

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5853697号
(P5853697)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int.Cl. F I
CO8B 3/10 (2006.01) CO8B 3/10
CO8B 3/16 (2006.01) CO8B 3/16

請求項の数 29 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2011-535374 (P2011-535374)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成22年10月4日(2010.10.4)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/067333		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02011/043279	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成23年4月14日(2011.4.14)		弁理士 官崎 昭夫
審査請求日	平成25年9月9日(2013.9.9)	(74) 代理人	100127454
(31) 優先権主張番号	特願2009-231670 (P2009-231670)		弁理士 緒方 雅昭
(32) 優先日	平成21年10月5日(2009.10.5)	(72) 発明者	位地 正年
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-105509 (P2010-105509)	(72) 発明者	文 成日
(32) 優先日	平成22年4月30日(2010.4.30)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-156238 (P2010-156238)		
(32) 優先日	平成22年7月8日(2010.7.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース系樹脂およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基と、カルダノール又はその誘導体のフェノール性水酸基を利用して、セルロース又はその誘導体にカルダノール又はその誘導体が結合されてなるセルロース系樹脂であって、

前記セルロース誘導体は、セルロースの水酸基の一部をアシル化、エーテル化又はグラフト化したものであり、

前記カルダノール誘導体は、カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合の少なくとも一部が水素添加された、若しくはさらにそのフェノール部分の芳香環が水素添加されシクロヘキサン環に変換された、カルダノール水素添加物、又は多官能化合物の官能基をカルダノールのフェノール性水酸基と反応させて該多官能化合物が結合したもの、又は多官能化合物の官能基を前記カルダノール水素添加物のフェノール性水酸基と反応させて該多官能化合物が結合したものであり、

セルロース又はその誘導体とカルダノール又はその誘導体との結合は、セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基と、カルダノール又はその誘導体のフェノール性水酸基を利用して形成された結合であって、前記セルロース水酸基と前記フェノール性水酸基との脱水反応による結合、あるいは前記セルロース水酸基が結合しているセルロース炭素原子と前記フェノール性水酸基が結合しているカルダノール炭素原子とが有機連結基を介して連結された結合であり、

前記有機連結基は、前記セルロース炭素原子に結合する、エステル結合、エーテル結合

およびウレタン結合から選ばれる第1の結合と、前記カルダノール炭素原子に結合する、エステル結合、エーテル結合およびウレタン結合から選ばれる第2の結合と、炭化水素基を含み、

前記セルロース炭素原子と前記炭化水素基は、前記第1の結合を介して結合され、前記カルダノール炭素原子と前記炭化水素基は、前記第2の結合を介して結合され、

前記多官能化合物は、セルロースの水酸基と反応できる第1の官能基、カルダノールのフェノール性水酸基と反応できる第2の官能基、並びに第1及び第2の官能基と結合した炭化水素基を有する化合物であり、第1の官能基は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、及びハロゲン基からなる群から選ばれ、第2の官能基は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、及びハロゲン基からなる群から選ばれ、

10

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基から選ばれる少なくとも一種のアシル基が付加されている、セルロース系樹脂。

【請求項2】

セルロース又はその誘導体とカルダノール又はその誘導体との結合は、前記セルロース炭素原子と前記カルダノール炭素原子とが前記有機連結基を介して連結された結合である、請求項1に記載のセルロース系樹脂。

【請求項3】

前記第1の結合がエステル結合又はウレタン結合の場合は、前記第2の結合がエステル結合、エーテル結合又はウレタン結合であり、

20

前記第1の結合がエーテル結合の場合は、前記第2の結合がエステル結合又はウレタン結合である、請求項2に記載のセルロース系樹脂。

【請求項4】

前記第1の結合がエステル結合の場合は、前記第2の結合がエステル結合、エーテル結合又はウレタン結合であり、

前記第1の結合がウレタン結合の場合は、前記第2の結合がエステル結合又はエーテル結合であり、

前記第1の結合がエーテル結合の場合は、前記第2の結合がエステル結合又はウレタン結合である、請求項2に記載のセルロース系樹脂。

30

【請求項5】

前記第1の結合はエステル結合であり、前記第2の結合はエステル結合又はエーテル結合である、請求項1から4のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項6】

前記有機連結基の炭化水素基は、炭素数1～20の2価の炭化水素基である、請求項1から5のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項7】

前記セルロース又はその誘導体のグルコース単位あたりの、前記カルダノール又はその誘導体の付加数 DS_{CD} が0.1以上である、請求項1から6のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

40

【請求項8】

前記セルロース又はその誘導体のグルコース単位あたりの、前記アシル基の付加数 DS_{AC} が0.5以上である、請求項1から7のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項9】

前記セルロース又はその誘導体のグルコース単位あたりの、前記アシル基の付加数 DS_{AC} が1.5以上である、請求項1から7のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項10】

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、該セルロース水酸基と反応できる官能基を持つ反応性炭化水素化合物が付加され、

前記反応性炭化水素化合物は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基又はカルボン酸

50

無水物基を持つ炭化水素化合物である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 1】

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、該セルロース水酸基と反応できる官能基を持つ反応性炭化水素化合物が付加され、

前記反応性炭化水素化合物は、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸、その酸ハロゲン化物又はその酸無水物である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 2】

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、該セルロース水酸基と反応できる官能基を持つ反応性炭化水素化合物が付加され、

前記反応性炭化水素化合物は、芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸、その酸ハロゲン化物又はその酸無水物である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 3】

前記セルロース又はその誘導体のグルコース単位あたりの、前記反応性炭化水素化合物の付加数 $D S_{xx}$ が 0 . 1 以上である、請求項 1 0 から 1 2 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 4】

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基から選ばれる少なくとも一種の前記のアシル基が第 1 のアシル基として付加され、及び芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸由来の第 2 のアシル基が付加され、

該セルロース又はその誘導体のグルコース単位あたりの、前記第 2 のアシル基の付加数 $D S_{xx}$ が 0 . 1 以上である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 5】

グルコース単位あたりの残存するセルロース水酸基の個数 $D S_{OH}$ が 0 . 9 以下である、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 6】

前記セルロース成分および前記カルダノール成分の合計量が樹脂全体に対して 5 0 質量 % 以上である、請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 7】

前記カルダノール又はその誘導体中の不飽和結合が水素添加されている、請求項 1 から 1 6 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂をベース樹脂として含む樹脂組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂と熱可塑性ポリウレタンエラストマーを含む樹脂組成物。

【請求項 2 0】

請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂と変性シリコン化合物を含む樹脂組成物。

【請求項 2 1】

請求項 1 8 から 2 0 のいずれか一項に記載の樹脂組成物よりなる成形用材料。

【請求項 2 2】

セルロースの水酸基と反応できる第 1 の官能基、カルダノールのフェノール性水酸基と反応できる第 2 の官能基、並びに第 1 及び第 2 の官能基と結合した炭化水素基を有する多官能化合物を、第 2 の官能基とフェノール性水酸基との反応によりカルダノール又はその水素添加物と反応させてカルダノール誘導体を形成する工程と、

10

20

30

40

50

前記カルダノール誘導体の前記多官能化合物に由来の第1の官能基をセルロース又はその誘導体の水酸基と反応させ、該セルロース又はその誘導体に該カルダノール誘導体を結合させる工程を有し、

第1の官能基は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、及びハロゲン基からなる群から選ばれ、

第2の官能基は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、及びハロゲン基からなる群から選ばれ、

前記セルロース誘導体は、セルロースの水酸基の一部をアシル化、エーテル化又はグラフト化したものであり、

前記カルダノール誘導体は、前記多官能化合物の第2の官能基をカルダノール又はその水素添加物のフェノール性水酸基と反応させて該多官能化合物が結合したものであり、

前記カルダノール水素添加物は、カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合の少なくとも一部が水素添加された、若しくはさらにそのフェノール部分の芳香環が水素添加されシクロヘキサン環に変換されたものであり、

前記セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基に、アセチル基、プロピオニル基及びブチリル基から選ばれる少なくとも一種のアシル基が付加されている、セルロース系樹脂の製造方法。

【請求項23】

前記多官能化合物の炭化水素基は、炭素数1～20の炭化水素基である、請求項22に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項24】

前記多官能化合物は、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、及びハロゲン基からなる群から選ばれる官能基を含む、請求項22又は23に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項25】

前記多官能化合物は、カルボン酸無水物基を含む化合物、又はカルボキシル基とハロゲン基を含む化合物である、請求項22又は23に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項26】

前記多官能化合物は、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基を含み、

前記カルダノール誘導体を形成した後、該カルダノール誘導体のカルボキシル基をカルボン酸ハライド基へ変換する工程をさらに有する、請求項22又は23に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項27】

前記カルダノール又はその誘導体中の不飽和結合を水素添加する工程をさらに有する、請求項22から26のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項28】

前記セルロース水酸基と反応できる官能基を持つ反応性炭化水素化合物を、前記カルダノール誘導体と同時に又は別途に、前記セルロース又はその誘導体と反応させ、該セルロース又はその誘導体に該反応性炭化水素化合物を結合させ、

前記反応性炭化水素化合物は、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基又はカルボン酸無水物基を持つ炭化水素化合物である、請求項22から27のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

【請求項29】

前記セルロース水酸基と反応できる官能基を持つ反応性炭化水素化合物を、前記カルダノール誘導体と同時に又は別途に、前記セルロース又はその誘導体と反応させ、該セルロース又はその誘導体に該反応性炭化水素化合物を結合させ、

前記反応性炭化水素化合物は、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸、その酸ハロゲン化物又はその酸無水物である、請求項22から27のいずれか一項に記載のセルロース系樹脂の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース系樹脂およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

植物を原料とするバイオプラスチックは、石油枯渇対策や温暖化対策に寄与できるため、包装、容器、繊維などの一般製品に加え、電子機器、自動車等の耐久製品への利用も開始されている。

10

【0003】

しかし、通常のバイオプラスチック、例えば、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカネート、デンプン変性物などは、いずれもデンプン系材料、すなわち可食部を原料としている。そのため、将来の食料不足への懸念から、非可食部を原料とする新しいバイオプラスチックの開発が求められている。

【0004】

非可食部を原料とするバイオプラスチックとしては、すでに、非可食部である木材や草木の主要成分であるセルロースを利用した種々のバイオプラスチックが開発され、製品化されている。

【0005】

セルロースは、 β -グルコースが重合した高分子であるが、結晶性が高いため、硬くて脆く、熱可塑性もない。さらに、多くの水酸基を含有するため吸水性が高く、耐水性が低い。そこで、セルロースの特性を改善するための種々の検討が行われている。

20

【0006】

例えば、特許文献1（特開平11-255801号公報）には、水酸基を有するセルロースアセテートに ϵ -カプロラク톤を開環グラフト重合させてなる、熱可塑性を有する生分解性グラフト重合体が開示されている。

【0007】

一方、セルロース以外の非可食部成分を利用した材料の開発も行われている。例えば、カシューナッツの殻由来のカルダノールは、安定した生産量に加え、特徴的な分子構造から機能性にも優れているため、様々な用途に適用されている。

30

【0008】

カルダノールを利用した例として、特許文献2（特開平10-8035号公報）には、アラミドパルプとセルロース繊維からなる繊維基材、炭酸カルシウムとカシューダストからなる充填材、及びフェノール樹脂からなる結合材を用いて形成されたブレーキ用の摩擦材が開示されている。特許文献3（特開2001-32869号公報）には、アラミド繊維とセルロース繊維からなるベース基材、グラファイトとカシューダストからなる充填材、及び有機無機複合バインダを用いて形成された摩擦材が開示されている。この摩擦材は、自動車等の動力伝達系のクラッチフェーシングに適用されることが記載されている。

【0009】

非特許文献1（George John et al., Polymer Bulletin, 22, p.89-94(1989)）には、紙シートをカルダノールに浸し、この紙シートを構成するセルロースにカルダノールを結合するグラフト化反応を行うことによって、紙の耐水性を向上できることが記載されている。このグラフト化反応においては、ボロントリフルオリドジエチルエーテル（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）の存在下で、カルダノールの末端二重結合とセルロースのヒドロキシ基が結合することが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平11-255801号公報

50

【特許文献2】特開平10-8035号公報

【特許文献3】特開2001-32869号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】George John et al., Polymer Bulletin, 22, p.89-94(1989)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

セルロース系バイオプラスチックは、セルロース自体が持つ特性の影響により、強度や耐熱性、耐水性、熱可塑性が不十分であり、特に電子機器用外装などの耐久製品に適用するためには、これらの特性の改善が必要である。

10

【0013】

また、セルロース系バイオプラスチックは、熱可塑性を改善するために可塑剤を添加すると、耐熱性や強度（特に剛性）が低下したり、均一性の低下や可塑剤のブリードアウト（成形体表面への染みだし）の問題が生じたりする。また、石油原料からなる可塑剤を多量に添加すると、植物利用率（植物性）が低下する。

