

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5470032号
(P5470032)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 1/32	(2006.01)	CO8L	1/32
CO8B 13/00	(2006.01)	CO8B	13/00
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J	5/00 C E P
B29C 51/00	(2006.01)	B29C	51/00
B29K 1/00	(2006.01)	B29K	1:00

請求項の数 16 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2009-295107 (P2009-295107)
 (22) 出願日 平成21年12月25日(2009.12.25)
 (65) 公開番号 特開2011-57959 (P2011-57959A)
 (43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)
 審査請求日 平成24年7月9日(2012.7.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-187415 (P2009-187415)
 (32) 優先日 平成21年8月12日(2009.8.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 上平 茂生
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 竹島 洋一郎
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルローズ誘導体、熱成形材料、成形体及びその製造方法並びに電気電子機器用筐体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) 炭素数1~4のアルキル基、

B) アシル基: $-CO-R_{B1}$ とアルキレンオキシ基: $-R_{B2}-O-$ とを含む基 (R_{B1} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、 R_{B2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

C) アシル基: $-CO-R_C$ (R_C はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有し、

前記A)の置換度 DS_a は $1.0 < DS_a < 2.5$ であり、

前記B)のアルキレンオキシ基のモル置換度は 0.18 以上 0.29 以下であり、

前記C)の置換度 DS_c は $0.1 < DS_c < 2.0$ であり、

数平均分子量が $10 \times 10^3 \sim 200 \times 10^3$ であり、

溶融開始温度が 198 以下であり、

水に不溶なセルローズ誘導体を含む、熱成形材料。

【請求項2】

前記A)がメチル基又はエチル基である、請求項1に記載の熱成形材料。

【請求項 3】

前記 A) がメチル基である、請求項 1 又は 2 に記載の熱成形材料。

【請求項 4】

前記 R_{B1} 及び R_C が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【請求項 5】

前記 R_{B1} 及び R_C が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【請求項 6】

前記アルキレンオキシ基が下記式 (1) 又は (2) で表される基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【化 1】

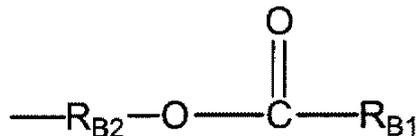


【請求項 7】

前記 B) アシル基： $-\text{CO}-R_{B1}$ とアルキレンオキシ基： $-\text{R}_{B2}-\text{O}-$ とを含む基が、下記一般式 (3) で表される構造を含む基である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【化 2】

一般式 (3)



(式中、 R_{B1} 及び R_{B2} は前記と同義である。)

【請求項 8】

前記 A) の置換度が 1.43 以上 1.95 以下であり、前記 B) と C) の置換度の合計が 1.04 以上 1.58 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【請求項 9】

前記セルロース誘導体に含まれるカルボキシル基の含有量が、セルロース誘導体に対して 1 質量% 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【請求項 10】

a 1) エチル基、

b 1) アシル基： $-\text{CO}-R_{b1}$ とアルキレンオキシ基： $-\text{R}_{b2}-\text{O}-$ とを含む基 (R_{b1} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、 R_{b2} は炭素数が 3 のアルキレン基を表す。)、及び、

c 1) アシル基： $-\text{CO}-R_c$ (R_c はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有し、

10

20

30

40

50

前記 a 1) の置換度は 1 . 0 より大きく、かつ 2 . 5 未満であり、
前記 b 1) のアルキレンオキシ基のモル置換度は 0 . 1 8 以上 0 . 2 9 以下であり、
前記 c 1) の置換度は 0 . 1 より大きく、かつ 2 . 0 未満であり、
数平均分子量が $1 0 \times 1 0^3 \sim 2 0 0 \times 1 0^3$ であり、
溶融開始温度が 1 9 8 以下であり、
 水に不溶なセルロース誘導体。

【請求項 1 1】

a 2) メチル基、
 b 2) アシル基： - C O - R b 1 とアルキレンオキシ基： - R b 2 - O - とを含む基 (R b 1 はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、tert - ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、R b 2 は炭素数が 3 のアルキレン基を表す。)、
 及び、

c 2) アシル基： - C O - R c (R c はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、tert - ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有するセルロース誘導体であって、

前記 a 2) メチル基の置換度が 1 . 1 以上 2 . 5 未満であり、
前記 b 2) のアルキレンオキシ基のモル置換度は 0 . 1 8 以上 0 . 2 9 以下であり、
前記 c 2) の置換度は 0 . 1 より大きく、かつ 2 . 0 未満であり、
数平均分子量が $1 0 \times 1 0^3 \sim 2 0 0 \times 1 0^3$ であり、
溶融開始温度が 1 9 8 以下であり、
 水に不溶なセルロース誘導体。

【請求項 1 2】

前記 R b 1 及び R c が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載のセルロース誘導体。

【請求項 1 3】

前記セルロース誘導体に含まれるカルボキシル基の含有量が、セルロース誘導体に対して 1 質量% 以下である、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のセルロース誘導体。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料又は請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のセルロース誘導体を成形して得られる成形体。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱成形材料又は請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のセルロース誘導体を加熱し、成形する工程を備えた、成形体の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の成形体から構成される電気電子機器用筐体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、セルロース誘導体、熱成形材料、成形体及びその製造方法並びに電気電子機器用筐体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

コピー機、プリンター等の電気電子機器を構成する部材には、その部材に求められる特性、機能等を考慮して、各種の素材が使用されている。例えば、電気電子機器の駆動機等を収納し、当該駆動機を保護する役割を果たす部材(筐体)には PC (Polycarbonate)、ABS (Acrylonitrile - butadiene - styrene) 樹脂、PC / ABS 等が一般的に多量に使用されている(特許文献 1)。これらの樹脂は、石油を原料として得られる化合物を反応させて製造されている。

【 0 0 0 3 】

ところで、石油、石炭、天然ガス等の化石資源は、長年月の間、地中に固定されてきた炭素を主成分とするものである。このような化石資源、又は化石資源を原料とする製品を燃焼させて、二酸化炭素が大気中に放出された場合には、本来、大気中に存在せずに地中に深くに固定されていた炭素を二酸化炭素として急激に放出することになり、大気中の二酸化炭素が大きく増加し、これが地球温暖化の原因となっている。したがって、化石資源である石油を原料とするABS、PC等のポリマーは、電気電子機器用部材の素材としては、優れた特性を有するものであるものの、化石資源である石油を原料とするものであるため、地球温暖化の防止の観点からは、その使用量の低減が望ましい。

【 0 0 0 4 】

一方、植物由来の樹脂は、元々、植物が大気中の二酸化炭素と水とを原料として光合成反応によって生成したものである。そのため、植物由来の樹脂を焼却して二酸化炭素が発生しても、その二酸化炭素は元々、大気中にあった二酸化炭素に相当するものであるから、大気中の二酸化炭素の収支はプラスマイナスゼロとなり、結局、大気中のCO₂の総量を増加させない、という考え方がある。このような考えから、植物由来の樹脂は、いわゆる「カーボンニュートラル」な材料と称されている。石油由来の樹脂に代わって、カーボンニュートラルな材料を用いることは、近年の地球温暖化を防止する上で急務となっている。

【 0 0 0 5 】

このため、PCポリマーにおいて、石油由来の原料の一部としてデンプン等の植物由来資源を使用することにより石油由来資源を低減する方法が提案されている（特許文献2）

しかし、より完全なカーボンニュートラルな材料を目指す観点から、さらなる改良が求められている。

【 0 0 0 6 】

公知のセルロース誘導体として、ヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースが特許文献3及び特許文献4に記載されている。特許文献3及び特許文献4では、このヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースは、揮発しやすい有機溶剤の蒸気圧を低減するための添加剤として有用であることが記載されている。また、特許文献3及び特許文献4に記載のヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースにおける各置換基の置換度は、例えばヒドロキシプロピル基のモル置換度(MS)が約2から8の範囲、メチル基の置換度が約0.1から1の範囲、アセチル基の置換度は約0.8から2.5の範囲であることが記載されている。

【 0 0 0 7 】

また、薬剤のコーティング等用途として、ヒドロキシプロピルメチルプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルブチルセルロース等（特許文献5）、ヒドロキシプロピルメチルセロースフタレート等（特許文献6）が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 6 - 5 5 4 2 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 2 4 9 1 9 号 公 報

【 特許文献 3 】 米国特許第 3 9 7 9 1 7 9 号 明 細 書

【 特許文献 4 】 米国特許第 3 9 4 0 3 8 4 号 明 細 書

【 特許文献 5 】 国際公開第 0 9 / 0 1 0 8 3 7 号

【 特許文献 6 】 特許第 3 0 1 7 4 1 2 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、カーボンニュートラルな樹脂として、セルロースを使用することに初め

10

20

30

40

50

て着目した。しかし、セルロースは一般的に熱可塑性を持たないため、加熱等により成形することが困難であるため、成形加工に適さない。また、たとえ熱可塑性を付与できたとしても、耐衝撃性等の強度が大きく衰える問題がある。更には、耐熱性の点でも改良の余地がある。例えば、上記特許文献3, 4, 6に記載のセルロース誘導体は水可溶性又は膨潤性であり、成形材料として好ましくない。また、特許文献5に記載のセルロース誘導体は水難溶性であることが記載されているが、本文中に記載があるのみでその合成方法及び使用形態等については実施例等で具体的に開示されていない。

本発明の目的は、良好な熱可塑性、強度及び耐熱性を有し、成形加工に適したセルロース誘導体及び熱成形材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、セルロースの分子構造に着目し、当該セルロースを特定構造のセルロース誘導体にすることにより、良好な熱可塑性、耐衝撃性及び耐熱性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は以下の手段により達成することができる。

< 1 >

A) 炭素数1~4のアルキル基、

B) アシル基： $-CO-R_{B1}$ とアルキレンオキシ基： $-R_{B2}-O-$ とを含む基 (R_{B1} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、 R_{B2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

C) アシル基： $-CO-R_C$ (R_C はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有し、

前記A)の置換度 DS_a は $1.0 < DS_a < 2.5$ であり、

前記B)のアルキレンオキシ基のモル置換度は 0.18 以上 0.29 以下であり、

前記C)の置換度 DS_c は $0.1 < DS_c < 2.0$ であり、

数平均分子量が $10 \times 10^3 \sim 200 \times 10^3$ であり、

溶融開始温度が 198 以下であり、

水に不溶なセルロース誘導体を含む、熱成形材料。

< 2 >

前記A)がメチル基又はエチル基である、< 1 >に記載の熱成形材料。

< 3 >

前記A)がメチル基である、< 1 >又は< 2 >に記載の熱成形材料。

< 4 >

前記 R_{B1} 及び R_C が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である、< 1 > ~ < 3 >のいずれか1項に記載の熱成形材料。

< 5 >

前記 R_{B1} 及び R_C が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の熱成形材料。

< 6 >

前記アルキレンオキシ基が下記式(1)又は(2)で表される基である、< 1 > ~ < 5 >のいずれか1項に記載の熱成形材料。

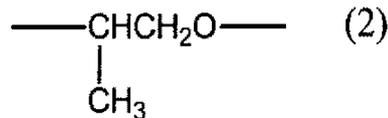
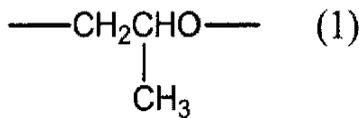
10

