セルロースを製造する方法についてさらに説明する。

[0050] 次亜塩素酸ナトリウムを用いてセルロース系原料の酸化を行う場合、反応液は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液であることが好ましい。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の有効塩素濃度を目的とする濃度（例えば、目的濃度：6質量％～43質量％）に調整する方法としては、目的濃度よりも有効塩素濃度の低い次亜塩素酸ナトリウム水溶液を濃縮する方法、目標濃度よりも有効塩素濃度の高い次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈する方法、及び次亜塩素酸ナトリウムの結晶（例えば、次亜塩素酸ナトリウム5水和物）を溶媒に溶解する方法等が挙げられる。これらの中でも、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈する方法、又は次亜塩素酸ナトリウムの結晶を溶媒に溶解する方法により酸化剤としての有効塩素濃度に調整することが、自己分解が少なく（すなわち、有効塩素濃度の低下が少なく）、有効塩素濃度の調整が簡便であるため好ましい。

[0051] セルロース系原料と次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを混合する方法は特に限定されないが、操作の容易性の観点から、次亜塩素酸ナトリウム水溶液にセルロース系原料を加えて混合することが好ましい。

[0052] セルロース系原料の酸化反応を効率良く進行させるために、酸化反応中は、セルロース系原料と次亜塩素酸ナトリウム水溶液との混合液を攪拌しながら行うことが好ましい。攪拌の方法としては、例えば、マグネチックスターラー、攪拌棒、攪拌翼付き攪拌機（スリーワンモータ）、ホモミキサー、ディスパー型ミキサー、ホモジナイザー、外部循環攪拌等が挙げられる。これらのうち、セルロース系原料の酸化反応が円滑に進行し、酸化セルロースの重合度を所定値以下に調整しやすい点で、ホモミキサー及びホモジナイザー等のせん断式攪拌機、攪拌翼付き攪拌機、並びにディスパー型ミキサーのうち1種又は2種以上を用いる方法が好ましく、攪拌翼付き攪拌機を用いる方法が特に好ましい。攪拌翼付き攪拌機を用いる場合、攪拌機としては、プロペラ翼、パドル翼、タービン翼等の公知の攪拌翼を備える装置を使用することができる。また、攪拌翼付き攪拌機を用いる場合、回転速度50～300

r p mにて攪拌を行うことが好ましい。

[0053] 酸化反応における反応温度は、15℃～100℃であることが好ましく、20℃～90℃であることがさらに好ましい。反応中は、酸化反応によりセルロース系原料にカルボキシ基が生成することに伴い反応系のpHが低下する。このため、酸化反応を効率良く進行させる観点から、アルカリ剤（例えば、水酸化ナトリウム等）又は酸（例えば、塩酸等）を反応系中に添加し、反応系のpHを上記好ましい範囲に調整することが好ましい。酸化反応の反応時間は、酸化の進行の程度に従って設定することができるが、15分～50時間程度とすることが好ましい。反応系のpHを10以上とする場合には、反応温度を30℃以上及び／又は反応時間を30分以上に設定することが好ましい。

[0054] なお、酸化反応の反応時間、反応温度、攪拌条件等を調整することにより、ナノセルロースのゼータ電位及び光透過率を所望の値に調整することができる。具体的には、反応時間を長くする、及び／又は反応温度を高くすることによって、セルロース系原料中のセルロースミクロフィブリル表面への酸化が進行し、静電的反発や浸透圧によりフィブリル間の反発が強まることにより平均繊維幅がより小さくなる傾向がある。また、酸化をより進行させる側（すなわち、酸化度合いを高くする側）に酸化の反応時間、反応温度及び攪拌条件の1つ以上を設定する（例えば、反応時間を長くする）ことによってゼータ電位を高くできる傾向がある。

[0055] 上記反応により得られた酸化セルロースを含む溶液を用いて、ろ過等の公知の単離処理を行い、さらに必要に応じて精製することにより、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物として酸化セルロースを得ることができる。なお、上記反応により得られた酸化セルロースを含む溶液をそのまま解繊処理に供してもよい。

酸化セルロースを含む溶液において、単離処理のためにpHを4.0以下としていた場合には、その後の解繊処理の用に供する際の取り扱い性を向上させるために、例えば塩基を添加してpHを6.0以上とし、カルボキシ基

の少なくとも一部を塩型 ($\text{—COO}^- \text{X}^+$: X^+ はナトリウム、カリウム、リチウム等の陽イオンを指す) とすることができる。また、酸化セルロースを含む溶液は、その溶媒を置換等することによって、酸化セルロースを含む組成物としてもよい。酸化セルロースを含む組成物においても、例えば pH を 10 以上のアルカリ条件とし、カルボキシ基の少なくとも一部を塩型 ($\text{—COO}^- \text{X}^+$: X^+ はナトリウム、カリウム、リチウム等の陽イオンを指す) とすることができる。

さらに、酸化セルロースの製造方法は、得られた酸化セルロースと、修飾基を有する化合物とを混合する工程をさらに含んでもよい。修飾基を有する化合物としては、酸化セルロースが有するカルボキシ基や水酸基とイオン結合又は共有結合を形成し得る修飾基を有する化合物であれば特に限定されず、上述した金属石鹸、アミン、及び第四級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

以上のとおり、酸化セルロースは、塩型、プロトン型、及び修飾基による変性型の態様を包含する。また、本酸化セルロースより得られるナノセルロースもまた塩型、プロトン型、及び修飾基による変性型の態様を包含する。

[0056] (工程 B : 解繊処理)

本発明におけるナノセルロースは、上記で得られた酸化セルロースを解繊してナノ化することにより得ることができる。酸化セルロースを解繊する方法としては、マグネチックスターラー等を用いた弱い攪拌による方法、機械的解繊による方法等が挙げられる。酸化セルロースの解繊を十分に行うことができ、また解繊時間の短縮を図ることができる点で、酸化セルロースの解繊は機械的解繊によることが好ましい。ここで、ナノセルロース (ナノセルロースともいう) は、セルロースをナノ化したものの総称を表し、セルロースナノファイバーやセルロースナノクリスタル等を含む。

[0057] 機械的解繊の方法としては、例えば、スクリュウ型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、二重円筒型ホモジナ

イザー、超音波ホモジナイザー、水流対抗衝突型分散機、ビーター、ディスク型リファイナー、コニカル型リファイナー、ダブルディスク型リファイナー、グラインダー、一軸又は多軸混練機、自転公転攪拌機、振動型攪拌機等の各種混合・攪拌装置による方法が挙げられる。これらの装置を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用し、好ましくは分散媒中で酸化セルロースを処理することにより、酸化セルロースをナノ化してナノセルロースを製造することができる。

[0058] 酸化セルロースの解繊は、解繊がより進んだナノセルロースを製造できる点で、超高压ホモジナイザーによる方法を好ましく用いることができる。超高压ホモジナイザーによる解繊処理を適用する場合、解繊処理時の圧力は、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは120MPa以上であり、さらに好ましくは150MPa以上である。解繊処理回数は特に限定されないが、解繊を十分に進行させる観点から、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上である。また、上記酸化セルロースは、自転公転攪拌機及び振動型攪拌機等による温和な攪拌によっても十分に解繊できる。振動型攪拌機としては、例えば、ボルテックスミキサー（タッチミキサー）が挙げられる。すなわち、上記酸化セルロースによれば、温和な解繊条件により解繊処理を行った場合にも、均一化されたナノセルロースを得ることができる。

[0059] 解繊処理は、好ましくは上記酸化セルロースを分散媒と混合した状態で行われる。当該分散媒としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。分散媒の具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、及びジメチルスルホキサイド等が挙げられる。溶媒としては、これらのうちの1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0060] 上記分散媒のうち、アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチレングリコール及びグリセリン等が挙げられる。エーテル類としては、エチレングリコールジメチルエーテ

ル、1,4-ジオキサン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。ケトン類としては、アセトン及びメチルエチルケトン等が挙げられる。

[0061] 解繊処理の際に分散媒として有機溶剤を使用することにより、酸化セルロース及びこれを解繊して得られるナノセルロースの単離が容易となる。また、有機溶剤中に分散したナノセルロースが得られるため、有機溶剤に溶解する樹脂やその樹脂原料モノマー等との混合が容易となる。解繊して得られたナノセルロースを、水及び／又は有機溶剤の分散媒に分散させたナノセルロース分散液は、樹脂やゴム、固体粒子等の各種成分との混合等に使用することができる。

[0062] [エチレン性不飽和単量体の重合体]

