

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6894681号
(P6894681)

(45) 発行日 令和3年6月30日 (2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月8日 (2021.6.8)

(51) Int.Cl.	F I
DO1F 2/04 (2006.01)	DO1F 2/04 Z
CO8B 11/08 (2006.01)	CO8B 11/08
CO8L 1/26 (2006.01)	CO8L 1/26
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00

請求項の数 12 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2016-173172 (P2016-173172)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成28年9月5日 (2016.9.5)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2017-53077 (P2017-53077A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成29年3月16日 (2017.3.16)		〇号
審査請求日	令和1年6月6日 (2019.6.6)	(74) 代理人	100095832
(31) 優先権主張番号	特願2015-176045 (P2015-176045)		弁理士 細田 芳徳
(32) 優先日	平成27年9月7日 (2015.9.7)	(72) 発明者	吉田 穰
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
(31) 優先権主張番号	特願2015-176046 (P2015-176046)	(72) 発明者	柴田 翔太郎
(32) 優先日	平成27年9月7日 (2015.9.7)		和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	熊本 吉晃
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質セルロース繊維

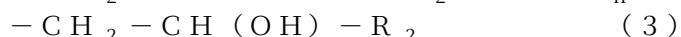
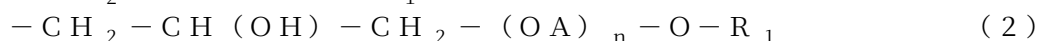
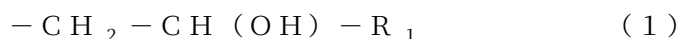
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で表される置換基及び下記一般式(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基、ならびに

(B) 下記一般式(3)で表される置換基が

それぞれ独立して、エーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースI型結晶構造を有する、改質セルロース繊維であって、該結晶化度が10%以上、90%以下である、改質セルロース繊維。

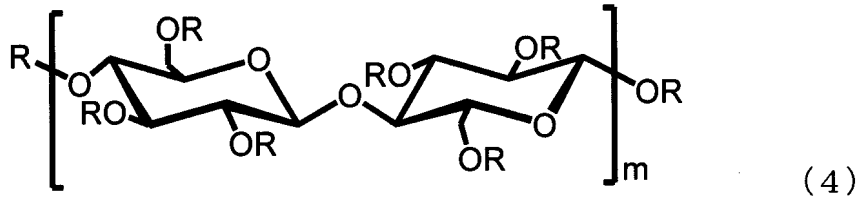


〔式中、一般式(1)及び一般式(2)における R_1 はそれぞれ独立して炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、一般式(2)における n は0以上50以下の数、 A は炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、一般式(3)における R_2 は炭素数1以上2以下のアルキル基を示す〕

【請求項2】

下記一般式(4)で表される改質セルロース繊維である、請求項1に記載の改質セルロース繊維。

【化 1】



〔式中、Rは同一又は異なって、水素、(A)前記一般式(1)で表される置換基及び前記一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基、もしくは(B)前記一般式(3)で表される置換基を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、全てのRが、同時に水素である場合、同時に置換基(A)である場合、及び同時に置換基(B)である場合を除く〕

10

【請求項 3】

一般式(1)で表される置換基及び一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基の導入率が無水グルコースユニット1モルに対し0.001モル以上1.5モル以下である、請求項1又は2に記載の改質セルロース繊維。

【請求項 4】

一般式(2)で表される置換基における、nが0以上20以下の数、Aが炭素数2以上3以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基である、請求項1～3いずれかに記載の改質セルロース繊維。

20

【請求項 5】

平均繊維径が5 μm以上である、請求項1～4いずれかに記載の改質セルロース繊維。

【請求項 6】

平均繊維径が1 nm以上500 nm以下である、請求項1～4いずれかに記載の改質セルロース繊維。

【請求項 7】

請求項1～6いずれかに記載の改質セルロース繊維の製造方法であって、セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b)1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物と、(a)1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物とを、同時に又は別々に、エーテル結合を介して導入する、改質セルロース繊維の製造方法。

30

【請求項 8】

下記工程II-1及び工程II-2を含む、請求項7に記載の製造方法。

工程II-1)セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b)1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物を、エーテル結合を介して導入する工程
 工程II-2)工程II-1で得られたセルロース繊維に対し、塩基存在下、(a)1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

40

【請求項 9】

塩基が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1～3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドから選ばれる1種又は2種以上である、請求項7又は8に記載の製造方法。

【請求項 10】

塩基の量が、セルロース系原料中の無水グルコースユニットに対し0.01モル当量以上10モル当量以下である、請求項7～9いずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂と請求項1～6いずれかに記載の改質セルロース繊維とを含有してなる、樹脂組成物。

50

【請求項 1 2】

熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂が、熱可塑性樹脂、及びエポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、若しくはポリイミド樹脂から選ばれる硬化性樹脂、からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の樹脂である、請求項 1 1 記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改質セルロース繊維に関する。更に詳しくは、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等にフィラーとして好適に配合し得る改質セルロース繊維、該改質セルロース繊維の製造方法、及び、該改質セルロース繊維を含有する樹脂組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、有限な資源である石油由来のプラスチック材料が多用されていたが、近年、環境に対する負荷の少ない技術が脚光を浴びようになり、かかる技術背景の下、天然に多量に存在するバイオマスであるセルロース繊維を用いた材料が注目されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、補強効果に優れたセルロースナノファイバーとして、平均重合度が 600 以上 30000 以下であり、アスペクト比が 20～10000 であり、平均直径が 1～800 nm であり、X 線回折パターンにおいて、I β 型の結晶ピークを有することを特徴とするセルロースナノファイバーが開示されている。該セルロースナノファイバーを含有する樹脂組成物は、優れた成形性及び熱線膨張率を示している。

20

【0004】

特許文献 2 には、マイクロフィブリルの表面に存在するヒドロキシル官能基が、当該ヒドロキシル官能基と反応することが可能な、少なくとも一つの有機化合物によりエーテル化され、その際の表面置換度（DSS）が少なくとも 0.05であることを特徴とする、変性表面を有するセルロースマイクロフィブリルが開示されている。当該マイクロフィブリルを含有するエラストマー組成物は、優れた機械的強度を示すことが記載されている。

【0005】

30

特許文献 3 には、表面に少なくとも 0.05 の表面置換度（DSS）でエーテル基で置換されたセルロースマイクロファイバーを含有する複合材料が開示されている。

【0006】

特許文献 4 には、リグニンを含むパルプを機械的に解繊処理することによって、マイクロフィブリル化した植物繊維がヘミセルロース、リグニンの順で被覆された構造となることによって、水系で扱いやすくなり、該植物繊維を配合した繊維強化樹脂は、分解温度が従来のマイクロフィブリル化セルロースより高く熱安定性に優れると開示されている。

【0007】

また、セルロースの複合材料としては、次のような技術も報告されている。例えば、特許文献 5 には、セルロース繊維シートの調製に用いるのに好適な、優れた透明性、非着色性、低線膨張係数、高弾性率を有するセルロース複合材料として、木質から得られる解繊前のセルロースを芳香環含有置換基で修飾した後に、平均繊維径 100 nm 以下に解繊して、修飾セルロース繊維分散液を得る方法が開示されている。

40

【0008】

特許文献 6 には、有機溶媒中での分散安定性に優れる微細セルロース繊維として、カルボキシル基含有量 0.1～3 mmol/g の微細セルロース繊維に界面活性剤を吸着させた微細セルロース複合体が開示されている。

【0009】

特許文献 7 には、有機溶媒と、該有機溶媒と反応しない修飾剤とを含む分散媒中に多糖類を添加して微細化することを特徴とする、セルロースの微細化方法が開示されている。

50

ここで、修飾剤としては、酸無水物、酸ハライド、イソシアネート、及びシランカップリング剤が例示されている。

【0010】

特許文献8には、特定のイオン液体と有機溶媒を含有する溶媒を用いて木質パルプなどのセルロース系物質を膨潤及び／又は部分溶解させた後、化学変性又は加水分解し、その後水又は有機溶媒を用いて洗浄することで、セルロースのナノファイバーを簡単且つ効率よく、さらには少ないダメージで製造することができることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2011-184816号公報

【特許文献2】特表2002-524618号公報

【特許文献3】FR2800378号公報

【特許文献4】特開2009-19200号公報

【特許文献5】特開2011-16995号公報

【特許文献6】特開2011-140738号公報

【特許文献7】特開2009-261993号公報

【特許文献8】特開2010-104768号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、従来のセルロース複合材料を用いた組成物では、各種用途への適用において、更なる耐熱性や強度の向上が求められるものであった。

【0013】

本発明は、各種有機溶媒に配合した際には、安定分散可能でかつ良好な増粘効果を発揮し、また、各種樹脂に配合した際には、得られる樹脂組成物の機械的強度や耐熱性、寸法安定性を向上し得る改質セルロース繊維、該改質セルロース繊維を効率良く製造する方法、及び該改質セルロース繊維を含有する樹脂組成物に関する。

【0014】

また、ゴム系樹脂に配合した際には、得られるゴム組成物の機械的強度や低エネルギーロス性、寸法安定性を向上し得る改質セルロース繊維、該改質セルロース繊維を効率良く製造する方法、及び該改質セルロース繊維を含有するゴム組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

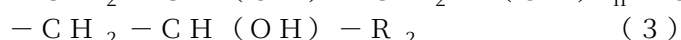
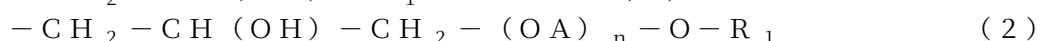
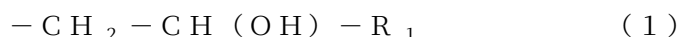
【0015】

本発明は、下記〔1〕～〔3〕に関する。

〔1〕 (A) 下記一般式(1)で表される置換基及び下記一般式(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基、ならびに

(B) 下記一般式(3)で表される置換基が

それぞれ独立して、エーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースI型結晶構造を有する、改質セルロース繊維。



〔式中、一般式(1)及び一般式(2)における R_1 はそれぞれ独立して炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、一般式(2)における n は0以上50以下の数、 A は炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、一般式(3)における R_2 は炭素数1以上2以下のアルキル基を示す〕

〔2〕 セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b) 1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物と、(a) 1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以

10

20

30

40

50

下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる１種又は２種以上の化合物とを、同時に又は別々に、エーテル結合を介して導入する、改質セルロース繊維の製造方法。

〔３〕 熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂と前記〔１〕記載の改質セルロース繊維とを含有してなる、樹脂組成物。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の改質セルロース繊維は、有機溶媒に配合した際に良好な安定分散及び増粘作用を示し、さらに該改質セルロース繊維を樹脂と複合化することで得られる樹脂組成物の機械的強度や耐熱性、寸法安定性を向上させるという優れた効果を奏するものである。

【００１７】

また、樹脂がゴム系樹脂の場合には、得られるゴム組成物の機械的強度や低エネルギーロス性、寸法安定性を向上させるという優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

〔改質セルロース繊維〕

本発明の改質セルロース繊維は、セルロース繊維表面に特定の置換基がエーテル結合を介して結合していることを特徴とする。なお、本明細書において、「エーテル結合を介して結合」とは、セルロース繊維表面の水酸基に修飾基が反応して、エーテル結合した状態を意味する。

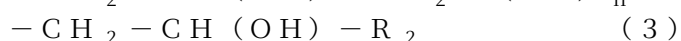
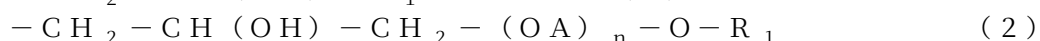
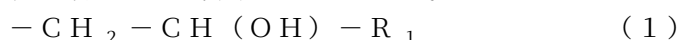
【００１９】

本発明の改質セルロース繊維が、有機溶媒中での分散性に優れる理由は、次のように考えられる。セルロースは、一般に、その表面水酸基による水素結合で凝集してマイクロフィブリルの束を形成するが、本発明の改質セルロース繊維は、表面水酸基に少なくとも２種の特定の修飾基を導入する反応を行うことで、該修飾基がセルロース繊維骨格のセルロース鎖に直接エーテル結合するため、セルロースの結晶構造を維持した、疎水化セルロース繊維となる。また、導入された修飾基の一方が特定鎖長のアルキル基末端を有することから、立体斥力による反発が得られると同時に、導入された修飾基の他方が前記修飾基よりも短いアルキル基末端を有することから、セルロースマイクロフィブリル間の水素結合による凝集を解消するため、有機溶媒中での分散性に優れる。従って、本発明の改質セルロース繊維は有機溶媒中で均一に分散し、かつ、結晶構造が安定して維持されやすいことから、該改質セルロース繊維を樹脂と複合化することで得られる樹脂組成物の機械的強度が向上し、また、耐熱性や寸法安定性が良好なものとなる。ただし、これらの推測は、本発明を限定するものではない。

【００２０】

（修飾基）

本発明の改質セルロース繊維における修飾基は、（Ａ）以下の一般式（１）で表される置換基及び一般式（２）で表される置換基から選ばれる１種又は２種以上の置換基、ならびに、（Ｂ）下記一般式（３）で表される置換基であり、即ち、（Ａ）群の置換基と（Ｂ）群の置換基が共に結合され、各群において単独で又は任意の組み合わせで導入される。なお、（Ａ）群の置換基においては、一般式（１）で表される置換基又は一般式（２）で表される置換基のいずれか一方の場合であっても、各置換基においては同一の置換基であっても２種以上が組み合わせられて導入されてもよい。（Ａ）群の置換基において、一般式（１）で表される置換基と一般式（２）で表される置換基が、それぞれ、単独で又は２種以上が組み合わせられて導入されてもよい。



〔式中、一般式（１）及び一般式（２）における R_1 はそれぞれ独立して炭素数３以上３０以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、一般式（２）における n は０以上５０以下の数、 A は炭素数１以上６以下の直鎖又は分岐鎖の２価の飽和炭化水素基を示し、一般式

(3)における R_2 は炭素数1以上2以下のアルキル基を示す]

【0021】

一般式(1)における R_1 は、炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、3以上30以下であるが、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、入手性及び反応性向上の観点から、好ましくは25以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは18以上、より更に好ましくは16以下である。具体的には、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基、トリアコンチル基等が例示される。

10

【0022】

また、一般式(1)における R_1 は、分散剤である有機溶媒等の種類にもよるが、増粘作用の観点から、以下の範囲が好ましい。

- ・SP値11以上13以下の有機溶媒の場合：好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、好ましくは12以下、より好ましくは10以下である。
- ・SP値9.2以上11未満の有機溶媒の場合：好ましくは5以上、より好ましくは6以上であり、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。
- ・SP値9.2未満の有機溶媒の場合：好ましくは8以上、より好ましくは10以上であり、好ましくは20以下、より好ましくは18以下である。

なお、ここで、SP値11以上13以下の有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、エタノール、アセトニトリル、イソプロピルアルコール等が例示され、SP値9.2以上11未満の有機溶媒としては、メチルエチルケトン、アセトン、クロロホルム、ジオキサン等が例示され、SP値9.2未満の有機溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル等が例示される。また、SP値とは、Fedors法で計算される溶解度パラメーター(単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)を示し、例えば、参考文献「SP値基礎・応用と計算方法」(情報機構社、2005年)、Polymer handbook Third edition (A Wiley-Interscience publication, 1989)等に記載されている。

20

【0023】

一般式(2)における R_1 は、炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、3以上30以下であるが、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、入手性及び反応性向上の観点から、好ましくは27以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下、更に好ましくは18以下である。具体的には、前記した一般式(1)における R_1 と同じものが挙げられる。

30

また、一般式(2)における R_1 は、分散媒である有機溶媒等の種類にもよるが、増粘作用の観点から、以下の範囲が好ましい。なお、ここでの有機溶媒は前述の通りである。

- ・SP値11以上13以下の有機溶媒の場合：好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。
- ・SP値9.2以上11未満の有機溶媒の場合：好ましくは8以上、より好ましくは10以上であり、好ましくは16以下、より好ましくは14以下である。
- ・SP値9.2未満の有機溶媒の場合：好ましくは10以上、より好ましくは12以上であり、好ましくは22以下、より好ましくは20以下である。

