

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6569200号
(P6569200)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int. Cl. F 1
CO8L 1/10 (2006.01) CO8L 1/10
CO8L 55/02 (2006.01) CO8L 55/02
CO8K 5/10 (2006.01) CO8K 5/10
CO8L 67/02 (2006.01) CO8L 67/02

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-196852 (P2014-196852)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成26年9月26日 (2014.9.26)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2016-69396 (P2016-69396A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成28年5月9日 (2016.5.9)	(74) 代理人	110001519
審査請求日	平成29年9月21日 (2017.9.21)		特許業務法人太陽国際特許事務所
前置審査		(72) 発明者	八百 健二
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	森山 正洋
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	川島 学
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、及び樹脂成形体

(57) 【特許請求の範囲】

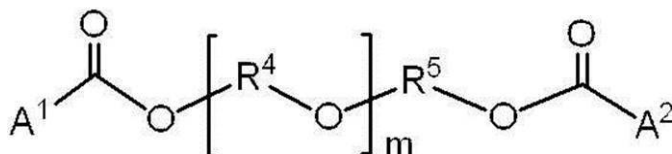
【請求項1】

セルロースエステル樹脂と、ポリエーテルエステル化合物と、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体樹脂と、を含み、

前記ポリエーテルエステル化合物が、下記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物である樹脂組成物。

【化1】

一般式(2)



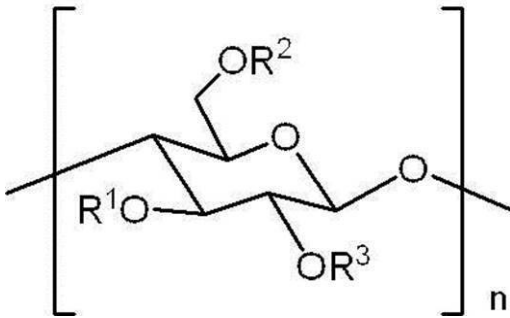
(一般式(2)中、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数2以上10以下のアルキレン基を表す。A¹、及びA²はそれぞれ独立に、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基、又は炭素数7以上18以下のアラルキル基を表す。mは、1以上の整数を表す。)

【請求項2】

前記セルロースエステル樹脂が、下記一般式(1)で表されるセルロースエステル樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。

【化2】

一般式(1)



10

(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上3以下のアシル基を表す。 n は1以上の整数を表す。)

【請求項3】

前記一般式(1)で表されるセルロースエステル樹脂が、前記 R^1 、 R^2 、及び R^3 がそれぞれ独立に表すアシル基として、アセチル基を有し、且つ置換度が2.1以上2.6以下の樹脂である請求項2に記載の樹脂組成物。

20

【請求項4】

前記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が、前記 R^5 として n -ブチレン基を表す化合物である請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

前記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が、前記 A^1 及び前記 A^2 の少なくとも一方としてアリール基又はアラキル基を表す化合物である請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

前記ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量(Mw)が、450以上650以下である請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

30

【請求項7】

前記ポリエーテルエステル化合物の25における粘度が、35 mPa·s以上50 mPa·s以下である請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】

前記ポリエーテルエステル化合物の溶解度パラメータ(SP値)が、9.5以上9.9以下である請求項1~請求項7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項9】

前記セルロースエステル樹脂と前記ポリエーテルエステル化合物との質量比(セルロースエステル樹脂/ポリエーテルエステル化合物)が、100/25以上100/5以下である請求項1~請求項8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

40

【請求項10】

前記セルロースエステル樹脂と前記ポリエーテルエステル化合物との質量比(セルロースエステル樹脂/ポリエーテルエステル化合物)が、100/20以上100/9以下である請求項1~請求項9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項11】

前記セルロースエステル樹脂と前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂との質量比(セルロースエステル樹脂/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂)が、100/8以上100/2以下である請求項1~請求項10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項12】

50

請求項 1 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、及び樹脂成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、セルロースエステル樹脂を含有する種々の樹脂組成物が提供され、各種の樹脂成形体の製造に使用されている。例えば、特許文献 1 には、環状リン化合物、及びセルロース系樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 52006 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、セルロースエステル樹脂に、可塑剤としてポリエーテルエステル化合物を単独で配合した場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体が得られる樹脂組成物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、以下の手段により解決される。

【0006】

< 1 > に係る発明は、

セルロースエステル樹脂と、ポリエーテルエステル化合物と、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体樹脂と、を含む樹脂組成物。

【0007】

< 2 > に係る発明は、

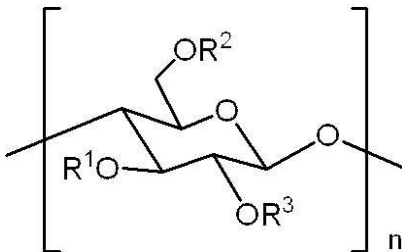
前記セルロースエステル樹脂が、下記一般式 (1) で表されるセルロースエステル樹脂である < 1 > に記載の樹脂組成物。

30

【0008】

【化 1】

一般式 (1)