本発明におけるエチレン性不飽和単量体の種類は特に制限されず、所望の粒子特性、改質対象の樹脂の種類等に応じて選択できる。エチレン性不飽和単量体とは、少なくとも一つのエチレン基を有する化合物である。エチレン性不飽和単量体は、1種のみを用いても2種以上を組み合わせてもよい。エチレン性不飽和単量体の重合体とは、エチレン性不飽和単量体を重合反応して得られる反応物である。

[0063] エチレン性不飽和単量体として具体的には、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、アルキレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル、マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、アルキル(メタ)アクリレート及びスチレンからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

[0064] アルキル(メタ)アクリレートとしては、アルキル部分の炭素数が1~10のものが挙げられる。アルキル部分は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、無置換であっても置換基を有していてもよい。

[0065] エチレン性不飽和単量体はカルボキシ基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基等の官能基を有していてもよい。これらの官能基を有することでセルロースナノファイバーに対する親和性が高められる。一方、

乳化や分散が困難になり重合が不安定になるのを避ける観点からは、これらの官能基を有するエチレン性不飽和単量体の割合は、特に制限されないが、エチレン性不飽和単量体全体の5モル%以下であってもよく、3モル%以下であってもよく、1モル%以下であってもよい。

[0066] 本発明におけるエチレン性不飽和単量体の重合体は、官能基を有していてもよい。官能基を有する重合体は、上述した官能基を有するエチレン性不飽和単量体を重合することにより重合体に官能基を導入してもよく、酢酸ビニル等のエチレン性不飽和単量体等の重合体を官能基に誘導することにより官能基を導入してもよい。

[0067] エチレン性不飽和単量体の重合体の重量平均分子量は、特に制限されない。例えば、5000～300万であってもよい。粒子重合体の重量平均分子量が5000以上であると樹脂の強度低下が抑制され、粒子の重量平均分子量が300万以下であると粒子が樹脂中で熔融しやすく十分な改質効果が得られる傾向にある。

[0068] エチレン性不飽和単量体の重合体の重量平均分子量（M_w）は、具体的には以下の方法により測定することができる。

エチレン性不飽和単量体の重合体の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、例えば、HLC-8220、東ソー製）を用いて測定される。具体的には、ナノセルロースとエチレン不飽和単量体の重合体とを含む樹脂組成物に適切な溶媒を加えて重合体を溶解させる。その後、0.45 μmのフィルターを用いてろ過し、得られた液に対しポリスチレン換算により測定を行う。

[0069] エチレン性不飽和単量体は、耐衝撃性を向上させる観点から、ゴム成分を含むことが好ましく、例えば、ゴム変性スチレン系樹脂が挙げられる。ゴム変性スチレン系樹脂は、通常、ゴム状重合体の存在下、スチレン系単量体及び必要に応じこれと共重合可能なビニル単量体（すなわち、上記スチレン系単量体以外の単量体）を加えた単量体混合物を、例えば、塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、沈殿重合又は乳化重合等の方法により重合又は共重合（

以下「（共）重合」と称する場合もある）することにより得られる。ゴム変性スチレン系樹脂は、スチレン系単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体にグラフトしたグラフト（共）重合体や、スチレン系単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体に非グラフトした非グラフト（共）重合体のいずれであってもよい。

[0070] ゴム変性スチレン系樹脂としては、具体的には、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル－ブタジエンゴム－スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル－アクリルゴム－スチレン共重合体）、MBS樹脂（メタクリル酸メチル－ブタジエンゴム－スチレン共重合体）、及びAES樹脂（アクリロニトリル－エチレンプロピレンゴム－スチレン共重合体）等が挙げられる。これらは1種単独で含んでもよく、2種以上組み合わせ含んでもよい。

[0071] ゴム変性スチレン系樹脂としては、ゴム質重合体5～80質量%に対し、スチレン系単量体、及びその他の共重合可能なビニル系単量体の単量体混合物95～20質量%をグラフト重合して得られるグラフト（共）重合体5～100重量部と、スチレン系単量体、及びその他の共重合可能なビニル系単量体の単量体混合物を重合して得られるスチレン系（共）重合体0～95重量部とを含むものが好適である。

ゴム質重合体は、好ましくはガラス転移温度が0℃以下のゴム質重合体である。ゴム質重合体としては、例えば、ポリブタジエン、スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、スチレン－ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル－ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソプレン、エチレン－オレフィン共重合体、エチレン－不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン－脂肪酸ビニル共重合体、及びエチレン－プロピレン－ジエン系三元共重合体等が挙げられる。これらは1種単独で用いられていてもよく、2種以上を組み合わせ用いられていてもよい。これらの中でも、好ましくはポリブタジエン又はブタジエン共重合体である。

[0072] スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、炭素数1～4のアルキル基により置換されたスチレンが挙げられる。炭素数1～4のアルキル基により置換されたスチレン系単量体としては、例えば、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、t-ブチルスチレン等が挙げられる。

[0073] ゴム変性スチレン系樹脂は、スチレン系単量体以外の単量体を含んでいてもよい。スチレン系単量体以外の単量体としては、樹脂の耐衝撃性、耐薬品性、メッキ性を向上する観点から、シアン化ビニル系単量体が好適に用いられる。また、樹脂の靱性及び色調を向上する観点から、(メタ)アクリル酸エステル系単量体が好適に用いられる。シアン化ビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びエタクリロニトリル等が挙げられ、これらの中でも好ましくはアクリロニトリルである。(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチルエステル化物等が挙げられ、これらの中でも好ましくはメタクリル酸メチルである。

また、必要に応じて、他のビニル系単量体、例えば、ビニルトルエン等のスチレン系単量体以外の芳香族ビニル系単量体、並びに、マレイミド、N-メチルマレイミド、及びN-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体等を使用することもできる。

[0074] 上述したグラフト(共)重合体において用いる単量体又は単量体混合物は、樹脂組成物の耐衝撃性を向上する観点から、スチレン系単量体が、好ましくは5～90質量%であり、より好ましくは10～80質量%である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から、シアン化ビニル系単量体が、1～50質量%であることが好ましく、特に40重量%以下がより好ましい。特にメッキ密着性が必要な場合には、シアン化ビニル系単量体を25～40質量%の範囲にすることにより、メッキ処理時のキャタリスト工程での触媒吸着能力を向上させることができるため

に、好ましく用いられる。また（メタ）アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性及び耐衝撃性の観点から、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を80質量%以下とすることが好ましく、特に75質量%以下が好ましく用いられる。単量体又は単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和は、95～20質量%であることが好ましく、さらに好ましくは90～30質量%である。

[0075] グラフト（共）重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との配合割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全グラフト（共）重合体100質量%中に、ゴム質重合体が5質量%以上であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上である。また、樹脂組成物の耐衝撃性及び成形品の外観の観点からは、80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは70質量%以下である。また、単量体又は単量体混合物の配合割合は、95質量%以下であることが好ましく、より好ましくは90質量%以下、あるいは20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上である。

[0076] グラフト（共）重合体は、公知の重合法で得ることができる。例えば、ゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体及び連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法等によって得ることができる。

[0077] グラフト（共）重合体は、ゴム質重合体に単量体又は単量体混合物がグラフトした構造をとったグラフト（共）重合体の他に、グラフトしていない（共）重合体を含有していてもよい。グラフト（共）重合体のグラフト率は特に制限がないが、通常20～80%であればよく、25～50%の範囲であってもよい。ここで、グラフト率は次式により算出される値である。

グラフト率（%）＝ $\left[\frac{\text{＜ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量＞}}{\text{＜グラフト共重合体のゴム含有量＞}} \right] \times 100$

[0078] グラフトしていない（共）重合体の特性は特に制限されないが、メチルエ

チルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ （30℃で測定）が、0.25～1.0 dl/g、特に0.25～0.80 dl/gの範囲であることが、すぐれた耐衝撃性の樹脂組成物を得るために好ましい条件である。

[0079] マレイミド系単量体を共重合したスチレン系共重合体、すなわち、マレイミド基変性スチレン系共重合体は、ポリスチレン系樹脂中に含有させて使用することにより、樹脂組成物の耐熱性を向上でき、さらに難燃性も特異的に向上できるため、好ましく使用することができる。

[0080] スチレン系（共）重合体の構成成分であるスチレン系単量体の割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全単量体に対し5～90質量%が好ましく、より好ましくは10～80質量%の範囲である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から、1～50質量%が好ましく、さらに好ましくは40質量%以下の範囲である。特にメッキ密着性が必要な場合には、25～40質量%の範囲にすることで、メッキ処理時のキャタリスト工程での触媒吸着能力を向上させることができるために、好ましく用いられる。また、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から、80質量%以下が好ましく、さらに好ましくは75質量%以下の範囲である。更に、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60質量%以下が好ましく、特に50質量%以下の範囲が好ましい。