40

【0024】

一般式(2)におけるAは、炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基であり、隣接する酸素原子とオキシアルキレン基を形成する。Aの炭素数は1以上6以下であるが、入手性及びコストの観点から、好ましくは2以上であり、同様の観点から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が例示され、なかでも、

50

エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【0025】

一般式(2)における n は、アルキレンオキサイドの付加モル数を示す。 n は0以上50以下の数であるが、入手性及びコストの観点から、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上であり、同様の観点及び得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。

【0026】

一般式(2)における A と n の組み合わせとしては、反応性及び立体斥力発現による増粘効果の観点から、好ましくは A が炭素数2以上3以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭

10

【0027】

一般式(3)における R_2 は炭素数1以上2以下のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基である。

【0028】

一般式(1)で表される置換基の具体例としては、例えば、プロピルヒドロキシエチル基、ブチルヒドロキシエチル基、ペンチルヒドロキシエチル基、ヘキシルヒドロキシエチル基、ヘプチルヒドロキシエチル基、オクチルヒドロキシエチル基、ノニルヒドロキシエチル基、デシルヒドロキシエチル基、ウンデシルヒドロキシエチル基、ドデシルヒドロキシエチル基、ヘキサデシルヒドロキシエチル基、オクタデシルヒドロキシエチル基、イコシルヒドロキシエチル基、トリアコンチルヒドロキシエチル基等が挙げられる。

20

【0029】

一般式(2)で表される置換基の具体例としては、例えば、3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキサデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキサデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクタデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクタデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基等が挙げられる。なお、アルキレンオキサイドの付加モル数は0以上50以下であればよく、例えば、前記したエチレンオキシド等のオキシアルキレン基を有する置換基において付加モル数が10、12、13、20モルの置換基が例示される。

30

【0030】

一般式(3)で表される置換基の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシープロピル基、2-ヒドロキシーブチル基等が挙げられる。

40

【0031】

(導入率)

本発明の改質セルロース繊維において、セルロースの無水グルコースユニット1モルに対する前記一般式(1)で表される置換基及び一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基の導入率は、溶媒との親和性の観点から、好ましくは0.001モル以上、より好ましくは0.005モル以上、更に好ましくは0.01モル以上、更に好ましくは0.05モル以上、更に好ましくは0.1モル以上、更に好ましくは0.2モル以上、更に好ましくは0.3モル以上である。また、セルロースI型結晶構造を有し、強度を発現する観点から、好ましくは1.5モル以下、より好ましくは1.3モル以下、更に好ましくは1.0モル以下、更に好ましくは0.8モル以下、更に好ましくは0.6モル以下、更に

50

好ましくは0.5モル以下である。ここで、一般式(1)で表される置換基と一般式(2)で表される置換基のいずれもが導入されている場合は合計した導入モル率のことである。また、本発明の改質セルロース繊維において、セルロースの無水グルコースユニット1モルに対する前記一般式(3)で表される置換基の導入率は、セルロースI型結晶構造を有し、強度を発現する観点から、好ましくは1.5モル以下、より好ましくは1.0モル以下、更に好ましくは0.8モル以下であり、好ましくは0.01モル以上、より好ましくは0.02モル以上、更に好ましくは0.04モル以上である。なお、本明細書において、導入率は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができ、また、導入モル比又は修飾率と記載することもある。

【0032】

10

(平均繊維径)

本発明の改質セルロース繊維としては、置換基の種類に関係なく、平均繊維径に特に限定はない。例えば、平均繊維径がマイクロオーダーの態様(態様1)、平均繊維径がナノオーダーの態様(態様2)が例示される。

【0033】

態様1の改質セルロース繊維は、取扱い性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは7 μ m以上、更に好ましくは10 μ m以上である。また、上限は特に設定されないが、取扱い性の観点から、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは70 μ m以下、更に好ましくは50 μ m以下、更に好ましくは40 μ m以下、更に好ましくは30 μ m以下である。なお、本明細書において、マイクロオーダーの改質セル

20

【0034】

具体的には、例えば、絶乾したセルロース繊維をイオン交換水中で家庭用ミキサー等を用いて攪拌して繊維を解した後、さらにイオン交換水を加え均一になるよう攪拌して得られた水分散液の一部を、メッツォオートメーション社製の「K a j a a n i F i b e r L a b」にて分析する方法が挙げられる。かかる方法により、平均繊維径がマイクロオーダーの繊維径を測定することができる。なお、詳細な測定方法は実施例に記載の通りである。

【0035】

態様2の改質セルロース繊維は、耐熱性向上、取扱い性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは1nm以上、より好ましくは3nm以上、更に好ましくは10nm以上、更に好ましくは20nm以上であり、取扱い性、寸法安定性、溶媒分散性、及び増粘性発現の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは120nm以下である。なお、本明細書において、ナノオーダーの改質セルロース繊維の平均繊維径は、以下の方法に従って測定することができる。

30

【0036】

具体的には、微細化処理を行なった際に得られた分散液を、光学顕微鏡(キーエンス社製、「デジタルマイクロスコープVHX-1000」)を用いて倍率300~1000倍で観察し、繊維30本以上の平均値を計測することで、ナノオーダーの繊維径を測定することができる。光学顕微鏡での観察が困難な場合は、前記分散液に溶媒を更に加えて調製した分散液を、マイカ(雲母)上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡(AFM、Nanoscope III Tapping mode AFM、Digital instrument社製、プローブはナノセンサーズ社製Point Probe (NCH))を用いて測定することができる。一般に、高等植物から調製されるセルロースナノファイバーの最小単位は6×6の分子鎖がほぼ正方形の形でパッキングされていることから、AFMによる画像で分析される高さを繊維の幅と見なすことができる。なお、詳細な測定方法は実施例に記載の通りである。

40

【0037】

(結晶化度)

50

改質セルロース繊維の結晶化度は、強度発現の観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上である。また、原料入手性の観点から、好ましくは90%以下、より好ましくは85%以下、更に好ましくは80%以下、更に好ましくは75%以下である。なお、本明細書において、セルロースの結晶化度は、X線回折法による回折強度値から算出したセルロースI型結晶化度であり、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。なお、セルロースI型とは天然セルロースの結晶形のことであり、セルロースI型結晶化度とは、セルロース全体のうち結晶領域量の占める割合のことを意味する。

【0038】

(粘度)

本発明の改質セルロース繊維のうち、態様2の改質セルロース繊維においては、微細な繊維径を有しながらも、前記した置換基が導入されていることで有機溶媒中にて分散性に優れることから、セルロース繊維が元来有する増粘性をより効果的に発揮することができる。本発明においては、増粘性を評価する指標として、セルロース繊維をジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエンから選ばれるいずれかの有機溶媒中で高圧ホモジナイザー（高圧湿式メディアレス微粒化装置など、例えば吉田機械社製、ナノヴェイタL-E S）により100MPaの圧力による微細分散処理を10回行って0.2質量%濃度の分散体とした際の粘度を用いる。なお、粘度はE型粘度計（コーンローター：1°34'×R24）を用いて、25℃、1rpmの条件下で測定した値を採用する。前記したいずれかの有機溶媒における前記条件下で測定した本発明の改質セルロース繊維の粘度は、強度発現の観点から、好ましくは15mPa・s以上、より好ましくは20mPa・s以上、更に好ましくは30mPa・s以上、更に好ましくは50mPa・s以上、より更に好ましくは100mPa・s以上、より更に好ましくは150mPa・s以上であり、原料入手性の観点から、好ましくは10,000mPa・s以下、より好ましくは8,000mPa・s以下、更に好ましくは5,000mPa・s以下である。なお、前記条件に従って粘度を測定した際に、前記有機溶媒のうち少なくとも1つにおける粘度が15mPa・s以上であれば、本発明に含まれる。即ち、一の有機溶媒での粘度が15mPa・s未満であっても、他の有機溶媒での粘度が15mPa・s以上を示すのであれば、本発明において増粘性があると評価することができる。よって、前記した全ての有機溶媒中での粘度が15mPa・s未満である改質セルロース繊維は本発明において増粘性があると評価することができない。

【0039】

[改質セルロース繊維の製造方法]

本発明の改質セルロース繊維は、上記したようにセルロース繊維表面に前記置換基がエーテル結合を介して結合しているが、置換基の導入は、特に限定なく公知の方法に従って行うことができる。具体的には、セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b)1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物と、(a)1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物とを、同時に又は別々に、エーテル結合を介して導入する方法が挙げられる。ここで、前記(a)化合物と(b)化合物の導入が「同時に又は別々に」であるとは、本発明においては(a)化合物と(b)化合物の導入順序は特に限定されず、(a)化合物と(b)化合物の導入を同時に行ってもよく、あるいは、(a)化合物を先に導入後、(b)化合物を導入してもよく、(b)化合物を先に導入後、(a)化合物を導入してもよいことを意味する。以降、(a)化合物を先に導入後、(b)化合物を導入する態様を態様I、(b)化合物を先に導入後、(a)化合物を導入する態様を態様II、(a)化合物と(b)化合物の導入を同時に行う態様を態様IIIとする。なかでも、分散性及び存念作用の観点、及び、耐熱性及び寸法安定性の観点から、態様II、態様IIIが好ましく、態様IIがより好ましい。以下に、態様IIを例に挙げて詳細を説明する。

【0040】

態様IIの製造方法としては、具体的には、下記工程I-1及び工程II-2を含む製造方法が挙げられる。

工程II-1) セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b) 1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程II-2) 工程II-1で得られたセルロース繊維に対し、塩基存在下、(a) 1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

【0041】

工程II-1においては、セルロース系原料に、塩基の存在下で、(b) 化合物として、前記一般式(3)で表される置換基を有する化合物をエーテル反応させればよい。

10

【0042】

(セルロース系原料)

本発明で用いられるセルロース系原料は、特に制限はなく、木本系(針葉樹・広葉樹)、草本系(イネ科、アオイ科、マメ科の植物原料、ヤシ科の植物の非木質原料)、パルプ類(綿の種子の周囲の繊維から得られるコットンリンターパルプ等)、紙類(新聞紙、段ボール、雑誌、上質紙等)が挙げられる。なかでも、入手性及びコストの観点から、木本系、草本系が好ましい。

【0043】

セルロース系原料の形状は、特に制限はないが、取扱い性の観点から、繊維状、粉末状、球状、チップ状、フレーク状が好ましい。また、これらの混合物であってもよい。

20

【0044】

また、セルロース系原料は、取扱い性等の観点から、生化学的処理、化学処理、及び機械処理から選ばれる少なくとも1つの前処理を予め行なうことができる。生化学的処理としては、使用する薬剤には特に制限がなく、例えばエンドグルカナーゼやエキソグルカナーゼ、ベータグルコシダーゼといった酵素を使用する処理が挙げられる。化学処理としては、使用する薬剤には特に制限がなく、例えば塩酸や硫酸などによる酸処理、過酸化水素やオゾンなどによる酸化処理が挙げられる。機械処理としては、使用する機械や処理条件には特に制限がなく、例えば、高圧圧縮ロールミルや、ロール回転ミル等のロールミル、リングローラーミル、ローラーレースミル又はボールレースミル等の堅型ローラーミル、転動ボールミル、振動ボールミル、振動ロッドミル、振動チューブミル、遊星ボールミル又は遠心流動化ミル等の容器駆動媒体ミル、塔式粉碎機、攪拌槽式ミル、流通槽式ミル又はアニュラー式ミル等の媒体攪拌式ミル、高速遠心ローラーミルやオングミル等の圧密せん断ミル、乳鉢、石臼、マスコロイダー、フレットミル、エッジランナーミル、ナイフミル、ピンミル、カッターミル等が挙げられる。

30

【0045】

また、上記機械処理の際に水やエタノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、トルエン、キシレン等の溶媒、フタル酸系やアジピン酸系、トリメリット酸系などの可塑剤、尿素やアルカリ(土類)金属水酸化物、アミン系化合物などの水素結合阻害剤、等の助剤を添加することで機械処理による形状変化の促進を行うこともできる。このように形状変化を加えることで、セルロース系原料の取扱い性が向上し、置換基の導入が良好となって、ひいては得られる改質セルロース繊維の物性も向上させることが可能となる。添加助剤の使用量は、用いる添加助剤や使用する機械処理の手法等によって変わるが、形状変化を促進する効果を発現する観点から、原料100質量部に対して、通常5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、また、形状変化を促進する効果を発現する観点及び経済性の観点から、通常10000質量部以下、好ましくは5000質量部以下、より好ましくは3000質量部以下である。

40

【0046】

セルロース系原料の平均繊維径は、特に制限はないが、取扱い性及びコストの観点から、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは7 μ m以上、更に好ましくは10 μ m以上、更

50

に好ましくは15 μm 以上である。また、上限は特に設定されないが、取扱い性の観点から、好ましくは10,000 μm 以下、より好ましくは5,000 μm 以下、更に好ましくは1,000 μm 以下、更に好ましくは500 μm 以下、より更に好ましくは100 μm 以下である。

【0047】

また、製造工程数低減の観点から、あらかじめ微細化されたセルロース系原料を用いてよく、その場合の平均繊維径は、耐熱性向上の観点から、好ましくは1 nm以上、より好ましくは2 nm以上、更に好ましくは3 nm以上、更に好ましくは10 nm以上である。また、上限は特に設定されないが、取扱い性の観点から、好ましくは500 nm以下、より好ましくは300 nm以下、更に好ましくは200 nm以下、更に好ましくは100 nm以下、より更に好ましくは80 nm以下である。

10

【0048】

なお、セルロース系原料の平均繊維径は、前記した改質セルロース繊維と同様にして測定することができる。詳細は、実施例に記載の通りである。

【0049】

セルロース系原料の組成は、特に限定されないが、セルロース系原料中のセルロース含有量が、セルロースファイバーを得る観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、入手性の観点から、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、更に好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下であるものが好ましい。ここで、セルロース系原料中のセルロース含有量とは、セルロース系原料中の水分を除いた残余の成分中のセルロース含有量のことである。

20

【0050】

また、セルロース系原料中の水分含有量は、特に制限はなく、入手性及びコストの観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上であり、取扱い性の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

【0051】

30

(塩基)

工程II-1においては、前記セルロース系原料に、塩基を混合する。

【0052】

工程II-1で用いられる塩基としては、特に制限はないが、エーテル化反応を進行させる観点から、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1～3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドからなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

【0053】

アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。

40

【0054】

1～3級アミンとは、1級アミン、2級アミン、及び3級アミンのことであり、具体例としては、エチレンジアミン、ジエチルアミン、プロリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0055】

4級アンモニウム塩としては、水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、水酸化

50

テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0056】

イミダゾール及びその誘導体としては、1-メチルイミダゾール、3-アミノプロピルイミダゾール、カルボニルジイミダゾール等が挙げられる。

【0057】

ピリジン及びその誘導体としては、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピコリン等が挙げられる。

10

【0058】

アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等が挙げられる。

【0059】

塩基の量は、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、エーテル化反応を進行させる観点から、好ましくは0.01モル当量以上、より好ましくは0.05モル当量以上、更に好ましくは0.1モル当量以上、更に好ましくは0.2モル当量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは10モル当量以下、より好ましくは8モル当量以下、更に好ましくは5モル当量以下、更に好ましくは3モル当量以下である。

20

【0060】

なお、前記セルロース系原料と塩基の混合は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、特に制限はなく、例えば、水、イソプロパノール、tert-ブタノール、ジメチルホルムアミド、トルエン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサン、1, 4-ジオキサン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0061】

セルロース系原料と塩基の混合は、均一に混合できるのであれば、温度や時間は特に制限はない。

【0062】

30

(置換基を有する化合物 (b) 化合物)

次に、前記で得られたセルロース系原料と塩基の混合物に、前記一般式(3)で表される置換基を有する化合物を反応させる。かかる化合物はセルロース系原料と反応する際に、前記置換基を結合させることができるものであれば特に制限はなく、本発明においては、反応性及び非ハロゲン含有化合物の観点から、反応性を有する環状構造基を有する化合物を用いることが好ましく、エポキシ基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0063】