40

【0009】

(一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 以上 3 以下のアシル基を表す。 n は 1 以上の整数を表す。)

【0010】

< 3 > に係る発明は、

前記一般式 (1) で表されるセルロースエステル樹脂が、前記 R^1 、 R^2 、及び R^3 がそれぞれ独立に表すアシル基として、アセチル基を有し、且つ置換度が 2 . 1 以上 2 . 6 以下の樹脂である < 2 > に記載の樹脂組成物。

【0011】

50

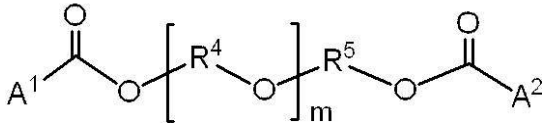
< 4 >に係る発明は、

前記ポリエーテルエステル化合物が、下記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物である< 1 >~< 3 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【0012】

【化2】

一般式(2)



10

【0013】

(一般式(2)中、R⁴、及びR⁵は、それぞれ独立に、炭素数2以上10以下のアルキレン基を表す。A¹、及びA²はそれぞれ独立に、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基、又は炭素数7以上18以下のアラルキル基を表す。mは、1以上の整数を表す。)

【0014】

< 5 >に係る発明は、

前記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が、前記R⁵としてn-ブチレン基を表す化合物である< 4 >に記載の樹脂組成物。

20

【0015】

< 6 >に係る発明は、

前記一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が、前記A¹及び前記A²の少なくとも一方としてアリール基又はアラルキル基を表す化合物である< 4 >又は< 5 >に記載の樹脂組成物。

【0016】

< 7 >に係る発明は、

前記ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量(Mw)が、450以上650以下である< 1 >~< 6 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

30

【0017】

< 8 >に係る発明は、

前記ポリエーテルエステル化合物の25における粘度が、35 mPa·s以上50 mPa·s以下である< 1 >~< 7 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【0018】

< 9 >に係る発明は、

前記ポリエーテルエステル化合物の溶解度パラメータ(SP値)が、9.5以上9.9以下である< 1 >~< 8 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【0019】

< 10 >に係る発明は、

前記セルロースエステル樹脂と前記ポリエーテルエステル化合物との質量比(セルロースエステル樹脂/ポリエーテルエステル化合物)が、100/25以上100/5以下である< 1 >~< 9 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

40

【0020】

< 11 >に係る発明は、

前記セルロースエステル樹脂と前記アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂との質量比(セルロースエステル樹脂/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂)が、100/8以上100/2以下である< 1 >~< 10 >のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【0021】

50

< 1 2 >に係る発明は、

< 1 > ~ < 1 1 >のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む樹脂成形体。

【発明の効果】

【0022】

< 1 >に係る発明によれば、セルロースエステル樹脂に、可塑剤としてポリエーテルエステル化合物を単独で配合した場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

【0023】

< 2 >に係る発明によれば、セルロースエステル樹脂に、可塑剤としてポリエーテルエステル化合物を単独で配合した場合に比べ、セルロースエステル樹脂として一般式(1)で表されるセルロースエステル樹脂を含み、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

10

< 3 >に係る発明によれば、一般式(1)で表され、アシル基としてアセチル基を有するセルロースエステル樹脂の置換度が2.1未満又は2.6超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

【0024】

< 4 >に係る発明によれば、セルロースエステル樹脂に、可塑剤としてポリエーテルエステル化合物を単独で配合した場合に比べ、ポリエーテルエステル化合物として一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物を含み、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

20

< 5 >に係る発明によれば、一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が、 R^5 としてn-エチレン基(- $(CH_2)_2$ -)又はn-デシレン基(- $(CH_2)_{10}$ -)を表す化合物である場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

< 6 >に係る発明によれば、一般式(2)で表されるポリエーテルエステル化合物が A^1 及び A^2 としてt-ブチル基を表す化合物である場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

【0025】

< 7 >に係る発明によれば、ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量(Mw)が450未満又は650超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

30

< 8 >に係る発明によれば、ポリエーテルエステル化合物の25における粘度が35 Pa·s未満又は50 mPa·s超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

< 9 >に係る発明によれば、ポリエーテルエステル化合物の溶解度パラメータ(SP値)が9.5未満又は9.9超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

【0026】

< 10 >に係る発明によれば、セルロースエステル樹脂とポリエーテルエステル化合物との質量比(セルロースエステル樹脂/ポリエーテルエステル化合物)が100/25未満又は100/5超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される。

40

< 11 >に係る発明によれば、一般式(1)で表されるセルロースエステル樹脂とアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂との質量比(セルロースエステル樹脂/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂)が、100/8未満又は100/2超えの場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる樹脂組成物が提供される

【0027】

< 12 >に係る発明によれば、セルロースエステル樹脂に、可塑剤としてポリエーテルエステル化合物を単独で配合した樹脂組成物を含有する場合に比べ、撥水性に優れた樹脂成形体を提供される。

50

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に、本発明の一例である実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