20

30

40

【化101】

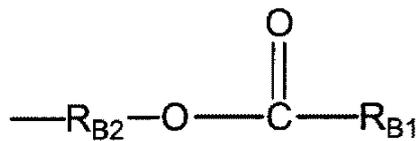


< 7 >

前記 B) アシル基： -CO-R_{B1} とアルキレンオキシ基： -R_{B2}-O- とを含む基が、下記一般式 (3) で表される構造を含む基である、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

【化102】

一般式 (3)



(式中、R_{B1} 及び R_{B2} は前記と同義である。)

< 8 >

前記 A) の置換度が 1.43 以上 1.95 以下であり、
前記 B) と C) の置換度の合計が 1.04 以上 1.58 である、< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

< 9 >

前記セルロース誘導体に含まれるカルボキシル基の含有量が、セルロース誘導体に対して 1 質量% 以下である、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の熱成形材料。

< 10 >

a 1) エチル基、
b 1) アシル基： -CO-R_{b1} とアルキレンオキシ基： -R_{b2}-O- とを含む基 (R_{b1} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、R_{b2} は炭素数が 3 のアルキレン基を表す。)、及び、

c 1) アシル基： -CO-R_c (R_c はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有し、

前記 a 1) の置換度は 1.0 より大きく、かつ 2.5 未満であり、
前記 b 1) のアルキレンオキシ基のモル置換度は 0.18 以上 0.29 以下であり、
前記 c 1) の置換度は 0.1 より大きく、かつ 2.0 未満であり、
数平均分子量が 10 × 10³ ~ 200 × 10³ であり、
溶融開始温度が 198 以下であり、
水に不溶なセルロース誘導体。

< 11 >

a 2) メチル基、
b 2) アシル基： -CO-R_{b1} とアルキレンオキシ基： -R_{b2}-O- とを含む基 (R_{b1} はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、

10

20

30

40

50

ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表し、R_{b2}は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

c2) アシル基：-CO-R_c (R_cはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基、又はフェニル基を表す。)

を有するセルロース誘導体であって、

前記a2)メチル基の置換度が1.1以上2.5未満であり、

前記b2)のアルキレンオキシ基のモル置換度は0.18以上0.29以下であり、

前記c2)の置換度は0.1より大きく、かつ2.0未満であり、

数平均分子量が $10 \times 10^3 \sim 200 \times 10^3$ であり、

溶融開始温度が198以下であり、

水に不溶なセルロース誘導体。

<12>

前記R_{b1}及びR_cが、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、<10>又は<11>に記載のセルロース誘導体。

<13>

前記セルロース誘導体に含まれるカルボキシル基の含有量が、セルロース誘導体に対して1質量%以下である、<10>~<12>のいずれか1項に記載のセルロース誘導体。

<14>

<1>~<9>のいずれか1項に記載の熱成形材料又は<10>~<13>のいずれか1項に記載のセルロース誘導体を成形して得られる成形体。

<15>

<1>~<9>のいずれか1項に記載の熱成形材料又は<10>~<13>のいずれか1項に記載のセルロース誘導体を加熱し、成形する工程を備えた、成形体の製造方法。

<16>

<14>に記載の成形体から構成される電気電子機器用筐体。

本発明は、上記<1>~<16>に関するものであるが、その他の事項(たとえば下記[1]~[15]に記載した事項など)についても参考のために記載した。

[1] A)炭化水素基、

B)アシル基：-CO-R_{B1}とアルキレンオキシ基：-R_{B2}-O-とを含む基(R_{B1}は炭化水素基を表し、R_{B2}は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

C)アシル基：-CO-R_c(R_cは炭化水素基を表す。)

を有する水に不溶なセルロース誘導体を含有する、熱成形材料。

[2]前記A)炭化水素基が炭素数1~4のアルキル基である、上記[1]に記載の熱成形材料。

[3]前記A)炭化水素基がメチル基又はエチル基である、上記[1]に記載の熱成形材料。

[4]前記R_{B1}及びR_cが、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基である、上記[1]~[3]のいずれかに記載の熱成形材料。

[5]前記R_{B1}及びR_cが、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、上記[1]~[4]のいずれかに記載の熱成形材料。

[6]前記アルキレンオキシ基が下記式(1)又は(2)で表される基である、上記[1]~[5]のいずれかに記載の熱成形材料。

【0011】

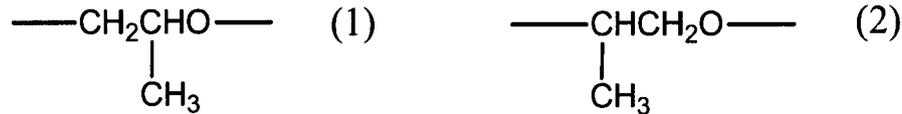
10

20

30

40

【化1】

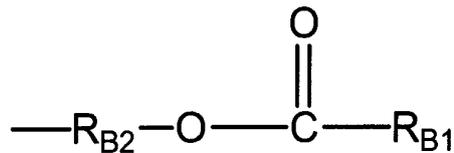


[7] 前記B) アシル基：-CO-R_{B1}とアルキレンオキシ基：-R_{B2}-O-とを含む基が、下記一般式(3)で表される構造を含む基である、上記[1]~[6]のいずれかに記載の熱成形材料。 10

【0012】

【化2】

一般式(3)



20

【0013】

(式中、R_{B1}及びR_{B2}は前記と同義である。)

[8] 前記セルロース誘導体がカルボキシル基を実質的に有さない、上記[1]~[7]のいずれかに記載の熱成形材料。

[9] a1) エチル基、

b1) アシル基：-CO-R_{b1}とアルキレンオキシ基：-R_{b2}-O-とを含む基(R_{b1}は炭化水素基を表し、R_{b2}は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

c1) アシル基：-CO-R_c(R_cは炭化水素基を表す。)

を有する水に不溶なセルロース誘導体。 30

[10] a2) メチル基、

b2) アシル基：-CO-R_{b1}とアルキレンオキシ基：-R_{b2}-O-とを含む基(R_{b1}は炭化水素基を表し、R_{b2}は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、

c2) アシル基：-CO-R_c(R_cは炭化水素基を表す。)

を有するセルロース誘導体であって、

前記a2)メチル基の置換度が1.1以上であり、前記アルキレンオキシ基のモル置換度(MS)が1.5以下である、水に不溶なセルロース誘導体。

[11] 前記R_{b1}及びR_cが、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はプロピル基である、上記[9]又は[10]に記載のセルロース誘導体。

[12] 前記セルロース誘導体がカルボキシル基を実質的に有さない、上記[9]~[11]のいずれかに記載のセルロース誘導体。 40

[13] 上記[1]~[8]のいずれかに記載の熱成形材料又は上記[9]~[12]のいずれかに記載のセルロース誘導体を成形して得られる成形体。

[14] 上記[1]~[8]のいずれかに記載の熱成形材料又は上記[9]~[12]のいずれかに記載のセルロース誘導体を加熱し、成形する工程を備えた、成形体の製造方法。

。

[15] 上記[13]に記載の成形体から構成される電気電子機器用筐体。

【発明の効果】

【0014】

本発明のセルロース誘導体又は熱成形材料は、優れた熱可塑性を有するため、成形体と 50

することができる。また、本発明のセルロース誘導体又は熱成形材料によって形成された成形体は、良好な耐衝撃性、耐熱性等を有しており、自動車、家電、電気電子機器等の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料等として好適に使用することができる。また、植物由来の樹脂であるため、温暖化防止に貢献できる素材として、従来の石油由来の樹脂に代替できる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の熱成形材料は、

A) 炭化水素基、

B) アシル基： $-CO-R_{B1}$ とアルキレンオキシ基： $-R_{B2}-O-$ とを含む基 (R_{B1} は炭化水素基を表し、 R_{B2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、 10

C) アシル基： $-CO-R_C$ (R_C は炭化水素基を表す。)

を有する水に不溶なセルロース誘導体含有する。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】

1. セルロース誘導体

本発明の熱成形材料に含まれるセルロース誘導体は、

A) 炭化水素基、

B) アシル基： $-CO-R_{B1}$ とアルキレンオキシ基： $-R_{B2}-O-$ とを含む基 (R_{B1} は炭化水素基を表し、 R_{B2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。)、及び、 20

C) アシル基： $-CO-R_C$ (R_C は炭化水素基を表す。)

を有する。

すなわち、本発明におけるセルロース誘導体は、セルロース $\{(C_6H_{10}O_5)_n\}$ に含まれる水酸基の水素原子の少なくとも一部が、前記A) 炭化水素基、前記B) アシル基 ($-CO-R_{B1}$) とアルキレンオキシ基 ($-R_{B2}-O-$) とを含む基、及び前記C) アシル基 ($-CO-R_C$) により置換されている。

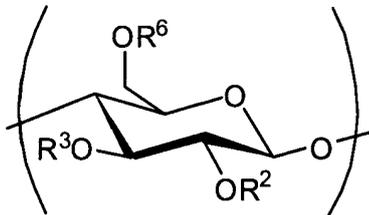
より詳細には、本発明におけるセルロース誘導体は、下記一般式(A)で表される繰り返し単位を有する。

【0017】

【化3】

30

一般式 (A)



40

【0018】

上記式において、 R^2 、 R^3 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、A) 炭化水素基、B) アシル基 ($-CO-R_{B1}$) とアルキレンオキシ基 ($-R_{B2}-O-$) とを含む基、及びC) アシル基 ($-CO-R_C$) を表す。 R_{B1} 及び R_C は、炭化水素基を表す。 R_{B2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。但し、 R^2 、 R^3 、及び R^6 の少なくとも一部が炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 、及び R^6 の少なくとも一部がアシル基 ($-CO-R_{B1}$) とアルキレンオキシ基 ($-R_{B2}-O-$) とを含む基を表し、 R^2 、 R^3 、及び R^6 の少なくとも一部がアシル基 ($-CO-R_C$) を表す。

【0019】

本発明のセルロース誘導体は、上記のように - グルコース環の水酸基の少なくとも一 50

部が A) 炭化水素基、 B) アシル基 (- CO - R_{B1}) とアルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) とを含む基、及び C) アシル基 (- CO - R_C) によってエーテル化及びエステル化されていることにより、熱可塑性を発現することができ、成形加工に適したものとすることができる。

また、このセルロース誘導体は、水不溶性であり、成形体としても優れた強度及び耐熱性を発現することができる。更には、セルロースは完全な植物由来成分であるため、カーボンニュートラルであり、環境に対する負荷を大幅に低減することができる。

ここで、本発明でいう「水に不溶である」とは、25 の水 (pH 3 ~ 11) 100 質量部への溶解度が5質量部以下であることとする。

【 0 0 2 0 】

10

なお、本発明にいう「セルロース」とは、多数のグルコースが - 1 , 4 - グリコシド結合によって結合した高分子化合物であって、セルロースのグルコース環における2位、3位、6位の炭素原子に結合している水酸基が無置換であるものを意味する。また、「セルロースに含まれる水酸基」とは、セルロースのグルコース環における2位、3位、6位の炭素原子に結合している水酸基を指す。

【 0 0 2 1 】

本発明におけるセルロース誘導体は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、前記 A) 炭化水素基で置換された基を少なくとも1つ、前記 B) アシル基 (- CO - R_{B1}) とアルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) とを含む基で置換された基を少なくとも1つ、及び前記 C) アシル基 (- CO - R_C) で置換された基を少なくとも1つ含む。本発明のセルロース誘導体は、前記 A) ~ C) として異なる2種以上の基を有していてもよい。