一般式(3)で表される置換基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(3A)で示されるノニオン性の酸化アルキレン化合物が好ましい。かかる化合物は公知技術に従って調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該化合物の総炭素数としては、機械的強度、寸法安定性、及び耐熱性の観点から、3以上4以下である。

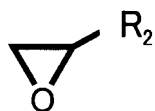
40

【0064】

一般式(3)で表される置換基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(3A)で示されるノニオン性の酸化アルキレン化合物が好ましい。

【0065】

【化 1】



(3 A)

【0066】

〔式中、R₂ は炭素数 1 以上 2 以下のアルキル基を示す〕

【0067】

一般式 (3 A) における R₂ は、炭素数 1 以上 2 以下のアルキル基であり、メチル基又はエチル基である。 10

【0068】

一般式 (3 A) で示される化合物の具体例としては、1, 2-エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタンが挙げられる。

【0069】

前記化合物の量は、得られるセルロース繊維における前記一般式 (3) で表される置換基の所望の導入率により決めることができるが、得られる樹脂組成物の機械的強度及び増粘性発現の観点から、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、好ましくは 5.0 モル当量 以下であればよく、下限は 0.02 モル当量 程度である。

20

【0070】

(エーテル反応)

前記化合物とセルロース系原料とのエーテル反応は、溶媒の存在下で、両者を混合することにより行うことができる。溶媒としては、特に制限はなく、前記塩基を存在させる際に使用できると例示した溶媒を用いることができる。

【0071】

溶媒の使用量としては、セルロース系原料や前記置換基を有する化合物の種類によって一概には決定されないが、セルロース系原料 100 質量部に対して、反応性の観点から、好ましくは 30 質量部以上、より好ましくは 50 質量部以上、更に好ましくは 75 質量部以上、更に好ましくは 100 質量部以上、更に好ましくは 200 質量部以上であり、生産性の観点から、好ましくは 10,000 質量部以下、より好ましくは 5,000 質量部以下、更に好ましくは 2,500 質量部以下、更に好ましくは 1,000 質量部以下、更に好ましくは 500 質量部以下である。

30

【0072】

混合条件としては、セルロース系原料や前記置換基を有する化合物が均一に混合され、十分に反応が進行できるのであれば特に制限はなく、連続的な混合処理は行っても行わなくてもよい。1 L を超えるような比較的大きな反応容器を用いる場合には、反応温度を制御する観点から、適宜攪拌を行ってもよい。

【0073】

反応温度としては、セルロース系原料や前記置換基を有する化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性を向上させる観点から、好ましくは 30℃ 以上、より好ましくは 35℃ 以上、更に好ましくは 40℃ 以上であり、熱分解を抑制する観点から、好ましくは 120℃ 以下、より好ましくは 110℃ 以下、更に好ましくは 100℃ 以下、更に好ましくは 90℃ 以下、更に好ましくは 80℃ 以下、更に好ましくは 70℃ 以下である。

40

【0074】

反応時間としては、セルロース系原料や前記置換基を有する化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性の観点から、好ましくは 3 時間以上、より好ましくは 6 時間以上、更に好ましくは 10 時間以上であり、生産性の観点から、好ましくは 60 時間以下、より好ましくは 48 時間以下、更に好ましくは 36 時間以下であ

50

る。

【0075】

反応後は、未反応の化合物や塩基等を除去するために、適宜後処理を行うことができる。該後処理の方法としては、例えば、未反応の塩基を酸（有機酸、無機酸など）で中和し、その後、未反応の化合物や塩基が溶解する溶媒を用いて洗浄することができる。所望により、更に乾燥（真空乾燥など）を行ってもよい。

【0076】

かくして、一般式（3）で表される置換基が導入されたセルロース繊維が得られる。

【0077】

次に、工程II-2においては、工程II-1で得られたセルロース繊維に、塩基の存在下で、（a）化合物として、前記一般式（1）で表される置換基を有する化合物及び前記一般式（2）で表される置換基を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上をエーテル反応させればよい。

10

【0078】

工程II-2ではまず、工程II-1で得られたセルロース繊維に塩基を混合する。工程II-2で用いられる塩基については、その種類及び量は工程II-1と同様に設定することができる。また、それらの混合は、均一に混合できるのであれば、温度や時間は特に制限はない。

【0079】

（置換基を有する化合物 （a）化合物）

20

次に、前記で得られたセルロース繊維と塩基の混合物に、置換基を有する化合物として、前記一般式（1）で表される置換基を有する化合物及び一般式（2）で表される置換基を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を反応させる。かかる化合物は工程1で得られたセルロース繊維と反応する際に、前記置換基を結合させることができるものであれば特に制限はなく、本発明においては、反応性及び非ハロゲン含有化合物の観点から、反応性を有する環状構造基を有する化合物を用いることが好ましく、エポキシ基を有する化合物を用いることが好ましい。以下に、それぞれの化合物を例示する。

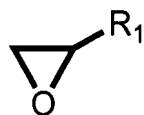
【0080】

一般式（1）で表される置換基を有する化合物としては、例えば、下記一般式（1A）で示されるノニオン性の酸化アルキレン化合物が好ましい。かかる化合物は公知技術に従って調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該化合物の総炭素数としては、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、5以上であり、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、32以下であり、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは12以下である。

30

【0081】

【化2】



（1A）

40

【0082】

〔式中、 R_1 は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す〕

【0083】

一般式（1A）における R_1 は、炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、3以上30以下であるが、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。具体的には、一般式（1）で表される置換基における R_1 の項に記載のものを

50

挙げることができる。

【0084】

一般式(1A)で示される化合物の具体例としては、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシオクタデカンが挙げられる。

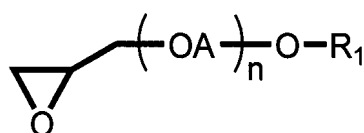
【0085】

一般式(2)で表される置換基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(2A)で示されるノニオン性のグリシジルエーテル化合物が好ましい。かかる化合物は公知技術に従って調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該化合物の総炭素数としては、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、5以上であり、好ましくは6以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上であり、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、100以下であり、好ましくは75以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは25以下である。

10

【0086】

【化3】



(2A)

【0087】

〔式中、R₁は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、Aは炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基、nは0以上50以下の数を示す〕

20

【0088】

一般式(2A)におけるR₁は、炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。アルキル基の炭素数は、3以上30以下であるが、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、得られる樹脂組成物の機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下である。具体的には、一般式(2)で表される置換基におけるR₁の項に記載のものを挙げることができる。

【0089】

一般式(2A)におけるAは、炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基であり、隣接する酸素原子とオキシアルキレン基を形成する。Aの炭素数は1以上6以下であるが、入手性及びコストの観点から、好ましくは2以上であり、同様の観点から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。具体的には、一般式(2)で表される置換基におけるAの項に記載のものが例示され、なかでも、エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

30

【0090】

一般式(2A)におけるnは、アルキレンオキサイドの付加モル数を示す。nは0以上50以下の数であるが、入手性及びコストの観点から、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上であり、同様の観点及び低極性溶媒との親和性の観点から、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。

40

【0091】

一般式(2A)で示される化合物の具体例としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが挙げられる。

【0092】

前記化合物の量は、得られる改質セルロース繊維における前記一般式(1)で表される置換基及び／又は一般式(2)で表される置換基の所望の導入率により決めることができるが、反応性の観点から、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、好まし

50

くは0.01モル当量以上、より好ましくは0.1モル当量以上、更に好ましくは0.3モル当量以上、更に好ましくは0.5モル当量以上、より更に好ましくは1.0モル当量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは10モル当量以下、より好ましくは8モル当量以下、更に好ましくは6.5モル当量以下、更に好ましくは5モル当量以下である。

【0093】

(エーテル反応)

前記化合物と工程II-1で得られたセルロース繊維とのエーテル反応は、工程II-1と同様にして、溶媒の存在下で両者を混合することにより行うことができる。用いる溶媒の種類、使用量や混合条件は工程1を参照することができる。

10

【0094】

反応温度としては、工程II-1で得られたセルロース繊維や前記置換基を有する化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性を向上させる観点から、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、熱分解を抑制する観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

【0095】

反応時間としては、工程II-1で得られたセルロース繊維や前記置換基を有する化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性の観点から、好ましくは3時間以上、より好ましくは6時間以上、更に好ましくは10時間以上であり、生産性の観点から、好ましくは60時間以下、より好ましくは48時間以下、更に好ましくは36時間以下である。

20

【0096】

かくして、態様IIにおいて、(b)化合物を先に導入後、(a)化合物を導入することができる。一方、態様Iは、(a)化合物を先に導入後、(b)化合物を導入するが、具体的には、態様IIにおける工程II-1と工程II-2の順を逆にして行えばよい。即ち、工程I-1において、前記一般式(1)で表される置換基を有する化合物及び／又は一般式(2)で表される置換基を有する化合物((a)化合物)を工程II-2を参照にして先にセルロース系原料に反応させて、次いで、工程I-2において、得られたセルロース繊維に対して、前記一般式(3)で表される置換基を有する化合物((b)化合物)を工程II-1を参照にして反応させる。また、態様IIIは、(a)化合物と(b)化合物を導入するが、前記一般式(1)で表される置換基を有する化合物及び／又は一般式(2)で表される置換基を有する化合物と、前記一般式(3)で表される置換基を有する化合物とを同じ反応系内で、セルロース系原料に対して反応させればよい。

30

【0097】

また、本発明の改質セルロース繊維は、前記反応後に、例えば、セルロース系原料に対して行う前処理と同様の処理を反応物に対して行なって、チップ状やフレーク状、粉末状にしてもよい。かかる処理によって形状変化がもたらされることで、得られる本発明の改質セルロース繊維を樹脂組成物に添加した場合は、樹脂組成物の弾性率等の物性を向上させることができる。

40

【0098】

また更に、本発明の改質セルロース繊維は、前記反応後に、公知の微細化処理を行って微細化してもよい。例えば、有機溶媒中で高圧ホモジナイザー等を用いた処理を行なうことで微細化することができる。また、あらかじめ微細化処理されたセルロース系原料を用いて前記した置換基の導入反応を行って微細改質セルロース繊維を得ることもできるが、機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から、前記置換基導入の反応後に、公知の微細化処理を行って微細化することが好ましい。

【0099】

具体的には、例えば、平均繊維径が5 μm以上の改質セルロース繊維を得る場合は、容

50

器駆動式媒体ミルや媒体攪拌式ミルなどの機械処理を行なうことができる。また、平均繊維径が1 nm以上500 nm以下の改質セルロース繊維を得る場合は、有機溶媒中で高圧ホモジナイザー等を用いた処理を行なうことができる。

【0100】

反応後は、未反応の化合物や塩基等を除去するために、適宜後処理を行うことができる。該後処理の方法としては、例えば、未反応の塩基を酸（有機酸、無機酸など）で中和し、その後、未反応の化合物や塩基が溶解する溶媒を用いて洗浄することができる。所望により、更に乾燥（真空乾燥など）を行ってもよい。

【0101】

かくして、本発明の改質セルロース繊維が得られる。

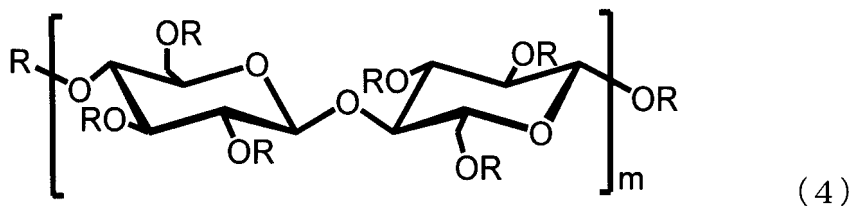
10

【0102】

得られた改質セルロース繊維は、セルロース繊維表面に、一般式（1）で表される置換基及び／又は一般式（2）で表される置換基と、一般式（3）で表される置換基とがエーテル結合した状態である。具体的には、例えば、下記一般式（4）で表される改質セルロース繊維が例示される。

【0103】

【化4】



20

(4)

【0104】

〔式中、Rは同一又は異なって、水素、（A）前記一般式（1）で表される置換基及び前記一般式（2）で表される置換基から選ばれる置換基、もしくは（b）前記一般式（3）で表される置換基を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、全てのRが、同時に水素である場合、同時に置換基（A）である場合、及び同時に置換基（B）である場合を除く〕

【0105】

30

一般式（4）で表される改質セルロース繊維は、Rが同一又は異なって、水素、（A）前記一般式（1）で表される置換基及び前記一般式（2）で表される置換基から選ばれる置換基、もしくは、（B）前記一般式（3）で表される置換基を示すものであり、前記置換基が導入されたセルロースユニットの繰り返し構造を有するものである。繰り返し構造の繰り返し数として、一般式（4）におけるmは20以上3000以下の整数であればよく、機械的強度、耐熱性、及び寸法安定性の観点から100以上2000以下が好ましい。

【0106】

〔樹脂組成物〕

本発明の改質セルロース繊維は、有機溶媒への分散性に優れることから、公知の樹脂と混合して樹脂組成物とすることができる。従って、本発明はまた、熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂と本発明の改質セルロース繊維とを含有してなる、樹脂組成物を提供する。得られる樹脂組成物は、混合する樹脂の特性に応じて加工することができるが、本発明の改質セルロース繊維が配合されることで、導入された修飾基の一方が特定鎖長のアルキル基末端を有することから、立体斥力による反発が得られると同時に、導入された修飾基の他方が前記修飾基よりも短鎖のアルキル基末端を有することから、セルロースマイクロフィブリル間の水素結合による凝集を解消することにより樹脂中への分散性が高められると共に、改質セルロース繊維が結晶構造を維持したままであるため、機械的強度に優れ、更に耐熱性や寸法安定性を向上させることが可能になると考えられる。以降、混合する樹脂の種類に分けて説明する。

40

50

【0107】

(態様A)

態様Aの樹脂組成物における樹脂としては、熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂を用いることができる。

【0108】

熱可塑性樹脂としては、ポリ乳酸樹脂等の飽和ポリエステル系樹脂；ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ABS樹脂等のオレフィン系樹脂；トリアセチル化セルロース、ジアセチル化セルロース等のセルロース系樹脂；ナイロン樹脂；塩化ビニル樹脂；スチレン樹脂；ビニルエーテル樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリスルホン系樹脂等が挙げられる。硬化性樹脂としては、光硬化性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂が好ましい。具体的には、エポキシ樹脂；（メタ）アクリル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；若しくはポリイミド樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上の混合樹脂として用いても良い。なお、本明細書において、（メタ）アクリル系樹脂とは、メタクリル系樹脂及びアクリル系樹脂を含むものを意味する。

10

【0109】

樹脂の種類によっては、光硬化及び／又は熱硬化処理を行なうことができる。

【0110】

光硬化処理は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線照射により、ラジカルやカチオンを発生する光重合開始剤を用いることで重合反応が進行する。

20

【0111】

前記光重合開始剤としては、例えばアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2，3-ジアルキルシオン化合物類、ジスルフィド化合物、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物等が挙げられる。より具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0112】

光重合開始剤で、例えば、単量体（単官能単量体、多官能単量体）、反応性不飽和基を有するオリゴマー又は樹脂等を重合することができる。

30

【0113】

前記樹脂成分にエポキシ樹脂を用いる場合は、硬化剤を使用することが好ましい。硬化剤を配合することによって、樹脂組成物から得られる成形材料を強固に成形することができ、機械的強度を向上させることができる。尚、硬化剤の含有量は、使用する硬化剤の種類により適宜設定すればよい。

【0114】

態様Aにおける樹脂としては、熱可塑性樹脂、及びエポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、若しくはポリイミド樹脂から選ばれる硬化性樹脂、からなる群より選ばれる1種又は2種以上の樹脂を用いることが好ましい。

40

【0115】

態様Aの樹脂組成物における各成分の含有量は、樹脂の種類にもよるが、下記のとおりである。

【0116】

態様Aの樹脂組成物中の樹脂の含有量は、成形体を製造する観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上であり、改質セルロース繊維を含有させる観点から、好ましくは99.5質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更