[0081] スチレン系（共）重合体の特性には制限はないが、メチルエチルケトン溶媒を用いて、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.25～5.00 dl/g、特に0.35～3.00 dl/gの範囲のものが、すぐれた耐衝撃性及び成形加工性を有する樹脂組成物が得られることから好ましい。

[0082] スチレン系（共）重合体の製造法には特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状－懸濁重合法及び溶液－塊状重合法等、通常の方法を用いることができる。

[0083] 本発明におけるエチレン性不飽和単量体の重合体としては、ポリビニルアルコールを用いることもできる。本明細書におけるポリビニルアルコールと

は、エチレン性不飽和単量体であるビニルエステルを重合して得られるポリビニルエステルをけん化することにより得られる重合体である。ビニルエステルとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等を挙げることができ、これらのなかでも酢酸ビニルが好ましい。

[0084] ビニルエステルを重合させる際に、必要に応じて、共重合可能な他のモノマーを、発明の効果を損なわない範囲内で共重合させることもできる。このようなビニルエステルと共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数2～30のオレフィン類；アクリル酸及びその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸及びその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩、N-メチロールアクリルアミド及びその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩、N-メチロールメタクリルアミド及びその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエ

ーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸及びその塩又はそのエステル；イタコン酸及びその塩又はそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル；ジヒドロキシブテン誘導体；ビニルエチルカーボネート；3，4－ジアセトキシ－1－ブテン、3，4－ジエトキシ－1－ブテン等が挙げられる。これらの共重合可能なモノマーの共重合比率は、好適には15モル%以下であり、より好適には10モル%以下である。下限値については好適には0.01モル%以上であり、より好適には0.05モル%以上である。また、上記ポリビニルアルコールは、その他の変性物であってもよい。

ポリビニルアルコールの変性物としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂が挙げられる。ポリビニルアセタール樹脂はポリビニルアルコールのアセタール化によって得られる。ポリビニルアセタール樹脂としては、具体的には、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピラール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。

[0085] ポリビニルアルコールのけん化度の下限としては、好ましくは70モル%、より好ましくは80モル%である。ポリビニルアルコールのけん化度の上限としては、100モル%以下であればよく、99.8モル%以下であってもよい。

ポリビニルアルコールの重合度の下限としては、好ましくは500、より好ましくは1,000である。ポリビニルアルコールの重合度の上限としては、好ましくは8,000、より好ましくは4,000である。上記範囲のけん化度及び重合度を有するポリビニルアルコールを用いることにより、強度が十分に付与される傾向にある。

なお、けん化度は、JIS-K-6726：1994試験法に準拠して測定される値をいう。重合度(P_n)は、JIS-K-6726：1994試験法に準拠して測定される値であり、ポリビニルアルコールを再けん化し、

精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) から次式により求められる値をいう。

$$Po = ([\eta] \times 103 / 8.29) (1 / 0.62)$$

[0086] 上記ポリビニルアルコールは、市販されているものを使用することができる。市販されているポリビニルアルコールとしては、例えば、クラレ社のクラレポバール（登録商標）、エクセバール（登録商標）、ELVANOL（登録商標）、モビフレックス（登録商標）、三菱ケミカルのゴーセノール（登録商標）、ゴーセネックス（登録商標）、ニチゴーGポリマー（登録商標）等を用いることができる。

ポリビニルアルコールの変性物であるポリビニルアセタール樹脂としては、例えば、積水化学社のエスレッツ（登録商標）、JNC社のビニレック（登録商標）等を用いることができる。

[0087] 本発明におけるエチレン性不飽和単量体の重合体としてポリビニルアルコールを含むとき、各種添加剤、たとえば可塑剤、界面活性剤、架橋剤を配合することができる。ここで、可塑剤としては、多価アルコールが好ましく、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。可塑剤の含有量は、特に制限されず、ポリビニルアルコールに対し1～30質量部の範囲であればよい。

[0088] 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸カリウム等のカルボン酸型；オクチルサルフェート等の硫酸エステル型；ドデシルベンゼンスルホネート、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸型；ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、オクチルリン酸エステルカリウム塩、ラウリルリン酸エステルカリウム塩、ステアリルリン酸エステ

ルカリウム塩、オクチルエーテルリン酸エステルカリウム塩、ドデシルリン酸エステルナトリウム塩、テトラデシルリン酸エステルナトリウム塩、ジオクチルリン酸エステルナトリウム塩、トリオクチルリン酸エステルナトリウム塩、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステルカリウム塩、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルリン酸エステルアミン塩等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のアルキルエーテル型；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル型；ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等のアルキルアミン型；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド等のアルキルアミド型；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のポリプロピレングリコールエーテル型；オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド型；ポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテル等のアリールフェニルエーテル型が挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミン塩酸塩等のアミン類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；ラウリルピリジニウムクロライド等のピリジウム塩等が挙げられる。さらに、両性界面活性剤としては、例えば、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。界面活性剤は1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。界面活性剤の含有量は、PVAに対し0.01～7質量部が好ましく、0.02～5質量部がより好ましい。

[0089] 架橋剤としては、ポリビニルアルコールと架橋反応を起こすものであれば特に制限はなく、例えば、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウムカリウム、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸カドミウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸銅、ホウ酸鉛、ホウ酸ニッケル、ホウ酸バリウム、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸リチウム、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ素化合物；クエン酸三カリウム等が挙げられる。これらの

中でも、ホウ素化合物が好ましく、ホウ酸及びホウ砂がより好ましい。架橋剤の含有量は、ポリビニルアルコールに対し0.01～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましい。

[0090] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物は、例えば、ナノセルロースの存在下でエチレン性不飽和単量体を重合させる工程を含む製造方法によって製造することができる。ここで、この製造方法において用いられるナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、N-オキシル化合物を実質的に含まず、下記(I)及び／又は(II)；

(I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；

(II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率が95%以上である；を満たす。ここでのナノセルロースの詳細は、前記「ナノセルロース」にて述べたナノセルロースの態様のとおりである。

[0091] ナノセルロースの存在下でエチレン性不飽和単量体を重合させる方法は、特に制限されない。樹脂組成物を効率的に得る観点から、乳化重合、懸濁重合又はピッカリングエマルジョン重合が好ましい。

また、重合反応の後、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とは、金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウム等を加えることにより沈殿させて回収することができる。したがって、本発明の製造方法は、重合反応の後、金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムを添加して沈殿させる工程を含んでいてもよい。

さらに、本発明の樹脂組成物は、あらかじめ金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムと反応したナノセルロースの存在下で、エチレン性不飽和単量体を重合させる工程を含む製造方法によって製造することもできる。

これらによりナノセルロースの少なくとも一部が金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムにより変性される。

[0092] ナノセルロースの存在下でエチレン性不飽和単量体を乳化重合又は懸濁重

合により重合させる方法としては、水等の溶媒中にセルロースナノファイバーとエチレン性不飽和単量体を分散させ、重合開始剤を添加した状態で加熱する方法が挙げられる。

[0093] 本発明の樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和単量体の重合体の一態様として、好ましくはゴム変性スチレン系樹脂、より好ましくはABS樹脂を含む。例えば、ゴム変性スチレン系樹脂の中でもABS樹脂を一例に挙げると、ABS樹脂は、ゴム質重合体とAS樹脂とを機械的に混合するブレンド法、ゴム質重合体の存在下にエチレン性不飽和単量体を重合させるグラフト法、及び、グラフト法で得られた重合体とAS樹脂とを混合するグラフトブレンド法等により製造することができる。本発明の製造方法では、これらの方法を適用することができる。すなわち、本発明の製造方法において例えばABS樹脂を含む樹脂組成物を製造するとき、ゴム質重合体及びナノセルロースとAS樹脂とを機械的に混合するブレンド法、ゴム質重合体及びナノセルロースの存在下にエチレン性不飽和単量体を重合させるグラフト法、グラフト法で得られた重合体と、ナノセルロース及びAS樹脂とを混合するグラフトブレンド法等により製造することができる。ここで上記ゴム質重合体としては、前述した「エチレン性不飽和単量体の重合体」における態様と同様のものを挙げることができる。