【0014】

本発明の目的は、熱可塑性、機械的特性および耐水性が改善された、高植物性で且つ非可食部利用率の高いセルロース系樹脂及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0015】

本発明の一態様によれば、セルロース又はその誘導体のセルロース水酸基と、カルダノール又はその誘導体のフェノール性水酸基を利用して、該セルロース又はその誘導体に該カルダノール又はその誘導体が結合されてなるセルロース系樹脂が提供される。

【0016】

本発明の他の態様によれば、上記のセルロース系樹脂をベース樹脂として含む成形用材料が提供される。

【0017】

本発明の他の態様によれば、上記のセルロース系樹脂と熱可塑性ポリウレタンエラストマー又は変性シリコン化合物を含む樹脂組成物が提供される。

30

【0018】

本発明の他の態様によれば、セルロースの水酸基及びカルダノールのフェノール性水酸基と反応できる多官能化合物を、カルダノールと反応させてカルダノール誘導体を形成する工程と、

前記カルダノール誘導体をセルロース又はその誘導体と反応させ、該セルロース又はその誘導体に該カルダノール誘導体を結合させる工程を有するセルロース系樹脂の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、熱可塑性、機械的特性および耐水性が改善された、高植物性で且つ非可食部利用率の高いセルロース系樹脂及びその製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の一実施形態のセルロース系樹脂は、セルロース（又はその誘導体）に、カルダノール（又はその誘導体）をグラフト状に結合（以下「グラフト化」）させたものである。

【0021】

このようなグラフト化によって、機械的特性（特に韌性）及び耐水性を改善することができる。また、このグラフト化によって良好な熱可塑性が付与されるため、可塑剤の添加量を低減あるいは可塑剤を添加しなくてもよくなる。その結果、可塑剤を加えたセルロー

50

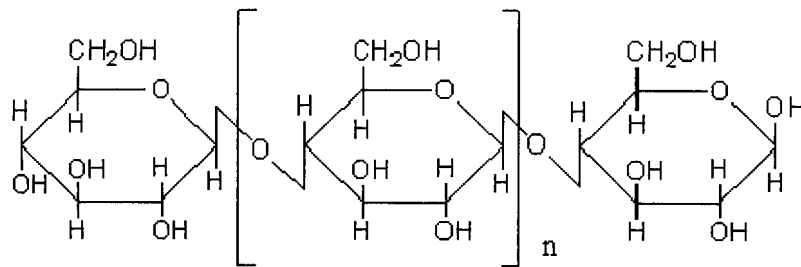
ス系樹脂に比べて耐熱性や強度（特に剛性）の低下を抑えることができ、また樹脂の均質性を高めることができ、ブリードアウトの問題も解消できる。さらに、石油原料からなる可塑剤の添加量を低減または無添加にできるため、結果、植物性を高めることができる。加えて、セルロースとカルダノールは、いずれも植物の非可食部であるため、非可食部の利用率を高めることができる。

【 0 0 2 2 】

セルロースは、下記式（ 1 ）で示される β -D-グルコースの直鎖状重合体であり、各グルコース単位は三つの水酸基（ヒドロキシ基）を有している。これらの水酸基を利用して、カルダノール（又はその誘導体）をグラフト化することができる。

【 0 0 2 3 】

【 化 1 】



(1)

【 0 0 2 4 】

セルロースは、草木類の主成分であり、草木類からリグニン等の他の成分を分離処理することによって得られる。このように得られたものの他、セルロース含有量の高い綿やパルプを精製してあるいはそのまま用いることができる。

【 0 0 2 5 】

セルロース（又はその誘導体）の重合度は、グルコース重合度として、50～5000の範囲が好ましく、100～3000がより好ましい。重合度が低すぎると、製造した樹脂の強度、耐熱性などが十分でない場合がある。逆に、重合度が高すぎると、製造した樹脂の熔融粘度が高くなりすぎて成形に支障をきたす場合がある。

【 0 0 2 6 】

セルロース（又はその誘導体）には、類似の構造のキチンやキトサンが混合されていてもよく、混合されている場合は、混合物全体に対して30質量%以下が好ましく、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【 0 0 2 7 】

ここでセルロース誘導体としては、これらの水酸基の一部をアシル化、エーテル化、又はグラフト化したものが挙げられる。具体的には、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステル；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のエーテル化セルロース等が挙げられる。また、スチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、 ϵ -カプロラクトン、ラクチド、グリコリドなどをグラフトさせたセルロースが挙げられる。これらのアシル化セルロース、エーテル化セルロース、及びグラフト化セルロースは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

本実施形態におけるセルロース（又はその誘導体）は、例えば、その水酸基の一部がアシル化された、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート及びセルロースブチレートから選ばれる少なくとも一種のアシル化セルロースを好適に用いることができる。

【0029】

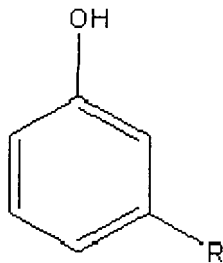
本明細書では、セルロース誘導体の用語は、セルロース化合物、及びセルロースを原料として生物学的あるいは化学的に官能基を導入して得られるセルロース骨格を有する化合物のいずれも含む意味で用いる。

【0030】

カルダノールは、カシューナッツの殻に含まれる成分であり、下記式（2）で示されるフェノール部分と直鎖状炭化水素部分からなる有機化合物である。カルダノールには、その直鎖状炭化水素部分 R において不飽和結合数の異なる 4 種類が存在し、通常、これらの 4 成分の混合物である。すなわち、下記式（2）に記載した、3 - ペンタデシルフェノール、3 - ペンタデシルフェノールモノエン、3 - ペンタデシルフェノールジエン、および 3 - ペンタデシルフェノールトリエンの混合物である。カシューナッツ殻液から抽出および精製して得られたカルダノール成分を用いることができる。

【0031】

【化 2】



(2)

R : - (CH₂)₁₄CH₃

- (CH₂)₇CH=CH(CH₂)₅CH₃

- (CH₂)₇CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₂CH₃

- (CH₂)₇CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH₂

【0032】

カルダノールの直鎖状炭化水素部分は樹脂の柔軟性と疎水性の向上に寄与し、フェノール部分はグラフト化に利用される反応性に富むフェノール性水酸基を有する。このようなカルダノール（又はその誘導体）をセルロース（又はその誘導体）にグラフト化させると、カルダノール（又はその誘導体）がブラシ状に付与されたセルロース系構造体が形成され、この結果、このグラフト化したカルダノール同士の相互作用によって機械的特性（特に靱性）を改善できるとともに、熱可塑性も付与でき、さらにカルダノールの疎水性によって耐水性を改善できる。

【0033】

グラフト化は、カルダノール（又はその誘導体）のフェノール性水酸基とセルロース（又はその誘導体）中の水酸基との脱水結合反応によって行うことができる。その際、硫酸、トルエンスルホン酸、塩化水素などの脱水触媒を添加することができる。結果、セルロース（又はその誘導体）中の水酸基が結合しているセルロース炭素原子と、カルダノール（又はその誘導体）のフェノール性水酸基が結合しているカルダノール炭素原子とが酸素原子を介して連結される。

【0034】

また、グラフト化は、セルロースの水酸基及びカルダノールのフェノール性水酸基と反応できる多官能化合物を用いて行うことができる。結果、セルロース（又はその誘導体）中の水酸基が結合しているセルロース炭素原子と、カルダノール（又はその誘導体）のフェノール性水酸基が結合しているカルダノール炭素原子とが、有機連結基を介して連結される。このようなグラフト化によれば、グラフト反応効率を向上することができ、また副反応を抑制することができる。

【0035】

上記の有機連結基は、前記セルロース炭素原子に結合する、エステル結合、エーテル結合およびウレタン結合から選ばれる第1の結合と、前記カルダノール炭素原子に結合する、エステル結合、エーテル結合およびウレタン結合から選ばれる第2の結合を含むことができる。

10

【0036】

例えば、この多官能化合物とカルダノールとを、このカルダノールのフェノール性水酸基とこの多官能化合物の官能基を利用して結合し、得られたカルダノール誘導体とセルロース（又はその誘導体）とを、このセルロース（又はその誘導体）の水酸基とこのカルダノール誘導体の官能基（多官能化合物由来の官能基）を利用して結合することができる。

【0037】

上述のグラフト化によれば、セルロース（又はその誘導体）の水酸基とカルダノール（又はその誘導体）の水酸基を消失させてグラフト結合を形成するとともに、セルロース（又はその誘導体）にカルダノールの疎水性構造を導入することができ、耐水性を改善できる。

20

【0038】

カルダノール（又はその誘導体）をセルロース（又はその誘導体）にグラフト化させるには、上述のように、カルダノールのフェノール性水酸基とセルロースの水酸基を利用することが、グラフト反応の効率や、形成した分子構造、耐水性の点から好ましい。このようなグラフト化は、カルダノールの直鎖状炭化水素部分中の不飽和結合（二重結合）を利用するグラフト化に比べて、反応性の高いフェノール性水酸基を利用するため、より効率的なグラフト化を実現できる。また、本実施形態のグラフト化によれば、カルダノールのフェノール部分がセルロースと反応して固定化されるため、グラフト化されたカルダノールの直鎖状炭化水素部分同士の相互作用が高まり、機械的特性の所望の改善効果を得ることが可能になる。さらに、本実施形態は、カルダノールのフェノール性水酸基を消失させてグラフト化するため、フェノール性水酸基を利用しないグラフト化に比べて、耐水性を改善する（吸水性を抑える）観点からも有利である。

30

【0039】

上記の多官能化合物および有機連結基は、炭化水素基を含むことが好ましく、この炭化水素基の炭素数は1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また炭素数が20以下が好ましく、14以下がより好ましく、8以下がさらに好ましい。炭素数が多すぎると、分子が大きくなりすぎて反応性が低下し、その結果、グラフト化率を上げることが困難となる場合がある。このような炭化水素基としては、2価基が好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基などの2価の直鎖状脂肪族炭化水素基（特に直鎖状アルキレン基）；シクロヘプタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、ビスシクロペンタン環、トリシクロヘキサン環、ビスシクロオクタン環、ビスシクロノナン環、トリシクロデカン環などの2価の脂環式炭化水素基；ベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニレン基などの2価の芳香族炭化水素基、これらの組み合わせからなる2価基が挙げられる。

40

【0040】

上記の炭化水素基が、芳香族炭化水素基や脂環式炭化水素基である場合、それらの剛直性から、樹脂の剛性を向上できる。一方、その炭化水素基が直鎖状脂肪族炭化水素基である場合、その柔軟性から、樹脂の靱性を向上できる。

50

【 0 0 4 1 】

上記の多官能化合物の官能基としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸ハライド基（特にカルボン酸クロライド基）、アクリル基、エポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基から選ばれる基が好ましい。中でもカルボキシル基、カルボン酸無水物基、ハロゲン基（特にクロライド基）、及びイソシアネート基が好ましい。カルダノールのフェノール性水酸基と反応させる官能基としては、特に、カルボン酸無水物基、ハロゲン基（特にクロライド基）及びイソシアネート基が好ましい。セルロースの水酸基と反応させる官能基としては、特にカルボン酸ハライド基（特にカルボン酸クロライド基）、酸無水物基、アクリル基、及びイソシアネート基が好ましい。カルボン酸ハライド基は、グラフト化前のカルボキシル基を酸ハライド化して形成することができる。酸無水物基はオリゴマー化したものでもよい。

10

【 0 0 4 2 】

このような多官能化合物の具体例としては、ジカルボン酸、カルボン酸無水物、ジカルボン酸ハライド、モノクロロカルボン酸、アクリル酸及びその誘導体、ジイソシアネート類を挙げることができる。ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸が挙げられ、カルボン酸無水物としてはこれらのジカルボン酸の無水物及びマレイン酸無水物が挙げられる。マレイン酸無水物はオリゴマー化していてもよい。ジカルボン酸ハライドとしてはこれらのジカルボン酸の酸ハライドが挙げられる。モノクロロカルボン酸としては、モノクロロ酢酸、3 - クロロプロピオン酸、3 - フルオロプロピオン酸、4 - クロロ酪酸、4 - フルオロ酪酸、5 - クロロ吉草酸、5 - フルオロ吉草酸、6 - クロロヘキサン酸、6 - フルオロヘキサン酸、8 - クロロオクタン酸、8 - フルオロオクタン酸、12 - クロロドデカン酸、12 - フルオロドデカン酸、18 - クロロステアリン酸、18 - フルオロステアリン酸が挙げられる。アクリル酸及びその誘導体としては、アクリル酸、アクリル酸クロライド、メタクリル酸、メタクリル酸クロライドが挙げられる。ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、トリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、1, 8 - ジイソシアネートメチルオクタン、リジンエステルトリイソシアネート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI：水素添加MDI）が挙げられる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）及び1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を好適に用いることができる。