【0029】

本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

【0030】

<樹脂組成物>

本実施形態に係る樹脂組成物は、セルロースエステル樹脂と、ポリエーテルエステル化合物と、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体樹脂（「ABS樹脂」とも言う）と、を含む。

なお、本実施形態に係る樹脂組成物は、セルロースエステル樹脂を主成分として含む。主成分とは、樹脂組成物に含まれる各成分の中で最も含有割合（質量基準）が大きい成分を言う。

【0031】

ここで、一般的に、セルロースエステル樹脂は、吸水性が高く、撥水性が低い。それは、分子構造中に水酸基またはアシル基を含むためである。このため、セルロースエステル樹脂単独の樹脂組成物のペレット、及び樹脂組成物による樹脂成形体は、撥水性が低い。

【0032】

これに対して、セルロースエステル樹脂に、ポリエーテルエステル化合物、及びABS樹脂を配合すると、撥水性に優れた樹脂成形体が得られる樹脂組成物となる。この理由は定かではないが、次の通りと考える。

【0033】

セルロースエステル樹脂に、ポリエーテルエステル化合物を配合すると、両者の親和性が良いことから、セルロースエステル樹脂の分散状態の異方性が解消され、等方性が高くなる。そして、これと共に、セルロースエステル樹脂同士の分子間力も弱くなる。

【0034】

このような状態となる樹脂組成物に、ABS樹脂を配合すると、ABS樹脂のアクリロニトリル構造部分が、セルロースエステル樹脂の水酸基と親和し、水酸基を保護（ブロック）する。そして、疎水性の高いABS樹脂がセルロースエステル樹脂と均一に近い状態で微細に分散する。更に、ABS樹脂が微細に分散されることから、樹脂組成物のペレット、及び樹脂組成物による樹脂成形体の表面に微小な凹凸構造が発生する。この微小な構造が、水との接触面積を小さくするハスの葉効果をもたらし、優れた撥水性を発現する要因となると考えられる。

【0035】

以上から、本実施形態に係る樹脂組成物は、上記構成により、撥水性に優れた樹脂成形体を得られる。

また、本実施形態に係る樹脂組成物は、熱可塑性（流動性）を有し、成形性も高い。これは、セルロースエステル樹脂とポリエーテルエステル化合物との親和性が高く、両者の分散状態が均一に近く、高い等方性を作り出すと考えられるためである。

【0036】

以下、本実施形態に係る樹脂組成物の成分を詳細に説明する。

【0037】

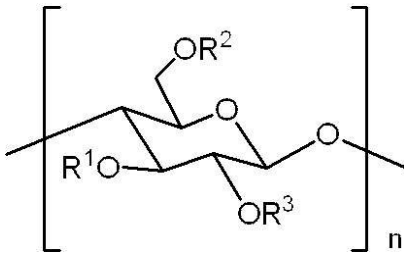
〔セルロースエステル樹脂〕

本実施形態に係る樹脂組成物は、セルロースエステル樹脂を含有する。セルロースエステル樹脂として具体的には、例えば、一般式（1）で表されるセルロースエステル樹脂が挙げられる。

【0038】

【化3】

一般式(1)



【0039】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1以上3以下のアシル基を表す。 n は1以上の整数を表す。

【0040】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が表すアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。アシル基としては、樹脂成形体の撥水性の向上の観点から、アセチル基が望ましい。また、樹脂組成物の成形性の向上の観点からも、アシル基としては、アセチル基が望ましい。

【0041】

一般式(1)中、 n の範囲は特に制限されないが、250以上750以下が望ましく、350以上600以下がより望ましい。

n を250以上にすると、樹脂成形体の強度が高まりやすくなる。 n を750以下にすると、樹脂成形体の柔軟性の低下が抑制されやすくなる。

【0042】

ここで、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 がそれぞれ独立にアシル基を表すとは、一般式(1)で表されるセルロースエステル樹脂の水酸基の少なくとも一部がアシル化されていることを示している。

つまり、セルロースエステル樹脂分子中に n 個ある R^1 は、全て同一でも一部同一でも互いに異なってもよい。同様に、 n 個ある R^2 、及び n 個ある R^3 も、各々、全て同一でも一部同一でも互いに異なってもよい。

【0043】

セルロースエステル樹脂の置換度は、2.1以上2.6以下が望ましく、2.2以上2.5以下がより望ましい。

置換度を2.1以上にすると、ポリエーテルエステル化合物との親和性が高まりやすくなる。置換度を2.6以下にすると、セルロースエステル樹脂の結晶化が抑え、熱可塑性が発現しやすくなる。このため、置換度上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性も更に向上する。

なお、置換度とは、セルロースエステル樹脂のアシル化の程度を示す指標である。具体的には、置換度は、セルロースエステル樹脂のD-グルコピラノース単位に3個ある水酸基がアシル基で置換された置換個数の分子内平均を意味する。