50

に好ましくは98質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。

【0117】

態様Aの樹脂組成物中の改質セルロース繊維の含有量は、得られる樹脂組成物の機械的強度、寸法安定性、及び耐熱性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、得られる樹脂組成物の成形性及びコストの観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

【0118】

態様Aの樹脂組成物中の改質セルロース繊維量は、樹脂100質量部に対して、得られる樹脂組成物の機械的強度、寸法安定性、耐熱性の観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上、より更に好ましくは5質量部以上であり、また、得られる樹脂組成物の成形性及びコストの観点から、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは45質量部以下、更に好ましくは25質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

【0119】

態様Aの樹脂組成物は、前記以外の他の成分として、相溶化剤；可塑剤；結晶核剤；充填剤（無機充填剤、有機充填剤）；加水分解抑制剤；難燃剤；酸化防止剤；炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤である滑剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；防曇剤；光安定剤；顔料；防カビ剤；抗菌剤；発泡剤；界面活性剤；でんぷん類、アルギン酸等の多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質；タンニン、ゼオライト、セラミックス、金属粉末等の無機化合物；香料；流動調整剤；レベリング剤；導電剤；紫外線分散剤；消臭剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。相溶化剤としては、セルロースと親和性の高い極性基と樹脂と親和性の高い疎水性基からなる化合物が挙げられる。より具体的には極性基としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、グリシジルメタクリレートが例示され、疎水性基としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等が例示される。また同様に、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の高分子材料や他の樹脂組成物を添加することも可能である。任意の添加剤の含有割合としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜含有されても良いが、例えば、樹脂組成物中20質量%以下が好ましく、10質量%程度以下がより好ましく、5質量%程度以下がより更に好ましい。

【0120】

態様Aの樹脂組成物は、前記樹脂と改質セルロース繊維を含有するものであれば特に限定なく調製することができ、例えば、前記した樹脂と改質セルロース繊維、さらに必要により各種添加剤を含有する原料を、ヘンシェルミキサー等で攪拌、あるいは密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて熔融混練又は溶媒キャスト法により調製することができる。

【0121】

態様Aの樹脂組成物の製造方法としては、前記樹脂と本発明の改質セルロース繊維を混合する工程を含むものであれば特に限定はない。例えば、以下の工程を含むものが好適な製造方法として例示される。

工程A-1) セルロース系原料に対し、塩基存在下、(a) 1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程A-2) 工程1で得られたセルロース繊維に対し、塩基存在下、(b) 1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程(A-3)：工程(A-2)で得られた改質セルロース繊維と、熱可塑性樹脂、及びエポキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、若しくはポリイミド樹脂から選ばれる硬化性樹脂、からなる群より選ばれ

10

20

30

40

50

る１種又は２種以上の樹脂とを混合する工程

【０１２２】

工程（Ａ－１）及び工程（Ａ－２）では、本発明の改質セルロース繊維を調製する。詳細は、本発明の改質セルロース繊維の製造方法の項を参照することができる。なお、得られた改質セルロース繊維は公知の微細化処理を行ってから、次工程に供することもできる。

【０１２３】

工程（Ａ－３）では、工程（Ａ－２）で得られた改質セルロース繊維と前記樹脂とを混合する。例えば、前記樹脂と改質セルロース繊維、さらに必要により各種添加剤を含有する原料を公知の混練機を用いて熔融混練又は溶媒キャスト法により調製することができる。溶融混練及び溶液混合の条件（温度、時間）は、用いる樹脂の種類に応じて、公知技術に従って適宜設定することができる。

【０１２４】

かくして得られた態様Ａの樹脂組成物は、加工性が良好で、かつ、耐熱性に優れるため、日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品等各種用途に好適に用いることができる。

【０１２５】

（態様Ｂ）

また、本発明では、態様Ｂの樹脂組成物として、ゴム系樹脂を用いることができる。ゴム系樹脂は、強度を高めるために、補強材としてカーボンブラック配合品が汎用されているが、その補強効果にも限界があると考えられる。しかしながら、本発明では、ゴム系樹脂に本発明の改質セルロース繊維を配合することで、該樹脂中での分散性に優れることから、機械的強度、低エネルギーロス性、及び寸法安定性に優れる樹脂組成物として提供することが可能になると考えられる。

【０１２６】

本発明において使用するゴムは特に限定されないが、補強性の観点からジエン系ゴムが好ましい。ジエン系ゴム以外にも、ウレタンゴムやシリコーンゴム、多硫化ゴムといった非ジエン系ゴムにも用いることができる。ジエン系ゴムとしては、天然ゴム（ＮＲ）、ポリイソpreneゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体ゴム（ＮＢＲ）、クロロpreneゴム（ＣＲ）及び変性ゴム等が挙げられる。変性ゴムとしては、エポキシ化天然ゴム、水素化天然ゴム、水素化ブタジエン－アクリロニトリル共重合体ゴム（ＨＮＢＲ）等が挙げられる。これらの中では、ゴム組成物の良好な加工性と高反発弾性を両立させる観点から、天然ゴム（ＮＲ）、ポリイソpreneゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、クロロpreneゴム（ＣＲ）及び変性ゴムから選ばれる１種又は２種以上が好ましく、天然ゴム（ＮＲ）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、クロロpreneゴム（ＣＲ）及び変性ゴムから選ばれる１種又は２種以上がより好ましい。ジエン系ゴムは単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

【０１２７】

態様Ｂの樹脂組成物がゴム組成物である場合、各成分の含有量は下記のとおりである。

【０１２８】

態様Ｂのゴム組成物中のゴムの含有量は、組成物の成形加工性の観点から、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、更に好ましくは５５質量％以上であり、改質セルロース繊維等を含有させる観点から、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、さらに好ましくは８０質量％以下、よりさらに好ましくは７０質量％以下である。

【０１２９】

態様Ｂのゴム組成物中の改質セルロース繊維の含有量は、得られる組成物の機械的強度、低エネルギーロス性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは１質量％以上、より好ま

10

20

30

40

50

しくは2質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、製造時の操作性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に15質量%以下である。

【0130】

態様Bのゴム組成物中の改質セルロース繊維量は、ゴム100質量部に対して、得られる機械的強度、低エネルギーロス性、及び寸法安定性の観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、より更に好ましくは15質量部以上であり、また、製造時の操作性の観点から、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

【0131】

態様Bのゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、ゴム工業界で通常用いられる補強用充填材、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、老化防止剤、プロセスオイル、植物油脂、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、酸化マグネシウム、ワックス、フェノール樹脂等のタイヤ用、その他一般ゴム用に配合されている各種添加剤を従来の一般的な量で配合させることができる。

【0132】

補強用充填材としてはカーボンブラックやシリカ等が好適に用いられ、カーボンブラックとしては、例えば、チャンネルブラック；SAF、ISAF、N-339、HAF、N-351、MAF、FEF、SRF、GPF、ECF、N-234などのファーネスブラック；FT、MTなどのサーマルブラック；アセチレンブラック等が挙げられる。カーボンブラックは、単一種で構成されていてもよく、また、複数種で構成されていてもよい。

【0133】

加硫剤としては、例えば、硫黄、硫黄化合物、オキシム類、ニトロソ化合物、ポリアミン、有機過酸化物等が挙げられる。加硫剤は、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0134】

加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系、アルデヒドアミン系、アルデヒドアンモニウム系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系のもの等が挙げられる。加硫促進剤は、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0135】

加硫遅延剤としては、例えば、サリチル酸、無水フタル酸、安息香酸等の芳香族有機酸、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソー2, 2, 4-トリメチルー1, 2-ジヒドロキノン、N-ニトロソフェニルーβ-ナフチルアミン等のニトロソ化合物等が挙げられる。加硫遅延剤は、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0136】

老化防止剤としては、例えば、アミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体、モノフェノール系、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダート・フェノール系、亜リン酸エステル系のもの等が挙げられる。老化防止剤は、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0137】

プロセスオイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどが挙げられる。プロセスオイルは、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0138】

植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落下生油、木ろう、ロジン、パインオイルなどが挙げられる。植物油脂は、単一種だけを用いてもよく、また、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0139】

10

20

30

40

50

態様Bのゴム組成物は、ゴム及び前記改質セルロース繊維を含有するものであれば特に限定なく調製することができる。例えば、ゴムと改質セルロース繊維、さらに必要により各種添加剤を含有する原料を、例えばロール等の開放式混練機、バンバリーミキサー等の密閉式混練機等を用いて混合することにより調製することができる。溶融混合時の温度は通常10～200℃であり、好ましくは20～180℃である。また、有機溶媒を用いてゴムと改質セルロース繊維が溶解した溶液を調製後、有機溶媒成分を除去することで調製してもよい。

【0140】

態様Bのゴム組成物の製造方法としては、ゴムと本発明の改質セルロース繊維を混合する工程を含むものであれば特に限定はない。例えば、以下の工程を含むものが好適な製造方法として例示される。

工程B-1) セルロース系原料に対し、塩基存在下、(a) 1分子あたりの総炭素数が3以上4以下のノニオン性酸化アルキレン化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程B-2) 工程1で得られたセルロース繊維に対し、塩基存在下、(b) 1分子あたりの総炭素数が5以上32以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び1分子あたりの総炭素数が5以上100以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程(B-3)：工程(B-2)で得られた改質セルロース繊維とゴムとを混合する工程

【0141】

工程(B-1)及び工程(B-2)では、本発明の改質セルロース繊維を調製する。詳細は、本発明の改質セルロース繊維の製造方法の項を参照することができる。なお、得られた改質セルロース繊維は公知の微細化処理を行ってから、次工程に供することもできる。

【0142】

工程(B-3)では、工程(B-2)で得られた改質セルロース繊維とゴムとを混合する。混合する対象は、ゴムと改質セルロース繊維のみでもよいが、さらに必要により各種添加剤を用いることが出来る。混合回数は一括でもよいが、数回に分けて混合することもでき、混合ステップごとに原料を追加していくこともできる。例えば、加硫剤以外の原料を混合する工程(練り工程A)と得られた混合物に加硫剤を混合する工程(練り工程B)を行なってもよい。また、練り工程Aと練り工程Bの間に、練り工程Aで得られた混合物の粘度を下げる目的や、各種添加剤の分散性を向上する目的で、加硫剤を混合しない状態で、練り工程Aの条件と同様にして練り工程Cを行なってもよい。混合は、例えばロール等の開放式混練機、バンバリーミキサー等の密閉式混練機等を用いた、公知の方法で行うことが出来る。また、トルエン等の有機溶媒を用いてゴムを溶解し、得られたゴム溶液と改質セルロース繊維を混ぜた後、乾燥工程により有機溶媒成分を除去することで、ゴム組成物を得ることもできる。

【0143】

態様Bのゴム組成物は、上記の方法で調製したゴム組成物を用い、必要に応じて適切な成形加工を行った後、加硫又は架橋して、各種ゴム製品用途に適用することができる。

【0144】

態様Bのゴム組成物は、加工性が良好で、かつ、良好な機械的強度を示しながらも、低エネルギーロス性に優れるため、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等各種用途、なかでも、自動車用途に好適に用いることができる。

【0145】

また、態様Bのゴム組成物を用いたゴム製品として、例えば、工業用ゴム部品について説明する。工業用ゴム部品としてはベルトやホース等が挙げられ、これらは、必要に応じて各種添加剤を配合した本発明のゴム組成物を、未加硫の段階で各部材の形状に合わせて押し出し加工して成形することで、未加硫のゴム部品を形成した後、加硫機中で加熱加圧して各種工業用ゴム部品を製造することができる。機械的強度の向上からは基本性能向上や部品の小型化・薄肉化、低エネルギーロス性による内部発熱の減少からは耐久性などの

10

20

30

40

50

向上、寸法安定性は加工や噛合せ精度などの向上が実現できる。

【0146】

また、態様Bのゴム組成物を用いたゴム製品として、例えば、タイヤを製造する場合、必要に応じて各種添加剤を配合した本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどのタイヤの各部材の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造することができる。機械的強度の向上からは各部材の小型化や薄肉化、低エネルギーロス性からは転がり抵抗ひいては省燃費性の向上、寸法安定性は部材組立て精度などの向上が実現できる。

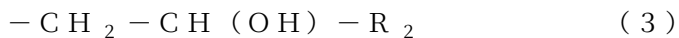
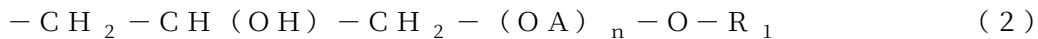
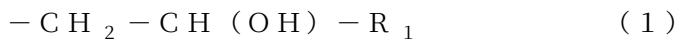
【0147】

上述した実施形態に関し、本発明は、さらに、以下の改質セルロース繊維及び該改質セルロース繊維の製造方法、該改質セルロース繊維を含む樹脂組成物を開示する。

<1> (A) 下記一般式(1)で表される置換基及び下記一般式(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基、ならびに

(B) 下記一般式(3)で表される置換基が

それぞれ独立して、エーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースI型結晶構造を有する、改質セルロース繊維。



[式中、一般式(1)及び一般式(2)における R_1 はそれぞれ独立して炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、一般式(2)における n は0以上50以下の数、Aは炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、一般式(3)における R_2 は炭素数1以上2以下のアルキル基を示す]

【0148】

<2> 一般式(1)における R_1 の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、好ましくは25以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは18以上、より更に好ましくは16以下である、前記<1>記載の改質セルロース繊維。

<3> 一般式(2)における R_1 の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、好ましくは27以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下、更に好ましくは18以下である、前記<1>又は<2>記載の改質セルロース繊維。

<4> 一般式(2)におけるAの炭素数は、好ましくは2以上であり、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である、前記<1>～<3>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<5> 一般式(2)における n は、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上であり、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である、前記<1>～<4>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<6> 一般式(2)におけるAと n の組み合わせとしては、好ましくはAが炭素数2以上3以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基で、 n が0以上20以下の数の組み合わせであり、より好ましくはAが炭素数2以上3以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基で、 n が5以上15以下の数の組み合わせである、前記<1>～<5>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<7> 一般式(3)における R_2 はメチル基、エチル基から選ばれる、前記<1>～<6>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<8> 一般式(1)で表される置換基としては、プロピルヒドロキシエチル基、ブチルヒドロキシエチル基、ペンチルヒドロキシエチル基、ヘキシルヒドロキシエチル基、ヘプチルヒドロキシエチル基、オクチルヒドロキシエチル基、ノニルヒドロキシエチル基、デ

10

20

30

40

50

シルヒドロキシエチル基、ウンデシルヒドロキシエチル基、ドデシルヒドロキシエチル基、ヘキサデシルヒドロキシエチル基、オクタデシルヒドロキシエチル基、イコシルヒドロキシエチル基、及びトリアコンチルヒドロキシエチル基から選ばれる基が好ましい、前記<1>～<7>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<9> 一般式(2)で表される置換基としては、3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキサデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキサデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクタデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、及び3-オクタデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基から選ばれる基が好ましい、前記<1>～<8>いずれか記載の改質セルロース繊維。

10

<10> 一般式(3)で表される置換基としては、2-ヒドロキシープロピル基、2-ヒドロキシーブチル基から選ばれる基が好ましい、前記<1>～<9>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<11> セルロースの無水グルコースユニット1モルに対する前記一般式(1)で表される置換基及び一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基の導入率は、好ましくは0.001モル以上、より好ましくは0.005モル以上、更に好ましくは0.01モル以上、更に好ましくは0.05モル以上、更に好ましくは0.1モル以上、更に好ましくは0.2モル以上、更に好ましくは0.3モル以上であり、好ましくは1.5モル以下、より好ましくは1.3モル以下、更に好ましくは1.0モル以下、更に好ましくは0.8モル以下、更に好ましくは0.6モル以下、更に好ましくは0.5モル以下である、前記<1>～<10>いずれか記載の改質セルロース繊維。

20

<12> セルロースの無水グルコースユニット1モルに対する前記一般式(3)で表される置換基の導入率は、好ましくは1.5モル以下、より好ましくは1.0モル以下、更に好ましくは0.8モル以下であり、好ましくは0.01モル以上、より好ましくは0.02モル以上、更に好ましくは0.04モル以上である、前記<1>～<11>いずれか記載の改質セルロース繊維。