20

30

【 0 0 4 3 】

このような多官能化合物の官能基とカルダノールのフェノール性水酸基とを反応させてカルダノール誘導体を形成し、このカルダノール誘導体とセルロース（又はその誘導体）を、このセルロース（又はその誘導体）の水酸基とこのカルダノール誘導体の官能基（多官能化合物由来の官能基）を利用して結合することができる。

40

【 0 0 4 4 】

例えば、カルボン酸系の多官能化合物（ジカルボン酸、カルボン酸無水物又はモノクロロカルボン酸）をカルダノールと反応させ、このカルダノールのフェノール性水酸基とこの多官能化合物の官能基（カルボキシル基、カルボン酸無水物基又はハロゲン基（特にクロライド基））とを反応させてカルダノール誘導体を形成し、残りの官能基（カルボキシル基）をカルボン酸ハライド基（特にカルボン酸クロライド基）に変換する。このカルダノール誘導体をセルロース（又はその誘導体）と反応させ、このセルロース（又はその誘導体）の水酸基とこのカルダノール誘導体のカルボン酸ハライド基とを反応させてグラフ

50

ト化を行うことができる。この場合、極めて効率的にグラフト化を行うことができる。

【0045】

多官能化合物を用いたグラフト化の結果、セルロース（又はその誘導体）の水酸基が結合しているセルロース炭素原子と多官能化合物の炭化水素基とは、例えば、エステル結合、エーテル結合又はウレタン結合、好ましくはエステル結合を介して結合され、カルダノール（又はその誘導体）のフェノール性水酸基が結合しているカルダノール炭素原子と多官能化合物の炭化水素基とは、例えば、エステル結合、エーテル結合又はウレタン結合、好ましくはエステル結合又はエーテル結合を介して結合される。

【0046】

カルダノールは、カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合（二重結合）が水素添加され飽和結合に変換されることが好ましい。水素添加による不飽和結合の変換率（水添率）は、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましい。水素添加後のカルダノール中の不飽和結合の残存率（カルダノールの1分子当たりの不飽和結合の数）は、0.2個/分子以下が好ましく、0.1個/分子以下がより好ましい。また、カルダノールのフェノール部分の芳香環が水素添加されシクロヘキサン環に変換されてもよい。

10

【0047】

直鎖状炭化水素部分に不飽和結合が多く含まれたままでカルダノール（又はその誘導体）をセルロース（又はその誘導体）へグラフト化すると、副反応が起こりやすく、効率的にグラフト化が行われなかったり、グラフト化生成物の溶媒への溶解性が著しく低下したりする場合がある。水素添加を行って直鎖状炭化水素部分の不飽和結合が飽和結合に十分に

20

【0048】

変換されたカルダノール誘導体をグラフト化すると、副反応が抑制され、効率的にグラフト化を行うことができ、またグラフト化生成物の溶媒への溶解性低下を抑えることができる。

水素添加する方法としては、特に限定されるものではなく、通常の方法を用いることができる。触媒としては、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属またはニッケル、或いはこれらから選ばれる金属を活性炭素、活性アルミナ、珪藻土などの担体上に担持したものが挙げられる。反応方式としては、粉末状の触媒を懸濁攪拌しながら反応を行うバッチ方式や、成形した触媒を充填した反応塔を用いた連続方式を採用することができる。水素添加の際の溶媒は、水素添加の方式によっては用いなくてもよいが、溶媒を使用する場合は、通常、アルコール類、エーテル類、エステル類、飽和炭化水素類が挙げられる。水素添加の際の反応温度は、特に限定されないが、通常20～250、好ましくは50～200に設定できる。反応温度が低すぎると水素化速度が遅くなり、逆に高すぎると分解生成物が多くなる虞がある。水素添加の際の水素圧は、通常10～80 kgf/cm²（9.8×10⁵～78.4×10⁵ Pa）、好ましくは20～50 kgf/cm²（19.6×10⁵～49.0×10⁵ Pa）に設定できる。

30

【0049】

水素添加は、カルダノール誘導体を形成する前、カルダノール誘導体を形成した後グラフト化前、カルダノール誘導体のグラフト化後のいずれにおいても行うことができるが、水素添加やグラフト化の反応効率等の観点から、カルダノール誘導体のグラフト化前が好ましく、カルダノール誘導体の形成前がさらに好ましい。

40

【0050】

セルロース（又はその誘導体）に対する、当該セルロース（又はその誘導体）に結合したカルダノール（又はその誘導体）の割合（グラフト化率）は、セルロース（又はその誘導体）のグルコース単位当たりのカルダノール（又はその誘導体）の付加数（平均値）、すなわち、カルダノール（又はその誘導体）と結合した水酸基の個数（水酸基置換度、D S_{C D}）（平均値）によって表される。D S_{C D}は、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.4以上に設定してもよい。D S_{C D}が低すぎると、グラフト化による効果が十分に得られない場合がある。

【0051】

50

DS_{C D}の最大値は、理論上「3」であるが、製造（グラフト化）のし易さの観点から、2.5以下が好ましく、2以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましい。さらに、DS_{C D}が1以下の場合であってもよく、十分な改善効果を得ることができる。DS_{C D}が大きくなると、引張破断歪み（靱性）が高くなる一方で最大強度（引張強度、曲げ強度）が低下する傾向があるため、所望の特性に応じて適宜設定することが好ましい。

【0052】

カルダノール（又はその誘導体）をグラフト化するとともに、特定の反応性炭化水素化合物を、セルロース（又はその誘導体）にグラフト化させてもよい。これにより、セルロース系樹脂を所望の特性に改善することができる。

【0053】

この反応性炭化水素化合物は、セルロース（又はその誘導体）中の水酸基と反応できる官能基を少なくとも一つ持つ化合物であり、例えばカルボキシル基、カルボン酸ハライド基またはカルボン酸無水物基、イソシアネート基、またはアクリル基を有する炭化水素化合物が挙げられる。具体的には、脂肪族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸等のモノカルボン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物、その酸ハロゲン化物又はその酸無水物、脂肪族モノイソシアネート、芳香族モノイソシアネート、脂環族モノイソシアネートから選ばれる少なくとも一種の化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが挙げられる。脂肪族モノカルボン酸としては、直鎖状の又は分岐した側鎖をもつ脂肪酸が挙げられる。芳香族モノカルボン酸としては、芳香環にカルボキシル基が直接結合したものの、芳香環にアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基）を介してカルボキシル基が結合したものの（芳香環に脂肪族カルボン酸基が結合したものの）が挙げられる。脂環族モノカルボン酸としては、脂環にカルボキシル基が直接結合したものの、脂環にアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基）を介してカルボキシル基が結合したものの（脂環に脂肪族カルボン酸基が結合したものの）が挙げられる。脂肪族モノイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネートと直鎖状の又は分岐した側鎖を持つ脂肪族モノアルコールを1：1で反応させたものが挙げられる。芳香族モノイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネートと直鎖状の又は分岐した側鎖を持つ脂肪族モノアルコールを1：1で反応させたものが挙げられる。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸またはメタクリル酸と直鎖状の又は分岐した側鎖を持つ脂肪族モノアルコールとのエステルが挙げられる。

【0054】

この反応性炭化水素化合物は、炭素数が1～32の範囲にあることが好ましく、1～20の範囲にあることがより好ましい。炭素数が多すぎると、分子が大きくなりすぎて立体障害によって反応効率が低下し、その結果、グラフト化率を上げることが困難となる。

【0055】

この反応性炭化水素化合物は、特に、グラフト化されたカルダノール（又はその誘導体）からなる立体構造の隙間部分を埋めるように配置された場合に特性改善に効果的である。

【0056】

この反応性炭化水素化合物の炭化水素基が、芳香族炭化水素基や脂環式炭化水素基の場合、特に剛性や耐熱性の改善に有効であり、また、脂肪族炭化水素基の場合は特に靱性の改善に有効である。

【0057】

反応性炭化水素化合物として用いられる脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチル-ヘキサカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸；ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン

10

20

30

40

50

酸等の不飽和脂肪酸；それらの誘導体を挙げるができる。これらはさらに置換基を有してもよい。

【0058】

反応性炭化水素化合物として用いられる芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸等のベンゼン環にカルボキシル基が導入されたもの；トルイル酸等のベンゼン環にアルキル基が導入された芳香族カルボン酸；フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸等のベンゼン環に脂肪族カルボン酸基が導入されたもの；ビフェニルカルボン酸、ビフェニル酢酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族カルボン酸；ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等の縮合環構造を有する芳香族カルボン酸；それらの誘導体を挙げるができる。

【0059】

反応性炭化水素化合物として用いられる脂環族モノカルボン酸としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸等の脂環にカルボキシル基が導入されたもの；シクロヘキシル酢酸等の脂環に脂肪族カルボン酸基が導入されたもの；それらの誘導体が挙げられる。

【0060】

これらの反応性炭化水素化合物の構造中に有機シリコン化合物や有機フッ素化合物が付加されていると、耐水性などの一層の改善効果が得られる。

【0061】

これらの反応性炭化水素化合物中の反応性官能基は、セルロースの水酸基と反応できる官能基であればよく、カルボキシル基やカルボン酸ハライド基（特にカルボン酸クロライド基）、カルボン酸無水物基の他、エポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基（特にクロライド基）が挙げられる。これらの中でもカルボキシル基とカルボン酸ハライド基が好ましく、特にカルボン酸クロライド基が好ましい。カルボン酸ハライド基（特にカルボン酸クロライド基）としては、上記の各種カルボン酸のカルボキシル基が酸ハロゲン化された酸ハライド基（特に酸クロライド基）が挙げられる。

【0062】

本実施形態に用いる反応性炭化水素化合物は、特に樹脂の剛性（曲げ強度等）の観点から、芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸、その酸ハロゲン化物又はその酸無水物が好ましい。このような反応性炭化水素化合物がセルロース水酸基に付加することにより、芳香族カルボン酸および脂環族カルボン酸から選ばれる少なくとも一種のモノカルボン酸由来のアシル基がセルロース水酸基に付加した構造（すなわち、セルロース水酸基の水素原子がアシル基に置換された構造）が得られる。

【0063】

セルロース（又はその誘導体）のグルコース単位あたりの反応性炭化水素化合物の付加数（アシル基の付加数）（平均値）、すなわち、反応性炭化水素化合物と結合した水酸基の個数（水酸基置換度、 DS_{X-X} ）（平均値）は、所望の効果をj得る点から、0.1以上0.6以下が好ましく、0.1以上0.5以下がより好ましい。また、カルダノール（又はその誘導体）と反応性炭化水素化合物のグラフト化後のグルコース単位あたりの残存する水酸基の個数（水酸基残存度、 DS_{OH} ）（平均値）は、耐水性を十分に確保する点から、0.9以下が好ましく、0.7以下がより好ましい。

【0064】

この反応性炭化水素化合物は、カルダノール（又はその誘導体）のグラフト化工程においてグラフト化することができる。これにより均質にグラフト化することが可能になる。その際、これらを同時又は別途に添加してもよいが、カルダノール（又はその誘導体）をグラフト化させた後に、反応性炭化水素化合物を添加してグラフト化させることにより、グラフト化反応効率を向上できる。

【0065】

グラフト化処理は、セルロース（又はその誘導体）、カルダノール（又はその誘導体）、必要に応じて反応性炭化水素化合物を、これらを溶解できる溶媒中で、適切な温度で加

10

20

30

40

50

熱することによって実施できる。セルロースは通常の溶媒には溶解しにくい、ジメチルスルホキシド・アミン系溶媒、ジメチルホルムアミド・クロラル・ピリジン系溶媒、ジメチルアセトアミド・リチウムクロライド系溶媒、イミダゾリウム系イオン液体などに溶解できる。通常の溶媒中でグラフト化反応を行う場合、あらかじめセルロースの水酸基の一部にカルボン酸やアルコールを結合させ、分子間力を低下させることによって溶解性を变化させたセルロース誘導体を用いることができる。水酸基の水素原子がアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基で置換されたアシル化セルロースが好ましく、特に酢酸や酢酸クロライドを用いて酢酸化（アセチル化）された酢酸セルロースが好ましい。これらのアシル化に用いられる、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及びこれらの酸のハロゲン化物や無水物は、前述の反応性炭化水素化合物に含まれるが、この例のように、所定の反応性炭化水素化合物の一部もしくは全部を、カルダノール（又はその誘導体）のグラフト化前にセルロースの水酸基に付加（グラフト）させることができる。

10

【0066】

カルダノール（又はその誘導体）のグラフト化に利用されない残りのセルロース水酸基は、水酸基のままであるものと、上記のようにアセチル化等により変性されたもの或いは反応性炭化水素化合物が付加（グラフト）したものがある。水酸基の量が多いほど、最大強度や耐熱性が大きくなる傾向がある一方で、吸水性が高くなる傾向がある。水酸基の変換率（置換度）が高いほど、吸水性が低下し、可塑性や破断歪みが増加する傾向がある一方で、最大強度や耐熱性が低下する傾向がある。これらの傾向とグラフト化条件を考慮して、水酸基の変換率を適宜設定することができる。

