

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-132455

(P2011-132455A)

(43) 公開日 平成23年7月7日(2011.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 1/32 (2006.01)	CO8L 1/32	4C090
CO8L 89/00 (2006.01)	CO8L 89/00	4J002
CO8B 13/00 (2006.01)	CO8B 13/00	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-295092 (P2009-295092)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成21年12月25日 (2009.12.25)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
		(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	芳谷 俊英 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	4C090 AA05 BA31 BB52 BB92 BB94 BD09 BD11 BD17 BD50 DA10 4J002 AB031 AD012 AD022 AD032 GQ00

(54) 【発明の名称】 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) 【要約】

【課題】 良好な熱可塑性、耐衝撃性、燃焼特性を有する成形材料を提供すること。

【解決手段】 セルローズに含まれる水酸基の水素原子が、

下記A) で置換された基を少なくとも1つ、及び

下記B) で置換された基を少なくとも1つ含むセルローズ誘導体と、

たんぱく質とを含有する成形材料。

A) 炭化水素基： - R_AB) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、
 下記 A) で置換された基を少なくとも 1 つ、及び
 下記 B) で置換された基を少なくとも 1 つ含むセルロース誘導体と、
 たんぱく質とを含有する成形材料。

A) 炭化水素基： - R_A

B) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。)

【請求項 2】

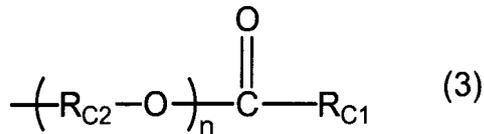
前記セルロース誘導体が、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記 C) で置換された基を少なくとも 1 つ含む、請求項 1 に記載の成形材料。 10

C) アルキレンオキシ基： - R_{C2} - O - とアシル基： - CO - R_{C1} とを含む基 (R_{C1} は炭化水素基を表し、R_{C2} は炭素数が 2 または 3 のアルキレン基を表す。)

【請求項 3】

前記 C) アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基が、下記一般式 (3) で表される構造を含む基である、請求項 1 又は 2 に記載の成形材料。

【化 1】



20

(式中、R_{C1} は炭化水素基を表し、R_{C2} は炭素数が 2 または 3 のアルキレン基を表す。
 n は 1 以上の整数を表す。)

【請求項 4】

前記 R_A が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 5】

前記 R_A がメチル基又はエチル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の成形材料。 30

【請求項 6】

前記 R_B 及び R_{C1} が、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 7】

前記 R_B 及び R_{C1} 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 ~ 6 のいずれかに記載の成形材料。

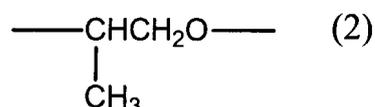
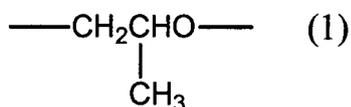
【請求項 8】

前記 R_B が、炭素数 3 ~ 10 の分岐構造を有する炭化水素基である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 9】

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 2 ~ 8 のいずれかに記載の成形材料。 40

【化 2】



50

【請求項 10】

前記セルロース誘導体が、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さない、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 11】

前記セルロース誘導体が水に不溶である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 12】

前記たんぱく質がフィブロイン、グルテン、コラーゲン、ゼラチンおよびグリシニンから選択された少なくとも 1 種のたんぱく質であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の成形材料。

10

【請求項 13】

前記たんぱく質が、コラーゲンおよびゼラチンから選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 12 に記載の成形材料。

【請求項 14】

前記セルロース誘導体と前記たんぱく質との含有質量比（セルロース誘導体 / たんぱく質）が、60 / 40 以上である、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の成形材料。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の成形材料を成形して得られる成形体。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の成形材料を加熱し、成形する工程を含む、成形体の製造方法。

20

【請求項 17】

請求項 15 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】

【0001】

本発明は、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】

【0002】

30

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。

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、また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。

40

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

50

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。

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。

【0003】

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。

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。

【0004】

特許文献7には、デンプン、たんぱく質、セルロース繊維、ポリフェノール類、及び塩化ナトリウムを含む組成物を加熱下にて成形する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭56-55425号公報

【特許文献2】特開2008-24919号公報

【特許文献3】米国特許第3979179号明細書

【特許文献4】米国特許第3940384号明細書

【特許文献5】国際公開第09/010837号

【特許文献6】特許第3017412号明細書

【特許文献7】特開2009-114265号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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。

例えば、上記特許文献3、4、及び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、強度が不足してお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およ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。

また、特許文献7に記載されたデンプン、たんぱく質、セルロース繊維、ポリフェノール類、及び塩化ナトリウムを含む組成物は、耐衝撃性の観点で改善の余地があると考えられる。

また、一般的に、成形材料は燃焼時のドリップが少ないものが好ましく、セルロース誘導体を用いた成形材料についても燃焼特性の観点で改良が望まれている。

【0007】

本発明の目的は、良好な熱可塑性、耐衝撃性、燃焼特性を有する成形材料及び成形体を

提供することである。また、本発明の別の目的は、該成形体の製造方法、及び該成形体から構成される電気電子機器用筐体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、セルロースの分子構造に着目し、セルロースをエーテル構造とエステル構造を有する特定構造のセルロース誘導体とし、該特定構造のセルロース誘導体とたんぱく質とを含有する成形材料により、熱可塑性、耐衝撃性、燃焼特性の全ての観点で優れた性能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。

【0009】

10

[1]

セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、
下記A)で置換された基を少なくとも1つ、及び
下記B)で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体と、
たんぱく質とを含有する成形材料。

A)炭化水素基：-R_A

B)アシル基：-CO-R_B (R_Bは炭化水素基を表す。)

[2]

前記セルロース誘導体が、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記C)で置換された基を少なくとも1つ含む、[1]に記載の成形材料。