[0094] エチレン性不飽和単量体の重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、アゾ化合物等の一般的な重合開始剤を使用することができるが、重合反応率及び生産性に優れる点で過硫酸塩が好ましく、得られた樹脂が耐水性に優れる点で過硫酸アンモニウムがより好ましい。

[0095] 過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0096] 有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、カプロイルペルオキシド、ジ-*i*-プロピルペルオキシジカルボナト、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボナト、*t*-

ブチルペルオキシビバート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-アミルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-オクチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -クミルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)ブタン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-オクチルペルオキシシクロヘキシル)ブタン等が挙げられる。

[0097] アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-*i*-ブチルニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

[0098] 上記の過硫酸塩や過酸化物は、還元剤である亜硫酸水素ナトリウムやアスコルビン酸ナトリウムと組み合わせて、レドックス系重合開始剤としてもよい。上記還元剤は、過硫酸塩や過酸化物の種類に応じて適宜選択すればよく、還元剤としては、その他に、ブドウ糖、ピロリン酸等を使用することもできる。

さらに、重合反応の際にドデカンチオール等の連鎖移動剤を用いてもよい。

[0099] 重合反応時の温度は、特に制限されない。例えば、30℃～180℃の範囲であることが好ましく、50℃～150℃の範囲であることがより好ましい。

[0100] ナノセルロースの存在下でエチレン性不飽和単量体を重合させる際のナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の割合は、特に制限されない。例えば、ナノセルロース100質量部に対するエチレン性不飽和単量体の量を5質量部～1000質量部としてもよく、10質量部～100質量部としてもよい。

[0101] 重合反応により得られた重合体とナノセルロースとは、適宜、後処理をすることにより回収して樹脂組成物として得られる。

後処理の方法としては、樹脂組成物を回収できる方法であれば特に制限さ

れない。また、上述したように重合体とナノセルロースとは、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体とは、金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウム等を加えることにより沈殿させて回収してもよい。エチレン性不飽和単量体の重合反応に使用した溶媒は除去してもよく、除去しなくてもよい。また、重合反応により得られた生成物は、これを濾過し、洗浄して樹脂組成物としてもよい。さらに、上記方法で得られた樹脂組成物は重合反応に使用した溶媒を除去した後に別の溶媒に分散させて用いてもよく、当該溶媒はさらに蒸留やろ過等により除いてもよい。

[0102] 上記方法で得られた樹脂組成物は、そのままの状態で用いても、所望の形状（粉末状、ビーズ状、ペレット状等）に成形してもよい。

[0103] また、本発明の樹脂組成物は、次亜塩素酸又はその塩によってセルロース系原料を酸化して得られた酸化セルロースを樹脂の原料と配合して、適宜解繊しナノ化することで、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体を複合化することにより得ることもできる。さらに、本発明の樹脂組成物は、次亜塩素酸又はその塩によってセルロース系原料を酸化して得られた酸化セルロースをその使用者が適宜解繊しナノ化し、樹脂組成物の製造に用いることができる。以上のとおり、本発明の樹脂組成物は、次亜塩素酸又はその塩によってセルロース系原料を酸化して得られた酸化セルロースを用いて製造することができる。

[0104] 本発明の製造方法の一つは、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第二の混合物を得る工程と、前記第二の混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程とを含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法である。

本発明の製造方法の一つは、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸化セルロースを攪拌し、

連続してエチレン性不飽和単量体を添加することにより、前記ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む混合物を得る工程と、前記混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程と、を含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法である。

ここでの重合の方法は、特に制限されないが、乳化重合又は懸濁重合であることが好ましい。重合の具体的な方法や条件等の態様は、上述したナノセルロースを用いて樹脂組成物を製造する方法における態様と同様である。

[0105] 本発明の製造方法の一つは、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法である。

本発明の製造方法の一つは、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸化セルロースを攪拌し、連続してエチレン性不飽和単量体の重合体を添加することにより、前記ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法である。

[0106] 本発明の製造方法において用いられる酸化セルロースは、前記「ナノセルロース」にて述べた酸化セルロースの態様であればよいが、具体的には、N-オキシル化合物を実質的に含まないことが好ましい。また、本発明の製造方法において用いられる酸化セルロースの重合度は、600以下であることが好ましい。ここで「N-オキシル化合物を実質的に含まない」ことの定義や、酸化セルロースの重合度の定義及びその好適な態様等は、前記「ナノセルロース」にて述べたとおりである。

本発明の樹脂組成物の製造方法によって得られる樹脂組成物中のナノセル

ロースは、前記「ナノセルロース」にて述べたナノセルロースの態様であればよい。

本発明において、「連続してエチレン性不飽和単量体又はエチレン性不飽和単量体の重合体を添加する」とは、攪拌による少なくとも一部の酸化セルロースの微細化と配合物の添加を一連で行うことを意味する。攪拌と配合物の添加を一連で行う具体的な態様としては、例えば、酸化セルロースを攪拌して微細化することと、エチレン性不飽和単量体又はエチレン性不飽和単量体の重合体を添加することをワンポットで操作する態様；酸化セルロースの攪拌を行いながら、同時にエチレン性不飽和単量体又はエチレン性不飽和単量体の重合体を添加する態様；等が挙げられるが、これらに限定されない。

本発明の製造方法において用いられるエチレン性不飽和単量体あるいはその重合体の態様は、前記「エチレン性不飽和単量体の重合体」にて述べたとおりである。また、本発明の樹脂組成物がゴム変性スチレン系樹脂を含む場合、酸化セルロースを用いる製造方法に上記ブレンド法、グラフト法、及びグラフトブレンド法を適用できる。すなわち、ゴム変性スチレン系樹脂の中でもABS樹脂を含む樹脂組成物を製造するとき、例えば、ゴム質重合体及び酸化セルロースとAS樹脂とを機械的に混合するブレンド法；ゴム質重合体、エチレン性不飽和単量体及び酸化セルロースの混合物を攪拌することにより、酸化セルロースの少なくとも一部を解繊した後重合させるグラフト法；グラフト法で得られた重合体と、酸化セルロースと、AS樹脂とを攪拌し、酸化セルロースの少なくとも一部を解繊し混合するグラフトブレンド法；等により製造することができる。

[0107] 本発明の製造方法において、酸化セルロースを攪拌して少なくとも一部を微細化する際には、ナノセルロース含有組成物を構成する成分を分散させる操作であれば特に制限されず、例えば、任意の強度の速度場と速度変動；介在物や障害物への衝突；超音波；圧力負荷；等を利用することができる。このような分散させる操作には、液中分散機を好適に用いることができる。したがって、本発明の製造方法の一態様は、攪拌が液中分散機により行われる

。

液中分散機としては、特に限定されず、例えば、ホモミキサー、マグネティックスターラー、攪拌棒、攪拌翼付き攪拌機、ディスパー型ミキサー、ホモジナイザー、外部循環攪拌、自転公転攪拌機、振動型攪拌機、超音波分散機等を用いる方法が挙げられる。また、液中分散機としては、上述した装置の他、回転せん断型攪拌機、コロイドミル、ロールミル、圧力式ホモジナイザー、容器駆動型ミル、媒体攪拌ミル等も挙げることができる。さらに、液中分散機としては、ニーダーを用いることができる。

回転せん断型攪拌機とは、回転翼と外筒との間隙へ攪拌対象物を通すことにより分散する装置であり、間隙でのせん断流れと前後の強度な速度変動により分散する。

コロイドミルは、回転ディスクと固定ディスクとの間の間隙でのせん断流れにより分散する装置である。ロールミルは、複数の回転するロール間の間隙を利用したせん断力と圧縮力により分散する。

圧力式ホモジナイザーとは、細孔から高圧でスラリー等を吐出する分散機として用いられ、圧力噴射式分散器とも呼ばれる。上記圧力式ホモジナイザーとしては、高圧ホモジナイザーが好ましい。高圧ホモジナイザーとは、例えば10MPa以上、好ましくは100MPa以上の圧力でスラリーを吐出できる能力を有するホモジナイザーをいう。高圧ホモジナイザーとしては、例えば、マイクロフルイダイザー、湿式ジェットミル等の対向衝突型高圧ホモジナイザーが挙げられる。

容器駆動型ミルは、容器内中のボール等の媒体の衝突、摩擦により分散する装置であり、具体的には、回転ミル、振動ミル、及び遊星ミル等がある。媒体攪拌ミルは、ボールやビーズ等の媒体を用い、媒体の衝撃力とせん断力により分散する装置であり、具体的には、アトライター及びビーズミル（サンドミル）等がある。