20

【0067】

耐水性を十分に確保する観点からは、グラフト化後のセルロース系樹脂のグルコース単位あたりの残存する水酸基の個数（水酸基残存量、 DS_{OH} ）（平均値）は、0.9以下が好ましく、0.7以下がより好ましい。

【0068】

吸水性や機械的強度、耐熱性の観点から、セルロース水酸基は、その一部が前記の反応性炭化水素によりアシル化されていることが好ましく、さらにカルダノール（又はその誘導体）の前述のグラフト化処理上の観点から、セルロース水酸基は、カルダノール（又はその誘導体）のグラフト化前に、適度にアシル化（特にアセチル化）されていることが好ましい。セルロース（又はその誘導体）のグルコース単位あたりのアシル基の付加数（平均値）、すなわちアシル化された水酸基の個数（水酸基置換度、 DS_{AC} ）（平均値）は、十分なアシル化効果を得る点から、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましく、1.5以上がさらにより好ましい。また、カルダノール（又はその誘導体）のグラフト化率（ DS_{CD} ）を十分に確保する点から、このアシル化による水酸基置換度 DS_{AC} は2.7以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2.2以下がさらにより好ましい。このアシル化による付加するアシル基は、アセチル基、プロピオニル基およびブチリル基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。なお、アセチル化の場合の置換度を DS_{Ace} 、プロピオニル化の場合の置換度を DS_{Pr} 、ブチリル化の場合の置換度を DS_Bu と示す。

30

【0069】

本実施形態のセルロース系樹脂は、十分な植物利用率を確保する観点から、グラフト化後のセルロース系樹脂の全体に対するセルロース成分とカルダノール成分との合計の質量比率（植物成分率）が、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。ここでセルロース成分は、水酸基がアシル化やグラフト化されていない前記の式（1）で示される構造に対応し、カルダノール成分は前記の式（2）で示される構造に対応するものとして算出する。

40

【0070】

以上に説明した実施形態のセルロース系樹脂には、通常の熱可塑性樹脂に使用する各種の添加剤を適用できる。例えば、可塑剤を添加することで、熱可塑性や破断時の伸びを一層向上できる。このような可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジアリール、フ

50

タル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ - 2 - メトキシエチル、エチルフタリル・エチルグリコレート、メチルフタリル・エチルグリコレート等のフタル酸エステル；酒石酸ジブチル等の酒石酸エステル；アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸エステル；トリアセチン、ジアセチルグリセリン、トリプロピオニトリルグリセリン、グリセリンモノステアレートなどの多価アルコールエステル；リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシルなどのリン酸エステル；ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート等の二塩基性脂肪酸エステル；クエン酸トリエチル、クエン酸アセチル・トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル；エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等のエポキシ化植物油；ヒマシ油およびその誘導體；O - ペンゾイル安息香酸エチル等の安息香酸エステル；セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル等の脂肪族ジカルボン酸エステル；マレイン酸エステル等の不飽和ジカルボン酸エステル；その他、N - エチルトルエンスルホンアミド、トリアセチン、p - トルエンスルホン酸O - クレジル、トリプロピオンなどが挙げられる。

10

【0071】

その他の可塑剤として、シクロヘキサンジカルボン酸ジヘキシル、シクロヘキサンジカルボン酸ジオクチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジ - 2 - メチルオクチル等のシクロヘキサンジカルボン酸エステル；トリメリット酸ジヘキシル、トリメリット酸ジエチルヘキシル、トリメリット酸ジオクチル等のトリメリット酸エステル；ピロメリット酸ジヘキシル、ピロメリット酸ジエチルヘキシル、ピロメリット酸ジオクチル等のピロメリット酸エ

20

【0072】

このような可塑剤中の反応性官能基（カルボン酸基、カルボン酸基から誘導された基、その他の官能基）とカルダノールの水酸基や不飽和結合とを反応させて、カルダノールを付加させた可塑剤を用いることもできる。このような可塑剤を用いると、本実施形態のセルロース系樹脂と可塑剤の相溶性を向上できるため、可塑剤の添加効果を一層向上できる。

【0073】

本実施形態のセルロース系樹脂には、必要に応じて、無機系もしくは有機系の粒状または繊維状の充填剤を添加できる。充填剤を添加することによって、強度や剛性を一層向上できる。充填剤としては、例えば、鉱物質粒子（タルク、マイカ、焼成珪成土、カオリン、セリサイト、ベントナイト、スメクタイト、クレイ、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ガラスフレーク、ミルドファイバー、ワラストナイト（またはウォラストナイト）など）、ホウ素含有化合物（窒化ホウ素、炭化ホウ素、ホウ化チタンなど）、金属炭酸塩（炭酸マグネシウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなど）、金属珪酸塩（珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、アルミノ珪酸マグネシウムなど）、金属酸化物（酸化マグネシウムなど）、金属水酸化物（水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなど）、金属硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど）、金属炭化物（炭化ケイ素、炭化アルミニウム、炭化チタンなど）、金属窒化物（窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化チタンなど）、ホワイトカーボン、各種金属箔が挙げられる。繊維状の充填剤としては、有機繊維（天然繊維、紙類など）、無機繊維（ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ウォラストナイト、ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維など）、金属繊維などが挙げられる。これらの充填剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

30

40

【0074】

本実施形態のセルロース系樹脂には、必要に応じて、難燃剤を添加できる。難燃剤を添加することによって、難燃性を付与できる。難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトのような金属水和物、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、ゼオライト、臭素系難燃剤、三酸化アンチモン、リン酸系難燃剤（芳香族リン酸エステル類、芳香族縮合リン酸エス

50

テル類など)、リンと窒素を含む化合物(フォスファゼン化合物)などが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0075】

また、難燃剤として、酸化リン、リン酸またはこれらの誘導体とカルダノールとの反応物や、これらの反応物の重合体を用いることができる。このような難燃剤を用いると、本実施形態のセルロース系樹脂と難燃剤との相互作用が強化され、優れた難燃効果が得られる。このような難燃剤としては、例えば、酸化リン(P_2O_5)やリン酸(H_3PO_4)とカルダノールの水酸基とを反応させた反応物や、この反応物にヘキサメチレンテトラミンを加えて重合させた重合体が挙げられる。

【0076】

本実施形態のセルロース系樹脂には、必要に応じて、耐衝撃性改良剤を添加できる。耐衝撃性改良剤を添加することによって、耐衝撃性を向上できる。耐衝撃性改良剤としては、ゴム成分やシリコン化合物を挙げられる。ゴム成分としては、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、合成ゴムなどが挙げられる。また、シリコン化合物としては、アルキルシロキサン、アルキルフェニルシロキサンなどの重合によって形成された有機ポリシロキサン、もしくは、前記有機ポリシロキサンの側鎖または末端をポリエーテル、メチルstyril、アルキル、高級脂肪酸エステル、アルコキシ、フッ素、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基などで変性した変性シリコン化合物などが挙げられる。これらの耐衝撃性改良剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0077】

このシリコン化合物としては、変性シリコン化合物(変性ポリシロキサン化合物)が好ましい。この変性シリコン化合物としては、ジメチルシロキサンの繰り返し単位から構成される主鎖を持ち、その側鎖または末端のメチル基の一部が、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、フェノール基、メルカプト基、カルボキシル基、メタクリル基、長鎖アルキル基、アラルキル基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基、長鎖脂肪酸エステル基、長鎖脂肪酸アミド基、ポリエーテル基から選ばれる少なくとも1種類の基を含む有機置換基で置換された構造を有する変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。変性シリコン化合物は、このような有機置換基を有することによって、前述のカルダノール付加セルロース系樹脂に対する親和性が改善され、セルロース系樹脂中の分散性が向上し、耐衝撃性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

【0078】

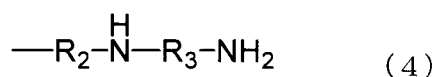
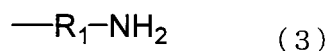
このような変性シリコン化合物は、通常の方法に従って製造されるものや市販品を用いることができる。

【0079】

この変性シリコン化合物に含まれる上記の有機置換基としては、下記式(3)~(21)で表されるものを挙げることができる。

【0080】

【化3】



【0081】

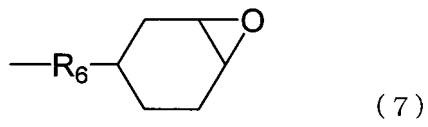
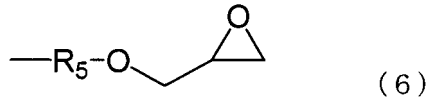
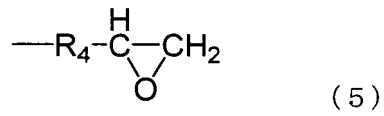
10

20

30

40

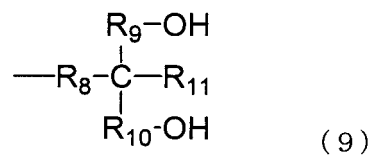
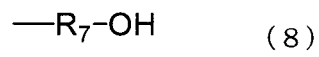
【化4】



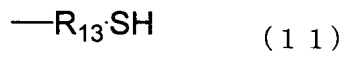
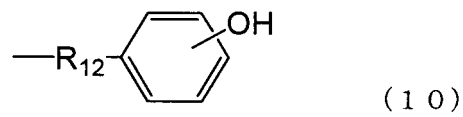
10

【0082】

【化5】



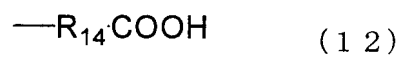
20



30

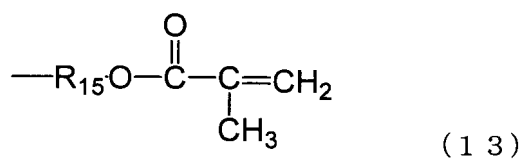
【0083】

【化6】



【0084】

【化7】



40

【0085】

50

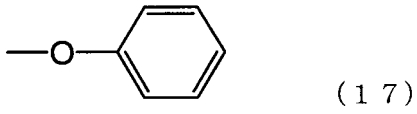
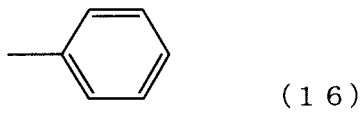
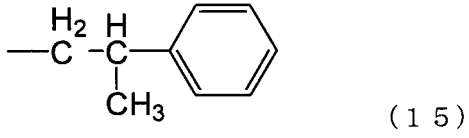
【化 8】



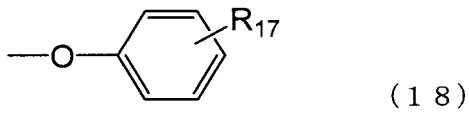
【0086】

【化 9】

10



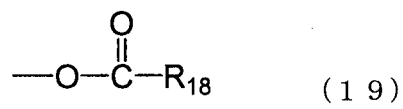
20



【0087】

【化 10】

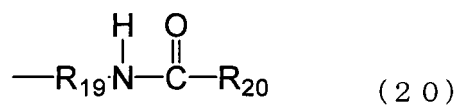
30



【0088】

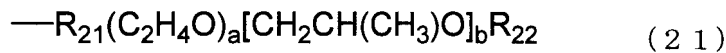
【化 11】

40



【0089】

【化 1 2】



上記の式中、 a 、 b はそれぞれ 1 から 50 の整数を表す。

【0090】

上記の式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$ 、 R_{19} 、 R_{21} は、それぞれ 2 価の有機基を表す。2 価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基等のアルキルアリーレン基、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_c-$ (c は 1 から 50 の整数を表す)、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_d-$ (d は 1 から 50 の整数を表す) 等のオキシアルキレン基やポリオキシアルキレン基、 $-(\text{CH}_2)_e-\text{NHCO}-$ (e は 1 から 8 の整数を表す) を挙げることができる。これらのうち、アルキレン基が好ましく、特に、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

10

【0091】

上記の式中、 R_{11} 、 $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{18}$ 、 R_{20} 、 R_{22} は、それぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、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、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基などが挙げられる。また、上記アルキル基の構造中に、1 つ以上の不飽和結合を有していてもよい。

20

【0092】

変性シリコン化合物中の有機置換基の合計平均含有量は、セルロース系樹脂組成物の製造時において、当該変性シリコンがマトリックスのカルダノール付加セルロース系樹脂中に適度な粒径（例えば $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下）で分散可能な範囲とすることが望ましい。カルダノール付加セルロース系樹脂中において、変性シリコン化合物が適度な粒径で分散すると、弾性率の低いシリコン領域の周囲への応力集中が効果的に発生し、優れた耐衝撃性を有する樹脂成形体を得ることができる。かかる有機置換基の合計平均含有量は、 0.01 質量% 以上が好ましく、 0.1 質量% 以上がより好ましく、また、 70 質量% 以下が好ましく、 50 質量% 以下がより好ましい。変性シリコン化合物は、有機置換基が適度に含有されていれば、セルロース系樹脂との親和性が向上し、カルダノール付加セルロース系樹脂中において適度な粒径で分散でき、さらに、成形品において当該変性シリコン化合物の分離によるブリードアウトを抑制することができる。有機置換基の合計平均含有量が少なすぎると、カルダノール付加セルロース系樹脂中において適度な粒径での分散が困難になる。