20

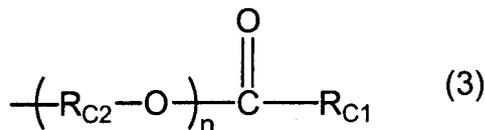
C)アルキレンオキシ基：-R_{C2}-O-とアシル基：-CO-R_{C1}とを含む基 (R_{C1}は炭化水素基を表し、R_{C2}は炭素数が2または3のアルキレン基を表す。)

[3]

前記C)アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基が、下記一般式(3)で表される構造を含む基である、[1]又は[2]に記載の成形材料。

【0010】

【化1】



30

【0011】

(式中、R_{C1}は炭化水素基を表し、R_{C2}は炭素数が2または3のアルキレン基を表す。nは1以上の整数を表す。)

[4]

前記R_Aが炭素数1~4のアルキル基である、[1]~[3]のいずれかに記載の成形材料。

[5]

40

前記R_Aがメチル基又はエチル基である、[1]~[4]のいずれかに記載の成形材料。

[6]

前記R_B及びR_{C1}が、それぞれ独立に、アルキル基又はアリアル基である、[1]~[5]のいずれかに記載の成形材料。

[7]

前記R_B及びR_{C1}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]~[6]のいずれかに記載の成形材料。

[8]

前記R_Bが、炭素数3~10の分岐構造を有する炭化水素基である、[1]~[6]の

50

いずれかに記載の成形材料。

[9]

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、 [2] ~ [8] のいずれかに記載の成形材料。

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 3 】

[1 0]

前記セルロース誘導体が、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さない、 [1] ~ [9] のいずれかに記載の成形材料。

[1 1]

前記セルロース誘導体が水に不溶である、 [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の成形材料。

[1 2]

前記たんぱく質がフィブロイン、グルテン、コラーゲン、ゼラチンおよびグリシニンから選択された少なくとも1種のたんぱく質であることを特徴とする、 [1] ~ [1 1] のいずれかに記載の成形材料。

20

[1 3]

前記たんぱく質が、コラーゲンおよびゼラチンから選択された少なくとも1種であることを特徴とする [1 2] に記載の成形材料。

[1 4]

前記セルロース誘導体と前記たんぱく質との含有質量比 (セルロース誘導体 / たんぱく質) が、60 / 40 以上である、 [1] ~ [1 3] のいずれかに記載の成形材料。

[1 5]

[1] ~ [1 4] のいずれかに記載の成形材料を成形して得られる成形体。

30

[1 6]

[1] ~ [1 4] のいずれかに記載の成形材料を加熱し、成形する工程を含む、成形体の製造方法。

[1 7]

[1 5] 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 】

【 0 0 1 4 】

本発明の成形材料は、優れた熱可塑性を有するため、加熱成形などにより成形体とすることができる。また、本発明の成形材料によって形成された成形体は、良好な熱可塑性、耐衝撃性、燃焼特性を有しており、例えば自動車、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、セルロース誘導体は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。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、

下記 A) で置換された基を少なくとも1つ、及び

下記 B) で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体 (以下、「セルロース誘導体」ともいう) と、

50

たんぱく質とを含有する成形材料に関する。

A) 炭化水素基： - R_A

B) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。)

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

1. セルロース誘導体

本発明の成形材料に含まれ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、

下記 A) で置換された基を少なくとも 1 つ、及び

下記 B) で置換された基を少なくとも 1 つ含むセルロース誘導体である。 10

A) 炭化水素基： - R_A

B) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。)

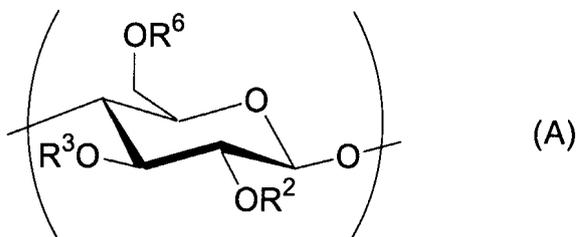
すなわち、本発明におけるセルロース誘導体は、セルロースエーテルエステルであり、セルロース { (C₆ H₁₀ O₅)_n } に含まれる水酸基の水素原子の少なくとも一部が、A) 炭化水素基： - R_A、B) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。) により置換されている。

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。

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】

20



【 0 0 1 8 】

30

上記一般式 (A) において、R²、R³ 及び R⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、A) 炭化水素基： - R_A、B) アシル基： - CO - R_B (R_B は炭化水素基を表す。)、又はその他の置換基を表す。ただし、R²、R³、及び R⁶ の少なくとも一部が A) 炭化水素基を表し、かつ R²、R³、及び R⁶ の少なくとも一部が B) アシル基を表す。

【 0 0 1 9 】

本発明における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部が A) 炭化水素基、及び B) アシル基によって、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なる。

さらには、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。 40

【 0 0 2 0 】

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 】

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、及び B) アシル基と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、 50

ひとつの繰り返し単位において前記 A) 炭化水素基、及び B) アシル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、例えば以下の態様が挙げられる。

(1) R^2 、 R^3 及び R^6 の少なくとも 1 つが、A) 炭化水素基で置換されている繰り返し単位と、 R^2 、 R^3 及び R^6 の少なくとも 1 つが、B) アシル基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 R^2 、 R^3 及び R^6 のいずれかが A) 炭化水素基、及び B) アシル基で置換されている (すなわち、ひとつの繰り返し単位中に前記 A) 及び B) の置換基を有する) 同種の繰り返し単位から構成されるセルロース誘導体。

(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、セルロース誘導体には、無置換の繰り返し単位 (すなわち、前記一般式 (A) において、 R^2 、 R^3 及び R^6 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。