ニーダーとは、粉体等を液体でぬらす操作（ニーディングあるいは捏和ともいう）を行う装置であり、具体的には、双腕型捏和機（2つの半円柱形の

容器内で二軸の混合翼によって分散する装置である）；バンバリーミキサー（密閉系、加圧下で分散する装置である）；スクリー押し出し機、コニーダー、エクストルーダー等の押出型捏和機；等がある。

これらの装置は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

このような装置を用いた攪拌により酸化セルロースの微細化を進めることができるが、ナノセルロース含有組成物の構成成分が均一化や乳化されるまで攪拌を行ってもよい。これにより、ナノセルロース含有組成物中にナノセルロースが均一に分散し、また、ナノセルロース含有組成物を乳化物として得ることもできる。

[0108] 酸化セルロースを用いる製造方法により得られたナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物は、適宜、後処理をすることにより回収して樹脂組成物として得られる。後処理の方法としては、樹脂組成物を回収できる方法であれば特に制限されず、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体の混合物に金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウム等を加えることにより沈殿させて回収してもよい。エチレン性不飽和単量体の重合反応に使用した溶媒は除去してもよく、除去しなくてもよい。また、得られた生成物は、これを濾過し、洗浄して樹脂組成物としてもよい。

[0109] <樹脂>

本発明の樹脂は、本発明の樹脂組成物をそのまま樹脂として用いてもよく、樹脂改質剤として、当該樹脂改質剤を配合する対象の樹脂（原料樹脂ともいう）と混合して得てもよい。本発明の樹脂は、少なくとも本発明の樹脂組成物を含む。

[0110] 原料樹脂の種類は特に制限されず、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー等の成形可能な樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、ゴム変性スチレン系樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等が挙げられる。ゴム変性スチレン系樹脂は

、前記で説明したとおりの態様と同様である。

熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、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等が挙げられる。

[0111] 原料樹脂は、樹脂改質剤に含まれる成分と同一の成分、又は樹脂改質剤と親和性の良いセグメント若しくは官能基を含んでいてもよい。特に、樹脂改質剤に含まれる成分と同一の成分又は親和性の良いセグメントがポリマーアロイ構造となっていると、衝撃吸収性などの効果が付与されることから好ましい。樹脂改質剤と混合される樹脂との親和性が悪いと得られた樹脂の分散性が低下して樹脂の外観が悪化したり、破断応力や破断伸びが低下したりする場合がある。

[0112] 本発明の樹脂に含まれる樹脂改質剤の量は、特に制限されない。例えば、樹脂 100 質量部に対する樹脂改質剤の量を 0.1 質量部～10 質量部としてもよい。

[0113] <ポリビニルアルコールフィルム>

本発明の樹脂組成物がポリビニルアルコールを含むとき、当該組成物よりポリビニルアルコールフィルムを作製することができる。本発明のポリビニルアルコールフィルムは、ポリビニルアルコールシートともいうことができる。

フィルムとしては、包装用フィルム、光学用偏光フィルム、位相差フィルム、農業用資材フィルム（野菜保温用、生育用などのフィルム）、水溶性フィルム（水転写用フィルム、農薬、洗剤などの包装用フィルム）、酸素バリアー性フィルムが挙げられる。

フィルムの厚みは、目的、用途により調整すればよく、通常 5～1000 μm の範囲である。

[0114] フィルムは、本発明の樹脂組成物を含む溶液を使用して、流延製膜法、溶液コーティング法、湿式製膜法（貧溶媒中へ吐出する方法）、ゲル製膜法（PVA系重合体水溶液を一旦冷却ゲル化した後、溶媒を抽出除去する方法）

、及びこれらの組合せによる方法、可塑剤を含む組成物を溶融して行う溶融押出製膜法等により得られる。これらの中でも、流延製膜法、溶液コーティング法及び溶融押出製膜法により得られるフィルムが好適である。

[0115] このようにして得られたフィルムは、必要に応じ、乾燥工程の前後で一軸又は二軸の延伸を行うこともできる。延伸には、加圧プレス等の装置を用いて行えばよい。延伸条件としては、温度20～120℃、延伸倍率1.05～5倍が好ましく、1.1～3倍がより好ましい。さらに必要であれば、延伸後にフィルムを熱固定して残存応力を低下させることもできる。

[0116] 本発明のポリビニルアルコールフィルムは、適宜加工して、所望の形状に成形してもよい。

実施例

[0117] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、特に断らない限り、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

[0118] 〔製造例1：ナノセルロースの製造〕

ビーカーに、有効塩素濃度が42質量%である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を350g入れ、純水を加えて攪拌し有効塩素濃度を21質量%とした。そこへ、35質量%塩酸を加えて攪拌し、pH11の水溶液とした。

前記次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の攪拌機（スリーワンモータ、BL600）にてプロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌しながら恒温水浴にて30℃に加熱した後、セルロース系原料である日本製紙社製の粉末セルロース（KCブロックW-100GK）を50g加えた。

セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で30℃に保温しながら、48質量%水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のpHを11に調整して、反応時間を30分間、攪拌機にて同条件で攪拌を行った。

反応終了後、目開き45μmのPVDF製メッシュフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、得られた酸化セルロースを純水で洗浄した。

酸化セルロースに純水を加え5%分散液を作製し、スギノマシン社製の超高压ホモジナイザー「スターバーストラボ」にて200MPaで、14パス処理し、ナノセルロース水分散体を得た。

なお、超高压ホモジナイザーでは、内蔵された超高压解繊部に酸化セルロース水分散液を循環通液させて解繊を進めた。その解繊部への通液1回分を1パスと呼んでいる。

CNF中のN-オキシル化合物由来の残留窒素成分は、微量全窒素分析装置（三菱ケミカルアナリテック社製、装置名：TN-2100H）を用いて窒素量として測定し、原料パルプからの増加分を算出した結果、1ppm以下であった。

[0119] なお、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は以下の方法により測定した。

（次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定）

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を純水に加えた水溶液0.582gを精密に量り、純水50mlを加え、ヨウ化カリウム2g及び酢酸10mlを加え、直ちに密栓して暗所に15分間放置した。15分間の放置後、遊離したヨウ素を0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した結果（指示薬 デンプン試液）、滴定量は34.55mlであった。別に空試験を行い補正し、0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1mlが3.545mg Clに相当するので、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は21質量%である。

[0120] 酸化セルロースのカルボキシ基量は以下の方法により測定した。

（カルボキシ基量の測定）

酸化セルロースの濃度を0.5質量%に調整した酸化セルロース水分散体60mlに、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5にした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHが11.0になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下記式を用いてカルボキシ基量（mmo

l / g) を算出した。

カルボキシ基量 = $a \text{ (ml)} \times 0.05 / \text{酸化セルロースの質量 (g)}$

[0121] [製造例 2]

反応時間を 2 時間とした以外は、製造例 1 と同様に実施した。

[0122] [平均繊維長及び平均繊維幅の測定]

上記で得られたナノセルロースの水分散体に純水を加え、CNF 水分散体中のナノセルロースの濃度が 5 ppm になるように調整した。濃度調整後の CNF 水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、オックスフォード・アサイラム社製 走査型プローブ顕微鏡「MFP-3D infinity」を用いて、AC モードでナノセルロースの形状観察を行った。

繊維長については、得られた画像を画像処理ソフトウェア「Image J」を用いて二値化し解析を行った。繊維 100 本以上について、繊維長 = 「周囲長」÷ 2 として数平均繊維長を求めた。

平均繊維幅については、「MFP-3D infinity」に付属されているソフトウェアを用いて、繊維 50 本以上について、形状像の断面高さ = 繊維幅として数平均繊維幅 [nm] を求めた。

[0123] [ゼータ電位測定]

上記で得られたナノセルロースの水分散体に純水を加えて、ナノセルロースの濃度が 0.1 % になるように希釈した。希釈後のナノセルロースの水分散体に、0.05 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 8.0 に調整して、大塚電子社製ゼータ電位計 (ELSZ-1000) によりゼータ電位を 20 °C で測定した。

[0124] [光透過率測定]

上記で得られたナノセルロースの水分散体を 10 mm 厚の石英セルに入れて、分光光度計 (JASCO V-550) により波長 660 nm の光透過率を測定した。