20

前記セルロース誘導体は、その全体のいずれかの部分に前記 A) 炭化水素基、 B) アシル基 (- CO - R_{B1}) とアルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) とを含む基、及び C) アシル基 (- CO - R_C) を含んでいればよく、同一の繰り返し単位からなるものであってもよいし、複数の種類の繰り返し単位からなるものであってもよい。また、前記セルロース誘導体は、ひとつの繰り返し単位において前記 A) ~ C) の置換基をすべて含有する必要はない。

より具体的な態様としては、例えばセルロース誘導体が有する脂肪族オキシ基が2種である場合、以下の態様が挙げられる。

30

(1) R²、R³及びR⁶の一部が、A)炭化水素基で置換されている繰り返し単位と、R²、R³及びR⁶の一部が、B)アシル基 (- CO - R_{B1}) とアルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) とを含む基で置換されている繰り返し単位と、R²、R³及びR⁶の一部が、C)アシル基 (- CO - R_C) で置換されている繰り返し単位と、から構成されるセルロース誘導体

(2) ひとつの繰り返し単位の R²、R³及びR⁶のいずれかが A) 炭化水素基、 B) アシル基 (- CO - R_{B1}) とアルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) とを含む基、及び C) アシル基 (- CO - R_C) で置換されている (すなわち、ひとつの繰り返し単位中に前記 A) ~ C) の置換基をすべて有する) 同種の繰り返し単位から構成されるセルロース誘導体。

40

(3) 置換位置や置換基の種類が異なる繰り返し単位が、ランダムに結合しているセルロース誘導体。

また、セルロース誘導体の一部には、無置換の繰り返し単位 (すなわち、前記一般式 (1) において、R²、R³及びR⁶すべてが水素原子である繰り返し単位) を含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

A) 炭化水素基は、脂肪族基及び芳香族基のいずれでもよい。脂肪族基である場合は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、不飽和結合を持っていてもよい。脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ

50

る。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。

A) 炭化水素基は、脂肪族基が好ましく、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (低級アルキル基) である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、tert - ブチル基、イソヘプチル基等が挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましい。

【0023】

前記アシル基 (- CO - R_{B1}) において、R_{B1} は炭化水素基を表す。R_{B1} は、脂肪族基及び芳香族基のいずれでもよい。脂肪族基である場合は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、不飽和結合を持っていてもよい。脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。

10

R_{B1} は、好ましくはアルキル基又はアリール基である。R_{B1} は、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、更により好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、最も好ましくは炭素数 1 又は 2 のアルキル基 (すなわち、メチル基又はエチル基) である。

具体的には、R_{B1} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、tert - ブチル基、イソヘプチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。好ましくは、R_{B1} はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基である。

20

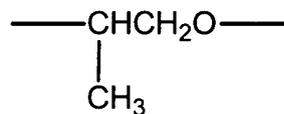
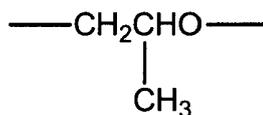
【0024】

また、アルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) において、炭素数が 3 のアルキレン基部分 (R_{B2}) は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状が好ましく、分岐状がより好ましい。

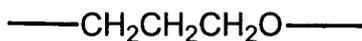
具体的には、アルキレンオキシ基 (- R_{B2} - O -) としては下記構造が挙げられる。

【0025】

【化4】



30



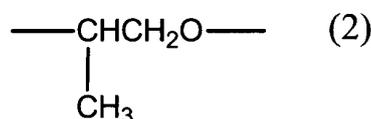
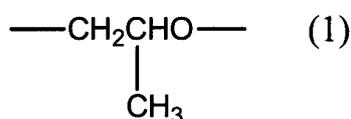
【0026】

上記の中でも、アルキレン基部分が分岐状である下記式 (1) 又は (2) で表される基であることが好ましい。

40

【0027】

【化5】



【0028】

前記アルキレンオキシ基は、前記 B) の基において複数含まれていてもよいが、好まし

50

くは1である。複数含まれる場合は、炭素数が3のアルキレン基部分の構造は同一でも異なっても良い。

また、アルキレンオキシ基のセルロース誘導体に対する結合向きは特に限定されないが、アルキレンオキシ基のアルキレン基部分がセルロース誘導体分子側に結合していることが好ましい。

【0029】

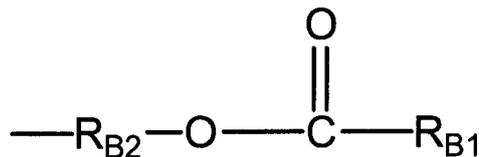
前記B)アシル基(-CO-R_{B1})とアルキレンオキシ基(-R_{B2}-O-)とを含む基は、下記一般式(3)で表される構造を含む基であることが好ましい。

【0030】

【化6】

10

一般式(3)



【0031】

20

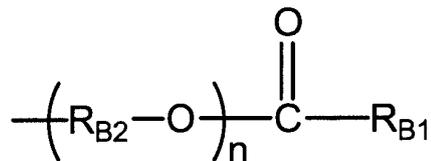
式中、R_{B1}及びR_{B2}は前記と同義であり、好ましい範囲も同様である。

前記B)の基は、アルキレンオキシ基を複数含んでもよいし、1つだけ含むものであってもよい。より具体的には前記B)の基は、下記一般式(1')で表すことができる。

【0032】

【化7】

一般式(1')



30

【0033】

式中、R_{B1}及びR_{B2}は前記と同義であり、好ましい範囲も同様である。nは1以上である。nの上限は特に限定されず、アルキレンオキシ基の導入量等により変わるが、例えば10程度である。

また、セルロース誘導体において、アルキレンオキシ基を1つだけ含む前記B)の基(上記式一般式(1')においてnが1である基)と、アルキレンオキシ基を2以上含む前記B)の基(上記式一般式(1')においてnが1である基)とが混合して含まれていてもよい。

40

【0034】

C)アシル基(-CO-R_C)において、R_Cは炭化水素基を表す。R_Cが表す炭化水素基としては、前記R_{B1}で挙げたものと同様のものを適用することができる。R_Cの好ましい範囲も前記R_{B1}と同様である。

【0035】

前記A)炭化水素基、前記R_{B1}及び前記R_Cが表す炭化水素基、並びにR_{B2}が表す炭素数が3のアルキレン基は、さらなる置換基を有していてもよいし無置換でもよいが、無置換であることが好ましい。

50

特に、 R_{B1} 及び R_C がさらなる置換基を有する場合、水溶性を付与するような置換基、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基など、を含まないことが好ましい。これらの基を含まないことにより、水に不溶なセルロース誘導体及びそれらからなる成形材料が得られる。また、スルホン酸基、カルボキシル基などを有した場合、化合物安定性を悪化させることが知られており、特に熱分解を促進することからこれらの基を含まないことが好ましい。

【0036】

前記 A) 炭化水素基、 R_{B1} 、 R_C 、及び R_{B2} がさらなる置換基を有する場合、さらなる置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（アルキル基部分の炭素数は好ましくは 1 ~ 5）、アルケニル基等が挙げられる。なお、前記 R がアルキル基以外である場合は、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5）を置換基として有することもできる。

10

【0037】

また、本発明におけるセルロース誘導体は、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩等の水溶性の置換基を実質的に有さないことが好ましい。セルロース誘導体がカルボキシル基を実質的に有さないことにより、熱成形材料を水不溶性とすることができ、成形性を向上させることができる。

なお、本発明にいう「カルボキシル基を実質的に有さない」とは、本発明におけるセルロース誘導体が全くカルボキシル基を有さない場合のみならず、本発明におけるセルロース誘導体が水に不溶な範囲で微量のカルボキシル基を有する場合を包含するものとする。例えば、原料であるセルロースにカルボキシル基が含まれる場合があり、これを用いて前記 A) ~ C) の置換基を導入したセルロース誘導体はカルボキシル基が含まれる場合があるが、これは「カルボキシル基を実質的に有さないセルロース誘導体」に含まれるものとする。

20

本発明におけるセルロース誘導体に含まれるカルボキシル基の好ましい含有量としては、セルロース誘導体に対して 1 質量% 以下、より好ましくは 0.5 質量% 以下である。

【0038】

また、本発明におけるセルロース誘導体は、水に不溶であることが好ましい。ここで、「水に不溶である」とは、25 の水 (pH 3 ~ 11) 100 質量部への溶解度が 5 質量部以下であることとする。

30

【0039】

本発明におけるセルロース誘導体の具体例としては、アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルエチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルプロピルアセチルセルロース、アセトキシプロピルブチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルペンチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシプロピルシクロヘキシルアセチルセルロース、アセトキシプロピルフェニルアセチルセルロース、アセトキシプロピルナフチルアセチルセルロース、

【0040】

プロピオニルオキシプロピルメチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルブチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルペンチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルシクロヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルフェニルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルナフチルアセチルセルロース、

40

【0041】

バレロキシプロピルメチルバレロイルセルロース、アセトキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルアセチルプロピオニルセルロース、ブチリルオキシプロピルメチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルブチリルオキシプロピルメチルアセチルブチリルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルセルロースベンゾエートなどが挙げられる。

50

【0042】

セルロース誘導体中のA)炭化水素基、B)アシル基(-CO-R_{B1})とアルキレンオキシ基(-R_{B2}-O-)とを含む基、及びC)アシル基(-CO-R_C)の置換位置、並びに -グルコース環単位当たりの各置換基の数(置換度)は特に限定されない。

【0043】

例えば、A)炭化水素基の置換度DS_a(繰返し単位中、 -グルコース環の2位、3位及び6位の水酸基に対するA)炭化水素基の数)は、 $1.0 < DS_a$ であることが好ましく、 $1.0 < DS_a < 2.5$ がより好ましい。

B)アシル基(-CO-R_{B1})とアルキレンオキシ基(-R_{B2}-O-)とを含む基の置換度DS_b(繰返し単位中、 -グルコース環のセルロース構造の2位、3位及び6位の水酸基に対するB)アシル基とアルキレンオキシ基を含む基の数)は、 $0 < DS_b$ であることが好ましく、 $0 < DS_b < 1.0$ であることがより好ましい。 $0 < DS_b$ であることにより、熔融開始温度を低くできるので、熱成形をより容易に行うことができる。

C)アシル基(-CO-R_C)の置換度DS_c(繰返し単位中、 -グルコース環のセルロース構造の2位、3位及び6位の水酸基に対するC)アシル基の数)は、 $0.1 < DS_c$ であることが好ましく、 $0.1 < DS_c < 2.0$ であることがより好ましい。

上記のような範囲の置換度とすることにより、機械強度及び成形性等を向上させることができる。

【0044】

また、セルロース誘導体中に存在する無置換の水酸基の数も特に限定されない。水素原子の置換度DS_h(繰返し単位中、2位、3位及び6位の水酸基が無置換である割合)は $0 \sim 1.5$ の範囲とすることができ、好ましくは $0 \sim 0.6$ とすればよい。DS_hを 0.6 以下とすることにより、熱成形材料の流動性を向上させたり、熱分解の加速・成形時の熱成形材料の吸水による発泡等を抑制させたりできる。