【0044】

ここで、樹脂成形体の撥水性の向上の点から、特に、セルロースエステル樹脂は、 R^1 、 R^2 、及び R^3 がそれぞれ独立に表すアシル基として、アセチル基を有し、且つ置換度が2.1以上2.6以下の樹脂であることが望ましい。

【0045】

なお、セルロースエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は、樹脂成形体の機械的強度の向上の点から、10万以上30万以下が望ましく、15万以上20万以下がより望ましい。重量平均分子量は、ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量の測定方法と同様の方法により測定された値である。

【0046】

以下、セルロースエステル樹脂の具体例を示すが、これに限られるわけではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

【 化 4 】

No.	化合物名	製品名	製造元	置換基 R ¹ , R ² , R ³	置換度
OE1	シアセチルセルロース	L-50	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.5
OE2	シアセチルセルロース	L-20	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.5
OE3	シアセチルセルロース	L-50 改質品	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.4
OE4	シアセチルセルロース	L-50 改質品	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.0
OE5	シアセチルセルロース	L-20 改質品	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.4
OE6	セルローストリアセテート	LT-55	ダイセル	水素原子、又はアセチル基	2.7
OE7	セルロースアセテートプロピオネート	GAP482-20	イーストマンケミカル	水素原子、又はアセチル基、プロピオニル基	2.6
OE8	セルロースアセテートブチレート	CAB381-0.1	イーストマンケミカル	水素原子、又はアセチル基、ブチル基	2.6

10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

〔 ポリエーテルエステル化合物 〕

本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリエーテルエステル化合物を含有する。ポリエーテルエステル化合物として具体的には、例えば、一般式(2)で表されるポリエーテルエス

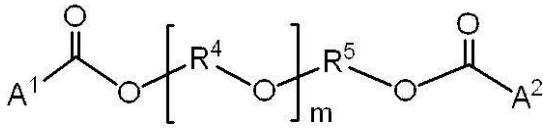
50

テル化合物が挙げられる。

【0049】

【化5】

一般式(2)



10

【0050】

一般式(2)中、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立に、炭素数2以上10以下のアルキレン基を表す。 A^1 、及び A^2 はそれぞれ独立に、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基、又は炭素数7以上18以下のアラルキル基を表す。 m は、1以上の整数を表す。

【0051】

一般式(2)中、 R^4 が表すアルキレン基としては、炭素数3以上10以下のアルキレン基が望ましく、炭素数3以上6以下のアルキレン基がより望ましい。 R^4 が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、直鎖状が望ましい。

R^4 が表すアルキレン基の炭素数を3以上にすると、樹脂組成物の流動性の低下が抑制され、熱可塑性が発現しやすくなる。 R^4 が表すアルキレン基の炭素数を10以下又は R^4 が表すアルキレン基を直鎖状にすると、セルロースエステル樹脂との親和性が高まりやすくなる。このため、 R^4 が表すアルキレン基を直鎖状とし、且つ炭素数を上記範囲とすると、置換度上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

20

これら観点から、特に、 R^4 が表すアルキレン基は、 n -ヘキシレン基(- $(CH_2)_6$ -)が望ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、 R^4 として n -ヘキシレン基(- $(CH_2)_6$ -)を表す化合物であることが望ましい。

【0052】

一般式(2)中、 R^5 が表すアルキレン基としては、炭素数3以上10以下のアルキレン基が望ましく、炭素数3以上6以下のアルキレン基がより望ましい。 R^5 が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、直鎖状が望ましい。

30

R^5 が表すアルキレン基の炭素数を3以上にすると、樹脂組成物の流動性の低下が抑制され、熱可塑性が発現しやすくなる。 R^5 が表すアルキレン基の炭素数を10以下又は R^5 が表すアルキレン基を直鎖状にすると、セルロースエステル樹脂との親和性が高まりやすくなる。このため、 R^5 が表すアルキレン基を直鎖状とし、且つ炭素数を上記範囲とすると、置換度上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

これら観点から、特に、 R^5 が表すアルキレン基は、 n -ブチレン基(- $(CH_2)_4$ -)が望ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、 R^5 として n -ブチレン基(- $(CH_2)_4$ -)を表す化合物であることが望ましい。

40

【0053】

一般式(2)中、 A^1 、及び A^2 が表すアルキル基は、炭素数1以上10以下のアルキル基が望ましく、炭素数2以上8以下のアルキル基がより望ましい。 A^1 、及び A^2 が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、分岐状が望ましい。

A^1 、及び A^2 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の無置換アリール基；メチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基等の置換フェニル基が挙げられる。

A^1 、及び A^2 が表すアラルキル基としては、 $-R^A-Ph$ で示される基である。 R^A は、直鎖状又は分岐状の炭素数1以上6以下(望ましくは炭素数2以上4以下)のアルキ

50

レン基を表す。Phは、無置換フェニル基：直鎖状又は分岐状の炭素数1以上6以下（望ましくは炭素数2以上6以下）のアルキル基で置換された置換フェニル基を表す。アラルキル基として具体的には、例えば、ベンジル基、フェニルメチル基（フェネチル基）、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等の無置換アラルキル基；メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メチルフェネチル基等の置換アラルキル基が挙げられる。