また、セルロース誘導体は、水素原子、A) 炭化水素基、及び B) アシル基以外のその他の置換基を有していても良い。

【 0 0 2 2 】

A) 炭化水素基 : $-R_A$ は、脂肪族基、及び芳香族基のいずれでもよい。

R_A が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。

R_A が芳香族基である場合は、単環、及び縮環のいずれでもよい。 R_A が芳香族基である場合の好ましい炭素数は 6 ~ 18 であり、より好ましくは 6 ~ 14、さらに好ましくは 6 ~ 10 である。芳香族基としては、例えば、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、得られる成形材料 (以下「セルロース樹脂組成物」又は「樹脂組成物」と称する場合がある。) の耐衝撃性が優れることから、脂肪族基であることが好ましく、メルトフローレート等の成形加工性が優れることから、より好ましくはアルキル基であり、さら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特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

B) アシル基 : $-CO-R_B$ において、 R_B は炭化水素基を表す。 R_B は、脂肪族基、及び芳香族基のいずれでもよい。

R_B が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。

R_B が芳香族基である場合は、単環、及び縮環のいずれでもよい。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。

R_B は、好ましくはアルキル基またはアリアル基である。 R_B は、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基またはアリアル基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 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。

また、 R_B は、炭素数 3 ~ 10 の分岐構造を有する炭化水素基であることも好ましく、炭素数 3 ~ 10 の分岐構造を有するアルキル基であることがより好ましく、炭素数 7 ~ 9 の分岐構造を有するアルキル基であることが更に好ましい。

R_B としては、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、及びイソヘプチル基等が挙げられる。好ましくは、 R_B はメチル基、

10

20

30

40

50

エチル基、プロピル基、又は 2 - エチルヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、又は 2 - エチルヘキシル基である。

【 0 0 2 4 】

本発明の成形材料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) で置換された基を少なくとも 1 つ、及び前記 B) で置換された基を少なくとも 1 つ含むセルロース誘導体であるが、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記 C) で置換された基を少なくとも 1 つ含むことが耐衝撃性の観点から好ましい。

C) アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基 (R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が 2 又は 3 のアルキレン基を表す。)

【 0 0 2 5 】

前記 C) に含まれるアシル基 ($-CO-R_{C1}$) において、 R_{C1} は炭化水素基を表す。 R_{C1} が表す炭化水素基としては、前記 R_B で挙げたものと同様のものを適用することができる。 R_{C1} の好ましい範囲も前記 R_B と同様である。

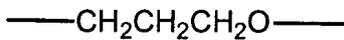
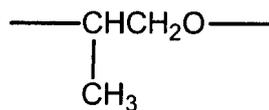
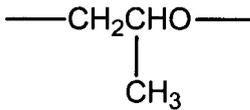
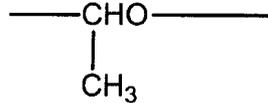
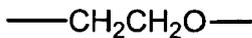
【 0 0 2 6 】

前記 C) に含まれるアルキレンオキシ基 ($-R_{C2}-O-$) において、 R_{C2} は炭素数が 2 または 3 のアルキレン基を表す。 R_{C2} 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。

アルキレンオキシ基 ($-R_{C2}-O-$) としては、具体的には下記構造が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【 化 4 】

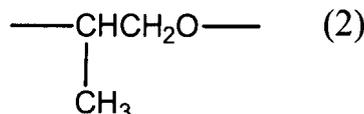
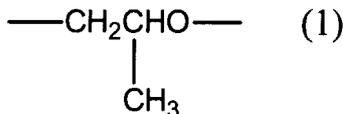


【 0 0 2 8 】

上記の中でも、得られる樹脂組成物の曲げ弾性率が優れることから、 $-R_{C2}-O-$ が分岐状である下記式 (1) 又は (2) で表される基が好ましい。

【 0 0 2 9 】

【 化 5 】



【 0 0 3 0 】

前記 C) の基は、アルキレンオキシ基を複数含んでいてもよいし、1 つだけ含むものであってもよい。好ましくは、前記 C) の基は、下記一般式 (3) で表すことができる。

【 0 0 3 1 】

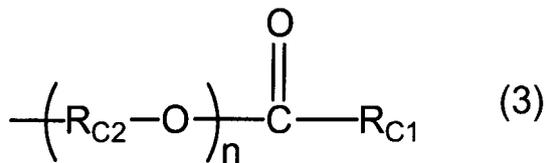
10

20

30

40

【化6】



【0032】

前記一般式(3)中、 R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2または3のアルキレン基を表す。 R_{C1} 及び R_{C2} の好ましい範囲は、前記したものと同様である。 n は1以上の整数である。 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。 n は好ましくは1~5であり、より好ましくは1~3であり、更に好ましくは1である。 R_{C2} は複数存在する場合は各々同じでも異なってもよいが、同じであることが好ましい。

また、本発明におけるセルロース誘導体は、アルキレンオキシ基を1つだけ含む前記C)の基(上記一般式(3)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C)の基(上記一般式(3)において n が2以上である基)とを含んでいてもよい。

【0033】

また、前記C)の基における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(R_{C2})が β -グルコース環構造側に結合していることが好ましい。

【0034】

前記A)における R_A 、前記B)における R_B 、前記C)における R_{C1} 及び R_{C2} 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。

【0035】

前記A)における R_A 、前記B)における R_B 、前記C)における R_{C1} 及び R_{C2} 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。ただし、置換基を含む場合でも R_{C2} の炭素数は2または3である。なお、 R_A 、 R_B 、及び R_{C1} 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。

【0036】

特に、 R_B 及び R_{C1} がさらなる置換基を有する場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩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、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないことにより、本発明の成形材料を水不溶性とすることができ、成形性をさらに向上させることができる。また、セルロース誘導体がカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を有する場合、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があるため、これらの基を含まないことが好ましい。

なお、「カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩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、スルホン酸基、及びこれらの塩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、スルホン酸基、及びこれらの塩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、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないセルロ

10

20

30

40

50

ース誘導体」に含まれるものとする。

この場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩の好ましい含有量としては、1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