[0125] [粘度平均重合度の測定]

pH 10 に調整した水素化ホウ素ナトリウム水溶液に酸化セルロースを加

え、25℃で5時間、還元処理を行った。水素化ホウ素ナトリウム量は、酸化セルロース1gに対して0.1gとした。還元処理後、吸引ろ過にて固液分離、水洗を行い、得られた酸化セルロースを凍結乾燥させた。純水10mlに乾燥させた酸化セルロース0.04gを加えて2分間攪拌した後、1M銅エチレンジアミン溶液10mlを加えて溶解させた。その後、キャピラリー型粘度計にて25℃でブランク溶液の流下時間とセルロース溶液の流下時間測定した。ブランク溶液の流下時間（ t_0 ）とセルロース溶液の流下時間（ t ）、酸化セルロースの濃度（ c [g/ml]）から次式のように相対粘度（ η_r ）、比粘度（ η_{sp} ）、固有粘度（ $[\eta]$ ）を順次求め、粘度測の式から酸化セルロースの重合度（DP）を計算した。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$[\eta] = \eta_{sp} / (100 \times c (1 + 0.28 \eta_{sp}))$$

$$DP = 175 \times [\eta]$$

[0126] 製造例1のナノセルロース、製造例2のナノセルロース、及び比較例1で用いたCNF（レオクリスタ（登録商標）I-2SX、第一工業製薬製）の物性を表1に示した。比較例1のCNFは、TEMPO酸化によって微細化されて得られるCNFである。

[0127] [表1]

	製造例1	製造例2	I-2SX
酸化の種類	次亜酸化	次亜酸化	TEMPO酸化
平均繊維長（nm）	250	190	860
平均繊維幅（nm）	3.0	3.0	2.1
カルボキシ基量（mmol/g）	0.47	0.70	2.0
ゼータ電位（mV）	-53.4	-58.3	-70.8
光透過率（%）	98.0	98.8	98.1
重合度	134	89	461

[0128] [実施例1]

製造例1のナノセルロースを含む水分散液100.0（ナノセルロース濃度1.3質量%）gに0.5M塩酸0.94gを添加して攪拌し、ナノセルロースのカルボキシ基を酸型に変換させた。ここにエチレン不飽和単量体と

してスチレン（S tとも記載する）とアクリロニトリル（A Nとも記載する）を加え、超音波で分散した後にモノデシルアミン（M D Aとも記載する）0.091 g（エタノール5 gを含む、以下同様）を加えて攪拌した。反応器内を窒素雰囲気としながら70℃に加温し、重合開始剤として過硫酸アンモニウム（A P S）を加え、4時間加熱して重合させた。

重合終了後、加熱乾燥等の後処理を行うことで、製造例1のナノセルロースとエチレン不飽和単量体の重合体とを含む樹脂組成物（樹脂改質剤）を得た。

[0129] [実施例2]

製造例2のナノセルロースを含む分散液100 g（ナノセルロース濃度1.3質量%）にスチレン3.93 g、アクリロニトリル1.68 g、1質量%の過硫酸アンモニウム水溶液0.35 gを加えた。これを超音波で分散した後に窒素雰囲気とし、攪拌しながら70℃で4時間加熱して重合させた。

重合終了後、反応液に0.5 M塩酸1.40 gを添加して濾過し、さらに40%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（T B A Hとも記載する）水溶液0.32 gを加えて攪拌し、製造例1のナノセルロースと樹脂微粒子とを沈殿させた。

これを濾過し、洗浄等の後処理を行うことで、製造例2のナノセルロースとエチレン不飽和単量体の重合体とを含む樹脂組成物（樹脂改質剤）を得た。

[0130] [比較例1]

ナノセルロースとして、市販品であるC N F（レオクリスタ（登録商標）I-2 S X、第一工業製薬製）（ナノセルロース濃度2質量%）を用いた以外は実施例1と同様に行った。

[0131] <強度の評価>

実施例1及び2、並びに比較例1で得た樹脂改質剤を、成形可能な樹脂であるA B S樹脂（テクノUMG株式会社製、品番A B S 1 3 0）に全体の0.5～2質量%（ナノセルロース換算）となる量で添加した。

具体的には、樹脂改質剤とABS樹脂のペレットとをカップ内で混合した後、プラストミルを用いて加熱混練した。混練温度は160℃とし、混練時間は9分間とした。その後、加圧機を用いて180℃で2分間加圧し、混練物を平板状とした。圧力は最初の1分を10MPa、次の1分を15MPaとした。得られた平板状の混練物を用いてJIS K 6251:2010に規定する3号ダンベル（厚さ1mm）形状の試験片を作製した。同様に、樹脂改質剤を添加していないABS樹脂を用いて試験片を作製した。

[0132] [3点曲げ試験]

試験片を用いて3点曲げ試験を行った。具体的には、試験片を用いてJIS K 7171:2016に規定する曲げ試験（試験速度：5mm/分、支点間距離：30mm）を行い、曲げ弾性率（MPa）、破断応力（MPa）と破断ひずみ（%）を測定した。

破断ひずみと破断応力の結果を図1に示す。図1中、実施例1の樹脂改質剤（ナノセルロース量）が0.5質量%、1.0質量%、及び2質量%の樹脂をそれぞれ、実施例3、4、及び5として示した。また、比較例1の樹脂改質剤（ナノセルロース換算2.0質量%）を比較例2として示した。

[0133] [シャルピー衝撃試験]

試験片を用いてJIS K 7111-1:2012に規定するシャルピー衝撃試験（ノッチ先端半径： $r_N = 0.25\text{ mm}$ ）を行い、衝撃強度（ kJ/m^2 ）を測定した。

[0134] 曲げ弾性率、及び衝撃強度（シャルピー衝撃）の評価結果を表2に示す。

[0135]

[表2]

	ONFの製法		ONF-Naの物性				MB構成		MBを含む樹脂物性			
	酸化方法	解離方法	繊維長さ nm	繊維幅 nm	酸価 mmol/g	ゼータ電位 mV	光透過率 %	酸化セル ロースの 割合	7ミ 樹脂	曲げ弾性率 MPa	シャルビ-衝撃 kJ/m2	線膨張率 ppm
実施例1	次亜	うホSB	250	3.0	0.47	-53.4	98.0	134	MDA	2713	15.5	125.3
実施例2	次亜	うホSB	190	3.0	0.70	-58.3	98.8	89	TBAH	2680	15.2	125.4
比較例1	TEMPO	-	860	2.1	2.0	-70.9	98.1	461	MDA	2574	7.6	126.2

[0136] 〔製造例 3：酸化セルロースの製造〕

ビーカーに、有効塩素濃度が 4.2 質量%である次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶を 350 g 入れ、純水を加えて攪拌し、有効塩素濃度を 2.1 質量%とした。そこへ、3.5 質量%塩酸を加えて攪拌し、pH 1.1 の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得た。

上記次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の攪拌機（スリーワンモーター、BL600）にてプロペラ型攪拌羽根を使用して 200 rpm で攪拌しながら恒温水浴にて 30℃ に加温した後、セルロース系原料として、ティーディーアイ社の粉末パルプ（VP-1）を 50 g 加えた。

セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で 30℃ に保温しながら、4.8 質量%水酸化ナトリウムを添加しながら反応中の pH を 1.1 に調整して、2 時間、攪拌機にて同条件で攪拌を行った。

反応終了後、遠心分離（1000 G、10 分間）及びデカンテーション、除いた液に相当する量の純水を追加、を繰り返すことにより、酸化セルロース（固形分濃度 1.3%）を回収した。

ここで、固形分濃度は、得られた酸化セルロースを 110℃ で 2 時間乾燥して乾燥物の質量から、 $(\text{乾燥物の質量} / \text{酸化セルロースの質量}) \times 100$ の式から算出した。

[0137] 製造例 3 の酸化セルロースの物性を表 3 に示した。

[0138] [表3]

	製造例 3
酸化の種類	次亜酸化
カルボキシ基量 (mmol/g)	0.7
酸化セルコース重合度	89

[0139] 〔実施例 6〕

製造例 3 の酸化セルロース 15.6 g（固形分 1.3%）に水 800 g に加え、プライミクス社製「TK ロボミックス」を用い 10,000 rpm で 10 分、解繊処理した後、203.9 g を採取しフラスコに移した。一部分を取り出して製造例 3 の酸化セルロースは解繊されてナノセルロースとなった

ことを上述の測定で確認した。すなわち、このナノセルロースの光透過率は95.03%、ゼータ電位は-42.3 mV、平均繊維長は200 nm、平均繊維幅は3 nmであった。ここにポリブタジエンラテックス（濃度54%）27.8 g、スチレン（St）67 g、アクリロニトリル（AN）19 g、ドデカンチオール0.41 g、クメンヒドロペルオキシド1.3 gを加え、TKロボミックス10,000 rpmで5分、分散させた。