【0054】

A¹、及びA²の少なくとも一方は、アリアル基又はアラルキル基を表すことが望ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、A¹、及びA²の少なくとも一方としてアリアル基（望ましくはフェニル基）又はアラルキル基を表す化合物であることが望ましく、A¹、及びA²の双方としてアリアル基（望ましくはフェニル基）又はアラルキル基 [特に、アリアル基（望ましくはフェニル基）] を表す化合物であることが望ましい。A¹、及びA²の少なくとも一方としてアリアル基（望ましくはフェニル基）又はアラルキル基を表すポリエーテルエステル化合物は、セルロースエステル樹脂の分子間に適度な空間を生じさせやすく、セルロースの結晶化を更に抑制する。このため、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

10

【0055】

一般式(2)中、mの範囲は特に制限されないが、1以上5以下が望ましく、例えば1以上3以下である。

mを1以上にすると、ポリエーテルエステル化合物がブリード（析出）し難くなる。mを5以下にすると、セルロースエステル樹脂との親和性が高まりやすくなる。このため、mを上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

20

【0056】

次に、ポリエーテルエステル化合物の特性について説明する。

【0057】

ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量(Mw)は、450以上650以下が望ましく、500以上600以下がより望ましい、

重量平均分子量(Mw)を450以上にすると、ブリード（析出する現象）し難くなる。重量平均分子量(Mw)を650以下にすると、セルロースエステル樹脂との親和性が高まりやすくなる。このため、重量平均分子量(Mw)を上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

30

なお、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により測定される値である。具体的には、GPCによる分子量測定は、測定装置として東ソー社製、HPLC1100を用い、東ソー製カラム・TSKgel GMHHR-M+TSKgel GMHHR-M(7.8mmI.D.30cm)を使用し、クロロホルム溶媒で行う。そして、重量平均分子量は、この測定結果から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して算出する。

【0058】

ポリエーテルエステル化合物の25における粘度は、35mPa・s以上50mPa・s以下が望ましく、40mPa・s以上45mPa・s以下がより望ましい。

40

粘度を35mPa・s以上にすると、セルロースエステル樹脂への分散性が向上しやすくなる。粘度を50mPa・s以下にすると、ポリエーテルエステル化合物の分散の異方性が出現し難くなる。このため、粘度を上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

なお、粘度は、E型粘度計にて測定される値である。

【0059】

ポリエーテルエステル化合物の溶解度パラメータ(SP値)が、9.5以上9.9以下が望ましく、9.6以上9.8以下がより望ましい。

溶解度パラメータ(SP値)を9.5以上9.9以下にすると、セルロースエステル樹脂への分散性が向上しやすくなる。このため、溶解度パラメータ(SP値)を上記範囲に

50

すると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

溶解度パラメータ（SP値）は、F e d o rの方法により算出された値である、具体的には、溶解度パラメータ（SP値）は、例えば、P o l y m . E n g . S c i . , v o l . 1 4 , p . 1 4 7 (1 9 7 4)の記載に準拠し、下記式によりSP値を算出する。

$$\text{式：SP値} = (E v / v) = (e i / v i)$$

（式中、E v：蒸発エネルギー（c a l / m o l）、v：モル体積（c m³ / m o l）、e i：各々の原子又は原子団の蒸発エネルギー、v i：各々の原子又は原子団のモル体積）

なお、溶解度パラメータ（SP値）は、単位として（c a l / c m³）^{1 / 2}を採用するが、慣行に従い単位を省略し、無次元で表記する。

10

【 0 0 6 0 】

ここで、特に、樹脂成形体の撥水性の向上の観点から、ポリエーテルエステル化合物は、R⁵としてn-ブチレン基を表し、A¹及び前記A²の少なくとも一方としてアリール基又はアラルキル基を表し、且つ重量平均分子量（Mw）が、450以上650以下である化合物が望ましい。

また、同じ観点から、ポリエーテルエステル化合物は、25における粘度が35 m P a · s以上50 m P a · s以下であり、溶解度パラメータ（SP値）が9.5以上9.9以下である化合物が望ましい。

【 0 0 6 1 】

20

以下、ポリエーテルエステル化合物の具体例を示すが、これに限られるわけではない。

【 0 0 6 2 】

【化6】

		R ⁴	R ⁵	A ¹	A ²	Mw	粘度(25°C)	SP 値
PEE1	化合物 9	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	43	9.7
PEE2	化合物 10	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	570	44	9.4
PEE3	化合物 11	-(CH ₂) ₁₀ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	520	48	10.0
PEE4	化合物 12	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₂ -	7エニル基	7エニル基	550	43	9.3
PEE5	化合物 13	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₁₀ -	7エニル基	7エニル基	540	45	10.1
PEE6	化合物 14	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	t-ブチル基	t-ブチル基	520	44	9.7
PEE7	化合物 15	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	460	45	9.7
PEE8	化合物 16	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	630	40	9.7
PEE9	化合物 17	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	420	43	9.7
PEE10	化合物 18	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	670	48	9.7
PEE11	化合物 19	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	35	9.7
PEE12	化合物 20	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	49	9.7
PEE13	化合物 21	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	32	9.7
PEE14	化合物 22	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	53	9.7
PEE15	化合物 23	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	7エニル基	7エニル基	550	43	9.7