【0045】

また、本発明におけるセルロース誘導体は、前記A)炭化水素基、B)アシル基(-CO-R_{B1})とアルキレンオキシ基(-R_{B2}-O-)とを含む基、及びC)アシル基(-CO-R_C)以外の置換基を有しても良い。有してもよい置換基の例としては、例えば、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシプロポキシプロピル基、ヒドロキシプロポキシプロポキシプロピル基が挙げられる。よって、セルロース誘導体が有するすべての置換基の各置換度の総和は3であるが、 $(DS_a + DS_b + DS_c + DS_h)$ は3以下である。

【0046】

また、前記B)の基におけるアルキレンオキシ基の導入量はモル置換度(MS:グルコース残基あたりの置換基の導入モル数)で表される(セルロース学会編集、セルロース辞典P142)。アルキレンオキシ基のモル置換度MSは、 $0 < MS$ であることが好ましく、 $0 < MS < 1.5$ であることがより好ましく、 $0 < MS < 1.0$ であることが更に好ましい。MSが 1.5 以下($MS < 1.5$)であることにより、耐熱性・成形性等を向上させることができ、熱成形材料に好適なセルロース誘導体を得られる。

【0047】

セルロース誘導体の分子量は、数平均分子量(M_n)が $5 \times 10^3 \sim 1000 \times 10^3$ の範囲が好ましく、 $10 \times 10^3 \sim 500 \times 10^3$ の範囲が更に好ましく、 $10 \times 10^3 \sim 200 \times 10^3$ の範囲が最も好ましい。また、重量平均分子量(M_w)は、 $7 \times 10^3 \sim 10000 \times 10^3$ の範囲が好ましく、 $15 \times 10^3 \sim 5000 \times 10^3$ の範囲が更に好ましく、 $100 \times 10^3 \sim 3000 \times 10^3$ の範囲が最も好ましい。この範囲の平均分子量とすることにより、成形体の成形性、力学強度等を向上させることができる。

分子量分布(MWD)は $1.1 \sim 10.0$ の範囲が好ましく、 $1.5 \sim 8.0$ の範囲が更に好ましい。この範囲の分子量分布とすることにより、成形性等を向上させることができる。

本発明における、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(MWD)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行う

10

20

30

40

50

ことができる。具体的には、N - メチルピロリドンを用いて、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から予め求められた換算分子量校正曲線を用いて求めることができる。

【 0 0 4 8 】

また、以上説明したセルロース誘導体のうち、特に以下の(1)及び(2)のセルロース誘導体は新規化合物であって、熱可塑性と機械強度(特に靱性)が非常に優れており、熱成形材料として特に有用である。

(1) a 1) エチル基、b 1) アシル基: $-CO-R_{b1}$ (R_{b1} は炭化水素基を表す。) とアルキレンオキシ基: $-R_{b2}-O-$ (R_{b2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。) とを含む基、及び c 1) アシル基: $-CO-R_c$ (R_c は炭化水素基を表す。) を有する水に不溶なセルロース誘導体。

10

(2) a 2) メチル基、b 2) アシル基: $-CO-R_{b1}$ (R_{b1} は炭化水素基を表す。) とアルキレンオキシ基: $-R_{b2}-O-$ (R_{b2} は炭素数が3のアルキレン基を表す。) とを含む基、及び c 2) アシル基: $-CO-R_c$ (R_c は炭化水素基を表す。) を有するセルロース誘導体であって、セルロース誘導体の前記 a) メチル基の置換度が1.1以上であり、前記アルキレンオキシ基のモル置換度(MS)が1.5以下であり、水に不溶であるセルロース誘導体。

【 0 0 4 9 】

上記 R_{b1} 及び R_c が表す炭化水素基は、前記 R_{B1} で挙げたものと同様のものを適用することができる。 R_{b1} 及び R_c の好ましい範囲も前記 R_{B1} と同様である。また、 R_{b2} が表す炭素数が3のアルキレン基は前記 R_{B2} で挙げたものと同様のものを適用することができる。 R_{b2} の好ましい範囲も前記 R_{B1} と同様である。

20

(1) の態様において、置換度等は特に限定されず、置換度の好ましい範囲は前述した範囲を適用することができる。

(2) の態様においては、a 2) メチル基の置換度は、好ましくは1.1以上2.5以下であり、より好ましくは1.1以上2.0以下である。また、アルキレンオキシ基のモル置換度(MS)は、好ましくは0より大きく1.5以下であり、より好ましくは0.1以上1.2以下である。その他の置換度については特に限定されず、好ましい範囲は前述した範囲を適用することができる。

また、上記(1)及び(2)の態様においてもセルロース誘導体はカルボキシル基を実質的に有さないことが好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

2. セルロース誘導体の製造方法

本発明におけるセルロース誘導体の製造方法は特に限定されず、セルロースを原料とし、セルロースに対しエーテル化及びエステル化することにより本発明のセルロース誘導体を製造することができる。セルロースの原料としては限定的でなく、例えば、綿、リントー、パルプ等が挙げられる。

好ましい製造方法の態様は、炭化水素基とヒドロキシプロピル基を有するヒドロキシプロピルセルロースエーテルに酸クロライド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化(アシル化)する工程を含む方法によって行うものである。

40

また、別の態様として、例えばメチルセルロース、エチルセルロース等のセルロースエーテルにプロピレンオキサイド等によりエーテル化するか、又はセルロースにメチルクロライド、エチルクロライド等のアルキルクロライド/炭素数3のアルキレンオキサイド等を作用させた後、更に酸クロライド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化する工程を含む方法も挙げられる。

酸クロライドを反応させる方法としては、例えばCellulose 10;283-296,2003に記載の方法を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明のセルロース誘導体はヒドロキシプロピルアルキルセルロースのエステル化にて得ることができる。このエステル化はヒドロキシプロピルの水酸基及びセルロースの水酸

50

基に対して起こることから、複数のエステル化剤（無水物/産クロライド）を用いて反応を行った際は、複数種のエステル化されたヒドロキシプロピル基及びエステル化セルロースが得られる。

【 0 0 5 2 】

炭化水素基とヒドロキシプロピル基を有するセルロースエーテルとしては、具体的には、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルアリルセルロース、ヒドロキシプロピルベンジルセルロース等が挙げられる。好ましくは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロースである。

【 0 0 5 3 】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースの場合、市販されているものを用いても良い。市販品には4種類の置換度タイプがあり、日本薬局方、米国薬局方、欧州薬局方に規定されたヒプロメロース1828、2208、2906、2910に対応したタイプが存在し、いずれを用いても良い。また、各置換度タイプに対して、20における2%水溶液の粘度値で表示される粘度グレードがあり、約1~200、000の粘度値である。一般的に高粘度グレードは低粘度のグレードに対して、分子量(Mn、Mw)が大きい。使用する粘度グレードを変えることにより、生成するセルロース誘導体の分子量を調整しても良い。

【 0 0 5 4 】

酸クロリドとしては、前記B)に含まれるアシル基及びC)アシル基に対応したカルボン酸クロライドを使用することができる。カルボン酸クロリドとしては、例えば、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、ペンタノイルクロリド、2-メチルブタノイルクロリド、3-メチルブタノイルクロリド、ピバロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、2-メチルペンタノイルクロリド、3-メチルペンタノイルクロリド、4-メチルペンタノイルクロリド、2,2-ジメチルブタノイルクロリド、2,3-ジメチルブタノイルクロリド、3,3-ジメチルブタノイルクロリド、2-エチルブタノイルクロリド、ヘプタノイルクロリド、2-メチルヘキサノイルクロリド、3-メチルヘキサノイルクロリド、4-メチルヘキサノイルクロリド、5-メチルヘキサノイルクロリド、2,2-ジメチルペンタノイルクロリド、2,3-ジメチルペンタノイルクロリド、3,3-ジメチルペンタノイルクロリド、2-エチルペンタノイルクロリド、シクロヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、2-メチルヘプタノイルクロリド、3-メチルヘプタノイルクロリド、4-メチルヘプタノイルクロリド、5-メチルヘプタノイルクロリド、6-メチルヘプタノイルクロリド、2,2-ジメチルヘキサノイルクロリド、2,3-ジメチルヘキサノイルクロリド、3,3-ジメチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、2-プロピルペンタノイルクロリド、ノナノイルクロリド、2-メチルオクタノイルクロリド、3-メチルオクタノイルクロリド、4-メチルオクタノイルクロリド、5-メチルオクタノイルクロリド、6-メチルオクタノイルクロリド、2,2-ジメチルヘプタノイルクロリド、2,3-ジメチルヘプタノイルクロリド、3,3-ジメチルヘプタノイルクロリド、2-エチルヘプタノイルクロリド、2-プロピルヘキサノイルクロリド、2-ブチルペンタノイルクロリド、デカノイルクロリド、2-メチルノナノイルクロリド、3-メチルノナノイルクロリド、4-メチルノナノイルクロリド、5-メチルノナノイルクロリド、6-メチルノナノイルクロリド、7-メチルノナノイルクロリド、2,2-ジメチルオクタノイルクロリド、2,3-ジメチルオクタノイルクロリド、3,3-ジメチルオクタノイルクロリド、2-エチルオクタノイルクロリド、2-プロピルヘプタノイルクロリド、2-ブチルヘキサノイルクロリド等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

酸無水物としては、例えば前記B)に含まれるアシル基及びC)アシル基に対応したカルボン酸無水物を使用することができる。このようなカルボン酸無水物としては、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、ヘキサノ酸無水物、ヘ

10

20

30

40

50

ブタン酸無水物、オクタン酸無水物、2-エチルヘキサン酸無水物、ノナン酸無水物等が挙げられる。

なお、前述したとおり、本発明におけるセルロース誘導体は置換基としてカルボン酸を有さないことが好ましいため、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸等、セルロースと反応させてカルボキシ基が生じる化合物を用いないことが好ましい。

【0056】

触媒として、酸を用いても良い。好ましい酸としては、例えば硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等がある。更に好ましくは硫酸とメタンスルホン酸である。また、重硫酸塩も用いても良く、例えば、重硫酸リチウム、重硫酸ナトリウム、重硫酸カリウムが挙げられる。また、固体酸触媒も用いても良く、例えばイオン交換樹脂等の高分子固体酸触媒、ゼオライトに代表される無機酸化物固体酸触媒、特開2009-67730で用いられるようなカーボン形の固体酸触媒が挙げられる。また、ルイス酸触媒も用いても良く、米国特許2,976,277号で用いられるようなチタン酸エステル触媒、塩化亜鉛などが挙げられる。

10

【0057】

触媒としては、塩基を用いても良い。例えば、ピリジン類、酢酸ナトリウムなどの酢酸のアルカリ金属塩、ジメチルアミノピリジン、アニリン類が挙げられる。

【0058】

触媒を用いなくてもエステル化反応が進行する反応系もある。例えば、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド、アセチル化剤としてアセチルクロライド或いはプロピオニルクロライドを使用する反応系が挙げられる。

20

【0059】

溶剤としては、一般的な有機溶剤を使用することができる。中でも、カルボン酸やカルボキサミド系の溶剤が好ましい。カルボン酸としては、例えば前記B)に含まれるアシル基及びC)に含まれるアシル基に対応したカルボン酸を用いることができる。カルボン酸を用いる場合には、酢酸エチルやアセトニトリルを併用しても良い。カルボキサミド系の溶剤としては、特表10-5117129号公報や米国特許第2705710号明細書で用いられるようなものがあり、例えばN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。また、特開2003-41052号公報で用いられるような塩化リチウムを含むジメチルスルホキサイドを用いても良い。また、ハロゲン化溶剤を使用しても良く、好ましくはジクロロメタンである。また塩基として用いることが可能なピリジンを溶剤として用いても良い。また特開平9-157301号で用いられるように、エステル化剤として用いる酸クロライドを溶剤として用いても良い。