反応器内に窒素を100 mL/minで吹込みながら70℃に加温し、1時間経過した後にブドウ糖1.7 gと水8.1 gの水溶液、及びピロリン酸0.86 gと水4.0 gの水溶液を加え、そのまま3時間重合させた。

重合終了後、反応液を室温まで冷却し、モノドデシルアミン0.33 gとメタノール30 gの溶液を加えてポリマーとナノセルロースを沈殿させ、濾過、水洗した上で乾燥させ、ナノセルロースとABS樹脂との複合体A-1を得た。

[0140] [実施例7]

製造例3の酸化セルロース15.6 g（固形分13%）に水800 gを加え、プライミクス社製「TKロボミックス」10,000 rpmで10分、解繊処理した後、ナノセルロース分散液203.9 gを採取した。一部分を取り出して製造例3の酸化セルロースは解繊されてナノセルロースとなったことを上述の測定で確認した。すなわち、このナノセルロースの光透過率は95.03%、ゼータ電位は-42.3 mV、平均繊維長は200 nm、平均繊維幅は3 nmであった。

一方、水200 gを反応器に加え、ここにラウリル硫酸ナトリウム2.5 g、ポリブタジエンラテックス（濃度54%）27.8 g、スチレン（St）67 g、アクリロニトリル（AN）19 g、ドデカンチオール0.41 g、クメンヒドロペルオキシド1.3 gを加え、TKロボミックス10,000 rpmで5分で分散させた。

反応器内に窒素を100 mL/minで吹込みながら70℃に加温し、1時間経過した後にブドウ糖1.7 gと水8.1 gの水溶液、及びピロリン酸

0.86 gと水4.0 gの水溶液を加え、そのまま3時間重合させた後、上述の解繊処理したナノセルロース分散液203.9 g全量を加えた。

ここに塩化ナトリウム、及びモノデシルアミン0.33 gとメタノール30 gの溶液を加えてポリマーとナノセルロースを沈殿させ、反応液を95℃で0.5時間加熱した後冷却し、濾過、水洗した上で乾燥させ、複合体B-1を得た。

[0141] [実施例8]

製造例3の酸化セルロース31.0 g（固形分13%）を水784 gに加え、均一になるよう攪拌した上で206.5 gを採取しフラスコに移した。ここにポリブタジエンラテックス（濃度54%）27.8 g、スチレン（St）67 g、アクリロニトリル（AN）19 g、ドデカンチオール0.41 g、クメンヒドロペルオキシド1.3 gを加え、TKロボミックスを用い10,000 rpmで5分分散させた。なお、製造例3の酸化セルロースは解繊されてナノセルロースとなったことは、製造例3の酸化セルロース31.0 g（固形分13%）を水784 gに加え、TKロボミックスを用い10,000 rpmで5分分散させることにより確認した。上記ナノセルロースの光透過率は95.03%、ゼータ電位は-42.3 mV、平均繊維長は200 nm、平均繊維幅は3 nmであった。

容器内に窒素を100 mL/minで吹込みながら70℃に加温し、1時間経過した後にブドウ糖1.7 gと水8.1 gの水溶液、及びピロリン酸0.86 gと水4.0 gの水溶液を加え、そのまま3時間重合させた。

重合終了後、反応液を室温まで冷却し、モノデシルアミン0.33 gとメタノール30 gの溶液を加えてポリマーとナノセルロースを沈殿させ、濾過、水洗した上で乾燥させ、ナノセルロースとABS樹脂との複合体C-1を得た。

[0142] [実施例9]

表4にしたがって実施例8と同様に実施し、ナノセルロースとABS樹脂との複合体D-1を得た。

なお、ポリマーとナノセルロースを沈殿させる工程において、実施例 9 ではモノドデシルアミンのメタノール溶液の代わりにステアリン酸マグネシウムのイソプロパノール溶液を使用した。

[0143] [実施例 10]

表 4 にしたがって実施例 8 と同様に実施し、ナノセルロースと ABS 樹脂との複合体 E-1 を得た。

[0144] [比較例 3]

水 200 g を反応器に加え、ここにラウリル硫酸ナトリウム 2.5 g、ポリブタジエンラテックス（濃度 54%）27.8 g、スチレン（St）67 g、アクリロニトリル（AN）19 g、ドデカンチオール 0.41 g、クメンヒドロペルオキシド 1.3 g をに加え、TK ロボミックス 10,000 rpm × 10 分で分散させた。

反応器内に窒素を 100 mL/min で吹込みながら 70℃ に加温し、1 時間経過した後にブドウ糖 1.7 g と水 8.1 g の水溶液、及びピロリン酸 0.86 g と水 4.0 g の水溶液を加え、そのまま 3 時間重合させた。

ここに塩化ナトリウムを加えてポリマーを沈殿させ、95℃ で 0.5 時間加熱した後冷却し、濾過、水洗した上で乾燥させ、ABS 樹脂 F-1 を得た。

[0145] 複合体 A-1 ～ E-1 及び ABS 樹脂 F-1 を、加圧機を用いて 180℃ で 2 分間加圧し、平板状とした。圧力は最初の 1 分を 10 MPa、次の 1 分を 15 MPa とした。得られた平板状の混練物を用いて JIS K6251:2010 に規定する 3 号ダンベル（厚さ 1 mm）形状の試験片を作製した。上述の方法にしたがって 3 点曲げ試験を行い、曲げ弾性率（MPa）、曲げ強度（MPa）を測定した。また、上述の方法にしたがって、シャルピー衝撃を測定した。

結果を表 4 に示した。

[0146]

[表4]

		実施例6 A-1	実施例7 B-1	実施例8 C-1	実施例9 D-1	実施例10 E-1	比較例4 F-1
複合体	CNF配合量（質量部）	0.5	0.5	1	2	5	0
	ABS（質量部）	99.5	99.5	99	98	95	100
酸化セルロース	13%酸化セルロース量（g）	15.6	15.6	31.0	62.6	161.0	0
	水（g）	800	800	784.2	752.2	652.1	0
	小計	815.6	815.6	815.2	814.8	813.1	0
	採取量（g）	203.9	203.9	206.5	206.5	206.5	0
	採取量中の酸化セルロース量（g）	0.51	0.51	1.02	2.06	5.32	0
	酸化セルロース（質量%）	0.25	0.25	0.49	1.00	2.57	0.00
		酸価（mmol/g）	0.7	0.7	0.7	0.7	0
樹脂複合体の原料の配合	酸化セルロース	酸化セルロース量（g）	0.51	0.51	1.02	2.06	0
		水（g）	203.4	203.4	205.5	204.4	0
		小計（採取量）	203.9	203.9	206.5	206.5	0
	水		0	0	0	0	200
	ラックスシート [®]	nipollX111A2	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
		小計	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8
	モノマー	スチレン	67	67	67	67	67
		アクリロニトリル	19	19	19	19	19
	連鎖移動剤	ドデカチオール	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
	開始剤	クメンドロパルオキソ [®]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	乳化剤	ラウリル硫酸Na		2.5			2.5
	還元剤①	ブドウ糖	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
		水	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
	還元剤②	ヒロリン酸Na	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
		水	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	total		317.7	317.7	320.3	320.3	313.8
	ポリマー-NV%		31.8	31.8	31.5	31.5	32.2
	CNF/樹脂%		0.50	0.50	1.00	2.00	5.00
	疎水化剤	モノデシルアミン	0.33	0.33	0.66		
		ステアリン酸Mg				0.85	
		メタノール	5	5		10	
	イソロパノール				100		
3点曲げ試験結果	弾性率（GPa）		2.29	2.24	2.39	2.47	1.91
	強度（MPa）		69.2	69.2	69.1	69.7	70
シャルピー衝撃（kJ/m ² ）		23.8	24.0	21.4	18.7	18.2	29.0

[0147] [実施例 1 1]

製造例3の酸化セルロース2.85g（固形分が13質量%）を水180gに加え、均一になるようTKロボミックスを用い10,000rpm×10分で分散させて0.2質量%のナノセルロース水分散液を準備した。一部分を取り出して製造例3の酸化セルロースは解繊されてナノセルロースとなったことを上述の測定で確認した。上記ナノセルロースの光透過率は、95.03%であり、ゼータ電位は、-42.3mV、平均繊維長は200nm、平均繊維幅は3nmであった。