【0063】

[ABS樹脂]

本実施形態に係る樹脂組成物は、ABS樹脂（アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体樹脂）を含有する。

【0064】

ABS樹脂は、グラフト法で製造されたABS樹脂でも、ポリマーブレンド法で製造されたABS樹脂でもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

A B S樹脂のアクリロニトリル含有量は、10質量%以上60質量%以下が望ましい。A B S樹脂のブタジエン含有量は、5質量%以上30質量%以下が望ましい。A B S樹脂の各成分含有量を上記範囲にすると、撥水性が更に向上する。

【 0 0 6 6 】

A B S樹脂のメルトフローレート(MFR)は、10g/10min以上30g/10min以下が望ましく、15g/10min以上25g/10min以下がより望ましい。

A B S樹脂のメルトフローレート(MFR)を10g/10min以上にすると、セルロースエステル樹脂への分散性が高まり易くなる。A B S樹脂のメルトフローレート(MFR)を30g/10min以下にすると、セルロースエステル樹脂への親和性が高まり易くなる。このため、A B S樹脂のメルトフローレート(MFR)を上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

A B S樹脂のメルトフローレート(MFR)は、メルトインデクサー(東洋精機社製G-01)を用い、温度230 / 荷重21.2Nの条件で測定した値である。

【 0 0 6 7 】

以下、A B S樹脂の具体例を示すが、これに限られるわけではない。

【 0 0 6 8 】

【化7】

		製品名	製造元	MFR (g/10min)
ABS1	化合物 24	トヨック 700-314	東レ	23
ABS2	化合物 25	トヨック 100-322	東レ	15
ABS3	化合物 26	トヨック 250-X10	東レ	48
ABS4	化合物 27	トヨック 300-225	東レ	9
ABS5	化合物 28	セビアン V500	ダイセルポリマー	11

【 0 0 6 9 】

[セルロースエステル樹脂、ポリエーテルエステル化合物、及びA B S樹脂の含有量]
セルロースエステル樹脂とポリエーテルエステル化合物との質量比(セルロースエステル樹脂/ポリエーテルエステル化合物)は、100/25以上100/5以下が望ましく、100/20以上100/9以下がより望ましい。

質量比を100/25以上にすると、ポリエーテルエステル化合物がブリード(析出)し難くなる。質量比を100/5以下にすると、セルロースエステル樹脂の分散状態の異方性が解消され、等方性が高くなると共に、セルロースエステル樹脂同士の分子間力も弱くなる。また、樹脂組成物の流動性の低下が抑制され、熱可塑性が発現しやすくなる。このため、質量比を上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。また、樹脂組成物の成形性が更に向上する。

【 0 0 7 0 】

セルロースエステル樹脂とA B S樹脂との質量比(セルロースエステル樹脂/A B S樹脂)は、100/8以上100/2以下が望ましく、100/5以上100/2以下がより望ましい。

質量比を100/8以上にすると、A B S樹脂の分散性が高まる。質量比を100/2以下にすると、A B S樹脂によるセルロースエステル化合物の水酸基の保護機能が高まる。このため、質量比を上記範囲にすると、樹脂成形体の撥水性が更に向上する。

【 0 0 7 1 】

なお、セルロースエステル樹脂の樹脂組成物全体に占める質量割合は、50質量%以上95質量%以下が望ましく、60質量%以上90質量%以下がより望ましい。

【 0 0 7 2 】

[その他の成分]

本実施形態に係る樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、上述した以外のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、難燃剤、相溶化剤、可塑剤、酸化防止剤、離型剤、耐光剤、耐候剤、着色剤、顔料、改質剤、ドリップ防止剤、帯電防止剤、耐加水分解防止剤、充填剤、補強剤（ガラス繊維、炭素繊維、タルク、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ミルドガラス、ガラスビーズ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミナ、ボロンナイトライド等）などが挙げられる。これらの成分の含有量は、樹脂組成物全体に対してそれぞれ、0質量%以上5質量%以下であることが望ましい。ここで、「0質量%」とはその他の成分を含まないことを意味する。