30

【0060】

原料として用いるセルロース誘導体(セルロースを含む)は、綿花リント及び木材パルプ等のバイオマス資源から作られる。セルロース誘導体以外の原料についてもバイオマス資源から作られたものを用いても良い。例えば、セルロース系バイオマス又はデンプン系バイオマスから生成されたエタノールから発酵法により生成された酢酸や無水酢酸を挙げることができる。

【0061】

前処理として、特許2754066号公報にあるように、カルボン酸又は少量の酸触媒を含んだ酢酸を、原料のセルロース誘導体に添加して、混合しても良い。

40

【0062】

原料のセルロース誘導体を使用前に乾燥して、含有水分を低減しても良い。含有水分は、無水酢酸と反応する副反応の原因となるため、含有水分を減らすことで、使用する無水酢酸量の低減が可能である。

【0063】

特許第2754066号公報にあるように、触媒を分割して添加する、或いは添加速度をかえること、又はそれらを組み合わせることで、エステル化反応の速度を制御しても良い。エステル化反応は激しい発熱反応であり、かつ反応液が高粘となるため、除熱が困難

50

となる場合には、有効である。

【0064】

特開昭60-139701号公報にあるように、エステル化反応の全期間或いは初期を含む一部の期間、反応系内を減圧にし、発生する蒸気を凝縮させ、反応系害に流出させることにより反応生成物の濃縮を行っても良い。この方法では、エステル化反応によって発生する反応熱を揮発性溶媒の蒸発潜熱で奪うことにより除熱をすることができる。

【0065】

特表2000-511588号公報にあるように多段階でエステル化反応を行っても良い。例えば、第1段階として、塩基触媒の存在下でセルロースを第1アセチル化剤と反応させた後で、第2段階として、酸触媒の存在下で第2アセチル化剤と反応するなどである。

10

【0066】

エステル化反応の温度は、高ければエステル化反応速度が早まり、反応時間短縮が可能となるが、解重合反応による分子量低下が起き易くなる。温度が低ければエステル化反応が遅くなる。目的のセルロース誘導体の構造、目標の分子量(Mn、Mw)により、反応温度及び時間の調整することが好ましい。

【0067】

エステル化反応を行う際に、国際公開第01/070820号にあるように、超音波を照射して反応しても良い。

【0068】

エステル化反応では、反応の進行に伴って、反応器内の混合物は固液状態から次第にドープ状を呈するようになり、反応系内のドープ粘度が非常に高くなる。特公平2-5761号公報に記載されているように、反応系の気相成分を反応系外に留去しつつ、減圧条件でエステル化反応する方法では、更にドープ粘度が高くなる。これらのようにドープ粘度が非常に高くなる場合には、エステル化反応器として二軸のニーダーを用いるのが望ましい。ただし、溶媒のカルボン酸を増量する、或いは他の有機溶媒を併用することにより、反応液の濃度を下げることにより、ドープ粘度を下げることで、汎用のグラスライニング製反応釜等を使用することもできる。

20

【0069】

エステル化工程が終了した後、塩基(通常は水溶液の形態)、又は水(アルコールでも良い)を加えて、未反応の無水酢酸を分解して反応を停止する。塩基を加える場合には、酸触媒が中和され、水を加える場合には酸触媒は中和されない。一般的には中和した方が良いが、中和しなくても良い。中和した方が良い場合は、例えばセルロース誘導体に結合した結合硫酸の影響により、合成したポリマーの熱安定性が低下する場合である。また、結合硫酸量を低減させるための方法として、特開2006-89574号にあるように、塩基を連続的に添加するなどの方法により、一度に中和せずに、結合硫酸が分解しやすい液性を保ちつつ、段階的に中和する方法をとることができる。中和剤として用いられるものとしては、塩基であれば特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられ、具体的には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどである。

30

40

【0070】

目的のセルロース誘導体の分離方法としては、特に限定されず、例えば沈殿、濾過、洗浄、乾燥、抽出、濃縮、カラムクロマトグラフィーなどの方法を単独で、又は2以上を適宜組み合わせ使用できるが、操作性、精製効率等の観点で、沈殿(再沈殿)操作により該セルロース誘導体を分離する方法が好ましい。沈殿操作は、該セルロース誘導体を含む反応液を該セルロース誘導体の貧溶媒中に投入する、又は該セルロース誘導体を含む溶液に貧溶媒を投入するなど、該セルロース誘導体を含む溶液を該貧溶媒と混合することにより行われる。

【0071】

目的のセルロース誘導体の貧溶媒としては、該セルロース誘導体の溶解度の低い溶媒で

50

あれば良く、例えば、希酢酸、水、アルコール類などが挙げられる。好ましくは、希酢酸或いは水である。

【0072】

得られた沈殿の固液分離方法としては、特に限定されず、濾過、沈降などの方法が使用できる。好ましくは濾過であり、減圧、加圧、重力、圧搾、遠心などを用いる各種脱水機を使用することができる。例えば、真空脱水機、加圧脱水機、ベルトプレス、遠心濾過脱水機、振動スクリーン、ローラープレス、ベルトスクリーンなどが挙げられる。

【0073】

分離された沈殿物は、水洗などの洗浄により酢酸、酸触媒として使用した酸、溶媒、遊離の金属成分を除去する場合が多い。特に酢酸、酸触媒として使用した酸は、成形時における樹脂の分子量低下とそれによる物理性能の低下の原因となるため、除くことが好ましい。

10

【0074】

洗浄の際に中和剤を加えても良い。中和剤として用いられるものとしては、塩基であれば特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられ、具体的には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどである。また、特公平6-67961号にあるように、緩衝液を洗浄に用いても良い。

【0075】

乾燥方法は特に限定されず、送風や減圧などの条件下乾燥を行う、各種乾燥機を使用することができる。

20

【0076】

そのほかの具体的な製造条件等は、常法に従うことができる。例えば、「セルロースの事典」131頁～164頁（朝倉書店、2000年）等に記載の方法を参考にすることができる。

【0077】

3. 熱成形材料及び成型体

本発明の熱成形材料は、上記で説明したセルロース誘導体を含有しており、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。

熱成形材料に含まれる成分の含有割合は、特に限定されない。好ましくはセルロース誘導体を75質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは80～100質量%含有する。

30

本発明の熱成形材料は、本発明のセルロース誘導体のほか、必要に応じて、フィラー、難燃剤等の種々の添加剤を含有していてもよい。

【0078】

本発明の熱成形材料は、フィラー（強化材）を含有してもよい。フィラーを含有することにより、熱成形材料によって形成される成形体の機械的特性を強化することができる。

【0079】

フィラーとしては、公知のものを使用できる。フィラーの形状は、繊維状、板状、粒状、粉末状等いずれでもよい。また、無機物でも有機物でもよい。

40

具体的には、無機フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、スラグ繊維、ゾノライト、エレスタダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維及び硼素繊維等の繊維状の無機フィラーや；ガラスフレーク、非膨潤性雲母、カーボンブラック、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスパルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、石膏、

50

ノバキュライト、ドーソナイト、白土等の板状や粒状の無機フィラーが挙げられる。

【0080】

有機フィラーとしては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維等の合成繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、マニラ麻、亜麻、リネン、絹、ウール等の天然繊維、微結晶セルロース、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙等から得られる繊維状の有機フィラーや、有機顔料等の粒状の有機フィラーが挙げられる。

【0081】

熱成形材料がフィラーを含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体100質量部に対して、通常30質量部以下、好ましくは5～10質量部とすればよい。

10

【0082】

本発明の熱成形材料は、難燃剤を含有してもよい。これによって、その燃焼速度の低下又は抑制といった難燃効果を向上させることができる。

難燃剤は、特に限定されず、常用のものを用いることができる。例えば、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、窒素化合物系難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。これらの中でも、樹脂との複合時や成形加工時に熱分解してハロゲン化水素が発生して加工機械や金型を腐食させたり、作業環境を悪化させたりすることがなく、また、焼却廃棄時にハロゲンが気散したり、分解してダイオキシン類等の有害物質の発生等によって環境に悪影響を与える可能性が少ないことから、リン含有難燃剤及びケイ素含有難燃剤が好ましい。

20

【0083】

リン含有難燃剤としては、特に限定されることはなく、常用のものを用いることができる。例えば、リン酸エステル、リン酸縮合エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物が挙げられる。

【0084】

リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどを挙げることができる。

30

【0085】

リン酸縮合エステルとしては、例えば、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2,6-キシリル)ホスフェート並びにこれらの縮合物などの芳香族リン酸縮合エステル等を挙げることができる。

40

【0086】

また、リン酸、ポリリン酸と周期律表1族～14族の金属、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミンとの塩からなるポリリン酸塩を挙げることにもできる。ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄(II)塩、鉄(III)塩、アルミニウム塩など、脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エチレンジアミン塩、ピ

50

ペラジン塩などがあり、芳香族アミン塩としてはピリジン塩、トリアジン等が挙げられる。

【0087】

また、前記以外にも、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス(- クロロプロピル)ホスフェート)などの含ハロゲンリン酸エステル、また、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有するホスファゼン化合物、リン酸エステルアミドを挙げることができる。

これらのリン含有難燃剤は、1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0088】

ケイ素含有難燃剤としては、二次元又は三次元構造の有機ケイ素化合物、ポリジメチルシロキサン、又はポリジメチルシロキサンの側鎖又は末端のメチル基が、水素原子、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基で置換又は修飾されたもの、いわゆるシリコンオイル、又は変性シリコンオイルが挙げられる。

【0089】

置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、又はトリフロロメチル基等が挙げられる。

これらのケイ素含有難燃剤は1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0090】

また、前記リン含有難燃剤又はケイ素含有難燃剤以外の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二スズ、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステンとメタロイドとの複合酸化物、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、ジルコニウム系化合物、グアニジン系化合物、フッ素系化合物、黒鉛、膨潤性黒鉛等の無機系難燃剤を用いることができる。これらの他の難燃剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用して用いてもよい。

【0091】

本発明の熱成形材料が難燃剤を含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体100質量部に対して、通常30質量部以下、好ましくは2~10質量部とすればよい。この範囲とすることにより、耐衝撃性・脆性等を改良させたり、ペレットブロッキングの発生を抑制できる。

【0092】

本発明の熱成形材料は、前記のセルロース誘導体、フィラー及び難燃剤以外にも、本発明の目的を阻害しない範囲で、成形性・難燃性等の各種特性をより一層改善する目的で他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、例えば、前記セルロース誘導体以外のポリマー、可塑剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、離型剤(脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコン)、帯電防止剤、難燃助剤、加工助剤、ドリップ防止剤、抗菌剤、防カビ剤等が挙げられる。更に、染料や顔料を含む着色剤などを添加することもできる。

【0093】

前記セルロース誘導体以外のポリマーとしては、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれも用い得るが、成形性の点から熱可塑性ポリマーが好ましい。セルロース誘導体以外のポリマーの具体例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピ

10

20

30

40

50

レン - 非共役ジエン共重合体、エチレン - ブテン - 1 共重合体、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー（エチレン - プロピレンブロックコポリマーなど）、ポリブテン - 1 及びポリ - 4 - メチルペンテン - 1 等のポリオレフィン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート及びその他の芳香族ポリエステル等のポリエステル、ナイロン 6、ナイロン 4 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 6 T、ナイロン 1 2 等のポリアミド、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリアセタール（ホモポリマー及び共重合体を含む）、ポリウレタン、芳香族及び脂肪族ポリケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性澱粉樹脂、ポリメタクリル酸メチルやメタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体などのアクリル樹脂、A S 樹脂（アクリロニトリル - スチレン共重合体）、A B S 樹脂、

A E S 樹脂（エチレン系ゴム強化 A S 樹脂）、A C S 樹脂（塩素化ポリエチレン強化 A S 樹脂）、A S A 樹脂（アクリル系ゴム強化 A S 樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ビニルエステル系樹脂、無水マレイン酸 - スチレン共重合体、M S 樹脂（メタクリル酸メチル - スチレン共重合体）、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド等の熱可塑性ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などの

10

20

フッ素系ポリマー、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミドなどを挙げることができる。

また、各種アクリルゴム、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレン - アクリル酸アルキルエステル共重合体（例えば、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸ブチル共重合体）、ジエン系ゴム（例えば、1, 4 - ポリブタジエン、1, 2 - ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン）、ジエンとビニル単量体との共重合体（例えば、スチレン - ブタジエンランダム共重合体、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - イソプレンランダム共重合体、スチレン - イソプレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合させたもの、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエン又はイソプレンとの共重合体、ブチルゴム、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、その他ポリウレタン系やポリエステル系、ポリアミド系などの熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

30

【0094】

更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するもの、あるいは各種の平均粒径を有するものや、コア層とそれを覆う 1 以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェルゴムと呼ばれる多層構造重合体なども使用することができ、更にシリコーン化合物を含有したコアシェルゴムも使用することができる。

40

これらのポリマーは、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【0095】

本発明の熱成形材料がセルロース誘導体以外のポリマーを含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体 100 質量部に対して 30 質量部以下が好ましく、2 ~ 10 質量部がより好ましい。

【0096】

本発明の熱成形材料は、可塑剤を含有してもよい。これにより、難燃性及び成形性をより一層向上させることができる。可塑剤としては、ポリマーの成形に常用されるものを用

50

いることができる。例えば、ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤及びエポキシ系可塑剤等が挙げられる。

【0097】

ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ロジンなどの酸成分と、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルや、ポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸若しくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

10

【0098】

グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート及びグリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

【0099】

多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシル、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコール、アジピン酸ベンジルメチルジグリコール、アジピン酸ベンジルブチルジグリコールなどのアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバチン酸ジブチル、及びセバチン酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

20

【0100】

ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)ブロック及び/又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物、及び末端エーテル変性化合物等が挙げられる。

30

【0101】

エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

【0102】

その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール等が挙げられる。

40

【0103】

本発明の熱成形材料が可塑剤を含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体100質量部に対して通常5質量部以下であり、0.005~5質量部が好ましく、より好ましくは0.01~1質量部である。

【0104】

50

本発明の成形体は、前記セルロース誘導体を含む熱成形材料を成形することにより得られる。より具体的には、前記セルロース誘導体、又は、前記セルロース誘導体及び必要に応じて各種添加剤等を含む熱成形材料を加熱し、各種の成形方法により成形する工程を含む製造方法によって得られる。

成形方法としては、例えば、射出成形、押し出し成形、ブロー成形等が挙げられる。

加熱温度は、通常 160 ~ 300 であり、好ましくは 180 ~ 260 である。

【0105】

本発明の成形体の用途は、とくに限定されるものではないが、例えば、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）の内装又は外装部品、自動車、機械部品、住宅・建築用材料等が挙げられる。これらの中でも、優れた耐熱性及び耐衝撃性を有しており、環境への負荷が小さい観点から、例えば、コピー機、プリンター、パソコン、テレビ等といった電気電子機器用の外装部品（特に筐体）として好適に使用することができる。

【実施例】

【0106】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0107】

<合成例1：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-1）の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ60MP-4000；松本油脂製；H-1）30g、N,N-ジメチルアセトアミド2250mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド84mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80 ~ 90 に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（C-1）（アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（33.7g）。

【0108】

<合成例2：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-2）の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ65MP-4000；松本油脂製；H-2）60g、N,N-ジメチルアセトアミド2100mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド124mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80 ~ 90 に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（C-2）（アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（73.2g）。

【0109】

<合成例3：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-3）の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ90MP-4000；松本油脂製；H-3）60g、N,N-ジメチルアセトアミド2100mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド168mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80 ~ 90 に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行

った。得られた白色固体を100で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体(C-3)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(78.7g)。

【0110】

<合成例4：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-4)の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ90MP-4000;松本油脂製;H-3)30g、N,N-ジメチルアセトアミド1500mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド20.6mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80~90に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体(C-4)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(34.0g)。

10

【0111】

<合成例5：プロピオニルオキシプロピルメチルプロピオニルセルロース(C-5)の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ90MP-4000;松本油脂製;H-3)60g、N,N-ジメチルアセトアミド2100mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、プロピオニルクロライド192mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80~90に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体(C-5)(プロピオニルオキシプロピルメチルプロピルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(84.5g)。

20

【0112】

<合成例6：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-6)の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名メトローズ90SH-100;信越化学製;H-4)60g、N,N-ジメチルアセトアミド2100mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド101mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80~90に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体(C-6)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(79.4g)。

30

40

【0113】

<合成例7：ブチリルオキシプロピルメチルブチリルセルロース(C-7)の合成>

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ90MP-4000;松本油脂製;H-3)60g、N,N-ジメチルアセトアミド2100mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、ブチリルクロライド147mLをゆっくりと滴下し、系の温度を80~90に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。メタノールを100mL、水を800mL滴下した後、反応溶液を水10Lへ激しく攪拌しながら投入した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100で6時間真空乾燥するこ

50

とにより目的のセルロース誘導体 (C - 7) (ブチリルオキシプロピルメチルブチリルセルロース、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (75.1 g)。

【0114】

<合成例 8 : アセトキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルアセチルプロピオニルセルロース (C - 8) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 5 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 60 g、N, N - ジメチルアセトアミド 2100 mL を量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド 66.4 mL、プロピオニルクロライド 81.2 mL の混合液をゆっくりと滴下し、系の温度を 80 ~ 90 に昇温した。このまま 3 時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却しそのまま一晩放置した。メタノールを 100 mL、水を 800 mL 滴下した後、反応溶液を水 10 L へ激しく攪拌しながら投入した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で 3 回洗浄を行った。白色固体をメタノールで溶解させ、その溶液を水に落とすことで得られた白色固体を 100 で 6 時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体 (C - 8) (アセトキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルアセチルプロピオニルセルロース、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (77.1 g)。

10

【0115】

<合成例 9 : アセトキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルアセチルプロピオニルセルロース (C - 9) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 5 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 60 g、N, N - ジメチルアセトアミド 2100 mL を量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド 66.4 mL、プロピオニルクロライド 40.6 mL の混合液をゆっくりと滴下し、系の温度を 80 ~ 90 に昇温した。このまま 3 時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却しそのまま一晩放置した。メタノールを 100 mL、水を 800 mL 滴下した後、反応溶液を水 10 L へ激しく攪拌しながら投入した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で 3 回洗浄を行った。白色固体をメタノールで溶解させ、その溶液を水に落とすことで得られた白色固体を 100 で 6 時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体 (C - 9) (アセトキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルアセチルプロピオニルセルロース、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (70.1 g)。

20

30

【0116】

<合成例 10 : アセトキシプロピルブチリルオキシプロピルメチルアセチルブチリルセルロース (C - 10) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 5 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 60 g、N, N - ジメチルアセトアミド 2100 mL を量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド 50.4 mL、ブチリルクロライド 73.5 mL の混合液をゆっくりと滴下し、系の温度を 80 ~ 90 に昇温した。このまま 3 時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却しそのまま一晩放置した。メタノールを 100 mL、水を 800 mL 滴下した後、反応溶液を水 10 L へ激しく攪拌しながら投入した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で 3 回洗浄を行った。白色固体をメタノールで溶解させ、その溶液を水に落とすことで得られた白色固体を 100 で 6 時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体 (C - 10) (アセトキシプロピルブチリルオキシプロピルメチルアセチルブチリルセルロース、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (74.3 g)。

40

【0117】

<合成例 11 : ブチリルオキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルブチリルプロピオニルセルロース (C - 11) の合成 >

50

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた5 Lの三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ90MP-4000；松本油脂製；H-3）60 g、N,N-ジメチルアセトアミド2100 mLを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、プロピオニルクロライド60.9 mL、ブチリルクロライド73.5 mLの混合液をゆっくりと滴下し、系の温度を80 ~ 90 に昇温した。このまま3時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却しそのまま一晩放置した。メタノールを100 mL、水を800 mL滴下した後、反応溶液を水10 Lへ激しく攪拌しながら投入した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で3回洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（C-11）（ブチリルオキシプロピルプロピオニルオキシプロピルメチルブチリルプロピオニルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（69.6 g）。

10

【0118】

<合成例12：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-12）の合成>

1 Lのニーダー（攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー）にヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ90MP-4000；松本油脂製）30 g、メタンスルホン酸0.74 g、無水酢酸57.4 mLを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35 まで昇温し、酢酸120 mLを30分かけて滴下した後、更に2時間保持し、アセチル化を行った。攪拌しながら水180 mLをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420 mL中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体（C-12）（アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（35.5 g）。

20

【0119】

<合成例13：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-13）の合成>

1 Lのニーダー（攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー）にヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ90MP-4000；松本油脂製）30 g、硫酸0.37 g、無水酢酸57.4 mLを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35 まで昇温し、酢酸120 mLを30分かけて滴下した後、更に2時間保持し、アセチル化を行った。攪拌しながら水180 mLをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420 mL中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体（C-13）（アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（34.2 g）。

30

【0120】

<合成例14：プロピオニルオキシプロピルメチルプロピオニルセルロース（C-14）の合成>

1 Lのニーダー（攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー）にヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ90MP-4000；松本油脂製）30 g、メタンスルホン酸0.74 g、無水プロピオン酸77.2 mLを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35 まで昇温し、プロピオン酸120 mLを30分かけて滴下した後、更に3時間保持し、エステル化を行った。攪拌しながら水180 mLをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希プロピオン酸420 mL中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100 で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体（C-14）（プロピオニルオキシプロピルメチルプロピオニルセルロース、置換度は表1に記載）を白色粉体として得た（34.5 g）。

40

【0121】

50

<合成例15：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-15)の合成>

1 Lのニーダー(攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー)にヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名メトローズ90SH-100;信越化学製)30g、メタンスルホン酸0.74g、無水酢酸57.4mlを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35℃まで昇温し、酢酸120mlを30分かけて滴下した後、更に2時間保持し、アセチル化を行った。攪拌しながら水180mlをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420ml中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体(C-15)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(33.5g)。