30

【0093】

変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基がアミノ基、エポキシ基、カルビノール基、フェノール基、メルカプト基、カルボキシル基、メタクリル基の場合、この変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基の平均含有量は下記式 (I) から求めることができる。

40

【0094】

有機置換基平均含有量 (%) =

$$(\text{有機置換基の式量} / \text{有機置換基当量}) \times 100 \quad (\text{I})$$

式 (I) 中、有機置換基当量は、有機置換基 1 モルあたりの変性シリコン化合物の質量の平均値である。

【0095】

変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基がフェノキシ基、アルキルフェノキシ基、長鎖アルキル基、アラルキル基、長鎖脂肪酸エステル基、長鎖脂肪酸アミド基の場合、この変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基の平均含有量は下記式 (II) から求めることができる。

50

【0096】

$$\text{有機置換基平均含有量 (\%)} = \frac{x \times w}{[(1-x) \times 74 + x \times (59+w)]} \times 100 \quad (\text{II})$$

式(II)中、 x は変性ポリジメチルシロキサン化合物中の全シロキサン繰返し単位に対する有機置換基含有シロキサン繰返し単位のマール分率の平均値であり、 w は有機置換基の式量である。

【0097】

変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基がフェニル基の場合、この変性ポリジメチルシロキサン化合物中のフェニル基の平均含有量は下記式(III)から求めることができる。

【0098】

$$\text{フェニル基平均含有量 (\%)} = \frac{154 \times x}{[74 \times (1-x) + 198 \times x]} \times 100 \quad (\text{III})$$

式(III)中、 x は変性ポリジメチルシロキサン化合物(A)中の全シロキサン繰返し単位に対するフェニル基含有シロキサン繰返し単位のマール分率の平均値である。

【0099】

変性ポリジメチルシロキサン化合物中の有機置換基がポリエーテル基の場合、この変性ポリジメチルシロキサン化合物中のポリエーテル基の平均含有量は下記式(IV)から求めることができる。

【0100】

$$\text{ポリエーテル基平均含有量 (\%)} = \text{HLB 値} / 20 \times 100 \quad (\text{IV})$$

式(IV)中、HLB値は界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値であり、グリフィン法に基づいて下記の式(V)により定義される。

【0101】

$$\text{HLB 値} = 20 \times (\text{親水部の式量の総和} / \text{分子量}) \quad (\text{V})$$

【0102】

本実施形態のセルロース系樹脂へは、当該樹脂に対する親和性が異なる2種類以上の変性シリコン化合物を添加してもよい。この場合、比較的親和性の低い変性シリコン化合物(A1)の分散性が、比較的親和性の高い変性シリコン化合物(A2)によって改善され、より一層優れた耐衝撃性を有するセルロース系樹脂組成物を得ることができる。比較的親和性の低い変性シリコン化合物(A1)の有機置換基の合計平均含有量としては、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、また15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。比較的親和性の高い変性シリコン化合物(A2)の有機置換基の合計平均含有量は、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、また90質量%以下が好ましい。

【0103】

変性シリコン化合物(A1)と変性シリコン化合物(A2)との配合比(質量比)は、10/90~90/10の範囲で設定できる。

【0104】

変性シリコン化合物においては、ジメチルシロキサン繰返し単位および有機置換基含有シロキサン繰返し単位が、同種のもので連続して接続されても、交互に接続されても、また、ランダムに接続されていてもよい。変性シリコン化合物は、分岐構造を有していてもよい。

【0105】

変性シリコン化合物の数平均分子量は、900以上が好ましく、1000以上がより好ましく、また10000以下が好ましく、30000以下がより好ましく、100000以下がさらに好ましい。変性シリコン化合物の分子量が十分に大きいと、カルダノール付加セルロース系樹脂組成物の製造時において、熔融した当該セルロース系樹脂と混練時に揮発による喪失を抑制することができる。また、変性シリコン化合物の分子量が大きすぎることなく適度な大きさであると、分散性がよく均一な成形品を得ることが

10

20

30

40

50

できる。

【0106】

数平均分子量は、試料のクロロホルム0.1%溶液のGPCによる測定値(ポリスチレン標準試料で校正)を採用することができる。

【0107】

このような変性シリコン化合物の添加量は、十分な添加効果を得る点から、セルロース系樹脂組成物全体(特にセルロース系樹脂と変性シリコン化合物との合計量)に対して1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましい。セルロース系樹脂の強度等の特性を十分に確保し、またブリードアウトを抑制する点から、変性シリコン化合物の添加量は20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

10

【0108】

このような変性シリコン化合物をセルロース系樹脂に添加することにより、樹脂中に変性シリコンを適度な粒径(例えば0.1~100 μm)で分散させることができ、樹脂組成物の耐衝撃性を向上できる。

【0109】

耐衝撃性改良剤として、カルダノールを主成分とするカルダノール重合体を用いてもよい。このような耐衝撃性改良剤は、本実施形態のセルロース系樹脂との相溶性に優れるため、より高度な耐衝撃性改良効果が得られる。具体的には、カルダノールにホルムアルデヒドを加え、これとカルダノールの直鎖状炭化水素中の不飽和結合との反応により得られるカルダノール重合体や、カルダノールに硫酸、リン酸、ジエトキシトリフルオロボロン等の触媒を加え、カルダノールの直鎖状炭化水素中の不飽和結合同士の反応により得られるカルダノール重合体が挙げられる。

20

【0110】

本実施形態のセルロース系樹脂には、必要に応じて、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤など、通常の樹脂組成物に適用される添加剤を添加してもよい。

【0111】

本実施形態のセルロース系樹脂には、必要に応じて、一般的な熱可塑性樹脂を添加してもよい。

【0112】

特に、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)などの柔軟性に優れる熱可塑性樹脂を添加することにより、耐衝撃性を向上できる。このような熱可塑性樹脂(特にTPU)の添加量は、十分な添加効果を得る点から、本実施形態のセルロース系樹脂を含む組成物全体(特にセルロース系樹脂と熱可塑性樹脂(特にTPU)との合計量)に対して1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。セルロース系樹脂の強度等の特性を確保し、またブリードアウトを抑える点から、この熱可塑性樹脂の添加量は20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

30

【0113】

耐衝撃性向上に好適な熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)は、ポリオール、ジソシアネート、および鎖延長剤を用いて調製されるものを用いることができる。

【0114】

このポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールが挙げられる。

40

【0115】

上記のポリエステルポリオールとしては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等)、芳香族ジカルボン酸(フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等)、脂環族ジカルボン酸(ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等)等の多価カルボン酸又はこれらの酸エステルもしくは酸無水物と、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタ

50

ンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の多価アルコール又はこれらの混合物との脱水縮合反応で得られるポリエステルポリオール； -カプロラクトン等のラクトンモノマーの開環重合で得られるポリラクトンジオール等が挙げられる。

【0116】

上記のポリエステルエーテルポリオールとしては、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等）、脂環族ジカルボン酸（ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等）等の多価カルボン酸又はこれらの酸エステルもしくは酸無水物と、ジエチレングリコールもしくはアルキレンオキサイド付加物（プロピレンオキサイド付加物等）等のグリコール等又はこれらの混合物との脱水縮合反応で得られる化合物が挙げられる。

10

【0117】

上記のポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール等の多価アルコールの1種または2種以上と、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等とを反応させて得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。また、ポリカプロラクトンポリオール（PCL）とポリヘキサメチレンカーボネート（PHL）との共重合体であってもよい。

20

【0118】

上記のポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルをそれぞれ重合させて得られるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、及び、これらのコポリエーテルが挙げられる。

【0119】

TPUの形成に用いられるジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、トリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネートメチルオクタン、リジンエステルトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI；HMDI）等が挙げられる。これらの中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を好適なものとして用いることができる。

30

【0120】

TPUの形成に用いられる鎖延長剤としては、低分子量ポリオールが使用できる。この低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン等の脂肪族ポリオール；1,4-ジメチロールベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールが挙げられる。

40

これらの材料から得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）に、シリコー

50

ン化合物が共重合されていると、さらに優れた耐衝撃性を得ることができる。

【0121】

これらの熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）は、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

【0122】

本実施形態のセルロース系樹脂に各種添加剤や熱可塑性樹脂を添加した樹脂組成物の製造方法については、特に限定はなく、例えば各種添加剤とセルロース系樹脂をハンドミキシングや、公知の混合機、例えばタンブラーミキサー、リボンブレンダー、単軸や多軸混合押出機、混練ニーダー、混練ロール等のコンパウンディング装置で熔融混合し、必要に応じ適当な形状に造粒等を行うことにより製造できる。また別の好適な製造方法として、有機溶媒等の溶剤に分散させた、各種添加剤と樹脂を混合し、さらに必要に応じて、凝固用溶剤を添加して各種添加剤と樹脂の混合組成物を得て、その後、溶剤を蒸発させる製造方法がある。

10

【0123】

以上に説明した実施形態によるセルロース系樹脂は、成形用材料のベース樹脂として用いることができる。当該セルロース系樹脂をベース樹脂として含む樹脂組成物よりなる成形用材料は、電子機器用外装などの筐体などの成形体に好適である。

【0124】

ここでベース樹脂とは、組成物中の主成分を意味し、この主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容することを意味し、特にこの主成分の含有割合を限定するものではないが、この主成分が組成物中の好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上を占めることを包含するものである。

20

【実施例】

【0125】

以下、具体例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0126】

[合成例1] カルダノール誘導体1（コハク酸変性カルダノールのクロライド化物）の作製

カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合が水素化された水添カルダノール（ACROS Organics製、m-n-ペンタデシルフェノール）を原料とした。この水添カルダノールを、¹H-NMR（Bruker社製、製品名：AV-400、400MHz）で測定したところ不飽和結合が検出されなかったため、水添率は少なくとも90モル%以上であることが確認できた。そのフェノール性水酸基を無水コハク酸と反応させることでカルボキシル基を付与し、カルボキシル化水添カルダノールを得た。次に、このカルボキシル基をオキサリルクロライドでクロライド化して酸クロライド基へ変換し、クロライド化水添カルダノールを得た。具体的には、下記に従って、クロライド化水添カルダノールを作製した。

30

【0127】

まず、無水コハク酸33g（0.33mol）を脱水クロロホルム250mLに溶解させ、脱水ピリジン5.0mL（0.062mol）と原料の水添カルダノール50g（0.16mol）を加え、窒素雰囲気下、70℃で24時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却後、析出した無水コハク酸の結晶を濾別した。濾過したクロロホルム溶液を0.1mol/L塩酸250mLで2回洗浄し、さらに水250mLで2回洗浄した。洗浄後のクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで脱水した後、硫酸マグネシウムを濾別し、クロロホルムを減圧留去することでカルボキシル化水添カルダノールの褐色固体60g（0.15mol）を得た。

40

【0128】

得られたカルボキシル化水添カルダノール50g（0.12mol）を脱水クロロホルム250mLに溶解させ、オキサリルクロライド24g（0.19mol）とN,N-ジ

50

メチルホルムアミド 0.25 mL (3.2 mmol) を加え、室温で 72 時間攪拌した。クロロホルム、過剰のオキサリルクロライド及び N, N - ジメチルホルムアミドを減圧留去し、クロライド化水添カルダノール 52 g (0.12 mol) を得た。

【0129】

[合成例 2] カルダノール誘導体 2 (モノクロロ酢酸変性カルダノールのクロライド化物) の作製

カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合が水素化された水添カルダノール (ACROS Organics 製、m - n - ペンタデシルフェノール) を原料とし、そのフェノール性水酸基をモノクロロ酢酸と反応させることでカルボキシル基を付与し、カルボキシル化水添カルダノールを得た。次に、このカルボキシル基をオキサリルクロライドでクロライド化して酸クロライド基へ変換し、クロライド化水添カルダノールを得た。具体的には、下記に従って、クロライド化水添カルダノールを作製した。