30

<13> 平均繊維径は、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは7 μ m以上、更に好ましくは10 μ m以上であり、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは70 μ m以下、更に好ましくは50 μ m以下、更に好ましくは40 μ m以下、更に好ましくは30 μ m以下である、前記<1>～<12>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<14> 平均繊維径は、好ましくは1nm以上、より好ましくは3nm以上、更に好ましくは10nm以上、更に好ましくは20nm以上であり、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは120nm以下である、前記<1>～<12>いずれか記載の改質セルロース繊維。

40

<15> 結晶化度は、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上であり、好ましくは90%以下、より好ましくは85%以下、更に好ましくは80%以下、更に好ましくは75%以下である、前記<1>～<14>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<16> メチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエンから選ばれるいずれかの有機溶媒中で、高圧ホモジナイザー(高圧湿式メディアレス微粒化装置など、例えば吉田機械社製、ナノヴェイタL-E S)により100MPaの圧力による微細分散処理を10回行って0.2質量%濃度の分散体とした際のE型粘度計(コーンローター:1°34'×R24)を用いて、25℃、1rpmの条件下で測定した粘度は、好ましくは15mP

50

a・s 以上、より好ましくは 20 mPa・s 以上、更に好ましくは 30 mPa・s 以上、更に好ましくは 50 mPa・s 以上、より更に好ましくは 100 mPa・s 以上、より更に好ましくは 150 mPa・s 以上であり、好ましくは 10,000 mPa・s 以下、より好ましくは 8,000 mPa・s 以下、更に好ましくは 5,000 mPa・s 以下である、前記<1>～<15>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<17> セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b) 1 分子あたりの総炭素数が 3 以上 4 以下のノニオン性酸化アルキレン化合物と、(a) 1 分子あたりの総炭素数が 5 以上 32 以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び 1 分子あたりの総炭素数が 5 以上 100 以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物とを、同時に又は別々に、エーテル結合を介して導入する、改質セルロース繊維の製造方法。

10

<18> (a) 化合物と (b) 化合物の導入を同時に行う、前記<17>記載の製造方法。

<19> (a) 化合物を先に導入後、(b) 化合物を導入する、前記<17>記載の製造方法。

<20> (b) 化合物を先に導入後、(a) 化合物を導入する、前記<17>記載の製造方法。

<21> 下記工程 I-1 及び工程 II-2 を含む、前記<17>記載の製造方法。

工程 II-1) セルロース系原料に対し、塩基存在下、(b) 1 分子あたりの総炭素数が 3 以上 4 以下のノニオン性酸化アルキレン化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

工程 II-2) 工程 II-1 で得られたセルロース繊維に対し、塩基存在下、(a) 1 分子あたりの総炭素数が 5 以上 32 以下のノニオン性酸化アルキレン化合物及び 1 分子あたりの総炭素数が 5 以上 100 以下のノニオン性グリシジルエーテル化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物を、エーテル結合を介して導入する工程

20

<22> セルロース系原料の平均繊維径は、好ましくは 5 µm 以上、より好ましくは 7 µm 以上、更に好ましくは 10 µm 以上、更に好ましくは 15 µm 以上であり、好ましくは 10,000 µm 以下、より好ましくは 5,000 µm 以下、更に好ましくは 1,000 µm 以下、更に好ましくは 500 µm 以下、より更に好ましくは 100 µm 以下である、前記<17>～<21>いずれか記載の製造方法。

<23> セルロース系原料の平均繊維径は、好ましくは 1 nm 以上、より好ましくは 2 nm 以上、更に好ましくは 3 nm 以上、更に好ましくは 10 nm 以上であり、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 300 nm 以下、更に好ましくは 200 nm 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、より更に好ましくは 80 nm 以下である、前記<17>～<21>いずれか記載の製造方法。

30

<24> セルロース系原料中のセルロース含有量が、好ましくは 30 質量% 以上、より好ましくは 50 質量% 以上、更に好ましくは 70 質量% 以上であり、好ましくは 99 質量% 以下、より好ましくは 98 質量% 以下、更に好ましくは 95 質量% 以下、更に好ましくは 90 質量% 以下である、前記<17>～<23>いずれか記載の製造方法。

<25> セルロース系原料中の水分含有量は、好ましくは 0.01 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上、更に好ましくは 0.5 質量% 以上、更に好ましくは 1.0 質量% 以上、更に好ましくは 1.5 質量% 以上、更に好ましくは 2.0 質量% 以上であり、好ましくは 50 質量% 以下、より好ましくは 40 質量% 以下、更に好ましくは 30 質量% 以下、更に好ましくは 20 質量% 以下である、前記<17>～<24>いずれか記載の製造方法。

40

<26> 塩基としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1～3 級アミン、4 級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましい、前記<17>～<25>いずれか記載の製造方法。

<27> アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、及び水酸化バリウムからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

50

<28> 1～3級アミンとしては、エチレンジアミン、ジエチルアミン、プロリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、及びトリエチルアミンからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

<29> 4級アンモニウム塩としては、水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、及び臭化テトラメチルアンモニウムからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

<30> イミダゾール及びその誘導体としては、1-メチルイミダゾール、3-アミノプロピルイミダゾール、及びカルボニルジイミダゾールからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

<31> ピリジン及びその誘導体としては、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピコリンからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

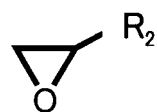
<32> アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシドからなる群より選ばれる、前記<26>記載の製造方法。

<33> 塩基の量は、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、好ましくは0.01モル当量以上、より好ましくは0.05モル当量以上、更に好ましくは0.1モル当量以上、更に好ましくは0.2モル当量以上であり、好ましくは1.0モル当量以下、より好ましくは8モル当量以下、更に好ましくは5モル当量以下、更に好ましくは3モル当量以下である、前記<17>～<32>いずれか記載の製造方法。

<34> (b) 化合物である、一般式(3)で表される置換基を有する化合物としては、下記一般式(3A)で示されるノニオン性の酸化アルキレン化合物が好ましい、前記<17>～<33>いずれか記載の製造方法。

【0149】

【化5】



(3A)

【0150】

〔式中、R₂は炭素数1以上2以下のアルキル基を示す〕

<35> 一般式(3A)で示される化合物としては、1, 2-エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタンから選ばれる、前記<34>記載の製造方法。

<36> (b) 化合物の量は、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、好ましくは5.0モル当量以下であればよく、下限は0.02モル当量程度である、前記<17>～<35>記載の製造方法。

<37> (b) 化合物の反応温度としては、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上であり、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下、更に好ましくは90℃以下、更に好ましくは80℃以下、更に好ましくは70℃以下である、前記<17>～<36>いずれか記載の製造方法。

<38> (a) 化合物である、一般式(1)で表される置換基を有する化合物としては、下記一般式(1A)で示されるノニオン性の酸化アルキレン化合物が好ましく、該化合物の総炭素数としては、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは12以下で

10

20

30

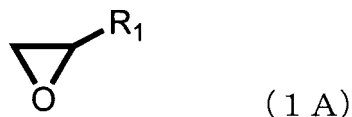
40

50

ある、前記< 17 >～< 37 >いずれか記載の製造方法。

【0151】

【化6】



【0152】

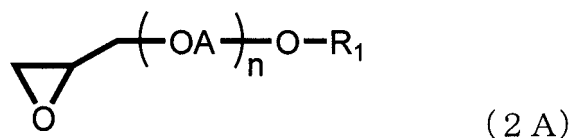
〔式中、R₁は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す〕

< 39 > 一般式(1A)で示される化合物としては、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシオクタデカンから選ばれる、前記< 38 >記載の製造方法。

< 40 > (a) 化合物である、一般式(2)で表される置換基を有する化合物としては、下記一般式(2A)で示されるノニオン性のグリシジルエーテル化合物が好ましく、該化合物の総炭素数としては、好ましくは6以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上であり、好ましくは75以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは25以下である、前記< 17 >～< 39 >いずれか記載の製造方法。

【0153】

【化7】



【0154】

〔式中、R₁は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、Aは炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基、nは0以上50以下の数を示す〕

< 41 > 一般式(2A)で示される化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ステアシルグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルから選ばれる、前記< 40 >記載の製造方法。

< 42 > (a) 化合物の量は、セルロース系原料の無水グルコースユニットに対して、好ましくは0.01モル当量以上、より好ましくは0.1モル当量以上、更に好ましくは0.3モル当量以上、更に好ましくは0.5モル当量以上、より更に好ましくは1.0モル当量以上であり、好ましくは10モル当量以下、より好ましくは8モル当量以下、更に好ましくは6.5モル当量以下、更に好ましくは5モル当量以下である、前記< 17 >～< 41 >いずれか記載の製造方法。

< 43 > (a) 化合物の反応温度としては、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下である、前記< 17 >～< 42 >いずれか記載の製造方法。

< 44 > 下記一般式(4)で表される、前記< 1 >～< 16 >いずれか記載の改質セルロース繊維。

【0155】

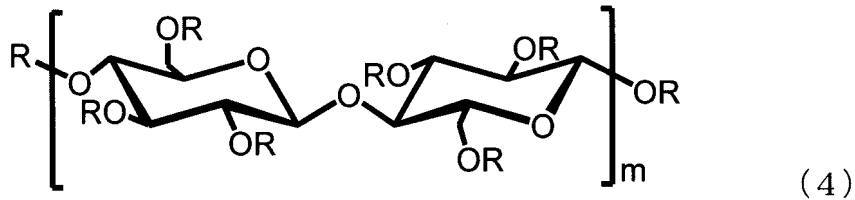
10

20

30

40

【化 8】



【0156】

〔式中、Rは同一又は異なって、水素、(A)前記一般式(1)で表される置換基及び前記一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基、もしくは(b)前記一般式(3)で表される置換基を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、全てのRが、同時に水素である場合、同時に置換基(A)である場合、及び同時に置換基(B)である場合を除く〕

<45> 前記<1>～<16>、<44>いずれか記載の改質セルロース繊維と熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂を含有してなる、樹脂組成物。

<46> 熱可塑性樹脂としては、ポリ乳酸樹脂等の飽和ポリエステル系樹脂；ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ABS樹脂等のオレフィン系樹脂；トリアセチル化セルロース、ジアセチル化セルロース等のセルロース系樹脂；ナイロン樹脂；塩化ビニル樹脂；スチレン樹脂；ビニルエーテル樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリスルホン系樹脂等が挙げられ、硬化性樹脂としては、光硬化性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂が好ましく、エポキシ樹脂；(メタ)アクリル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；若しくはポリイミド樹脂が挙げられる、前記<45>記載の樹脂組成物。

<47> 日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品等各種用途に好適に用いることができる、前記<45>又は<46>記載の樹脂組成物。

<48> 前記<1>～<16>、<44>いずれか記載の改質セルロース繊維とゴム系樹脂を含有してなる、ゴム組成物である樹脂組成物。

<49> ゴムとしては、ジエン系ゴムが好ましく、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)及び変性ゴム等が挙げられ、変性ゴムとしては、エポキシ化天然ゴム、水素化天然ゴム、水素化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム(HNBR)等が挙げられる、なかでも、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)及び変性ゴムから選ばれる1種又は2種以上が好ましく、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)及び変性ゴムから選ばれる1種又は2種以上がより好ましい、前記<48>記載の樹脂組成物。

<50> 日用雑貨品、家電部品、自動車部品等各種用途、なかでも、自動車用途に好適に用いることができる、前記<48>又は<49>記載の樹脂組成物。

<51> 工業用ゴム部品である、前記<48>～<50>いずれか記載の樹脂組成物。

<52> タイヤである、前記<48>～<50>いずれか記載の樹脂組成物。

【実施例】

【0157】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、この実施例は、単なる本発明の例示であり、何ら限定を意味するものではない。例中の部は、特記しない限り質量部である。なお、「常圧」とは101.3kPaを、「室温」とは25℃を示す。

【0158】

置換基を有する化合物の製造例1 ステアリルグリシジルエーテルの製造

100L反応槽に、ステアリルアルコール(花王社製、カルコール8098)10kg、テトラブチルアンモニウムブロマイド(広栄化学工業社製)0.36kg、エピクロル

ヒドリン（ダウケミカル社製）7.5 kg、ヘキサン10 kgを投入し、窒素雰囲気下で混合した。混合液を50℃に保持しながら48質量%水酸化ナトリウム水溶液（南海化学社製）12 kgを30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに50℃で4時間熟成した後、水13 kgで8回水洗を繰り返し、塩及びアルカリの除去を行った。その後、槽内温度を90℃に昇温して上層からヘキサンを留去し、減圧下（6.6 kPa）、さらに水蒸気を吹き込んで低沸点化合物を除去した。脱水後、槽内温度250℃、槽内圧力1.3 kPaで減圧蒸留することによって、白色のステアリルグリシジルエーテル8.6 kgを得た。

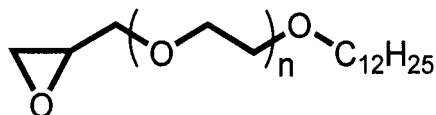
【0159】

置換基を有する化合物の製造例2 ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化剤の製造

1000 Lの反応槽に、ポリオキシエチレン（13）-n-アルキル（C12）エーテル（花王社製、エマルゲン120、アルキル鎖長；n-C12、オキシエチレン基のモル平均重合度；13）250 kgを融解して仕込み、さらにテトラブチルアンモニウムブロミド3.8 kg、エピクロルヒドリン81 kg、トルエン83 kgを投入して、攪拌・混合した。槽内温度を50℃に維持しつつ、攪拌しながら、48質量%水酸化ナトリウム水溶液（南海化学社製）130 kgを1時間で滴下した。滴下終了後、槽内温度を50℃に維持したまま6時間、攪拌・熟成した。熟成終了後、反応混合物を水250 kgで6回水洗して塩及びアルカリを除去し、その後、有機相を減圧（6.6 kPa）下、90℃まで昇温し、残留するエピクロルヒドリン、溶媒及び水を留去した。減圧下、さらに水蒸気250 kgを吹き込んで低沸点化合物を除去し、下式（5）の構造を有するn-アルキル（C12）ポリオキシエチレン（13）グリシジルエーテル240 kgを得た。

【0160】

【化9】



(5)

【0161】

セルロース系原料の製造例1 アルカリ処理バガスの製造

バガス（サトウキビの搾りかす）100質量部（乾燥重量）に対し、処理液全体として水937質量部、水酸化ナトリウム15.2質量部となるよう顆粒状の水酸化ナトリウム及びイオン交換水を加え、オートクレーブ（トミー精工社製、LSX-700）にて、温度120℃で2時間加熱処理を行った。処理後、ろ過・イオン交換水洗浄し、一昼夜70℃で真空乾燥することによりアルカリ処理バガス（繊維状、平均繊維径24 μm、セルロース含有量70質量%、水分含有量3質量%）を得た。

【0162】

セルロース系原料の製造例2 粉末セルロースの製造

針葉樹の漂白クラフトパルプ（以後NBKPと略称、フレッチャー チャレンジ カナダ社製、「Machenzie」、CSF650 ml、繊維状、平均繊維径24 μm、セルロース含有量90質量%、水分含有量5質量%）を乾燥質量として100 g計り取り、バッチ式振動ミル（中央化工機社製「MB-1」：容器全容積3.5 L、ロッドとして、φ30 mm、長さ218 mm、断面形状が円形のSUS304製ロッドを13本使用、ロッド充填率57%）に投入し、20分間粉碎処理することで粉末セルロース（平均繊維径25 μm、結晶化度35%）を得た。

【0163】

実施例1 <改質セルロース繊維の調製例1>

針葉樹の漂白クラフトパルプ（NBKP）をセルロース系原料として用いた。まず、絶乾したNBKP1.5 gに、6.4質量%の水酸化ナトリウム水溶液3.0 g（和光純薬社製 水酸化ナトリウム顆粒及びイオン交換水により調製、NaOH0.26モル当量／無水グルコースユニット1モル当量（AGU：セルロース原料がすべて無水グルコースユ