10

【0122】

<合成例16：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-16)の合成>

1 Lのニーダー(攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー)にヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ65MP-4000;松本油脂製)30g、メタンスルホン酸0.74g、無水酢酸57.4mlを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35℃まで昇温し、酢酸120mlを30分かけて滴下した後、更に2時間保持し、アセチル化を行った。攪拌しながら水180mlをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420ml中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体(C-16)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(35.4g)。

20

【0123】

<合成例17：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-17)の合成>

ヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ90MP-4000;松本油脂製)30g、酢酸60mlを仕込み、6時間かけて十分に含浸させた。この酢酸を含浸したヒドロキシプロピルメチルセルロースを1Lのニーダー(攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー)に攪拌しながら仕込み、温度を50℃とした。この酢化反応器に無水酢酸57.4mlを加えた後、酢化反応器を真空ポンプにより減圧し、真空度を60 Torrに制御した。メタンスルホン酸0.74g、酢酸60mlの混合液を、30分かけて酢化反応機に仕込み、反応を開始させた(反応開始はメタンスルホン酸と酢酸混合液を入れ始めた時点とする)。反応系は沸騰状態となり、酢酸と無水酢酸との混合蒸気が取り除かれた。反応開始60分後に減圧解除した。ここまでの留去液量は75mlであった。攪拌しながら水180mlをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420ml中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体(C-17)(アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表1に記載)を白色粉体として得た(35.8g)。

30

【0124】

<合成例18：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース(C-18)の合成>

1 Lのニーダー(攪拌機としてシグマブレードを有する二軸のウェルナー型ニーダー)にヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名マーポローズ90MP-4000;松本油脂製)30g、メタンスルホン酸0.74g、無水酢酸57.4mlを量り取り、室温で10分攪拌の後、反応系の温度を35℃まで昇温し、酢酸120mlを30分かけて滴下した後、更に2時間保持し、アセチル化を行った。反応溶液に10%酢酸カルシウムを15g入れ反応を停止させた。攪拌しながら水180mlをゆっくり滴下した。このドープ溶液を10%希酢酸420ml中に攪拌下投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で洗浄を行った後、更に0.1%水酸化カルシウム水溶液で洗浄した。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することにより、目的のセル

40

50

ローズ誘導体 (C - 18) (アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (36.0 g)。

【0125】

<合成例 19 : アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ (C - 19) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 3 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルローズ (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 50 g、酢酸エチル 300 ml、酢酸 700 ml を量り取った。攪拌しながら、内温が 65 になるまで昇温した後、無水酢酸 161.7 ml を添加し、更にメタンスルホン酸 0.49 g を添加した。このまま 5 時間攪拌した後、反応系の温度を 30 まで冷却した。反応溶液に水 100 ml を添加し、次にメタノールを 150 ml 添加し、更に水 1.2 L を滴下して加えた後、10 分攪拌し、攪拌を止めて 10 分静置し、スラリーを沈降させた。上ずみを 1.5 L を抜き取った後、攪拌をしながら、メタノール 150 ml 添加し、更に水 1 L を滴下して加えた後、30 分攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過によりろ別し、1 L の水で洗浄を行った。得られた白色結晶を 100 で 6 時間真空乾燥することにより、目的のセルローズ誘導体 (C - 19) (アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (56.2 g)。

10

【0126】

<合成例 20 : アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ (C - 20) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 3 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルローズ (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 50 g、酢酸エチル 300 ml、酢酸 700 ml を量り取った。攪拌しながら、内温が 65 になるまで昇温した後、無水酢酸 161.7 ml を添加し、更に硫酸 0.25 g を添加した。このまま 4 時間攪拌した後、反応系の温度を 30 まで冷却した。反応溶液に水 100 ml を添加し、次にメタノールを 150 ml 添加し、更に水 1.2 L を滴下して加えた後、10 分攪拌し、攪拌を止めて 10 分静置し、スラリーを沈降させた。上ずみを 1.5 L を抜き取った後、攪拌をしながら、メタノール 150 ml 添加し、更に水 1 L を滴下して加えた後、30 分攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過によりろ別し、1 L の水で洗浄を行った。得られた白色結晶を 100 時間で 6 時間真空乾燥することにより、目的のセルローズ誘導体 (C - 20) (アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (55.0 g)。

20

30

【0127】

<合成例 21 : プロピオニルオキシプロピルメチルプロピオニルセルローズ (C - 21) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 3 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルローズ (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油脂製 ; H - 3) 50 g、酢酸エチル 300 ml、プロピオン酸 700 ml を量り取った。攪拌しながら、内温が 65 になるまで昇温した後、無水プロピオン酸 217 ml を添加し、更にメタンスルホン酸 1.23 g を添加した。このまま 5 時間攪拌した後、反応系の温度を 30 まで冷却した。反応溶液に水 100 ml を添加し、次にメタノールを 150 ml 添加し、更に水 1.2 L を滴下して加えた後、10 分攪拌し、攪拌を止めて 10 分静置し、スラリーを沈降させた。上ずみを 1.5 L を抜き取った後、攪拌をしながら、メタノール 150 ml 添加し、更に水 1 L を滴下して加えた後、30 分攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過によりろ別し、1 L の水で洗浄を行った。得られた白色結晶を 100 時間で 6 時間真空乾燥することにより、目的のセルローズ誘導体 (C - 21) (プロピオニルオキシプロピルメチルプロピオニルセルローズ、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (61.5 g)。

40

【0128】

<合成例 22 : アセトキシプロピルメチルアセチルセルローズ (C - 22) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 3 L の三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルローズ (商品名マーポローズ 90 MP - 4000 ; 松本油

50

脂製；H - 3) 5 0 g、アセトニトリル 5 0 0 m l、酢酸 5 0 0 m l を量り取った。攪拌しながら、内温が 4 5 になるまで昇温した後、無水酢酸 1 6 1 . 9 m l を添加し、更にメタンスルホン酸 0 . 3 7 g を添加した。このまま 4 時間攪拌した後、反応系の温度を 3 0 まで冷却した。反応溶液にメタノールを 2 0 0 m l 添加し、更に水 1 . 5 L を滴下して加えた後、1 0 分攪拌し、攪拌を止めて 1 0 分静置し、スラリーを沈降させた。上ずみを 2 . 4 L を抜き取った後、攪拌をしながら、メタノール 5 0 0 m l 添加し、更に水 1 L を滴下して加えた後、3 0 分攪拌した。析出した白色固体を吸引ろ過によりろ別し、5 0 0 m l の水で洗浄を行った。得られた白色結晶を 1 0 0 時間で 6 時間真空乾燥することにより、目的のセルロース誘導体 (C - 2 2) (アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、置換度は表 1 に記載) を白色粉体として得た (5 6 . 2) 。

10

【 0 1 2 9 】

< 合成例 2 3 : ベンゾイルオキシプロピルメチルセルロースベンゾエート (C - 2 3) の合成 >

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 5 L の三ツ口フラスコにヒドロキプロピルメチルセルロース (90MP - 4000 : 松本油脂製) 7 5 g、ピリジン 2 5 0 0 m l を量り取り、室温で攪拌した。ここに水冷下、ベンゾイルクロリド 2 5 0 m l をゆっくりと滴下し、6 0 で 3 時間攪拌した。その後、室温に戻し、更にベンゾイルクロライド 2 5 0 m l をゆっくりと滴下し、6 0 で 3 時間攪拌した。反応後、室温に戻し、氷冷下、メタノールをゆっくりと 1 5 0 0 m l 滴下することで、白色固体が析出した。デカンテーションにて上澄みを取り去り、更にメタノールを 3 0 0 0 m l 添加したのち、白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量のメタノール溶媒で 3 回洗浄を行った。得られた白色固体を 8 0 で 6 時間真空乾燥することによりベンゾイルオキシプロピルメチルセルロースベンゾエート (C - 2 3) を得た。

20

【 0 1 3 0 】

なお、以上で得られた化合物について、セルロースに含まれる水酸基 (R^2 、 R^3 及び R^6) に置換された官能基の種類、並びに DS_a 、 MS 、 DS_c は、Cellulose Communication 6,73-79(1999)に記載の方法を利用して、 1H -NMRにより、観測及び決定した。

【 0 1 3 1 】

< セルロース誘導体の分子量測定 >

得られたセルロース誘導体について、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) を測定した。これらの測定方法は以下の通りである。

30

[分子量及び分子量分布]

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いた。具体的には、N - メチルピロリドン溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から予め求められた換算分子量校正曲線を用いて求めた。GPC装置は、HLC - 8220GPC (東ソー社製) を使用した。

【 0 1 3 2 】

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び置換度をまとめて表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

40

【表1】

表1

	セルロース誘導体	A)炭化水素基		B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基			C)アシル基	DSb+DSc	Mn × 10 ³	Mw × 10 ³
		種類	DSa	アシル基の種類	アルキレンオキシ基の種類	MS*				
合成例1	C-1	メチル基	1.95	アセチル基	プロピレンオキシ	0.29	アセチル基	1.05	62	185
合成例2	C-2	メチル基	1.84	アセチル基	プロピレンオキシ	0.22	アセチル基	1.16	135	617
合成例3	C-3	メチル基	1.47	アセチル基	プロピレンオキシ	0.24	アセチル基	1.53	114	770
合成例4	C-4	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基	1.3	120	680
合成例5	C-5	メチル基	1.5	プロピオニル基	プロピレンオキシ	0.18	プロピオニル基	1.5	101	402
合成例6	C-6	メチル基	1.43	アセチル基	プロピレンオキシ	0.19	アセチル基	1.57	67	237
合成例7	C-7	メチル基	1.45	ブチリル基	プロピレンオキシ	0.25	ブチリル基	1.29	57	294
合成例8	C-8	メチル基	1.45	アセチル基 プロピオニル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基 プロピオニル基	1.55	128	566
合成例9	C-9	メチル基	1.45	アセチル基 プロピオニル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基 プロピオニル基	1.55	96	440
合成例10	C-10	メチル基	1.45	アセチル基 ブチリル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基 ブチリル基	1.47	134	501
合成例11	C-11	メチル基	1.45	プロピオニル基 ブチリル基	プロピレンオキシ	0.25	プロピオニル基 ブチリル基	1.18	88	332
合成例12	C-12	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基	1.53	120	610
合成例13	C-13	メチル基	1.46	アセチル基	プロピレンオキシ	0.24	アセチル基	1.5	105	550
合成例14	C-14	メチル基	1.45	プロピオニル基	プロピレンオキシ	0.22	プロピオニル基	1.45	103	530
合成例15	C-15	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.2	アセチル基	1.56	65	250
合成例16	C-16	メチル基	1.86	アセチル基	プロピレンオキシ	0.21	アセチル基	1.04	130	615
合成例17	C-17	メチル基	1.44	アセチル基	プロピレンオキシ	0.24	アセチル基	1.54	123	585
合成例18	C-18	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.24	アセチル基	1.55	125	593
合成例19	C-19	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基	1.45	107	490
合成例20	C-20	メチル基	1.46	アセチル基	プロピレンオキシ	0.25	アセチル基	1.46	110	525
合成例21	C-21	メチル基	1.44	プロピオニル基	プロピレンオキシ	0.23	プロピオニル基	1.58	107	499
合成例22	C-22	メチル基	1.45	アセチル基	プロピレンオキシ	0.26	アセチル基	1.53	106	502
合成例23	C-23	メチル基	1.45	ベンゾイル基	プロピレンオキシ	0.25	ベンゾイル基	1.55	125	751