【0130】

まず、水添カルダノール 80 g (0.26 mol) をメタノール 120 mL に溶解させ、これに、水酸化ナトリウム 64 g (1.6 mol) を蒸留水 40 mL に溶解させた水溶液を加えた。その後、室温で、関東化学 (株) 製モノクロロ酢酸 66 g (0.70 mol) をメタノール 50 mL に溶解させた溶液を滴下した。滴下完了後、73 で 4 時間還流させつつ攪拌を継続した。反応溶液を室温まで冷却後、この反応混合物を、希塩酸で pH = 1 となるまで酸性化し、メタノール 250 mL とジエチルエーテル 500 mL、さらに、蒸留水 200 mL を加えた。分液漏斗で水層を分離、廃棄し、エーテル層を蒸留水 400 mL で 2 回洗浄した。エーテル層に無水マグネシウムを加え乾燥させた後、これを濾別した。濾液 (エーテル層) をエバポレーター (90 / 3 mmHg) で減圧濃縮し、残渣として黄茶色粉末状の粗生成物を得た。この粗生成物を n - ヘキサンから再結晶し、真空乾燥させることにより、カルボキシル化水添カルダノールの白色粉末 46 g (0.12 mol) を得た。

【0131】

得られたカルボキシル化水添カルダノール 46 g (0.12 mol) を脱水クロロホルム 250 mL に溶解させ、オキサリルクロライド 24 g (0.19 mol) と N, N - ジメチルホルムアミド 0.25 mL (3.2 mmol) を加え、室温で 72 時間攪拌した。クロロホルム、過剰のオキサリルクロライド及び N, N - ジメチルホルムアミドを減圧留去し、クロライド化水添カルダノール 48 g (0.13 mol) を得た。

【0132】

[合成例 3] ビフェニル酢酸クロライドの作製

シグマアルドリッチジャパン (株) 製ビフェニル酢酸 6.0 g (0.028 mol) を脱水クロロホルム 60 mL に溶解させ、オキサリルクロライド 3.7 g (0.029 mol) と N, N - ジメチルホルムアミド 0.04 mL (0.51 mmol) を加え、室温で 72 時間攪拌した。クロロホルム、過剰のオキサリルクロライド及び N, N - ジメチルホルムアミドを減圧留去し、ビフェニル酢酸クロライド 6.5 g (0.028 mol) を得た。

【0133】

[実施例 1]

合成例 1 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 1) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM - 80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ac}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【0134】

セルロースアセテート 10 g (水酸基量 0.036 mol) を脱水ジオキサン 200 mL に溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン 5.0 mL (0.036 mol) を加えた。この溶液に、合成例 1 で作製したクロライド化水添カルダノール 46

10

20

30

40

50

g (0 . 1 1 m o l) を溶解したジオキサン溶液 1 0 0 m L を加え、1 0 0 で 6 時間加熱還流した。反応溶液をメタノール 3 L に攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに 1 0 5 で 5 時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート 2 0 g を得た。

【 0 1 3 5 】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を ^1H - NMR (B r u k e r 社製、製品名 : A V - 4 0 0、4 0 0 M H z) によって測定したところ、 $\text{DS}_{\text{C D}}$ は 0 . 9 0 であった。

【 0 1 3 6 】

また、この試料について、下記に従って評価を行った。結果を表 1 A に示す。

10

【 0 1 3 7 】

[熱可塑性 (プレス成形性) の評価]

プレス成形を下記条件で行って成形体を得、その際の成形性を下記基準にしたがって評価した。

(成形条件)

温度 : 1 7 0 、時間 : 2 分、圧力 : 1 0 0 k g f ($9 . 8 \times 1 0^2 \text{ N}$)、

成形体サイズ : 厚み : 2 m m、幅 : 1 3 m m、長さ : 8 0 m m。

(評価基準)

: 良好、 : 不良 (ボイド、ヒケ、一部未充填が発生)、x : 成形不可。

【 0 1 3 8 】

20

[ガラス転移温度の測定 (耐熱性評価)]

D S C (セイコーインスツルメンツ社製、製品名 : D S C 6 2 0 0) によりガラス転移温度を測定した。

【 0 1 3 9 】

[曲げ試験]

上記の成形により得られた成形体について、J I S K 7 1 7 1 に準拠して曲げ試験を行った。

【 0 1 4 0 】

[引張試験]

試料 2 g をクロロホルム 2 0 m L に溶解した溶液を調製し、この溶液を用いてキャストイングを行い、カッターナイフで切り出して幅 1 0 m m、長さ 6 0 m m、厚さ 0 . 2 m m のフィルムを作製した。このフィルムについて、J I S K 7 1 2 7 に準拠して引張試験を行った。

30

【 0 1 4 1 】

[吸水率の測定]

J I S K 7 2 0 9 に準拠して吸水率を測定した。具体的には、成形体を 2 4 時間、常温の純水に浸漬した際の重量増加率を測定した。

【 0 1 4 2 】

[植物成分率の決定]

セルロース成分、カルダノール成分を植物成分として、試料全体に対する植物成分の合計含有率 (質量 %) を求めた。ここでセルロース成分は、水酸基がアシル化やグラフト化されていない前記の式 (1) で示される構造に対応し、カルダノール成分は前記の式 (2) で示される構造に対応するものとして算出した。

40

【 0 1 4 3 】

[実施例 2]

合成例 1 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 1) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名 : L M - 8 0、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度 : $\text{DS}_{\text{A c e}}$) = 2 . 1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

50

【0144】

セルロースアセテート10g(水酸基量0.036mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸補足剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mol)を加えた。この溶液に、合成例1で作製したクロライド化水添カルダノール23g(0.054mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で6時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート16gを得た。

【0145】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.55であった。

10

【0146】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Aに示す。

【0147】

[実施例3]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

20

【0148】

セルロースアセテート10g(水酸基量0.036mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール14g(0.037mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で3時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート15gを得た。

30

【0149】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.55であった。

【0150】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Aに示す。

【0151】

[実施例4]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を21g(0.054mol)に変更する以外は実施例3と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート19gを得た。

40

【0152】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.80であった。

【0153】

50

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 A に示す。

【 0 1 5 4 】

[実施例 5]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM - 80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ac}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 12 g (0.031 mol) に変更する以外は実施例 3 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 14 g を得た。

10

【 0 1 5 5 】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を 1H -NMR (Bruker 社製、製品名: AV - 400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.44 であった。

【 0 1 5 6 】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 A に示す。

【 0 1 5 7 】

[実施例 6]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM - 80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ac}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 6.9 g (0.018 mol) に変更する以外は実施例 3 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 13 g を得た。

20

【 0 1 5 8 】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を 1H -NMR (Bruker 社製、製品名: AV - 400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.30 であった。

【 0 1 5 9 】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 A に示す。

30

【 0 1 6 0 】

[実施例 7]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド (BC) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM - 80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ac}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

40

【 0 1 6 1 】

セルロースアセテート 10 g (水酸基量 0.036 mol) を脱水ジオキサン 200 mL に溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン 5.0 mL (0.036 mol) を加えた。この溶液に、合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール 4.1 g (0.011 mol) と東京化成工業 (株) 製のベンゾイルクロライド (BC) 2.8 g (0.020 mol) を溶解したジオキサン溶液 100 mL を加え、100 で 5 時間加熱還流した。反応溶液をメタノール 3 L に攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに 105 で 5 時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート 13 g を得た。

【 0 1 6 2 】

50

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.30、DS_{BC}は0.14であった。

【0163】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

【0164】

[実施例8]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を3.1g(0.008mol)に変更し、ベンゾイルクロライドの仕込み量を8.4g(0.060mol)に変更する以外は実施例7と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート14gを得た。

【0165】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.22、DS_{BC}は0.27であった。

【0166】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

【0167】

[実施例9]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を7.6g(0.020mol)に変更し、ベンゾイルクロライドの仕込み量を8.4g(0.060mol)に変更する以外は実施例7と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート16gを得た。

【0168】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.44、DS_{BC}は0.22であった。

【0169】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

【0170】

[実施例10]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を4.1g(0.011mol)に変更し、ベンゾイルクロライドの仕込み量を28.1g(0.20mol)に変更する以外は実施例7と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート15gを得た。

【0171】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.24、 DS_{BC} は0.42であった。

【0172】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

【0173】

[実施例11]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を4.6g(0.012mol)に変更し、ベンゾイルクロライドの仕込み量を1.1g(0.008mol)に変更する以外は実施例7と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート14gを得た。

10

【0174】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.30、 DS_{BC} は0.07であった。

20

【0175】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

【0176】

[実施例12]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を1.5g(0.004mol)に変更し、ベンゾイルクロライドの仕込み量を2.2g(0.016mol)に変更する以外は実施例7と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート12gを得た。

30

【0177】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.08、 DS_{BC} は0.16であった。

【0178】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Bに示す。

40

【0179】

[実施例13]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素として合成例3で作製したビフェニル酢酸クロライド(BAA)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【0180】

50

セルロースアセテート 10 g (水酸基量 0.036 mol) を脱水ジオキサン 200 mL に溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン 5.0 mL (0.036 mol) を加えた。この溶液に、合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール 7.0 g (0.018 mol) と合成例 3 で作製したピフェニル酢酸クロライド (BAA) 1.5 g (0.0065 mol) を溶解したジオキサン溶液 100 mL を加え、100 で 5 時間加熱還流した。反応溶液をメタノール 3 L に攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに 105 で 5 時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート 13 g を得た。

【0181】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を $^1\text{H-NMR}$ (Bruker 社製、製品名: AV-400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.27、 DS_{BAA} は 0.15 であった。

【0182】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 B に示す。

【0183】

[実施例 14]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素として合成例 3 で作製したピフェニル酢酸クロライド (BAA) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ace}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 12.2 g (0.032 mol) に変更し、ピフェニル酢酸クロライドの仕込み量を 4.6 g (0.020 mol) に変更する以外は実施例 13 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 14 g を得た。

【0184】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を $^1\text{H-NMR}$ (Bruker 社製、製品名: AV-400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.40、 DS_{BAA} は 0.40 であった。

【0185】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 B に示す。

【0186】

[実施例 15]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素として合成例 3 で作製したピフェニル酢酸クロライド (BAA) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: DS_{Ace}) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 15.2 g (0.040 mol) に変更し、ピフェニル酢酸クロライドの仕込み量を 3.2 g (0.014 mol) に変更する以外は実施例 13 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 14 g を得た。

【0187】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を $^1\text{H-NMR}$ (Bruker 社製、製品名: AV-400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.55、 DS_{BAA} は 0.28 であった。

【0188】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 B に示す。

【0189】

10

20

30

40

50

[実施例 16]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素として合成例 3 で作製したビフェニル酢酸クロライド (BAA) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: $DS_{A_{ce}}$) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 7.6 g (0.020 mol) に変更し、ビフェニル酢酸クロライドの仕込み量を 7.4 g (0.032 mol) に変更する以外は実施例 13 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 14 g を得た。

【 0190 】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を 1H -NMR (Bruker 社製、製品名: AV-400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.30、 DS_{BAA} は 0.52 であった。

【 0191 】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 B に示す。

【 0192 】

[実施例 17]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素としてフェニルプロピオニルクロライド (PPA) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: $DS_{A_{ce}}$) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【 0193 】

セルロースアセテート 10 g (水酸基量 0.036 mol) を脱水ジオキサン 200 mL に溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン 5.0 mL (0.036 mol) を加えた。この溶液に、合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール 4.0 g (0.011 mol) と東京化成工業 (株) 製フェニルプロピオニルクロライド (PPA) 2.0 g (0.012 mol) を溶解したジオキサン溶液 100 mL を加え、10 5 時間加熱還流した。反応溶液をメタノール 3 L に攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに 105 で 5 時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート 13 g を得た。

【 0194 】

得られた試料 (グラフト化セルロースアセテート) を 1H -NMR (Bruker 社製、製品名: AV-400、400 MHz) によって測定したところ、 DS_{CD} は 0.17、 DS_{PPA} は 0.25 であった。

【 0195 】

また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 1 C に示す。

【 0196 】

[実施例 18]

合成例 2 で作製したクロライド化水添カルダノール (カルダノール誘導体 2) と、反応性炭化水素としてフェニルプロピオニルクロライド (PPA) を、セルロースアセテート (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数 (アセチル化の置換度: $DS_{A_{ce}}$) = 2.1) に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を 3.8 g (0.010 mol) に変更し、フェニルプロピオニルクロライドの仕込み量を 2.7 g (0.016 mol) に変更する以外は実施例 17 と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート 14 g を得た。

【0197】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.13、 DS_{PPA} は0.35であった。

【0198】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Cに示す。

【0199】

[実施例19]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてシクロヘキサンカルボン酸クロライド(CHC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【0200】

セルロースアセテート10g(水酸基量0.036mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール3.7g(0.0096mol)とシグマアルドリッチジャパン(株)製のシクロヘキサンカルボン酸クロライド(CHC)2.5g(0.017mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100℃で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに撹拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105℃で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート13gを得た。

【0201】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.20、 DS_{CHC} は0.22であった。

【0202】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Cに示す。

【0203】

[実施例20]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてピフェニルカルボニルクロライド(BCC)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.1)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【0204】