別にポリビニルアルコールとしてクラレ製PVA28-98（けん化度98%、重合度1700）を5gと水95gを加え、ミックスローターを用い

100 rpmで5時間かけて溶解させて5質量%のポリビニルアルコール水溶液を準備した。

0.2質量%のナノセルロース水分散液26.3g（固形分として0.0526g）と5質量%のポリビニルアルコール水溶液20g（固形分として1.0g）を混ぜ合わせた後にミックスローターを用い100 rpmで5時間混ぜ合わせて製膜原液Aを得た。

この製膜原液AをPETフィルムで覆ったガラス板上に室温下で乾燥後の厚みが200 μ mとなるようにキャストして製膜した。それを真空乾燥機に入れて40℃常圧下で1日間加熱乾燥した後に40℃で減圧下0.1 kPaにて1日間減圧乾燥した後に、平版加熱加圧プレスを使用して150℃下で1MPaにて2分間、続いて150℃下で3MPaにて2分間、最後に25℃下で3MPaにて2分間加圧することでポリビニルアルコールの中に5質量%のナノセルロースが含まれるPVAシートのG-1が得られた。得られた平板状のPVAシートは幅5mm長さ80mmに切り出して試験片を作製した。

上述の方法にしたがって引張試験を行って引張弾性率（MPa）を測定したところ1050MPaであった。また外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。その結果を表5に示す。

[0148] [実施例12]

ポリビニルアルコールの中に1質量%のナノセルロースが含まれるように、実施例11に用いた0.2質量%のナノセルロース水分散液の量を5.05g（固形分として0.0101g）に変更した以外は同様にしてPVAシートのH-1を得た。上述の方法にしたがって引張試験を行って引張弾性率（MPa）を測定したところ320MPaであった。また外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。その結果は表5に示す。

[0149] [実施例13]

クラレ製PVA28-98の代わりにポリビニルブチラル樹脂（積水化学工業株式会社製、エスレックBM-1）とし、その溶解に用いた水をイソ

プロノールとし、5質量%のポリビニルブチラール樹脂のイソプロノール溶液を用いたこと以外は、実施例11と同様にしてシートを得た。実施例13のシートは、外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。

[0150] [比較例5]

ナノセルロースとして、市販品であるCNF（レオクリスタ（登録商標）I-2SX、第一工業製薬製）を用いた以外は実施例12と同様にしてポリビニルアルコールの中に1質量%のナノセルロースが含まれるPVAシートのI-1を得た。上述の方法にしたがって引張試験を行って引張弾性率（MPa）を測定したところ260MPaであった。また外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。その結果は表5に示す。

[0151] [比較例6]

ナノセルロースを未添加とした以外は実施例12と同様にしてPVAシートのJ-1を得た。上述の方法にしたがって引張試験を行って引張弾性率（MPa）を測定したところ185MPaであった。また外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。その結果は表5に示す。

[0152] [実施例14]

クラレ製PVA28-98を水に溶解する際に製造例3の酸化セルロースを加えた後にTKロボミックスを用い10,000rpm×10分で分散させる以外は実施例12と同様にしてポリビニルアルコールの中に1質量%のナノセルロースが含まれるPVAシートのK-1を得た。上述の方法にしたがって引張試験を行って引張弾性率（MPa）を測定したところ375MPaであった。また外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。その結果は表5に示す。

[0153]

[表5]

		実施例11 G-1	実施例12 H-1	比較例5 I-1	比較例6 J-1	実施例14 K-1
複合体	ナノセルロス（固形分）（質量部）	5	1	1	—	1
	PVA（固形分）（質量部）	95	99	99	100	99
0.2質量% ナノセルロス	13質量%酸化セルロス量（g）	2.85	2.85	—	—	—
	2質量% I-2SX、(g)	—	—	20	—	—
	水（g）	180	180	180	—	—
	小計	182.85	182.85	200.0	—	—
	採取量（g）	26.3	5.05	5.05	—	—
5質量% PVA	PVA28-98(g)	5	5	5	5	—
	水（g）	95	95	95	95	—
	小計	100.0	100.0	100.0	100.0	—
	採取量（g）	20.0	20.0	20.0	20.0	—
ナノセルロス/PVA 混合液	PVA28-98(g)	—	—	—	—	5
	水（g）	—	—	—	—	94.611
	13質量%酸化セルロス量（g）	—	—	—	—	0.389
	小計	—	—	—	—	100
	採取量（g）	—	—	—	—	25
試験結果	引張 弾性率（MPa）	1050	320	260	185	375

[0154] [製造例4：変性した酸化セルロースの製造]

製造例3の酸化セルロースに0.5M塩酸を攪拌しながら添加してpHを2に調整して、酸化セルロースのカルボキシ基を酸型に変換させた。ここにモノデシルアミンとイソプロパノールを添加してpHを7に調整することにより変性した酸化セルロース（固形分濃度14%）を回収した。酸化の種類、カルボキシ基量、酸化セルロース重合度は製造例3の酸化セルロースから変化はなかった。

[0155] [実施例15]

酸化セルロースを製造例4の変性した酸化セルロースを用いたこと以外は、実施例11と同様にしてシートを得た。実施例15のシートは、外観は濁りや異物が目視で見られず透明性に優れていた。

[0156] 本発明の組成物は、シートにした際の弾性率に優れると共に透明性にも優れており、とくにフィルム素材として有用である。フィルムにした場合は偏光板等の光学用以外に、水圧転写用、液体洗剤等の液体包装用、農薬や薬品等の粉末包装用、医療用衣服のランドリーバッグ用等の水溶性フィルムや生分解フィルムとして適用できる。さらに、繊維とすることもでき、紙加工剤、繊維加工剤、繊維糊剤、塗料、コーティング剤、接着剤等にも適用できる。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明の樹脂組成物は、樹脂を強化することができ、強化樹脂の分野で産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] ナノセルロースと、エチレン性不飽和単量体の重合体とを含む、樹脂組成物であって、
- 前記ナノセルロースが、
- 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、
- N-オキシル化合物を実質的に含まず、
- 下記 (I) 及び／又は (II) ；
- (I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；
- (II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度 0.1 質量%とした混合液における光透過率が 95% 以上である；
- を満たす、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ナノセルロースのゼータ電位が、 -70 mV 以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ナノセルロースのカルボキシ基量が、 0.30 mmol/g 以上 2.0 mmol/g 未満である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ナノセルロースが、酸化セルロースに由来し、
- 前記酸化セルロースにおける重合度が、 600 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記エチレン性不飽和単量体の重合体が、ゴム変性スチレン系樹脂を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記エチレン性不飽和単量体の重合体が、ポリビニルアルコールを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記ナノセルロース 100 質量部に対する前記エチレン性不飽和単量体の重合体の量が、 5 質量部以上 1000 質量部以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

- [請求項8] 前記ナノセルロースの少なくとも一部が、金属石鹸、アミン又は第四級アンモニウムにより変性された、
請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] ナノセルロースの存在下で、エチレン性不飽和単量体を重合させる工程を含む、樹脂組成物の製造方法であって、
前記ナノセルロースが、
次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、
N-オキシル化合物を実質的に含まず、
下記(I)及び／又は(II)；
(I) ゼータ電位が -30 mV 以下である；
(II) ナノセルロースを水と混合して固形分濃度 $0.1\text{ 質量\%}$ とした混合液における光透過率が 95% 以上である；
を満たす、製造方法。
- [請求項10] 前記重合の方法が、乳化重合又は懸濁重合である、
請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、
酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第二の混合物を得る工程と、
前記第二の混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程と、を含み、
前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。
- [請求項12] ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、
酸化セルロースを攪拌し、連続してエチレン性不飽和単量体を添加することにより、ナノセルロースとエチレン性不飽和単量体とを含む

混合物を得る工程と、

前記混合物を用い、エチレン性不飽和単量体を重合する工程と、を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[請求項13] 前記重合の方法が、乳化重合又は懸濁重合である、請求項11又は12に記載の製造方法。

[請求項14] ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースとエチレン性不飽和単量体の重合体とを含む第一の混合物を攪拌することにより、ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[請求項15] ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物の製造方法であって、

酸化セルロースを攪拌し、連続してエチレン性不飽和単量体の重合体を添加することにより、前記ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体の重合体を含む樹脂組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含む、製造方法。

[請求項16] 前記酸化セルロースが、N-オキシル化合物を実質的に含まない、請求項11～15のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記酸化セルロースの重合度が、600以下である、請求項11～16のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項18] 金属石鹼、アミン又は第四級アンモニウムを添加することにより、前記ナノセルロース及びエチレン性不飽和単量体を沈殿させる工程をさらに含む、

請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項19] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、樹脂。

[請求項20] 請求項 6 に記載の樹脂組成物より作製された、ポリビニルアルコールフィルム。