*: MSはアルキレンオキシ基のモル置換度を表す。

【0134】

上記表中、セルロース誘導体C-1~C-4、C-6、C-12、C-13、C-15~C-20、C-22における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”はいずれも下記式(3-1-1)の構造を含む基であり、セルロース誘導体C-5、C-14、C-21における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”はいずれも下記式(3-1-2)の構造を含む基である。また、C-7における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”は下記(3-1-3)の構造を含む基であり、C-8、C-9における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”は、いずれも下記式(3-1-1)の構造を含む基と下記式(3-1-2)の構造を含む基であり、C-10における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”は、下記式(3-1-1)の構造を含む基と下記式(3-1-3)の構造を含む基であり、C-11における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”は、下記式(3-1-2)の構造を含む基と下記式(3-1-3)の構造を含む基であり、C-23における“B)アシル基とアルキレンオキシ基とを含む基”は、下記式(3-1-4)の構造を含む基である。

【0135】

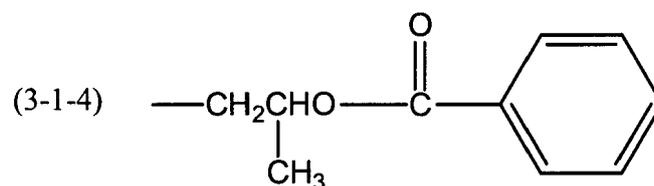
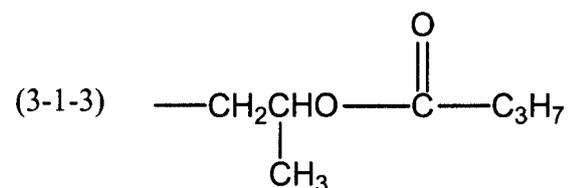
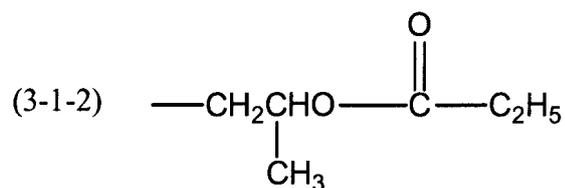
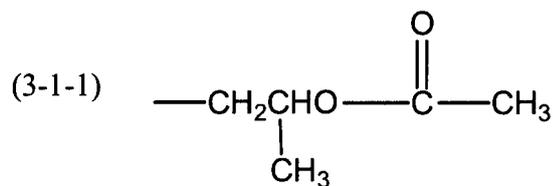
10

20

30

40

【化 8】



10

20

【0136】

<セルロース誘導体の熔融開始温度測定>

得られたセルロース誘導体及び原料であるマーポローズ及びメトロローズについて、熔融開始温度を測定した。これらの測定方法は以下の通りである。

30

[熔融開始温度 (T m)]

フローテスター (島津製作所製) において荷重 1 0 0 k g にて、昇温速度 5 / m i n で昇温したときの樹脂の流出開始温度を測定し、熔融開始温度とした。熔融開始温度を表 2 に示す。

【0137】

<セルロース誘導体の熱分解開始温度測定>

得られたセルロース誘導体及び原料であるマーポローズ及びメトロローズについて、熱分解開始温度を測定した。これらの測定方法は以下の通りである。

[熱分解開始温度 (T d)]

熱重量/示差熱分析装置 (Seiko Instruments Inc. 製) を用い、窒素雰囲気下にて 1 0 / m i n で昇温したときのサンプルの 2 % 重量減少温度を測定し、熱分解開始温度とした。熱分解開始温度を表 2 に示す。

40

【0138】

【表 2】

表2

	セルロース 誘導体	T _m [°C]	T _d [°C]	T _d -T _m [°C]
合成例1	C-1	140	309	169
合成例2	C-2	164	331	167
合成例3	C-3	175	327	152
合成例4	C-4	170	323	153
合成例5	C-5	145	318	173
合成例6	C-6	164	318	154
参考例1	H-1	215	306	91
参考例2	H-2	240	302	62
参考例3	H-3	240	299	59
参考例4	H-4	258	295	37

10

【0139】

20

【表 3】

表2(つづき)

	セルロース 誘導体	T _m [°C]	T _d [°C]	T _d -T _m [°C]
合成例7	C-7	127	325	198
合成例8	C-8	162	324	162
合成例9	C-9	163	330	167
合成例10	C-10	148	327	179
合成例11	C-11	135	325	190
合成例12	C-12	170	320	150
合成例13	C-13	171	320	149
合成例14	C-14	150	320	170
合成例15	C-15	170	321	171
合成例16	C-16	165	330	165
合成例17	C-17	173	320	147
合成例18	C-18	175	325	150
合成例19	C-19	173	320	147
合成例20	C-20	177	325	148
合成例21	C-21	152	321	169
合成例22	C-22	172	320	148
合成例23	C-23	198	333	135

30

40

【0140】

表2からわかるように、原料をエステル化することで大幅に溶融開始温度を低減することがわかる。また、T_d-T_mが大幅に大きくなっており、このことは熱可塑性を利用した

50

成形がしやすくなっていることを示している。

【 0 1 4 1 】

また、カルボキシ基を有する、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート 5 5 及びヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート 5 0 (共に A C R O S 社製) の T d を測定したところ、いずれも 2 0 0 以下であった。このことからカルボキシ基を有さないことが好ましいことが分かる。

【 0 1 4 2 】

得られたセルロース誘導体及び原料であるマーポローズ及びメトローズについて、水への溶解度を測定した。溶解度の測定方法は以下の通りである。

[水への溶解度測定]

2 5 の水 1 0 0 g に対して各試料を加えて攪拌し、溶解の有無を確認した。結果を下記表に示す。なお、以下の表において、溶解量が 5 g 以下のものを「不溶」とし、5 g より多い量であったものを「溶解」とした。

【 0 1 4 3 】

【表 4】

表3

	セルロース 誘導体	溶解性
合成例 1	C-1	不溶
合成例 2	C-2	不溶
合成例 3	C-3	不溶
合成例 4	C-4	不溶
合成例 5	C-5	不溶
合成例 6	C-6	不溶
参考例 1	H-1	溶解
参考例 2	H-2	溶解
参考例 3	H-3	溶解
参考例 4	H-4	溶解

【 0 1 4 4 】

10

20

30

【表 5】

表3(つづき)

	セルロース誘導体	
合成例7	C-7	不溶
合成例8	C-8	不溶
合成例9	C-9	不溶
合成例10	C-10	不溶
合成例11	C-11	不溶
合成例12	C-12	不溶
合成例13	C-13	不溶
合成例14	C-14	不溶
合成例15	C-15	不溶
合成例16	C-16	不溶
合成例17	C-17	不溶
合成例18	C-18	不溶
合成例19	C-19	不溶
合成例20	C-20	不溶
合成例21	C-21	不溶
合成例22	C-22	不溶
合成例23	C-23	不溶

10

20

【0145】

表3から、ヒドロキシプロピルメチルセルロースは水に対して溶解するのに対し、本願のセルロース誘導体は不溶であることがわかる。

30

【0146】

<実施例1：セルロース誘導体からなる成形体の作製>

[試験片作製]

上記で得られたセルロース誘導体(C-1)を射出成形機((株)井元製作所製、半自動射出成形機)に供給してシリンダー温度200、金型温度30、射出圧力1.5 kgf/cm²にて4×10×80mmの多目的試験片(衝撃試験片及び熱変形試験片)を成形した。金型温度は30とした。

【0147】

<実施例2～23、比較例1～6>

実施例1と同様にして、セルロース誘導体(C-2)～(C-23)、比較化合物として原料セルロース誘導体(H-1)～(H-4)及び、(H-5)(ダウケミカル製：エチルセルロース、エトキシ置換度2.6)、(H-6)(イーストマンケミカル製：セルロースアセテートプロピレート、アセチル置換度0.1、プロピオニル置換度2.5)を用いて、表4の成形条件に従って成形し試験片を作製した。

40

【0148】

<試験片の物性測定>

得られた試験片について、下記の方法にしたがってシャルピー衝撃強度及び熱変形温度(HDT)を測定した。結果を表2に示す。

[シャルピー衝撃強度]

ISO179に準拠して、射出成形にて成形した試験片に入射角45±0.5°、先端

50

0.25 ± 0.05 mmのノッチを形成し、23 ± 2、50% ± 5% RHで48時間以上静置した後、シャルピー衝撃試験機（（株）東洋精機製作所製）によってエッジワイズにて衝撃強度を測定した。

【熱変形温度（HDT）】

ISO75に準拠して、試験片の中央に一定の曲げ荷重（1.8 MPa）を加え（フラットワイズ方向）、等速度で昇温させ、中央部のひずみが0.34 mmに達したときの温度を測定した。

【0149】

【表6】

表4

	セルロース 誘導体	シリンダー 温度(°C)	金型温度 (°C)	シャルピー衝撃 強度(kJ/m ²)	HDT (°C)
実施例1	C-1	200	30	1.9	82
実施例2	C-2	205	30	9.6	96
実施例3	C-3	200	30	15.1	112
実施例4	C-4	200	30	8.1	107
実施例5	C-5	190	30	8.9	75
実施例6	C-6	190	30	8.4	108
比較例1	H-1	成形不可			
比較例2	H-2	成形不可			
比較例3	H-3	成形不可			
比較例4	H-4	成形不可			
比較例5	H-5	220	30	13.8	89
比較例6	H-6	220	30	2.0	80

【0150】

【表 7】

表4(つづき)

	セルロース誘導体	シリンダー温度 (°C)	金型温度 (°C)	シャルピー衝撃 強度(KJ/m ²)	HDT (°C)
合成例7	C-7	140	30	11.2	65
合成例8	C-8	190	30	10.9	88
合成例9	C-9	190	30	13.4	85
合成例10	C-10	175	30	6.2	91
合成例11	C-11	155	30	10.3	78
合成例12	C-12	200	30	10.5	110
合成例13	C-13	200	30	9.5	112
合成例14	C-14	190	30	9.3	80
合成例15	C-15	200	30	10.9	103
合成例16	C-16	200	30	8.3	108
合成例17	C-17	200	30	8.1	111
合成例18	C-18	200	30	9.2	113
合成例19	C-19	200	30	9.5	114
合成例20	C-20	200	30	10.1	109
合成例21	C-21	190	30	9.2	77
合成例22	C-22	200	30	10	109
合成例23	C-23	210	30	4.2	106

【0151】

表4の結果から明らかなように、原料のセルロース誘導体(H-1)~(H-4)が熱可塑性を発現しないのに対し、これらに対してアシル基を修飾した本実施例1~6のセルロース誘導体(C-1)~(C-23)は、好適な熱可塑性が付与され成形可能になったうえ、高い耐衝撃性及び耐熱性を発現していることがわかる。また、比較例5,6のセルロース誘導体(H-5)、(H-6)は熱成形可能であったが、これらと比較しても本実施例1~23のセルロース誘導体(C-1)~(C-23)は、低い温度で成形できかつシャルピー衝撃強度、HDTともに同等若しくはそれ以上の結果を与えていることがわかる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開平05 - 339301 (JP, A)
特開2009 - 040868 (JP, A)
特開2006 - 282885 (JP, A)
特表2005 - 525446 (JP, A)
特開2003 - 329835 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 1/32
B29C 51/00 - 51/46
C08B 13/00 - 13/02
C08J 5/00 - 5/24
B29K 1:00