セルロースアセテート10g(水酸基量0.036mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール4.6g(0.012mol)とシグマアルドリッチジャパン(株)製のピフェニルカルボニルクロライド(BCC)13.0g(0.060mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100℃で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに撹拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105℃で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート16gを得た。

【0205】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.30、 DS_{BC} は0.30であった。

【0206】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Cに示す。

【0207】

[実施例21]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-40、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.4)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

10

【0208】

セルロースアセテート15.8g(水酸基量0.036mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール6.8g(0.018mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに撹拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート19gを得た。

20

【0209】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.19であった。

【0210】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表2に示す。

【0211】

[実施例22]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテート(ダイセル化学工業(株)製、商品名:LM-40、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=2.4)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には、クロライド化水添カルダノールの仕込み量を41.2g(0.108mol)に変更する以外は、実施例22と同様の分量と方法に従って作製し、グラフト化セルロースアセテート25gを得た。

30

【0212】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、 DS_{CD} は0.50であった。

40

【0213】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表2に示す。

【0214】

[実施例23]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテートブチレート(イーストマンケミカル製、商品名:CAB-381-20、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度: DS_{Ace})=1.0、セルロースのグルコース単位当たりの酪酸の付加数(ブチリル化の置換度 DS_{Bu})=1.66)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートを得た。具体的には

50

、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートブチレートを作製した。

【0215】

セルロースアセテートブチレート10g(水酸基量0.011mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン2.5mL(0.018mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール13g(0.035mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテートブチレート13gを得た。

【0216】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテートブチレート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.34であった。

【0217】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表3に示す。

【0218】

[実施例24]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)を、セルロースアセテートプロピオネート(イーストマンケミカル製、商品名:CAP-482-20、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=0.18、セルロースのグルコース単位当たりのプロピオン酸の付加数(プロピオニル化の置換度DS_{Pr})=2.49)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートプロピオネートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートプロピオネートを作製した。

【0219】

セルロースアセテートプロピオネート10g(水酸基量0.010mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン2.5mL(0.018mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール13g(0.035mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート13gを得た。

【0220】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DS_{CD}は0.34であった。

【0221】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表3に示す。

【0222】

[実施例25]

合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール(カルダノール誘導体2)と、反応性炭化水素としてベンゾイルクロライド(BC)を、セルロースアセテートプロピオネート(イーストマンケミカル製、商品名:CAP-482-20、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数(アセチル化の置換度:DS_{Ac})=0.18、セルロースのグルコース単位当たりのプロピオン酸の付加数(プロピオニル化の置換度DS_{Pr})=2.49)に結合させ、グラフト化セルロースアセテートプロピオネートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートプロピオネートを作製した。

【0223】

10

20

30

40

50

セルロースアセテートプロピオネート10g(水酸基量0.010mol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン2.5mL(0.018mol)を加えた。この溶液に、合成例2で作製したクロライド化水添カルダノール4.5g(0.012mol)と東京化成工業(株)製のベンゾイルクロライド(BC)2.8g(0.020mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で5時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート13gを得た。

【0224】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、D_{S_CD}は0.21、D_{S_BC}は0.10であった。

【0225】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表3に示す。

【0226】

[実施例26]

カルダノールの直鎖状炭化水素部分の不飽和結合が水素化された水添カルダノール(ACROS Organics製、m-n-ペンタデシルフェノール)を原料とし、そのフェノール性水酸基をモノクロロ酢酸と反応させることでカルボキシル基を付与し、カルボキシル化水添カルダノールを得た。具体的には、下記に従って、カルボキシル化水添カルダノールを作製した。

【0227】

まず、水添カルダノール80g(0.26mol)をメタノール120mLに溶解させ、これに、水酸化ナトリウム64g(1.6mol)を蒸留水40mLに溶解させた水溶液を加えた。その後、室温で、関東化学(株)製モノクロロ酢酸66g(0.70mol)をメタノール50mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下完了後、73で4時間還流させつつ攪拌を継続した。反応溶液を室温まで冷却後、この反応混合物を、希塩酸でpH=1となるまで酸性化し、メタノール250mLとジエチルエーテル500mL、さらに、蒸留水200mLを加えた。分液漏斗で水層を分離、廃棄し、エーテル層を蒸留水400mLで2回洗浄した。エーテル層に無水マグネシウムを加え乾燥させた後、これを濾別した。濾液(エーテル層)をエバポレーター(90/3mmHg)で減圧濃縮し、残渣として黄茶色粉末状の粗生成物を得た。この粗生成物をn-ヘキサンから再結晶し、真空乾燥させることにより、カルボキシル化水添カルダノールの白色粉末46g(0.12mol)を得た。

【0228】

こうして作製したカルボキシル化水添カルダノールを、セルロース(日本製紙ケミカル(株)製、商品名:KCフロックW-50G)に結合させ、グラフト化セルロースを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースを作製した。

【0229】

セルロース2.5g(水酸基量47mmol)をメタノール100mLに懸濁させ1時間室温で攪拌し、吸引濾過した。濾別した固体をジメチルアセトアミド(DMAc)100mLに膨潤させ1時間室温で攪拌した後、吸引濾過して溶媒を除去した。その後、DMAcでの膨潤と吸引濾過による溶媒の除去を同様に3回繰り返した。DMAc250mLにLiCl21gを溶解し、先のDMAc膨潤セルロースを混合して室温で一晩攪拌し、セルロース溶液を得た。こうして得られたセルロース溶液に、カルボキシル化水添カルダノールを17.3g(46.5mmol)、ピリジン11.0g(140mmol)、トシルクロライド8.8g(46mmol)を溶解したDMAc溶液20mLを加え、50で1時間加熱反応させた。反応溶液をメタノール2Lに滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体をメタノール500mLで3回洗浄した後、105で5時間真空乾

10

20

30

40

50

燥することで、グラフト化セルロース 10.4 g を得た。回収量から求められた DS_{CD} は 1.49 であった。また、この試料について、実施例 1 と同様の方法に従って評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0230】

[比較例 1]

実施例 1 で使用したグラフト化前のセルロースアセテートを比較試料とした。

【0231】

このセルロースアセテートについて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 C に示す。

【0232】

なお、このセルロースアセテートは、加熱しても溶融せず、熱可塑性を示さなかった。また、成形もできなかつたため曲げ試験を行えなかつた。

【0233】

[比較例 2]

実施例 1 で使用したグラフト化前のセルロースアセテートに、可塑剤としてクエン酸トリエチル（ファイザー社製、商品名：Citroflex-2）を、樹脂組成物全体に対する含有量が 45 質量% となるように添加し、押し出し混合機（HAAKE MiniLab Rheomex extruder (Model CTW5, Thermo Electron Corp., Waltham, Mass.)）で混合（温度 200、スクリュウ回転速度 60 rpm）し、セルロースアセテート樹脂組成物を作製した。

【0234】

この樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 C に示す。

【0235】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストリングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかつたため、引張試験は行わなかつた。

【0236】

[比較例 3]

クエン酸トリエチルの添加量を、樹脂組成物全体に対して 56 質量% となるように変更する以外は比較例 2 と同様の分量と方法に従って、セルロースアセテート樹脂組成物を作製した。

【0237】

この樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 C に示す。

【0238】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストリングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかつたため、引張試験は行わなかつた。

【0239】

[比較例 4]

クエン酸トリエチルの添加量を、樹脂組成物全体に対して 34 質量% となるように変更する以外は比較例 2 と同様の分量と方法に従って、セルロースアセテート樹脂組成物を作製した。

【0240】

この樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 C に示す。

【0241】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストリングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかつたため、引張試験は行わなかつた。

【0242】

[比較例 5]

反応性炭化水素としてフェニルプロピオニルクロライド（PPA）を、セルロースアセテート（ダイセル化学工業（株）製、商品名：LM-80、セルロースのグルコース単位当たりの酢酸の付加数（アセチル化の置換度： DS_{Ac} ）= 2.1）に結合させ、グラ

10

20

30

40

50

フト化セルロースアセテートを得た。具体的には、下記に従って、グラフト化セルロースアセテートを作製した。

【0243】

セルロースアセテート10g(水酸基量0.036mmol)を脱水ジオキサン200mLに溶解させ、反応触媒および酸捕捉剤としてトリエチルアミン5.0mL(0.036mmol)を加えた。この溶液に、東京化成工業(株)製のフェニルプロピオニルクロライド(PPA)10g(0.060mol)を溶解したジオキサン溶液100mLを加え、100で1時間加熱還流した。反応溶液をメタノール3Lに攪拌しながらゆっくりと滴下して再沈殿し、固体を濾別した。濾別した固体を一晩空気乾燥し、さらに105で5時間真空乾燥することでグラフト化セルロースアセテート12gを得た。

10

【0244】

得られた試料(グラフト化セルロースアセテート)を¹H-NMR(Bruker社製、製品名:AV-400、400MHz)によって測定したところ、DSPAは0.47であった。

【0245】

また、この試料について、実施例1と同様の方法に従って評価を行った。結果を表1Cに示す。

【0246】

なお、このセルロースアセテートは、加熱しても熔融せず、熱可塑性を示さなかった。また、成形もできなかったため曲げ試験を行えなかった。

20

【0247】

[比較例6]

実施例21で使用したグラフト化前のセルロースアセテート(DSAce=2.4)を比較試料とした。

【0248】

このセルロースアセテートについて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

【0249】

なお、このセルロースアセテートは、加熱しても熔融せず、熱可塑性を示さなかった。また、成形もできなかったため曲げ試験を行えなかった。

30

【0250】

[比較例7]

実施例21で使用したグラフト化前のセルロースアセテート(DSAce=2.4)に、可塑剤としてクエン酸トリエチル(ファイザー社製、商品名:Citroflex-2)を、樹脂組成物全体に対する含有量が20質量%となるように添加し、押し出し混合機(HAAKE MiniLab Rheomex extruder (Model CTW5, Thermo Electron Corp., Waltham, Mass.))で混合(温度190、スクリー回転速度60rpm)し、セルロースアセテート樹脂組成物を作製した。

【0251】

この樹脂組成物について、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

40

【0252】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストイングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかったため、引張試験は行わなかった。

【0253】

[比較例8]

クエン酸トリエチルの添加量を、樹脂組成物全体に対して40質量%となるように変更する以外は比較例7と同様の分量、方法に従って、セルロースアセテート樹脂組成物を作製した。

【0254】

この樹脂組成物について、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

50

【 0 2 5 5 】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストイングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかったため、引張試験は行わなかった。

【 0 2 5 6 】

[比較例 9、10]

実施例 23、24 で使用したグラフト化前のセルロースアセテートブチレート、およびセルロースアセテートプロピオネートを比較試料とした。

【 0 2 5 7 】

このセルロースアセテートブチレート、およびセルロースアセテートプロピオネートについて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

10

【 0 2 5 8 】

なお、このセルロースアセテートブチレート、およびセルロースアセテートプロピオネートは、加熱した際に熔融し熱可塑性はあるものの熔融粘度が非常に大きく、成形が困難であったため曲げ試験を行えなかった。

【 0 2 5 9 】

[比較例 11、12]

実施例 23、24 で使用したグラフト化前のセルロースアセテートブチレート、およびセルロースアセテートプロピオネートに、可塑剤としてクエン酸トリエチル（ファイザー社製、商品名：C i t r o f l e x - 2 ）を、それぞれ樹脂組成物全体に対する含有量が 27 質量%となるように添加し、押し出し混合機（HAAKE MiniLab Rheomex extruder (Model CTW5, Thermo Electron Corp., Waltham, Mass.)）で混合（温度 180、スクリュウ回転速度 60 r p m ）し、セルロースアセテートブチレート樹脂組成物、およびセルロースアセテートプロピオネート樹脂組成物を作製した。

20

【 0 2 6 0 】

この樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 2 6 1 】

なお、この樹脂組成物を用いてキャストイングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかったため、引張試験は行わなかった。

【 0 2 6 2 】

[比較例 13]

実施例 26 と比較するため、可塑剤のクエン酸トリエチルの添加量を、樹脂組成物全体に対して 63 質量%となるように変更する以外は比較例 2 と同様の方法に従って、セルロースアセテートと本可塑剤からなる樹脂組成物を作製した。本可塑剤とアセチル基の総量は、実施例 26 のカルダノール量と同量にした。この樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 4 に示す。

30

【 0 2 6 3 】

この樹脂組成物を用いてキャストイングすると相分離が起こり、均一なフィルムを作製できなかったため、引張試験は行わなかった。

【 0 2 6 4 】

[比較例 14]

不飽和結合を持つ上記式 (2) で示される、カルダノール（東北化工（株）製、LB-7000：3-ペンタデシルフェノール約 5%、3-ペンタデシルフェノールモノエン約 35%、3-ペンタデシルフェノールジエン約 20%、3-ペンタデシルフェノールトリエン約 40%の混合物）の不飽和結合とセルロース（日本製紙ケミカル（株）製、商品名：KCフロックW-50G）の水酸基（ヒドロキシ基）を化学結合させ、カルダノールグラフト化セルロースを得た。具体的には、下記に従って、カルダノールグラフト化セルロースを作製した。