【0037】

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100質量部への溶解度が5質量部以下であることとする。

【0038】

本発明におけるセルロース誘導体の具体例としては、アセチルメチルセルロース、アセチルエチルセルロース、アセチルプロピルセルロース、アセチルブチルセルロース、アセチルペンチルセルロース、アセチルヘキシルセルロース、アセチルシクロヘキシルセルロース、アセチルフェニルセルロース、アセチルナフチルセルロース、プロピオニルメチルセルロース、プロピオニルエチルセルロース、プロピオニルプロピルセルロース、プロピオニルブチルセルロース、プロピオニルペンチルセルロース、プロピオニルヘキシルセルロース、プロピオニルシクロヘキシルセルロース、プロピオニルフェニルセルロース、プロピオニルナフチルセルロース、ブチリルメチルセルロース、ブチリルエチルセルロース、ブチリルプロピルセルロース、ブチリルブチルセルロース、ブチリルペンチルセルロース、ブチリルヘキシルセルロース、ブチリルシクロヘキシルセルロース、ブチリルフェニルセルロース、ブチリルナフチルセルロース、メチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、エチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、プロピルセルロース-2-エチルヘキサノエート、ブチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、ペンチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、ヘキシルセルロース-2-エチルヘキサノエート、シクロヘキシルセルロース-2-エチルヘキサノエート、フェニルセルロース-2-エチルヘキサノエート、ナフチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルメチルアセチルセルロース、アセトキシエチルエチルアセチルセルロース、アセトキシエチルプロピルアセチルセルロース、アセトキシエチルブチルアセチルセルロース、アセトキシエチルペンチルアセチルセルロース、アセトキシエチルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシエチルシクロヘキシルアセチルセルロース、アセトキシエチルフェニルアセチルセルロース、アセトキシエチルナフチルアセチルセルロース、アセトキシエチルメチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルエチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルプロピルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルブチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルペンチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルヘキシルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルシクロヘキシルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルフェニルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルナフチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルメチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルエチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルプロピルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルブチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルペンチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルヘキシルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルシクロヘキシルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルフェニルセルロース-2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルナフチルセルロース-2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルメチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルブチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルペンチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチ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エチルフェニルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルナフチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルエチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルプロピルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルブチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルペンチル

10

20

30

40

50

プロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルヘキシルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルシクロヘキシルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルフェニルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルナフチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルエチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルプロピルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルブチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルペンチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルヘキシルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルシクロヘキシルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルフェニルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルナフチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート、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、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、パレロキシプロピルメチルパレロイルセルロース、パレロキシブチルメチルパレロイルセルロースなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明の成形材料は、前記特定のセルロース誘導体を1種のみ含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

【0040】

本発明におけるセルロース誘導体中のA)炭化水素基： $-R_A$ 、B)アシル基： $-CO-R_B$ 、及びC)アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基の置換位置、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。

【0041】

例えば、A)炭化水素基： $-R_A$ 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 R_A 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。また、 DS_A は1.1以上であることが好ましい。

B)アシル基（ $-CO-R_B$ ）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 $-CO-R_B$ の数）は、 $0.1 < DS_B$ であることが好ましく、 $0.1 < DS_B < 2.0$ であることがより好ましい。

C)アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基の置換度 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)アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基の数）は、 $0 < DS_C$ であることが好ましく、 $0 < DS_C < 1.0$ であることがより好ましい。 $0 < DS_C$ であることにより、セルロース誘導体の溶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。

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。

【0042】

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 (繰り返し単位中、2位、3位及び6位の水酸基が無置換である割合) は0~1.5の範囲とすることができ、好ましくは0~0.6とすればよい。 DS_H を0.6以下とすることにより、成形材料の流動性を向上させたり、熱分解の加速・成形時の成形材料の吸水による発泡等を抑制させたりできる。

【0043】

また、本発明におけるセルロース誘導体は、A)炭化水素基、B)アシル基、及びC)アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基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、例えばヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロポキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、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。

10

【0044】

また、前記C)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、 $0 < MS < 1.0$ であることがさらに好ましい。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、成形材料に好適なセルロース誘導体を得られる。

【0045】

本発明における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、 $10 \times 10^3 \sim 500 \times 10^3$ の範囲がさらに好ましい。また、質量平均分子量(M_w)は、 $7 \times 10^3 \sim 10000 \times 10^3$ の範囲が好ましく、 $15 \times 10^3 \sim 5000 \times 10^3$ の範囲がさらに好ましい。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。

20

分子量分布(MWD)は1.1~10.0の範囲が好ましく、1.5~8.0の範囲がさらに好ましい。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)、質量平均分子量(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)を用いて行うことができる。具体的には、N-メチルピロリドンを溶媒とし、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ることができる。

30

【0046】

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における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。

【0047】

前記A)炭化水素基： $-R_A$ 、及びB)アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)を有するセルロース誘導体の好ましい製造方法の態様は、セルロースエーテルに、塩基存在下、酸クロリ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ものである。

40

前記セルロースエーテルとしては、例えば、セルロースに含まれる - グルコース環の2位、3位、及び6位の水酸基の水素原子の少なくとも一部が、炭化水素基に置換されたものを用いることができ、具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース、アシルセルロース、ベンジルセルロース等が挙げられる。

【0048】

50

前記 A) 炭化水素基 : $-R_A$ 、 B) アシル基 : $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)、及び C) アルキレンオキシ基 : $-R_{C2}-O-$ とアシル基 : $-CO-R_{C1}$ とを含む基 (R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が 2 または 3 のアルキレン基を表す。) を有するセルロース誘導体の好ましい製造方法の態様は、炭化水素基と、ヒドロキシエチル基を有するヒドロキシエチルセルロースエーテル又はヒドロキシプロピル基と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。

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、また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、さら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。