【 0 0 7 3 】

本実施形態に係る樹脂組成物は、上記樹脂以外の他の樹脂を含有していてもよい。但し、他の樹脂は、全樹脂に占め質量割合で5質量%以下で含むことがよい。

他の樹脂としては、例えば、従来公知の熱可塑性樹脂が挙げられ、具体的には、ポリカーボネート樹脂；ポリプロピレン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリオレフィン樹脂；ポリエステルカーボネート樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンスルフィド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリエーテルスルホン樹脂；ポリアリレン樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリビニルアセタール樹脂；ポリケトン樹脂；ポリエーテルケトン樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリアリールケトン樹脂；ポリエーテルニトリル樹脂；液晶樹脂；ポリベンズイミダゾール樹脂；ポリパラバン酸樹脂；芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、及びシアン化ビニル化合物からなる群より選ばれる1種以上のビニル単量体を、重合若しくは共重合させて得られるビニル系重合体若しくは共重合体樹脂；ジエン-芳香族アルケニル化合物共重合体樹脂；シアン化ビニル-ジエン-芳香族アルケニル化合物共重合体樹脂；芳香族アルケニル化合物-ジエン-シアン化ビニル-N-フェニルマレイミド共重合体樹脂；シアン化ビニル-(エチレン-ジエン-プロピレン(EPDM))-芳香族アルケニル化合物共重合体樹脂；塩化ビニル樹脂；塩素化塩化ビニル樹脂；などが挙げられる。これら樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 4 】

[樹脂組成物の製造方法]

本実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、上記成分の混合物を熔融混練することにより製造される。ほかに、本実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、上記成分を溶剤に溶解することにより製造される。熔融混練の手段としては公知の手段が挙げられ、具体的には例えば、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

< 樹脂成形体 >

本実施形態に係る樹脂成形体は、本実施形態に係る樹脂組成物を含む。つまり、本実施形態に係る樹脂成形体は、本実施形態に係る樹脂組成物と同じ組成で構成されている。

具体的には、本実施形態に係る樹脂成形体は、本実施形態に係る樹脂組成物を成形して得られる。成形方法は、例えば、射出成形、押し出し成形、ブロー成形、熱プレス成形、カレンダー成形、コーティング成形、キャスト成形、ディッピング成形、真空成形、トランスファ成形などを適用してよい。

【 0 0 7 6 】

本実施形態に係る樹脂成形体の成形方法は、形状の自由度が高い点で、射出成形が望ましい。特に、本実施形態に係る樹脂組成物の成形性（熱可塑性、及び流動性）を生かし、撥水性に優れた樹脂成形体を得る点から、射出成形を適用することがよい。射出成形のシリンドラ温度は、例えば200以上250以下であり、望ましくは210以上230

以下である。射出成形の金型温度は、例えば40以上60以下であり、45以上55以下がより望ましい。射出成形は、例えば、日精樹脂工業製NEX150、日精樹脂工業製NEX70000、東芝機械製SE50D等の市販の装置を用いて行ってもよい

10

20

30

40

50

【0077】

本実施形態に係る樹脂成形体は、電子・電気機器、事務機器、家電製品、自動車内装材、容器などの用途に好適に用いられる。より具体的には、電子・電気機器や家電製品の筐体；電子・電気機器や家電製品の各種部品；自動車の内装部品；CD-ROMやDVD等の収納ケース；食器；飲料ボトル；食品トレイ；ラップ材；フィルム；シート；などである。

【実施例】

【0078】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0079】

<実施例1～36、比較例1～10>

[混練]

表1～表2に示す組成の材料を二軸混練装置（東芝機械製TEX41SS）に投入し、シリンダ温度を220以上250以下の範囲で混練し、樹脂組成物のペレット（以下「樹脂ペレット」と称する）を得た。なお、表1～表2中、「部」とは、「質量部」を意味する。

【0080】

[射出成形]

得られたペレットを射出成形機（日精樹脂工業製、PNX40）に投入し、シリンダ温度を220以上250以下の範囲、金型温度を40以上60以下の範囲で、射出成形し、D2成形体（長さ60mm、幅60mm、厚み2mm）を得た。

【0081】

[評価]