ニットで構成されていると仮定し算出、以下同様)) 及びメチルイソブチルケトン 4. 0 g (和光純薬社製) を添加し、均一に混合した後、酸化プロピレン 0. 32 g (和光純薬社製、0. 6 モル当量 / A G U) ((b) 化合物) を添加し、密閉した後に 50℃、24 h 静置反応を行った。反応後、酢酸 (和光純薬社製) で中和し、水 / イソプロパノール (和光純薬社製) 混合溶媒で十分に洗浄することで不純物を取り除き、さらに 50℃で一晩真空乾燥を行うことで、1 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。

【0164】

次に、上記で得られた改質セルロース繊維 1. 0 g にアセトニトリル 6. 0 g (和光純薬社製) 及び N, N-ジメチル-4-アミノピリジン 1. 2 g (和光純薬社製、DMA P、1. 6 モル当量 / A G U) を添加し、均一に混合した後、置換基を有する化合物の製造例 1 で調製したステアリルグリシジルエーテル 20. 7 g (6 モル当量 / A G U) ((a) 化合物) を添加し、密閉した後に 70℃、24 h 静置反応を行った。反応後、酢酸で中和し、ジメチルホルミアミド (DMF) 及び水 / イソプロパノール混合溶媒で十分に洗浄することで不純物を取り除き、さらに 50℃で一晩真空乾燥を行うことで、2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。

10

【0165】

得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 0. 1 g を表 1 に示す溶媒 49. 9 g 中に投入し、ホモジナイザー (プライミクス社製、T. K. ロボミックス) にて 3000 rpm、30 分間攪拌後、高圧ホモジナイザー (吉田機械社製、「ナノヴェイタ L-E S」) にて 100 MPa で 10 パス処理することで微細化された改質セルロース繊維が分散した微細改質セルロース分散体 (固形分濃度 0. 2 質量%) を得た。なお、分散溶媒には和光純薬社製を用いた。

20

【0166】

得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 0. 25 g を表 1 に示す溶媒 49. 75 g 中に投入し、同様の処理を行うことで、微細化された改質セルロース繊維が分散した微細改質セルロース分散体 (固形分濃度 0. 5 質量%) を得た。

【0167】

実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 2 <改質セルロース繊維の調製例 2 ~ 7、21 ~ 22>

30

置換基を有する化合物の使用量がそれぞれ表 1 に記載の反応量となる以外は、実施例 1 と同様の手法に従って導入して、改質セルロース繊維を得た。また、得られた改質セルロース繊維を用いて、実施例 1 と同様にして微細改質セルロース分散体を得た。

【0168】

実施例 9、13 ~ 16 及び比較例 3 <改質セルロース繊維の調製例 8、11 ~ 14、23>

(a) 化合物の導入条件を以下に変更した以外は、実施例 2 と同様の手法を用いることで、2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。また、得られた改質セルロース繊維を用いて、表 2 記載の溶媒中に実施例 1 と同様の分散処理を行なって微細改質セルロース分散体を得た。

40

(実施例 9)

(a) 化合物: 1, 2-エポキシヘキサン (和光純薬社製)

溶媒: 水 2. 0 g

触媒: 水酸化ナトリウム 0. 27 g (1. 0 モル当量 / A G U)

反応条件: 70℃、24 h 静置反応

洗浄溶媒: 水 / イソプロパノール混合溶媒

(実施例 13)

(a) 化合物: 1, 2-エポキシデカン

溶媒: DMF 4. 0 g

触媒: DMA P 1. 2 g (1. 6 モル当量 / A G U)

50

反応条件：90℃、24h 静置反応

洗浄溶媒：DMF 及び水／イソプロパノール混合溶媒

(実施例 14)

(a) 化合物：1, 2-エポキシオクタデカン（東京化成工業社製）

溶媒：DMF 4.0 g

触媒：DMAPI 1.2 g (1.6 モル当量 / AGU)

反応条件：90℃、24h 静置反応

洗浄溶媒：DMF 及び水／イソプロパノール混合溶媒

(実施例 15)

(a) 化合物：2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（東京化成工業社製）

溶媒：DMF 4.0 g

触媒：DMAPI 1.2 g (1.6 モル当量 / AGU)

反応条件：90℃、24h 静置反応

洗浄溶媒：DMF 及び水／イソプロパノール混合溶媒

(実施例 16)

(a) 化合物：置換基を有する化合物の製造例 2 で調製したポリオキシアルキレンアルキルエーテル化剤

溶媒：アセトニトリル 4.0 g

触媒：水酸化テトラブチルアンモニウム 1.8 g (和光純薬社製、TBABH、0.8 モル当量 / AGU)

反応条件：70℃、24h 静置反応

洗浄溶媒：DMF 及び水／イソプロパノール混合溶媒

(比較例 3)

(a) 化合物：グリシジルメチルエーテル（東京化成工業社製）

溶媒：水 2.0 g

触媒：水酸化ナトリウム 0.27 g (1.0 モル当量 / AGU)

反応条件：70℃、24h 静置反応

洗浄溶媒：水／イソプロパノール混合溶媒

【0169】

実施例 10～12 <改質セルロース繊維の調製例 9、10>

表 2 に記載のセルロース系原料 1.5 g に、DMF 6.0 g 及び DMAPI 1.8 g (1.6 モル当量 / AGU) を添加し、均一に混合した後、1, 2-エポキシデカン 7.2 g (和光純薬社製、5 モル当量 / AGU) ((a) 化合物) を添加し、密閉した後に 90℃、24h 静置反応を行った。反応後、酢酸で中和し、DMF 及び水／イソプロパノール混合溶媒で十分に洗浄することで不純物を取り除き、さらに 50℃で一晩真空乾燥を行うことで、改質セルロース繊維を得た。

【0170】

次に、上記で得られた改質セルロース繊維 1.0 g に 6.4 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 1.0 g (0.26 モル当量 / AGU) 及びメチルイソブチルケトン 4.0 g を添加し、均一に混合した後、酸化プロピレン 1.0 g (2.8 モル当量 / AGU) ((b) 化合物) を添加し、密閉した後に 50℃、24h 静置反応を行った。反応後、酢酸で中和し、水／イソプロパノール混合溶媒で十分に洗浄することで不純物を取り除き、さらに 50℃で一晩真空乾燥を行うことで、2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。

【0171】

得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を用いて、表 2 記載の溶媒中に実施例 1 と同様の分散処理を行なって微細改質セルロース分散体を得た。

【0172】

実施例 17 <改質セルロース繊維の調製例 15>

(b) 化合物の導入条件を以下に変更した以外は、実施例 2 と同様の手法を用いることで、2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。また、得られた改質セルロース繊維を用いて、表 2 記載の溶媒中に実施例 1 と同様の分散処理を行なって微細改質セルロース分散体を得た。

(b) 化合物：1, 2-エポキシブタン (和光純薬社製)

溶媒：水 2.0 g

触媒：水酸化ナトリウム 0.27 g (1.0 モル当量 / AGU)

反応条件：70℃、24 h 静置反応

洗浄溶媒：水 / イソプロパノール混合溶媒

10

【0173】

実施例 18 ~ 22 <改質セルロース繊維の調製例 16 ~ 20>

セルロース系原料を表 3 に記載のものに変更した以外は、実施例 2 と同様の手法を用いることで、2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維を得た。また、得られた改質セルロース繊維を用いて、表 3 記載の溶媒中に実施例 1 と同様の分散処理を行なって微細改質セルロース分散体を得た。なお、セルロース系原料の詳細については、下記に示した通りである。

L B K P : ユーカリ由来の広葉樹漂白クラフトパルプ、C E N I B R A 社製、繊維状、平均繊維径 24 μm、セルロース含有量 90 質量%、水分含有量 5 質量%

20

H Y P : スプルス由来の H i g h Y i e l d P u l p、R o t t n e r o s 社製、繊維状、平均繊維径 28 μm、セルロース含有量 55 質量%、水分含有量 15 質量%

A R B O C E L : A R B O C E L B C 2 0 0、レッテンマイヤー社製、粉末状、平均繊維径 65 μm、セルロース含有量 90 質量%、水分含有量 5 質量%

粉末セルロース：セルロース系原料の製造例 2 で得られた粉末セルロース

M F C : 予め DMF に溶媒置換したマイクロフィブリル化セルロース、ダイセルファインケム社製、「セリッシュ FD100-G」、固形分濃度 10 質量%、平均繊維径 100 nm 以下、セルロース含有量 90 質量%、水分含有量 3 質量%

【0174】

得られた改質セルロース繊維について、置換基導入率、平均繊維径 (セルロース系原料の平均繊維径も含む)、微細化後の平均繊維径、及び結晶構造の確認 (結晶化度) を、下記試験例 1 ~ 4 の方法に従って評価した。また、分散体の特性については下記試験例 5 ~ 7 の方法に従って、それぞれ評価した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

30

【0175】

試験例 1 (置換基導入率 (置換度))

得られた改質セルロース繊維中に)

得られた改質セルロース繊維中に含有される、疎水エーテル基の含有量% (質量%) は、Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 13, 2172 (1979)、「第十五改正日本薬局方 (ヒドロキシプロピルセルロースの分析方法の項)」等に記載の、セルロースエーテルのアルコキシ基の平均付加モル数を分析する手法として知られる Z e i s e l 法に準じて算出した。以下に手順を示す。

40

(i) 200 mL メスフラスコに n-オクタデカン 0.1 g を加え、ヘキサンにて標線までメスアップを行い、内標溶液を調製した。

(i i) 精製、乾燥を行った改質セルロース繊維 100 mg、アジピン酸 100 mg を 10 mL バイアル瓶に精秤し、ヨウ化水素酸 2 mL を加えて密栓した。

(i i i) 上記バイアル瓶中の混合物を、スターラーチップにより攪拌しながら、160℃のブロックヒーターにて 1 時間加熱した。

(i v) 加熱後、バイアルに内標溶液 3 mL、ジエチルエーテル 3 mL を順次注入し、室温で 1 分間攪拌した。

(v) バイアル瓶中の 2 相に分離した混合物の上層 (ジエチルエーテル層) をガスクロマ

50

トグラフィー（SHIMADZU社製、「GC2010Plus」）にて分析した。分析条件は以下のとおりであった。

カラム：アジレント・テクノロジー社製DB-5（12m、0.2mm×0.33μm）

カラム温度：100℃→10℃/min→280℃（10min Hold）

インジェクター温度：300℃、検出器温度：300℃、打ち込み量：1μL

使用したエーテル化試薬の検出量から改質セルロース繊維中のエーテル基の含有量（質量%）を算出した。

得られたエーテル基含有量から、下記数式（1）を用いてモル置換度（MS）（無水グルコースユニット1モルに対する置換基モル量）を算出した。

（数式1）

$$MS = (W1 / Mw) / ((100 - W1) / 162.14)$$

W1：改質セルロース繊維中のエーテル基の含有量（質量%）

Mw：導入したエーテル化試薬の分子量（g/mol）

【0176】

試験例2（改質セルロース繊維及びセルロース系原料の平均繊維径）

改質セルロース繊維及びセルロース系原料の繊維径は、以下の手法により求めた。絶乾したサンプル約0.3gを精秤し、1.0Lのイオン交換水中で家庭用ミキサーを用いて1分間攪拌し、繊維を水中に解した。その後、さらにイオン交換水4.0Lを加え、均一になるよう攪拌した。得られた水分散液から、約50gを測定液として回収し、精秤した。得られた測定液を、メッツォオートメーション社製の「Kajaani Fiber Lab」にて分析することで、平均繊維径を得た。

【0177】

試験例3（微細改質セルロース繊維の平均繊維径）

得られた分散体を光学顕微鏡（キーエンス社製、「デジタルマイクロスコープVHX-1000」）を用い、倍率300～1000倍で観察した繊維30本以上の平均値を計測した（四捨五入して有効数字1ケタで計算）。光学顕微鏡での観察が困難な場合は、セルロース繊維分散体に溶媒をさらに加えて0.0001質量%の分散液を調製し、該分散液をマイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（AFM、Nanoscope III Tapping mode AFM、Digital instrument社製、プローブはナノセンサーズ社製Point Probe（NCH）を使用）を用いて、該観察試料中のセルロース繊維の繊維高さを測定した。その際、該セルロース繊維が確認できる顕微鏡画像において、微細セルロース繊維を5本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径（分散体中の繊維径）を算出した。なお、分散体中に繊維が凝集して分析が不可能な場合を「>10000」と記載した。

【0178】

試験例4（結晶構造の確認）

改質セルロース繊維の結晶構造は、リガク社製の「Rigaku RINT 2500V C X-RAY diffractometer」を用いて以下の条件で測定することにより確認した。測定条件は、X線源：Cu/Kα-radiation、管電圧：40kV、管電流：120mA、測定範囲：回折角2θ=5～45°、X線のスキンスピード：10°/minとした。測定用サンプルは面積320mm²×厚さ1mmのペレットを圧縮し作製した。また、セルロースI型結晶構造の結晶化度は得られたX線回折強度を、以下の式（A）に基づいて算出した。

$$\text{セルロースI型結晶化度}(\%) = [(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100 \quad (A)$$

〔式中、I_{22.6}は、X線回折における格子面（002面）（回折角2θ=22.6°）の回折強度、I_{18.5}は、アモルファス部（回折角2θ=18.5°）の回折強度を示す〕

一方、上記式（A）で得られる結晶化度が35%以下の場合には、算出精度の向上の観点から、「木質科学実験マニュアル」（日本木材学会編）のP199-200の記載に則り、以下の式（B）に基づいて算出することが好ましい。

したがって、上記式（A）で得られる結晶化度が35%以下の場合には、以下の式（B）に基づいて算出した値を結晶化度として用いることができる。

$$\text{セルロース I 型結晶化度 (\%)} = [A_c / (A_c + A_a)] \times 100 \quad (B)$$

〔式中、 A_c は、X線回折における格子面（002面）（回折角 $2\theta = 22.6^\circ$ ）、（011面）（回折角 $2\theta = 15.1^\circ$ ）および（0-11面）（回折角 $2\theta = 16.2^\circ$ ）のピーク面積の総和、 A_a は、アモルファス部（回折角 $2\theta = 18.5^\circ$ ）のピーク面積を示し、各ピーク面積は得られたX線回折チャートをガウス関数でフィッティングすることで求める〕

【0179】

試験例5（分散安定性試験）

得られた固形分濃度0.2質量%のセルロース繊維分散液を室温で1週間静置し、沈殿物の有無を目視で確認し、以下の評価基準に基づいて評価した。

10

評価A：沈殿物なし

評価B：一部沈殿物を確認

評価C：全量が沈殿（完全分離）

分散安定性は $A > B > C$ の序列で評価され、分散安定性Aで優れた分散安定性を有していることを示す。

【0180】

試験例6（粘度測定）

得られた固形分濃度0.2質量%のセルロース繊維分散液の粘度を、E型粘度測定機（東機産業社製、「VISCOMETER TVE-35H」、コーンローター：1°34'×R24を使用）及び温度調節器（東機産業社製、「VISCOMATE VM-150III」）を用いて、25℃、1rpm、1分の条件で測定した。計測粘度が15mPa・s以上の場合に増粘効果に優れていることを示し、その値がより高い方が増粘特性に優れていることを示す。なお、粘度が測定下限以下で分析が不可能な場合を「N.D.」と記載した。

20

【0181】

試験例7（透過率）

得られた固形分濃度0.5質量%のセルロース繊維分散液の波長660nmにおける光線透過率を、ダブルビーム分光光度計（日立ハイテクサイエンス社製、「U-2910」を使用）及び光路長10mmの石英セルを用いて、25℃、1分の条件で測定した。計測透過率が高いほどセルロース繊維が良好に分散にしていることを示す。