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

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。

【 0049 】

酸クロライドとしては、前記 B) 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クロライドを使用することができる。カルボン酸クロライドとしては、例えば、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ブチリルクロライド、イソブチリルクロライド、ペンタノイルクロライド、2 - メチルブタノイルクロライド、3 - メチルブタノイルクロライド、ピバロイルクロライド、ヘキサノイルクロライド、2 - メチルペンタノイルクロライド、3 - メチルペンタノイルクロライド、4 - メチルペンタノイルクロライド、2 , 2 - ジメチルブタノイルクロライド、2 , 3 - ジメチルブタノイルクロライド、3 , 3 - ジメチルブタノイルクロライド、2 - エチルブタノイルクロライド、ヘプタノイルクロライド、2 - メチルヘキサノイルクロライド、3 - メチルヘキサノイルクロライド、4 - メチルヘキサノイルクロライド、5 - メチルヘキサノイルクロライド、2 , 2 - ジメチルペンタノイルクロライド、2 , 3 - ジメチルペンタノイルクロライド、3 , 3 - ジメチルペンタノイルクロライド、2 - エチルペンタノイルクロライド、シクロヘキサノイルクロライド、オクタノイルクロライド、2 - メチルヘプタノイルクロライド、3 - メチルヘプタノイルクロライド、4 - メチルヘプタノイルクロライド、5 - メチルヘプタノイルクロライド、6 - メチルヘプタノイルクロライド、2 , 2 - ジメチルヘキサノイルクロライド、2 , 3 - ジメチルヘキサノイルクロライド、3 , 3 - ジメチルヘキサノイルクロライド、2 - エチルヘキサノイルクロライド、2 - プロピルペンタノイルクロライド、ノナノイルクロライド、2 - メチルオクタノイルクロライド、3 - メチルオクタノイルクロライド、4 - メチルオクタノイルクロライド、5 - メチルオクタノイルクロライド、6 - メチルオクタノイルクロライド、2 , 2 - ジメチルヘプタノイルクロライド、2 , 3 - ジメチルヘプタノイルクロライド、3 , 3 - ジメチルヘプタノイルクロライド、2 - エチルヘプタノイルクロライド、2 - プロピルヘキサノイルクロライド、2 - ブチルペンタノイルクロライド、デカノイルクロライド、2 - メチルノナノイルクロライド、3 - メチルノナノイルクロライド、4 - メチルノナノイルクロライド、5 - メチルノナノイルクロライド、6 - メチルノナノイルクロライド、7 - メチルノナノイルクロライド、2 , 2 - ジメチルオクタノイルクロライド、2 , 3 - ジメチルオクタノイルクロライド、3 , 3 - ジメチルオクタノイルクロライド、2 - エチル

10

20

30

40

50

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。

【0050】

酸無水物としては、例えば前記B)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、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、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ル基が生じる化合物を用いないことが好ましい。

10

【0051】

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。

【0052】

3. たんぱく質

本発明の成形材料はたんぱく質を含有する。たんぱく質は1種のみを単独で使用してもよいし、任意の2種以上を組み合わせ使用してもよい。

たんぱく質を本発明における特定のセルロース誘導体に混合させることにより、特定のセルロース誘導体を単独で用いた場合よりも、耐衝撃性を向上させることができ、更に燃焼時のドリップ抑制の効果を得ることができる。また、たんぱく質は本発明における特定のセルロース誘導体との分散性に優れ、相溶性が良く、良好に混ざり合うため、特定のセルロース誘導体を単独で用いた場合に比して剛性、曲げ強度、熱変形温度、及び成形加工性といった性能を下げない。

20

【0053】

本発明で使用されるたんぱく質の種類およびたんぱく質の起源は、特に限定されない、たんぱく質の例としては、昆虫とクモ類の繭糸を構成することで知られるフィブロイン、小麦、ライ麦などの穀物の胚乳から生成されるグルテン、真皮、靱帯、腱、骨、軟骨などを構成するコラーゲン、コラーゲンに熱を加えて得られるゼラチン、大豆たんぱく質として知られているグリシニン等が本発明の効果の点から好ましい。その他に、カゼイン、リゾチーム、ヘモグロビン、ミオグロビン、ペプシン、オバルミン、グロブリン、ミオシン、アルブミン等が挙げられる。たんぱく質は2種類以上を混合して用いることもできる。

30

【0054】

本発明におけるたんぱく質としては、特に、コラーゲン、ゼラチンが好ましい。

コラーゲンとしては、哺乳類のコラーゲン組織から抽出したコラーゲンであっても、魚類のコラーゲン組織から抽出したコラーゲンであってもよい。魚類由来のコラーゲンの原料としては、マグロ(キハダ)、サメ、等の皮が挙げられ、哺乳類由来のコラーゲンの原料としては、ブタ、牛などが挙げられる。

これらの原料からコラーゲンの抽出・精製は、通常の方法を用いることができ、原料となるコラーゲン含有組織を粉碎後、酸、アルカリ溶液等による抽出を行い、各種酵素で処理することによって得ることができる。この場合に使用される酵素としては、ペプシン、トリプシン、プロクターゼ、パパイン等を挙げることができる。酵素処理は多段階、例えば2～4段階で行うことが好ましく、各段階における酵素処理の反応処理時間は、7～48時間であることが好ましい。酵素処理の前には、無機物を除去するために塩酸等を用いた脱灰処理や、エタノール等を用いた脱脂処理を行ってもよい。また上記コラーゲンは、コラーゲンを水で加熱抽出して水溶性とした水溶性コラーゲンであってもよい。

40

また、上記コラーゲンは、更に化学修飾されたコラーゲンであってもよい。このような化学修飾としては、コハク化、フタル化、メチルエステル化等を挙げることができる。また、通常の方法によって凍結乾燥させたものであってもよい