得られたD2試験片について、次の評価を行った。結果を表1～表2に示す。

【0082】

-撥水性-

接触角測定装置（共和界面化学社製DM-901）を用いて、D2試験片における純水の接触角を測定し、撥水性について評価した。

【0083】

10

20

30

【表 1】

	仕込み組成比								撥水性 (接触角) (°)
	セルロースエステル 樹脂		ポリエーテルエステル 化合物		ABS 樹脂		その他 添加剤		
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	
実施例 1	化合物 1	100	化合物 9	15	化合物 24	5			91
実施例 2	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 24	5			90
実施例 3	化合物 1	100	化合物 9	20	化合物 24	5			91
実施例 4	化合物 1	100	化合物 9	25	化合物 24	5			93
実施例 5	化合物 1	100	化合物 9	5	化合物 24	5			90
実施例 6	化合物 1	100	化合物 9	27	化合物 24	5			82
実施例 7	化合物 1	100	化合物 9	4	化合物 24	5			80
実施例 8	化合物 2	100	化合物 9	15	化合物 24	5			90
実施例 9	化合物 3	100	化合物 9	15	化合物 24	5			91
実施例 10	化合物 4	100	化合物 9	15	化合物 24	5			85
実施例 11	化合物 5	100	化合物 9	15	化合物 24	5			90
実施例 12	化合物 6	100	化合物 9	15	化合物 24	5			83
実施例 13	化合物 7	100	化合物 9	15	化合物 24	5			86
実施例 14	化合物 8	100	化合物 9	15	化合物 24	5			85
実施例 15	化合物 1	100	化合物 10	15	化合物 24	5			84
実施例 16	化合物 1	100	化合物 11	15	化合物 24	5			86
実施例 17	化合物 1	100	化合物 12	15	化合物 24	5			85
実施例 18	化合物 1	100	化合物 13	15	化合物 24	5			82
実施例 19	化合物 1	100	化合物 14	15	化合物 24	5			85
実施例 20	化合物 1	100	化合物 15	15	化合物 24	5			90
実施例 21	化合物 1	100	化合物 16	15	化合物 24	5			91
実施例 22	化合物 1	100	化合物 17	15	化合物 24	5			84
実施例 23	化合物 1	100	化合物 18	15	化合物 24	5			85
実施例 24	化合物 1	100	化合物 19	15	化合物 24	5			90
実施例 25	化合物 1	100	化合物 20	15	化合物 24	5			91
実施例 26	化合物 1	100	化合物 21	15	化合物 24	5			86
実施例 27	化合物 1	100	化合物 22	15	化合物 24	5			83
実施例 28	化合物 1	100	化合物 23	15	化合物 24	5			91
実施例 29	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 24	2			90
実施例 30	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 24	8			91
実施例 31	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 24	1			86
実施例 32	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 24	9			85
実施例 33	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 25	5			91
実施例 34	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 26	5			87
実施例 35	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 27	5			87
実施例 36	化合物 1	100	化合物 9	10	化合物 28	5			92

10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	仕込み組成比								撥水性 (接触角) (°)
	セルロースエステル 樹脂		ポリエーテルエステル 化合物		ABS 樹脂		その他 添加剤		
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	
比較例 1	化合物 1	100	化合物 9	10					61
比較例 2	化合物 1	100	化合物 9	25					58
比較例 3	化合物 1	100	化合物 9	5					62
比較例 4	化合物 1	100			化合物 24	5	化合物 29	10	55
比較例 5	化合物 1	100			化合物 24	5	化合物 29	25	56
比較例 6	化合物 1	100			化合物 24	5	化合物 29	5	57
比較例 7	化合物 1	100			化合物 24	2	化合物 29	10	56
比較例 8	化合物 2	100			化合物 24	8	化合物 29	10	57
比較例 9	化合物 3	100			化合物 24	5	化合物 30	10	55
比較例 10	化合物 4	100			化合物 24	5	化合物 31	10	56

10

【0085】

上記結果から、本実施例では、比較例に比べ、撥水性の評価結果が共に良好であることがわかる。

【0086】

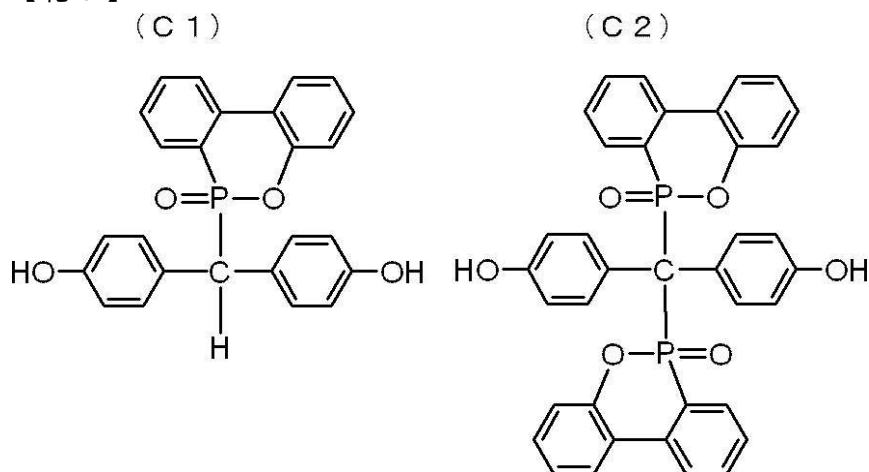
表 1 ~ 表 2 中の材料種は以下のとおりである。

- ・化合物 1 ~ 8 : 既述のセルロースエステル樹脂の具体例参照
- ・化合物 8 ~ 23 : 既述のポリエーテルエステル化合物の具体例参照
- ・化合物 24 ~ 28 : 既述の ABS 樹脂の具体例参照
- ・化合物 29 : 下記構造式 (C1) で示される化合物
- ・化合物 30 : 下記構造式 (C2) で示される化合物
- ・化合物 31 : トリフェニルフォスフェート (TPP、大八化学工業社製)

20

【0087】

【化 8】



30

40

フロントページの続き

(72)発明者 生野 雅也

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 中西 聡

(56)参考文献 特開2011-225841(JP,A)
特開2012-144713(JP,A)
特開平11-240942(JP,A)
国際公開第2014/061644(WO,A1)
特開2013-079319(JP,A)
特開2014-125513(JP,A)
特開2011-132464(JP,A)
特開2009-286930(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08

CAplus/REGISTRY(STN)