30

【0182】

【表 1】

表 1

改質セルロース繊維の調製例番号		実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	比1	比2
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ :C3-30 反応量(/AGU) 導入率(モル置換度)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-
	式(2)	R ₁ :C3-30 n:0-50 A:C1-6 反応量(/AGU) 導入率(モル置換度)	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-	-
			0	0	0	0	0	0	0	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-
	式(3)	R ₂ :C1-2 反応量(/AGU) 導入率(モル置換度)	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0	1.0	3.0	-	-
			0.30	0.33	0.35	0.36	0.34	0.05	0.13	-	-
			-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
分散体	置換基 (A)	置換基 (B)	0.6	0.8	1.2	4.0	5.0	0.8	0.8	4.0	5.0
			0.03	0.06	0.14	0.41	0.66	0.06	0.06	0.41	0.66
			II	II	II	II	II	II	II	-	-
	置換基の導入態様	平均繊維径(μm)	24	23	24	23	24	24	24	24	24
			I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型
			52	48	48	44	45	43	48	53	45
	原料セルロース	結晶化度(%)	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP
			toluene	toluene	toluene	toluene	toluene	toluene	toluene	MEK	MEK
			A	A	A	A	A	A	A	C	C
	分散安定性	分散体中の平均繊維径(nm)	24	20	19	18	17	25	20	>10000	>10000
			2834	4205	4408	4955	3580	1565	4747	N.D.	N.D.
			68	72	65	65	62	51	60	0	0

【0183】

10

20

30

40

【表 2】

表2

改質セルロース繊維の調製例番号															
改質セルロース繊維	置換基	式(1)	式(2)	式(3)	実9	実10	実11	実12	実13	実14	比3	実15	実16	実2	実17
改質セルロース繊維	置換基(A)	R ₁ : C3-30													
		反応量(/AGU)													
		導入率(モル置換度)													
	置換基(B)	R ₁ : C3-30													
		n: 0-50													
		A: C1-6													
	置換基(B)	反応量(/AGU)													
		導入率(モル置換度)													
		R ₂ : C1-2													
	置換基(B)	反応量(/AGU)													
		導入率(モル置換度)													
		置換基の導入態様													
セルロース結晶形	平均繊維径(μm)														
	セルロース結晶形														
	結晶化度(%)														
分散体	原料セルロース														
	分散溶媒														
	分散安定性														
分散体	分散体中の平均繊維径(nm)														
	25℃粘度(mPa・s)														
	0.5wt%透過率(%)														

【 0 1 8 4 】

10

20

30

40

【表 3】

改質セルロース繊維の調製例番号			実2	実18	実19	実20	実21	実22
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ : C3-30	-	-	-	-	-	-
		反応量(/AGU)	-	-	-	-	-	-
		導入率(モル置換度)	-	-	-	-	-	-
	式(2)	R ₁ : C3-30	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇
		n: 0-50	0	0	0	0	0	0
		A: C1-6	-	-	-	-	-	-
	式(3)	反応量(/AGU)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
		導入率(モル置換度)	0.33	0.33	0.36	0.40	0.38	0.35
		R ₂ : C1-2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
	式(3)	反応量(/AGU)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		導入率(モル置換度)	0.06	0.06	0.08	0.08	0.09	0.07
		置換基の導入態様	II	II	II	II	II	II
分散体	平均繊維径(μm)		23	24	28	65	25	<0.1
	セルロース結晶形		I 型	I 型	I 型	I 型	I 型	I 型
	結晶化度(%)		48	55	40	50	31	39
	原料セルロース		NBKP	LBKP	HYP	ARBO CEL	粉末セルロース	MFC
	分散溶媒		toluene	toluene	toluene	toluene	toluene	toluene
	分散安定性		A	A	A	A	A	A
	分散体中の平均繊維径(nm)		20	18	11	10	15	48
	25°C粘度(mPa・s)		4205	4006	2945	1850	1664	823
	0.5wt%透過率(%)		72	70	65	82	66	55

【0185】

実施例 23<アクリル樹脂コンポジットの調製例>

実施例 1 で得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 0.25 g をトルエン 49.75 g 中に投入し、実施例 1 と同様の分散処理を行うことで、微細化された 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維がトルエンに分散した微細改質セルロース分散体（固形分濃度 0.5 質量％）を調製した。該分散体 20 g と、ウレタンアクリレート樹脂である UV-3310B（日本合成化学社製）2.0 g を混合し、高圧ホモジナイザーを用いて、60 MPa で 1 パス、100 MPa で 1 パスを行って微細化処理を行なった。光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（和光純薬社製）を 0.08 g 加え、自転公転式攪拌機 あわとり練太郎（シンキー社製）を用いて 7 分間攪拌した。得られたワニスにバーコーターを用いて塗布厚 2 mm で塗工した。80 °C で 120 分乾燥し、溶媒を除去した。UV 照射装置（フュージョンシステムズジャパン製、Light Hammer 10）を用い 200 mJ/cm² 照射して光硬化させて、微細改質セルロース繊維を 5 質量％（対アクリル樹脂）含む、厚さ約 0.1 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

【0186】

実施例 24～43 及び比較例 4～5<アクリル樹脂コンポジットの調製例>

使用した改質セルロース繊維を表 4～6 に記載の改質セルロース繊維に変更した以外は

、実施例 2 3 と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を 5 質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約 0.1 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

【0187】

参考例 1 <アクリル樹脂ブランク>

改質セルロース繊維分散体の代わりにトルエン 10 mL を使用し、塗布厚を 0.5 mm に変更した以外は、実施例 2 3 と同等の処理を行うことで厚さ約 0.1 mm のシート状のアクリル樹脂成形体を製造した。

【0188】

実施例 4 4 <エポキシ樹脂コンポジットの調製例>

実施例 2 で得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 0.25 g を MEK 49.75 g 中に投入し、実施例 1 と同様の分散処理を行うことで、微細化された改質セルロース繊維が MEK に分散した微細改質セルロース分散体（固形分濃度 0.5 質量%）を調製した。該分散体 25 g と、エポキシ樹脂である jER 828（三菱化学社製）2.5 g を混合し、高圧ホモジナイザーを用いて、60 MPa で 1 パス、100 MPa で 1 パスを行って微細化処理を行なった。得られた溶液に対して、硬化剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール（和光純薬社製）を 0.4 g 加え、自転公転式攪拌機 あわとり練太郎を用いて 7 分間攪拌した。得られたワニスをバーコーターを用いて塗布厚 2 mm で塗工した。100℃で 1 時間乾燥し、溶媒を除去した後、150℃2 時間で熱硬化させて、微細改質セルロース繊維を 5 質量%（対エポキシ樹脂）含む、厚さ約 0.2 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

【0189】

参考例 2 <エポキシ樹脂ブランク>

改質セルロース繊維分散体の代わりに MEK 10 mL を使用し、塗布厚を 0.5 mm に変更した以外は、実施例 4 4 と同等の処理を行うことで厚さ約 0.2 mm のシート状のエポキシ樹脂成形体を製造した。

【0190】

実施例 4 5 <ポリスチレン樹脂コンポジットの調製例>

実施例 2 で得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 0.50 g を MEK 49.50 g 中に投入し、ホモジナイザーにて 3000 rpm、30 分間攪拌後、高圧ホモジナイザーにて 100 MPa で 10 パス処理することで微細化された改質セルロース繊維が MEK に分散した微細改質セルロース分散体（固形分濃度 1.0 質量%）を得た。該分散体 7.5 g、ポリスチレン樹脂（シグマアルドリッチ社製、数平均分子量 170,000、製造番号 441147-1KG）1.5 g、MEK 30 g を混合し、マグネチックスターラーを用い、室温、1500 rpm で 12 時間攪拌した後、高圧ホモジナイザーを用いて、60 MPa で 1 パス、100 MPa で 1 パスを行って、微細化処理を行なった。その後、自転公転式攪拌機 あわとり練太郎を用いて 7 分間攪拌した。得られたワニスを直径 9 cm のガラス製シャーレに投入し、100℃で 12 時間乾燥し、溶媒を除去することで、微細改質セルロース繊維を 5 質量%（対ポリスチレン樹脂）含む、厚さ約 0.2 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

【0191】

参考例 3 <ポリスチレン樹脂ブランク>

改質セルロース繊維分散体の代わりに MEK 15 g を使用した以外は、実施例 4 5 と同等の処理を行うことで厚さ約 0.2 mm のシート状のポリスチレン樹脂成形体を製造した。

【0192】

実施例 4 6 <ポリエチレン樹脂コンポジットの調製例>

ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、ノバテック LL UF 641）80 g と実施例 2 で得られた 2 種類の置換基を有する改質セルロース繊維 8.0 g を順次添加し、混練機（東洋精機社製、ラボプラストミル）を用いて、回転数 50 rpm、240℃で 8 分混練して均一混合物を得た。該均一混合物を、プレス機（東洋精機社製、「ラボプレス

」)を用いて、240℃、0.4MPaにて1分、20MPaにて1分、次に80℃、0.4MPaにて1分の条件で順次プレスし、改質セルロース繊維を10質量%（対ポリエチレン樹脂）含む、厚さ約0.4mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

【0193】

参考例4<ポリエチレンブランク>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例46と同等の処理を行うことで厚さ約0.4mmのシート状のポリエチレン樹脂成形体を製造した。

【0194】

実施例47<ゴム系樹脂コンポジット（キャスト法）の調製例>

実施例2で得られた2種類の置換基を有する改質セルロース繊維0.50gをトルエン49.50g中に投入し、ホモジナイザー（プライミクス社製、T.K.ロボミックス）にて3000rpm、30分間攪拌後、高圧ホモジナイザー（吉田機械社製、「ナノヴェイタL-E S」）にて100MPaで10パス処理することで微細化された改質セルロース繊維がトルエンに分散した微細改質セルロース分散体（固形分濃度1.0質量%）を得た。該分散体10gと、スチレン-ブタジエン共重合体SBR2.0g、ステアリン酸0.04g、酸化亜鉛0.06g、硫黄0.03g、（N-（tert-ブチル）-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミン（TBBS）0.01g、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド（MBTS）0.01g、1,3-ジフェニルグアニジン（DPG）0.01g、トルエン30gを入れ、室温（25℃）で2時間攪拌した。溶解したことを確認した後、得られた溶液を高圧ホモジナイザーを用いて、60MPaで1パス、100MPaで1パス微細処理させた。得られた分散液を直径9cmのガラス製シャーレに注ぎ、2日間室温・常圧でトルエンを除去した。その後、真空乾燥機（室温）で12時間乾燥させ、150℃で1時間加硫を行うことで、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

【0195】

実施例48～51<ゴム系樹脂コンポジット（キャスト法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維及び配合組成を表10に記載のように変更した以外は、実施例47と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を1～10質量%（対ゴム系樹脂樹脂）含む、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

【0196】

参考例5<SBRブランク（キャスト法）>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例47と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを製造した。

【0197】

実施例52<ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

実施例1で得られた2種類の置換基を有する改質セルロース繊維を用いてゴム組成物を製造した。ゴムとしては、スチレン-ブタジエン共重合体SBRを使用した。表11に示す配合組成において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を50ミリリットルの密閉型ミキサーで6分間混練し、温度が150℃に達したときに容器を解放してゴム組成物を得た（練り工程A）。該ゴム組成物に加硫促進剤（TBBS、MBTS、DPG、酸化亜鉛）と硫黄とを加えて50ミリリットルの密閉型ミキサーで3分間混練し、温度が100℃に達したときに容器を解放して未加硫のゴム組成物を得た（練り工程B）。得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で145℃で20分間加硫処理をして、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

【0198】

実施例53～73及び比較例6<ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維及び各種配合組成を表11～14に記載のように変更した以外は、実施例52と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を1～10質量%（対ゴム系樹脂樹脂）含む、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

【0199】

実施例74<ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例 3 で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（振動ミル装置：中央化工機社製「MB-1」、容器全容積 3.5 L、ロッドとして、φ 30 mm、長さ 218 mm、断面形状が円形の SUS 304 製ロッドを 13 本使用、ロッド充填率 57 %、処理時間 20 分、サンプル仕込み 100 g）に変えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

【0200】

実施例 75 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例 3 で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（実施例 74 と同様にして調製）に変え、練り工程 A と練り工程 B の間に、練り工程 A で得られた該ゴム組成物をさらに密閉型ミキサーで 6 分間混練し、温度が 150 °C に達したときに容器を解放してゴム組成物を得る工程（練り工程 C）を加えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

10

【0201】

実施例 76 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例 3 で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（サンプル仕込み 50 g、粉碎助剤としてイオン交換水 25 g を更に添加して処理する以外は実施例 74 と同じ）に変えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

20

【0202】

実施例 77 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例 3 で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（実施例 76 と同等の処理）に変え、練り工程 A と練り工程 B の間に、練り工程 A で得られた該ゴム組成物をさらに密閉型ミキサーで 6 分間混練し、温度が 150 °C に達したときに容器を解放してゴム組成物を得る工程（練り工程 C）を加えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

【0203】

実施例 78 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

練り工程 A の際に相溶化剤として OREVAC OE808（アルケマ社製）2 質量部（対 SBR 100 質量部）を更に加えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

30

【0204】

実施例 79 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

練り工程 A の際にシランカップリング剤として Si69（エポニックインダストリー社製）2 質量部（対 SBR 100 質量部）を更に加えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

【0205】

実施例 80 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用するゴムを天然ゴム（NR、番手：RSS 3 号）に変えた以外は、実施例 73 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

40

【0206】

実施例 81 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

カーボンブラックの配合量を表 15 に記載の組成に変えた以外は、実施例 80 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

【0207】

実施例 82 <ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例 3 で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（実施例 74 と同等の処理）に変えた以外は、実施例 81 と同等の処理を行うことで、厚さ約 0.2 mm の加硫ゴムシートを調製した。

50

【0208】

実施例83<ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例3で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（実施例76と同等の処理）に変えた以外は、実施例81と同等の処理を行うことで、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

【0209】

実施例84<ゴム系樹脂コンポジット（混練法）の調製例>

使用した改質セルロース繊維を、実施例3で調製した改質セルロース繊維のバッチ式振動ミル粉碎物（実施例76と同等の処理）に変え、練り工程Aと練り工程Bの間に密閉型ミキサーで6分間混練し、温度が150℃に達したときに容器を解放してゴム組成物を得る工程（練り工程C）を加えた以外は、実施例81と同等の処理を行うことで、厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを調製した。

10

【0210】

参考例6<SBRブランク（混練法）>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例52と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを製造した。

【0211】

参考例7<カーボンブラック添加SBRブランク（混練法）>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例72と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを製造した。

20

【0212】

参考例8<NRブランク（混練法）>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例80と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを製造した。

【0213】

参考例9<カーボンブラック添加NRブランク（混練法）>

改質セルロース繊維を用いなかった以外は、実施例81と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmの加硫ゴムシートを製造した。

【0214】

得られた成形体の特性を、下記試験例8～12の方法に従って、それぞれ評価した。結果を表4～15に示す。

30

【0215】

試験例8（貯蔵弾性率）

動的粘弾性装置（SII社製、「DMS6100」）を用いて、得られた成形体から幅5mm、長さ20mmで切り出した短冊型サンプルの貯蔵弾性率を、窒素雰囲気下、周波数1Hzで、-50℃から200℃まで、1分間に2℃の割合で温度を上昇させて、引張モードで計測した。表中に記載の貯蔵弾性率は括弧内の温度における値であり、貯蔵弾性率（MPa）が高いほど強度に優れることから、高温時の強度が高い程耐熱性に優れることを示す。

【0216】

試験例9（線熱膨張係数（CTE））

熱応力歪測定装置（セイコー電子社製、「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて、幅3mm、長さ20mmの短冊型サンプルを窒素雰囲気下1分間に5℃の割合で温度を上昇させて引張モードで荷重を25gで計測した。線熱膨張係数（CTE）は所定の温度範囲での平均線熱膨張係数を算出して得た。表中に記載の括弧内の数値は算出に用いた温度範囲を示し、CTEが低い方が寸法安定性に優れていることを示す。

40

【0217】

試験例10（引張弾性率）

25℃の恒温室において、引張圧縮試験機（SHIMADZU社製、「Autograph AGS-X」）を用いて、JIS K7113に準拠して、成形体の引張弾性率を

50

引張試験によって測定した。2号ダンベルで打ち抜いたサンプルを支点間距離80mmでセットし、クロスヘッド速度10mm/minで測定した。引張弾性率がより高い方が機械的強度に優れていることを示す。