50

前記魚類由来のコラーゲンの具体例としては、片倉チッカリン（株）製では、シージェムコラーゲン、シージェムコラーゲンHV及びシージェムコラーゲンAS、（株）高研製では、サメ由来アテロコラーゲンSS及びサメ由来アテロコラーゲンSS-V、アリストライフサイエンス（株）製では、マリンネイティブコラーゲン、新田ゼラチン製では、コラーゲンS-06、SP-03等が挙げられる。

等が挙げられる。

前記ブタ由来のコラーゲンの具体例として、（株）高研製ではブタ由来アテロコラーゲン、ブタ由来アテロコラーゲンSS、ブタ由来アテロコラーゲンMS及びブタ由来アテロコラーゲンSS-V、新田ゼラチン製では、コラーゲンP等が挙げられる。

本発明において、前記（B）成分のコラーゲンは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

【0055】

本発明で使用されるゼラチンとは、コラーゲンから誘導された蛋白質物質の学術名を表わすものである。ゼラチンとしては、コラーゲンからの誘導過程で石灰などによる処理を伴う所謂アルカリ処理ゼラチン、同じく塩酸などによる処理を伴う所謂酸処理ゼラチン、加水分解酵素などによる処理を伴う所謂酵素処理ゼラチン及びこれらの各ゼラチンを更に種々の手段で加水分解させて得られる低分子化ゼラチン等を用いることができる。また、ゼラチンのアミノ基やカルボキシル基を利用して変性処理した変性ゼラチンも用いることができる（例えば、フタル化ゼラチンなど）。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）等を使用することができる。

20

【0056】

4. 成形材料、及び成形体

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

本発明の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。本発明の成形材料の全固形分に対して、好ましくはセルロース誘導体を50～99質量%、より好ましくは60～97質量%、更に好ましくは60～95質量%含有する。

本発明の成形材料に含まれるたんぱく質の含有割合は、成形材料の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、より好ましくは3～40質量%、更に好ましくは5～40質量%である。

30

また、本発明の成形材料における前記セルロース誘導体と前記たんぱく質との含有質量比（セルロース誘導体/たんぱく質）は、60/40以上であることが好ましく、60/40以上99/1以下がより好ましく、70/30以上99/1以下がより好ましく、80/20以上99/1以下が更に好ましい。

【0057】

本発明の成形材料は、セルロース誘導体及びたんぱく質のほか、必要に応じて、フィラー（強化材）、難燃剤等の種々の添加剤を含有していてもよい。

【0058】

本発明の成形材料は、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、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。

40

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。

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、窒化珪素繊維およ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

50

粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、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、ノバキュライト、ドソナイト、白土等の板状や粒状の無機フィラーが挙げられる。

また、炭酸カルシウムは成形材料の熱安定性を向上させる効果もある。

【0059】

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。

10

【0060】

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、0.2~30質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。

【0061】

本発明の成形材料は、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また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、リン含有難燃剤およびケイ素含有難燃剤が好ましい。

20

【0062】

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。

【0063】

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

40

【0064】

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、ヒドロキノンポリ(2,6-キシリル)ホスフェートなら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。

【0065】

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

50

、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。

【0066】

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。

10

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。

【0067】

ケイ素含有難燃剤としては、二次元また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、またはポリジメチルシロキサンの側鎖または末端のメチル基が、水素原子、置換または非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基で置換または修飾されたもの、いわゆるシリコンオイル、または変性シリコンオイルが挙げられる。

【0068】

置換また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、またはトリフロロメチル基等が挙げられる。

20

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。

【0069】

また、前記リン含有難燃剤また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。

30

【0070】

本発明の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、セルローズ誘導体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。

【0071】

本発明の成形材料は、前記したもの以外にも、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。

40

他の成分としては、例えば、前記セルローズ誘導体及び前記たんぱく質以外のポリマー、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、脂肪族部分鹸化エステル、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。さらに、染料や顔料を含む着色剤などを添加することもできる。

【0072】

50

前記セルロース誘導体及び前記たんぱく質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およびポリ-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およ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46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン12等のポリアミド、ポリスチレン、ハイ
10
インパクトポリスチレン、ポリアセタール（ホモポリマーおよび共重合体を含む）、ポリウレタン、芳香族およ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-
20
アクリル酸エステル共重合体などのアクリル樹脂、AS樹脂（アクリロニトリル-スチレン共重合体）、ABS樹脂、AES樹脂（エチレン系ゴム強化AS樹脂）、ACS樹脂（塩素化ポリエチレン強化AS樹脂）、ASA樹脂（アクリル系ゴム強化AS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、MS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
30
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
40
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
50
合体およ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
60
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またはイ
70
ソブレンとの共重合体、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
40
トマー等が挙げられる。

【0073】

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
90
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
ができる。さらにシリコ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。

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。

【0074】

本発明の成形材料がセルロース誘導体及び前記たんぱく質以外のポリマーを含有する場
100

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。

【0075】

本発明の成形材料は、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およびエポキシ系可塑剤等が挙げられる。

【0076】

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も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

【0077】

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およ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。

20

【0078】

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、およびセバチン酸ジ-2-エチルヘキシル等

30

【0079】

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(エチレンオキシド・プロピレンオキシド)ブロックおよび/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、および末端エーテル変性化合物等が挙げられる。

40

【0080】

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。

【0081】

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。

50

【0082】

本発明の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。

【0083】

本発明の成形体は、前記セルロース誘導体と前記たんぱく質を含む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。

本発明の成形体の製造方法は、前記成形材料を加熱し、成形する工程を含む。

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120～300であり、好ましくは130～260である。

10

【0084】

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）の内装または外装部品、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。

20

【実施例】

【0085】

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。

【0086】

<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（商品名メトローズ90SH-100；信越化学製）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90～100に昇温した。このまま5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）を白色粉体として得た。