【0218】

試験例11（相対貯蔵弾性率）

動的粘弾性装置（SII社製、「DMS6100」）を用いて、得られたシートから幅5mm、長さ20mmで切り出した短冊型サンプルの貯蔵弾性率及び $\tan\delta$ を、窒素雰囲気下、周波数1Hzで、 -50°C から 200°C まで、1分間に 2°C の割合で温度を上昇させて、引張モードで計測した。得られた貯蔵弾性率及び $\tan\delta$ の値から、対応する参考例の値を100とした時の相対弾性率、相対 $\tan\delta$ の値として算出した。対応する参考例との相対貯蔵弾性率が高いほど強度に優れていることを示す。また、対応する参考例との相対 $\tan\delta$ の値が小さいほど、変形時のエネルギーの熱変換が少なく低エネルギーロス性に優れていることを示す。

10

【0219】

試験例12（相対線熱膨張係数（相対CTE））

熱応力歪測定装置（セイコー電子社製、「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて、幅3mm、長さ20mmの短冊型サンプルを窒素雰囲気下1分間に 5°C の割合で温度を上昇させて引張モードで荷重を50gで計測した。線熱膨張係数（CTE）は 80°C での値を用いた。得られたCTEの値を対応する参考例の値を100とした時の相対CTEの値として算出した。対応する参考例との相対CTEが小さい方が寸法安定性に優れていることを示す。

20

【0220】

【表 4】

表4 アクリル樹脂:溶液混合—キヤスト成型

		実23	実24	実25	実26	実27	実28	実29	比4	参1		
改質セルロース繊維の調製例番号		1	2	3	4	5	6	7	21	—		
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ : C3-30										
		導入率(モル置換度)										
	置換基 (A)	式(2)	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-	-	
			0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			0.30	0.33	0.35	0.36	0.34	0.05	0.13	-	-	-
	置換基 (B)	式(3)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-	
			0.03	0.06	0.14	0.41	0.66	0.06	0.06	0.41	-	-
			平均繊維径(μm)									
セルロース結晶形		I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	-		
結晶化度(%)		52	48	48	44	45	43	48	53	-		
原料セルロース		NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	-		
含有量(対樹脂100質量部)		5	5	5	5	5	5	5	5	-		
貯蔵弾性率(MPa)(150℃)		76	93	94	86	84	96	95	18	14		
CTE(ppm/K)(50~100℃)		90	72	76	79	87	84	80	190	194		
成形体												

【0221】

10

20

30

40

【表 5】

表5 アクリル樹脂:溶液混合—キャスト成型

改質セルロース繊維の調製例番号														参1	
改質セルロース繊維		実30	実31	実32	実33	実34	実35	比5	実36	実37	実24	実38	参1		
改質セルロース繊維	置換基 (A)	式(1)	R ₁ : C3-30	-C ₄ H ₉	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₆ H ₃₃	-	-	-	-	-		
			導入率(モル置換度)	0.37	0.40	0.40	0.68	0.26	-	-	-	-	-	-	
		式(2)	R ₁ : C3-30	-	-	-	-	-	-	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₂ H ₂₅	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-
			n: 0-50	-	-	-	-	-	-	0	0	13	0	0	-
			A: C1-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-OC ₂ H ₄ -	-	-	-
	置換基 (B)	式(3)	導入率(モル置換度)	-	-	-	-	-	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-	
			導入率(モル置換度)	0.06	0.35	0.35	0.35	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	-
		平均繊維径(μm)		24	24	24	24	24	24	24	24	23	23	24	-
		セルロース結晶形		I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	-
		結晶化度(%)		50	53	53	53	48	52	45	47	45	48	50	-
原料セルロース		NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	-		
含有量(対樹脂100質量部)		5	10	5	1	5	5	5	5	5	5	5	-		
貯蔵弾性率(MPa)(150℃)		68	98	52	16	76	88	17	85	81	93	90	14		
CTE(ppm/K)(50~100℃)		98	86	121	168	95	72	182	102	105	72	85	194		

【表 6】

表6 アクリル樹脂:溶液混合一キャスト成型

		実24	実39	実40	実41	実42	実43	参1
改質セルロース繊維の調製例番号		2	16	17	18	19	20	—
置換基 (A)	式(1)							—
	導入率(モル置換度)							—
	$R_1: C3-30$							—
	$R_1: C3-30$	$-C_{18}H_{37}$	$-C_{18}H_{37}$	$-C_{18}H_{37}$	$-C_{18}H_{37}$	$-C_{18}H_{37}$	$-C_{18}H_{37}$	—
	$n: 0-50$	0	0	0	0	0	0	—
	$A: C1-6$							—
置換基 (B)	導入率(モル置換度)	0.33	0.33	0.36	0.40	0.38	0.35	—
	$R_2: C1-2$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	—
	導入率(モル置換度)	0.06	0.06	0.08	0.08	0.09	0.07	—
	平均繊維径(μm)	23	24	28	65	25	<0.1	—
セルロース結晶形		I 型	I 型	I 型	I 型	I 型	I 型	—
結晶化度(%)		48	55	40	50	31	39	—
原料セルロース		NBKP	LBKP	HYP	ARBO CEL	粉末 セルロース	MFC	—
含有量(対樹脂100質量部)		5	5	5	5	5	5	—
貯蔵弾性率(MPa)(150°C)		93	94	94	88	71	54	14
CTE(ppm/K)(50~100°C)		72	100	93	81	96	117	194
成形体								

【 0 2 2 3 】

10

20

30

【表 7】

表7 エポキシ樹脂:溶液混合ーキャスト成型

改質セルロース繊維の調製例番号				実44	参2	
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ :C3-30		-	-	
		導入率(モル置換度)		-	-	
	置換基 (A)	式(2)	R ₁ :C3-30		-C ₁₈ H ₃₇	-
			n:0-50		0	-
			A:C1-6		-	-
			導入率(モル置換度)		0.33	-
	置換基 (B)	式(3)	R ₂ :C1-2		-CH ₃	-
			導入率(モル置換度)		0.06	-
			平均繊維径(μm)		23	-
			セルロース結晶形		I 型	-
			結晶化度(%)		48	-
			原料セルロース		NBKP	-
			含有量(対樹脂100質量部)		5	-
		貯蔵弾性率(MPa)(200°C)		155	118	
		CTE(ppm/K)(150~180°C)		121	183	
成形体						

【 0 2 2 4 】

【表 8】

表8 ポリスチレン樹脂:溶液混合一キャスト成型

			実45	参3
改質セルロース繊維の調製例番号				
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ : C3-30	-	-
		導入率(モル置換度)	-	-
	式(2)	R ₁ : C3-30	-C ₁₈ H ₃₇	-
		n: 0-50	0	-
		A: C1-6	-	-
		導入率(モル置換度)	0.33	-
	式(3)	R ₂ : C1-2	-CH ₃	-
		導入率(モル置換度)	0.06	-
	平均繊維径(μm)		23	-
	セルロース結晶形		I 型	-
	結晶化度(%)		48	-
	原料セルロース		NBKP	-
	含有量(対樹脂100質量部)		5	-
	貯蔵弾性率(MPa)(120°C)		102	0.12
	CTE(ppm/K)(105~110°C)		65	19315
成形体				

【 0 2 2 5 】

【表 9】

表9 ポリエチレン樹脂：溶融混合ーヒートプレス成型

改質セルロース繊維の調製例番号				実46	参4
改質セルロース繊維	式(1)	置換基 (A)	式(2)	2	—
				—	—
	式(3)	置換基 (B)	平均繊維径(μm)	—	—
				—	—
				—	—
				—	—
	セルロース結晶形	結晶化度(%)	原料セルロース	—	—
				—	—
	含有量(対樹脂100質量部)	貯蔵弾性率(MPa)	成形体	—	—
				—	—
	式(1)	置換基 (A)	式(2)	—	—
				—	—
	式(3)	置換基 (B)	平均繊維径(μm)	—	—
				—	—

【0 2 2 6】

【表 10】

表10 ゴム系樹脂:キャスト法

改質セルロース繊維の調製例番号		実47	実48	実49	実50	実51	参5
改質セルロース繊維	式(1)	2	12	10	10	10	—
	導入率(モル置換度)	—	—	—	—	—	—
	式(2)	—	—	—	—	—	—
	導入率(モル置換度)	—	—	—	—	—	—
	式(3)	—	—	—	—	—	—
	導入率(モル置換度)	—	—	—	—	—	—
	平均繊維径(μm)	23	24	24	24	24	—
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	I型	—
	結晶化度(%)	48	52	53	53	53	—
	原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	—
成形体の組成	改質セルロース繊維(質量部)	5	5	10	5	1	0
	SBR(質量部)	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック(質量部)	0	0	0	0	0	0
	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛(質量部)	3	3	3	3	3	3
	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤 TBBS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 MBTS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 DPG(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	80°C相対貯蔵弾性率(対参考例5)	4154	4059	13645	2564	655	100
評価結果		20	19	20	28	64	100

【0227】

10

20

30

【表 1 1】

表11 ゴム系樹脂:混練法

改質セルロース繊維の調製例番号		実52	実53	実54	実55	実56	実57	参6	参7
改質セルロース繊維	式(1)	1	2	3	4	5	6	-	-
	式(2)	-	-	-	-	-	-	-	-
	式(3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均繊維径(μm)	24	23	24	23	24	24	-	-
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	I型	I型	-	-
	結晶化度(%)	52	48	48	44	45	43	-	-
	原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	-	-
	改質セルロース繊維(質量部)	10	10	10	10	10	10	-	-
	SBR(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック(質量部)	0	0	0	0	0	0	0	50
	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成形体の組成	加硫促進剤 TBBS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 MBTS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 DPG(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	25°C相対貯蔵弾性率(対参考例6)	1805	2860	3180	2900	2375	2360	100	795
	25°C相対tan δ(対参考例6)	60	59	60	58	60	55	100	82

【0 2 2 8】

10

20

30

40

【表 1 2】

表12 ゴム系樹脂：混練法

改質セルロース繊維の調製例番号													
改質セルロース繊維	式(1)	R ₁ : C3-30											
		導入率(モル置換度)											
	置換基 (A)	R ₁ : C3-30											
		n:0-50											
		A: C1-6											
		導入率(モル置換度)											
	式(3)	R ₂ : C1-2											
		導入率(モル置換度)											
	平均繊維径(μm)												
	セルロース結晶形												
結晶化度(%)													
原料セルロース													
改質セルロース繊維(質量部)													
SBR(質量部)													
カーボンブラック(質量部)													
ステアリン酸(質量部)													
酸化亜鉛(質量部)													
硫黄(質量部)													
加硫促進剤 TBBS(質量部)													
加硫促進剤 MBTS(質量部)													
加硫促進剤 DPG(質量部)													
25°C相対貯蔵弾性率(対参考例6)													
25°C相対tan δ (対参考例6)													
評価結果													

【 0 2 2 9 】

10

20

30

40

【表 1 3】

表13 ゴム系樹脂：混練法

改質セルロース繊維の調製例番号		実53	実67	実68	実69	実70	実71
改質セルロース繊維	式(1)	2	16	17	18	19	20
	式(2)	-	-	-	-	-	-
	式(3)	-	-	-	-	-	-
	平均繊維径(μm)	23	24	28	65	25	<0.1
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	I型	I型
	結晶化度(%)	48	55	40	50	31	39
	原料セルロース	NBKP	LBKP	HYP	ARBOCE L	粉末セルロース	MFC
	改質セルロース繊維(質量部)	10	10	10	10	10	10
	SBR(質量部)	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック(質量部)	0	0	0	0	0	0
成形体の組成	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛(質量部)	3	3	3	3	3	3
	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤 TBBS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 MBTS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 DPG(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	25℃相対貯蔵弾性率(対参考例6)	2860	2930	3100	2055	1860	1450
	25℃相対tanδ(対参考例6)	59	59	57	54	55	61
	評価結果						

【 0 2 3 0 】

10

20

30

【表 1 4】

表14 ゴム系樹脂:混練法

改質セルロース繊維の調製例番号		実53	実72	実54	実73	実74	実75	実76	実77	実78	実79
改質セルロース繊維	式(1)	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
	導入率(モル置換度)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$R_1: C3-30$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	式(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$R_1: C3-30$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$n: 0-50$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$A: C1-6$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	導入率(モル置換度)	0.33	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	$R_2: C1-2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	導入率(モル置換度)	0.06	0.06	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
成形体の組成	平均繊維径(μm)	23	23	24	24	24	24	24	24	24	24
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型	I型
	結晶化度(%)	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP
	混合前の前処理	なし	なし	なし	なし	振動ミル(無水)	振動ミル(無水)	振動ミル(水50質量部)	振動ミル(水50質量部)	なし	なし
	改質セルロース繊維(質量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	SBR(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック(質量部)	0	50	0	50	50	50	50	50	50	50
	ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
評価結果	硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤 TBBS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 MBTS(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤 DPG(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	相溶化剤(質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	シランカップリング剤(質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	練り工程 Cの有無	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし
	25°C相対貯蔵弾性率(対参考例6)	2860	7550	3180	8005	7600	8325	8420	8860	8250	8460
	25°C相対tan δ (対参考例6)	59	58	60	55	57	60	54	55	58	58

【0 2 3 1】

10

20

30

40

【表 15】

表15 ゴム系樹脂:混練法									
改質セルロース繊維の調製例番号									
置換基 (A)	式(1)	R ₁ :C3-30							
		導入率(モル置換度)							
置換基 (B)	式(2)	R ₁ :C3-30							
		n:0-50							
置換基 (B)	式(3)	A:Cl-6							
		導入率(モル置換度)							
置換基 (B)	式(3)	R ₂ :Cl-2							
		導入率(モル置換度)							
置換基 (B)	式(3)	平均繊維径(μm)							
		セルロース結晶形							
置換基 (B)	式(3)	結晶化度(%)							
		原料セルロース							
置換基 (B)	式(3)	混合前の前処理							
		改質セルロース繊維(質量部)							
置換基 (B)	式(3)	NR(質量部)							
		カーボンブラック(質量部)							
置換基 (B)	式(3)	ステアリン酸(質量部)							
		酸化亜鉛(質量部)							
置換基 (B)	式(3)	硫黄(質量部)							
		加硫促進剤 TBBS(質量部)							
置換基 (B)	式(3)	加硫促進剤 MBTS(質量部)							
		加硫促進剤 DPG(質量部)							
置換基 (B)	式(3)	練り工程 C の有無							
		25°C相対貯蔵弾性率(対参考例8)							
置換基 (B)	式(3)	25°C相対tan δ(対参考例8)							
		評価結果							
置換基 (B)	式(3)	実80							
		実81							
置換基 (B)	式(3)	実82							
		実83							
置換基 (B)	式(3)	実84							
		参8							
置換基 (B)	式(3)	参9							

【0232】

表1～3より、本発明の改質セルロース繊維は、低極性有機溶媒中への分散安定性及び増粘作用に優れていることがわかる。また、表4～15より、該改質セルロース繊維を樹脂と複合化することにより、樹脂の種類や複合化の方法を問わず、幅広い適用範囲において高い強度や寸法安定性を発現可能なことがわかる。なかでも、高温下での熔融混練を経て得られた樹脂組成物が高い強度を示すことから(実施例46)、本発明の改質セルロース繊維は熱的安定性が高いことが示唆される。

【産業上の利用可能性】

【0233】

本発明の改質セルロース繊維は、有機溶媒や樹脂に対して高い分散性を有し、増粘効果や強度増強効果を発現させることができるものであり、各種増粘剤や充填剤等として好適である。また、該改質セルロース繊維を配合した樹脂組成物は、日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品等の様々な工業用途に好適に使用することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2015-176047(P2015-176047)

(32)優先日 平成27年9月7日(2015.9.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2015-176048(P2015-176048)

(32)優先日 平成27年9月7日(2015.9.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 坪井 拓磨

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 小西 基

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 大▲わき▼ 弘子

(56)参考文献 特開平03-012401(JP, A)

特開2014-218598(JP, A)

特開2017-053076(JP, A)

メトロース, 信越化学工業株式会社, 2020年 7月 3日, URL, <https://www.metolose.jp/industrial/metolose.html>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F1/00-6/96; 9/00-9/04、

C08B1/00-37/18、

C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14