30

【0087】

<合成例2、3、4：アセトキシエチルメチルアセチルセルロース（C-2）、メチルアセチルセルロース（C-3）、エチルアセチルセルロース（C-4）の合成>

合成例1における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）をヒドロキシエチルメチルセルロース（商品名マーポローズME-250T；松本油脂製）、メチルセルロース（商品名マーポローズM-4000；松本油脂製株式会社製）、エチルセルロース（商品名エトセル300CP；ダウケミカル製）に変更した以外は合成例1と同様にしてアセトキシエチルメチルアセチルセルロース（C-2）、メチルアセチルセルロース（C-3）、エチルアセチルセルロース（C-4）を得た。

40

【0088】

<合成例5：メチルセルロース-2-エチルヘキサノエート（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3Lの三口フラスコにメチルセルロース（和光純薬製：メチル置換度1.8）80g、ピリジン1500mLを量り取り、室温で攪拌した。ここに水冷下、2-エチルヘキサノイルクロリド173mLをゆっくりと滴下し、さらに70で9時間攪拌した。反応後、室温に戻し、水冷下、メ

50

タノール 200 mL を加えてクエンチした。反応溶液を水 12 L 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 100℃ で 6 時間真空乾燥することによりメチルセルロース - 2 - エチルヘキサノエート (C - 5) を得た。

【0089】

< 合成例 6 : パレロキシプロピルメチルパレロイルセルロース (C - 6) の合成 >

合成例 5 におけるメチルセルロース (和光純薬製 : メチル置換度 1.8) に変えて、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) 、及び 2 - エチルヘキサノイルクロリドに変えてパレロイルクロライドを用いた以外、実施例 5 と同様にして、パレロキシプロピルパレロイルセルロース (C - 6) を得た。

10

【0090】

< 合成例 7 : パレロキシブチルメチルパレロイルセルロース (C - 7) の合成 >

合成例 6 における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) をヒドロキシブチルメチルセルロース (メトローズ SM4000 ; 信越化学製) を用いた以外、合成例 6 と同様にしてパレロキシブチルメチルパレロイルセルロース (C - 7) を得た。

【0091】

なお、以上で得られたセルロース誘導体が有する炭化水素基の種類及び置換度、アルキレンオキシ基の種類及びモル置換度、アシル基の種類及びアシル化度は、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。なお、炭化水素基の置換度とはグルコース環ユニットに置換した炭化水素基のモル数であり、0 以上 3 未満の値をとる。アルキレンオキシ基のモル置換度とは、グルコース環ユニットに置換したアルキレンオキシ基のモル数であり、0 以上の値をとる。また、アシル化度とは、セルロースのグルコース環またはエーテル置換基に存在する水酸基をエステル化することによりアシル基で置換した程度を示し、0 以上 100 以下で示す。

20

【0092】

< 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較正曲線を用いて求めた。GPC 装置は、HLC - 8220 GPC (東ソー社製) を使用した。

【0093】

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。

【0094】

【表 1】

	セルロース 誘導体	炭化水素基 の種類	炭化水素基 の置換度	アルキレンオキシ基 の種類	アルキレンオキシ基 のモル置換度	アシル基の種類	アシル化度	Mn × 10 ⁴	Mw × 10 ⁴
合成例1	C-1	メチル基	1.5	プロピレンオキシ基	0.2	アセチル基	98	4.4	12.1
合成例2	C-2	メチル基	1.5	エチレンオキシ基	0.2	アセチル基	89	4.4	12.7
合成例3	C-3	メチル基	1.8	なし	なし	アセチル基	99	4.9	14.6
合成例4	C-4	エチル基	2.5	なし	なし	アセチル基	97	4.0	10.8
合成例5	C-5	メチル基	1.8	なし	なし	2-エチル ヘキサノイル基	58	4.1	11.9
合成例6	C-6	メチル基	1.5	プロピレンオキシ基	0.2	パレロイル基	84	4.6	13.3
合成例7	C-7	メチル基	1.8	ブチレンオキシ基	0.1	パレロイル基	88	4.1	12.7
H-1*		なし	なし	なし	なし	アセチル基、 プロピオニル基	87	7.0	23.2

H-1: CAP482-20:イーストマンケミカル社、セルロースアセテートプロピオネート アセチル置換度=0.1、プロピオニル置換度=2.5

表1

< 実施例 1 : セルロース誘導体 (C - 1) とゼラチンからなる成形体 (C T - 1) の作製 >

樹脂ペレットの作成

上記で得られたセルロース誘導体 (C - 1) 90 g と炭酸カルシウム 0.9 g 及びゼラチン 10 g を添加したものをシリンダー温度を 180 に設定した混練を実施し、二軸混練押出機 (テクノベル (株) 製、U l t r a n a n o) に供給し、ペレットを作製した。

【 0 0 9 6 】

[試験片作製]

上記で得られたペレットを射出成形機 ((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 180 、金型温度 30 、射出圧力 2 k g f / c m ² にて 4 × 10 × 80 mm の多目的試験片 (C T - 1) を成形した。

10

【 0 0 9 7 】

< 実施例 2 ~ 7 : セルロース誘導体 (C - 2) ~ (C - 7) とたんぱく質からなる成形体 (C T - 2) ~ (C T - 7) の作製 >

セルロース誘導体 (C - 2) ~ (C - 7) に対して、たんぱく質の種類およびその比率を下記表 2 に記載する割合にて添加し、実施例 1 と同様の方法にてペレットを作成し、多目的試験片 (C T - 2) ~ (C T - 7) を作製した。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 8 ~ 13 : セルロース誘導体 (C - 1) とたんぱく質からなる成形体 (C T - 8) ~ (C T - 13) の作製 >

20

セルロース誘導体 (C - 1) に対して、たんぱく質の種類およびその比率を下記表 2 に記載する割合にて添加し、実施例 1 と同様の方法にてペレットを作成し、多目的試験片 (C T - 8) ~ (C T - 13) を作製した。

【 0 0 9 9 】

< 比較例 1 >

樹脂ペレットの作成

セルロース誘導体 (C - 1) と炭酸カルシウム (該セルロース誘導体 (C - 1) に対して 1 質量 %) を添加したものをシリンダー温度を 190 に設定した混練を実施し二軸混練押出機 (テクノベル (株) 製、U l t r a n a n o) に供給し、ペレットを作製した。

【 0 1 0 0 】

30

[試験片作製]

上記で得られたペレットを射出成形機 ((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 190 、金型温度 30 、射出圧力 2 k g f / c m ² にて 4 × 10 × 80 mm の多目的試験片 (R T - 1) を成形した。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 2 ~ 9 >

比較例 1 の方法にて、セルロース誘導体 (C - 2) ~ (C - 7) 、 (H - 1) のペレットを作製し、多目的試験片 (R T - 2) ~ (R T - 9) を作製した。

【 0 1 0 2 】

【表 2】

表2

	セルロース 誘導体	たんぱく質	セルロース誘導体 ／たんぱく質 (質量比)	試験片
実施例1	C-1	ゼラチン	90/10	CT-1
実施例2	C-2	ゼラチン	90/10	CT-2
実施例3	C-3	ゼラチン	90/10	CT-3
実施例4	C-4	ゼラチン	90/10	CT-4
実施例5	C-5	ゼラチン	90/10	CT-5
実施例6	C-6	ゼラチン	90/10	CT-6
実施例7	C-7	ゼラチン	90/10	CT-7
実施例8	C-1	フィブロイン	90/10	CT-8
実施例9	C-1	コラーゲン	90/10	CT-9
実施例10	C-1	コラーゲン	70/30	CT-10
実施例11	C-1	グルテン	70/30	CT-11
実施例12	C-1	グリシニン	70/30	CT-12
実施例13	C-1	ゼラチン	50/50	CT-13
比較例1	C-1	なし	100/0	RT-1
比較例2	C-2	なし	100/0	RT-2
比較例3	C-3	なし	100/0	RT-3
比較例4	C-4	なし	100/0	RT-4
比較例5	C-5	なし	100/0	RT-5
比較例6	C-6	なし	100/0	RT-6
比較例7	C-7	なし	100/0	RT-7
比較例8	H-1	なし	100/0	RT-8
比較例9	H-1	ゼラチン	90/10	RT-9

10

20

30

40

50

【0103】

< 試験片の物性測定 >

【0104】

(シャルピー衝撃強度)

ISO 179 に準拠して、射出成形にて成形した試験片に入射角 $45 \pm 0.5^\circ$ 、先端 0.25 ± 0.05 mm のノッチを形成し、 23 ± 2 、 $50\% \pm 5\%$ 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。測定は 3 回測定の平均値である。

【0105】

得られた試験片 (CT-1) および (RT-1) のシャルピー衝撃強度はそれぞれ 9.7 kJ/m^2 、 4.3 kJ/m^2 であった。この結果から、ゼラチンを添加することにより

シャルピー衝撃強度が 5.4 kJ/m^2 増加したことがわかる。

【0106】

同様に (CT-2) ~ (CT-13) 及び (RT-2) ~ (RT-7) のシャルピー衝撃強度を測定し、(CT-2) と (RT-2)、(CT-3) と (RT-3)、(CT-4) と (RT-4)、(CT-5) と (RT-5)、(CT-6) と (RT-6)、(CT-7) と (RT-7) 及び (CT-8) ~ (CT-13) と (RT-1)、を比較することによりたんぱく質を添加することによるシャルピー衝撃強度の増加分を算出した。

【0107】

【表3】

表3

試験片内容				比較 試験片	シャルピー 衝撃強度 の増加量 (kJ/m ²)
試験片	セルロース 誘導体	たんぱく質	セルロース誘導体 ／たんぱく質 (質量比)		
CT-1	C-1	ゼラチン	90/10	RT-1	5.4
CT-2	C-2	ゼラチン	90/10	RT-2	4.2
CT-3	C-3	ゼラチン	90/10	RT-3	4.0
CT-4	C-4	ゼラチン	90/10	RT-4	3.9
CT-5	C-5	ゼラチン	90/10	RT-5	4.2
CT-6	C-6	ゼラチン	90/10	RT-6	3.7
CT-7	C-7	ゼラチン	90/10	RT-7	3.6
CT-8	C-1	フィブロイン	90/10	RT-1	3.3
CT-9	C-1	コラーゲン	90/10	RT-1	3.7
CT-10	C-1	コラーゲン	70/30	RT-1	3.5
CT-11	C-1	グルテン	70/30	RT-1	3.0
CT-12	C-1	ゼラチン	70/30	RT-1	4.8
CT-13	C-1	ゼラチン	50/50	RT-1	1.2
RT-9	H-1	ゼラチン	90/10	RT-8	0.2

【0108】

表3より、本発明の成形材料からなる試験片CT-1~13は、たんぱく質であるゼラチン、コラーゲン、フィブロイン、グルテン及びグリシニンを混合することによって、シャルピー衝撃強度が大きく向上していることが明らかである。

【0109】

< 試験片の燃焼性 >

実施例1、2及び5にて得られた試験片CT-1、CT-2、CT-5、及び比較例1、2、5、及び9にて得られた試験片RT-1、RT-2、RT-5、RT-9に対して、燃焼性試験を行った。

【0110】

[燃焼性試験]

試験片CT-1、CT-2、CT-5、RT-1、RT-2、RT-5、RT-9に対

して、UL94に準拠した垂直燃焼試験を行った。試験本数は5本である。燃焼試験時に成形材料のドリップがあり、その度合いが多いものから少ないものの評価を1から5点にて評価を行った。

【0111】

【表4】

表4

試験片	ドリップ
CT-1	5
CT-2	5
CT-5	4
RT-1	3
RT-2	3
RT-5	2
RT-9	1

10

【0112】

20

表4より、本発明の成形材料からなる試験片CT-1、CT-2およびCT-5はたんぱく質を混合しない試験片RT-1、RT-2、RT-5、RT-9に比べて、燃焼時のドリップが抑制されており、好ましいことが明らかである。