40

【 0 2 6 5 】

ドライボックス中、窒素ガス雰囲気下でボロントリフルオリドジエチルエーテル（BF₃-OEt₂）（関東化学（株）製）80 mL と塩化メチレン（関東化学（株）製）10

50

0 mLの反応溶媒を作製した後、これに、セルロース2 gを加え、室温下で2時間攪拌した。その後、上記反応溶媒からセルロースを濾別し、真空乾燥させた後、これに上記液状のカルダノール(LB-7000)100 mLを加え、室温下で3時間攪拌しながらグラフト化反応を行った。反応終了後、生成物を濾別し、アセトン洗浄、ソックスレ抽出を行い、105 で5時間真空乾燥することで、目的物のカルダノールグラフト化セルロースの組成物2.5 gを得た。回収量から求められた DS_{CD} は0.16であった。

【0266】

この組成物は、加熱しても熔融せず、熱可塑性を示さなかった。また、成形もキャストリングもできなかったため、曲げ試験や引張試験などの評価を行えなかった。

【0267】

10

[実施例27]

実施例5において得られたセルロース系樹脂(グラフト化セルロースアセテート)90質量部にTPU(アジペートエステル系TPU、大日精化(株)製、商品名:レザミンP6165)10質量部を添加し、混合押出機(HAAKE MiniLab Rheomex extruder, Model CTW5, Thermo Electron Corp., Waltham, Mass.)で混合し(温度200、スクリー回転速度50 rpm)、セルロース系樹脂組成物を作製した。

【0268】

得られたセルロース系樹脂組成物について、下記に従って評価を行った。結果を表5に示す。表中のA-1は、本実施例で用いたTPUを示す。

【0269】

20

ガラス転移温度の測定(耐熱性評価)および吸水率の測定は、実施例1と同様に行った。

【0270】

得られたセルロース系樹脂組成物の成形は、下記条件で行った。

【0271】

(成形条件)

温度:200、時間:2分、圧力:100 kgf (9.8×10^2 N)、
成形体サイズ(成形体1):厚み:2 mm、幅:13 mm、長さ:80 mm、
成形体サイズ(成形体2):厚み:4 mm、幅:10 mm、長さ:80 mm。

【0272】

30

[アイゾット衝撃強度の評価]

上記の成形により得られた成形体2について、JIS K7110に準拠して成形体のノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

【0273】

[曲げ試験]

上記の成形により得られた成形体1について、JIS K7171に準拠して曲げ試験を行った。

【0274】

[実施例28]

TPU(表中のA-2)として、カプロラクトン系TPU(大日精化(株)製、商品名:レザミンP4038S)を用いた以外は、実施例27と同様にしてセルロース系樹脂組成物を製造し、評価を行った。結果を表5に示す。

40

【0275】

[実施例29]

TPU(表中のA-3)として、シリコーン共重合アジペート系TPU(大日精化(株)製、商品名:レザミンPS62470)を用いた以外は、実施例27と同様にしてセルロース系樹脂組成物を製造し、評価を行った。結果を表5に示す。

【0276】

[参考例1]

TPUに代えて、可塑剤であるシクロヘキサジカルボン酸エステル(BASF社製、

50

製品名：Hexamol 1 (DINCH) を用いた以外は、実施例 27 と同様にしてセルロース系樹脂組成物を製造し、評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0277】

[実施例 30 ~ 35]

実施例 5 において得られたセルロース系樹脂 (グラフト化セルロースアセテート) へ、表 6 に示す信越化学工業 (株) 製のポリジメチルシロキサン化合物 (シリコン化合物) を表 7 に示す配合条件に従って添加し、混合押出機 (HAAKE MiniLab Rheomex extruder, Model CTW5, Thermo Electron Corp., Waltham, Mass.) で混合し (温度 200 、スクリー回転速度 50 rpm)、セルロース系樹脂組成物を作製した。

【0278】

得られたセルロース系樹脂組成物について、下記に従って評価を行った。結果を表 7 に示す。

【0279】

ガラス転移温度の測定 (耐熱性評価) および吸水率の測定は、実施例 1 と同様に行った。

【0280】

得られたセルロース系樹脂組成物の成形は、下記条件で行った。

【0281】

(成形条件)

温度 : 200 、時間 : 2 分、圧力 : 100 kgf (9.8×10^2 N)、
成形体サイズ (成形体 1) : 厚み : 2 mm、幅 : 13 mm、長さ : 80 mm、
成形体サイズ (成形体 2) : 厚み : 4 mm、幅 : 10 mm、長さ : 80 mm。

【0282】

[アイゾット衝撃強度の評価]

上記の成形により得られた成形体 2 について、JIS K 7110 に準拠して成形体のノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

【0283】

[曲げ試験]

上記の成形により得られた成形体 1 について、JIS K 7171 に準拠して曲げ試験を行った。

【0284】

[分散粒径の評価]

得られた樹脂組成物を 200 ホットプレートにて融解しプレパラートを作製し、光学顕微鏡 (KEYENCE 製、商品名 : VHX - 500) で 1000 倍に拡大してポリシロキサン化合物の分散粒径を観察した。

【0285】

[実施例 36 ~ 44]

実施例 5 のセルロース系樹脂に代えて実施例 7 のセルロース系樹脂を用い、表 8 に示す配合条件に従ってポリシロキサン化合物 (シリコン化合物) を添加した以外は、実施例 30 ~ 35 と同様にして、セルロース系樹脂組成物を作製し、評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0286】

[参考例 2]

ポリシロキサン化合物 (シリコン化合物) として B - 11 を用いた以外は、実施例 30 ~ 35 と同様にして、セルロース系樹脂組成物を作製し、評価を行った。結果を表 7 に示す。

【0287】

[参考例 3]

ポリシロキサン化合物 (シリコン化合物) として B - 10 を用いた以外は、実施例 36 ~ 41 と同様にして、セルロース系樹脂組成物を作製し、評価を行った。結果を表 8 に

10

20

30

40

50

示す。

【 0 2 8 8 】

[参考例 4]

ポリシロキサン化合物（シリコン化合物）として B - 1 1 を用いた以外は、実施例 3 6 ~ 4 1 と同様にして、セルロース系樹脂組成物を作製し、評価を行った。結果を表 8 に示す。

【 0 2 8 9 】

【表 1 A】

【表 1 A】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
アセチル 基量	DS _{Ac}	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	質量分率(%)	16	20	21	21	23	26
カルダノ ール誘導 体の量	DS _{CD} コハク酸変性	0.90	0.55	0	0	0	0
	DS _{CD} モノクロ酢酸変性	0	0	0.55	0.80	0.44	0.30
	質量分率(%)	56	46	43	53	38	29
反応性炭 化水素化 合物の量	DS _{XX}	0	0	0	0	0	0
	質量分率(%)	0	0	0	0	0	0
可塑剤の添加量 (質量%)		0	0	0	0	0	0
曲げ強度 (MPa)		38	48	50	36	60	83
曲げ弾性率 (GPa)		0.80	1.1	1.2	0.80	1.4	1.9
曲げ破断ひずみ (%)		>10	>10	>10	>10	>10	>10
引張強度 (MPa)		29	36	38	27	45	59
引張弾性率 (GPa)		0.6	0.9	1.0	0.6	1.2	1.7
引張破断ひずみ (%)		57	55	53	57	51	48
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)		125	134	147	139	142	150
熱可塑性 (プレス成形性)		○	○	○	○	○	○
吸水率 (%)		1.1	1.5	1.2	0.94	1.3	1.7
植物成分率 (%)		71	70	73	76	72	71

【 0 2 9 0 】

10

20

30

【表 1 B】

【表 1 B】		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
アセチル	D S _{acc}	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
基量	質量分率 (%)	2.5	2.6	2.1	2.4	2.5	3.1	2.4	2.0	1.8	2.0
カルダノ	D S _{CD}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ール誘導	コハク酸変性										
体の量	D S _{CD}	0.30	0.22	0.44	0.24	0.30	0.08	0.27	0.40	0.55	0.30
	モノ酢酸変性										
	質量分率 (%)	2.8	2.2	3.6	2.2	2.9	9.4	2.5	3.0	3.9	2.3
反応性炭	D S _{xx}	xx=BC	xx=BC	xx=BC	xx=BC	xx=BC	xx=BC	xx=BAA	xx=BAA	xx=BAA	xx=BAA
化水素化		0.14	0.27	0.22	0.42	0.07	0.16	0.15	0.40	0.28	0.52
合物の量	質量分率 (%)	4.0	8.0	5.4	1.2	1.8	5.7	7.3	1.6	1.1	2.1
可塑剤の添加量 (質量%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
曲げ強度 (MPa)		113	118	106	112	94	95	106	107	93	95
曲げ弾性率 (GPa)		2.2	2.6	2.1	2.2	1.9	2.9	2.5	2.0	1.9	2.1
曲げ破断ひずみ (%)		>10	>10	>10	>10	>10	6.5	>10	>10	>10	>10
引張強度 (MPa)		69	72	66	70	64	75	65	65	63	64
引張弾性率 (GPa)		1.6	1.8	1.6	1.6	1.5	1.9	1.8	1.5	1.4	1.6
引張破断ひずみ (%)		4.8	4.7	5.2	4.7	5.0	3.0	4.5	4.6	4.8	4.5
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)		154	155	144	156	152	158	148	150	142	147
熱可塑性 (プレス成形性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
吸水率 (%)		1.3	1.6	1.1	1.2	1.4	1.9	1.0	0.72	0.68	0.65
植物成分率 (%)		6.8	6.4	6.8	6.1	6.9	6.2	6.5	6.0	6.6	5.5

【 0 2 9 1 】

10

20

30

40

【表 1 C】

【表 1 C】

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
アセチル 基量	2.1 26	2.1 27	2.1 26	2.1 22	2.1 36	2.1 20	2.1 16	2.1 24	2.1 29
カルダノ ール誘導 体の量	0 0.17	0 0.13	0 0.20	0 0.30	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
DS _{CD} モノ酢酸変性 質量分率(%)	17 xx=PPA	13 xx=PPA	20 xx=CHC	25 xx=BCC	0 0	0 0	0 0	0 0	0 xx=PPA
反応性炭 化水素化 合物の量	0.25 9.7	0.35 14	0.22 7.1	0.30 13	0 0	0 0	0 0	0 0	0.47 20
可塑剤の添加量 (質量%)	0	0	0	0	0	45	56	34	0
曲げ強度 (MPa)	106	108	111	109	—	15	11	24	—
曲げ弾性率 (GPa)	2.5	2.6	2.5	2.5	—	0.41	0.29	0.72	—
曲げ破断ひずみ (%)	>10	>10	>10	>10	—	>10	>10	>10	—
引張強度 (MPa)	65	66	68	67	60	—	—	—	52
引張弾性率 (GPa)	1.4	1.4	1.6	1.5	2.3	—	—	—	1.9
引張破断ひずみ (%)	60	58	55	50	9.0	—	—	—	16
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)	143	142	146	150	227	40	25	71	152
熱可塑性 (プレス成形性)	○	○	○	○	×	○	○	○	×
吸水率 (%)	1.9	1.8	1.8	1.4	17	5.1	4.3	5.7	4.5
植物成分率 (%)	61	58	64	65	64	35	28	42	51

【 0 2 9 2 】

10

20

30

40

【表 2】

【表 2】

		実施例 21	実施例 22	比較例 6	比較例 7	比較例 8
アセチル 基量	DS _{Ac} e	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	質量分率 (%)	31	24	31	39	24
カルダノ ール誘導 体の量	DS _{CD}	0.19	0.50	0	0	0
	モノクロ酢酸変性 質量分率 (%)	20	40	0	0	0
可塑剤の添加量 (質量%)		0	0	0	20	40
曲げ強度 (MPa)		120	59	—	50	20
曲げ弾性率 (GPa)		2.8	1.5	—	2.3	0.80
曲げ破断ひずみ (%)		>10	>10	—	>10	>10
引張強度 (MPa)		55	38	58	—	—
引張弾性率 (GPa)		1.8	1.0	2.1	—	—
引張破断ひずみ (%)		34	53	11	—	—
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)		154	134	216	90	63
熱可塑性 (プレス成形性)		○	○	×	○	○
吸水率 (%)		2.1	1.2	9.0	3.1	2.6
植物成分率 (%)		66	71	61	49	36

10

20

【0293】

【表 3】

【表 3】

		実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
アセチル 基量	DS _{Ace}	1.0	0.18	0.18	1.0	0.18	1.0	0.18
	質量分率(%)	9.8	1.8	2.0	13	2.5	9.8	1.8
ブチル/ プロピオン 基量	DS _{Bu} 又は DS _{Pr}	DS _{Bu} 1.66	DS _{Pr} 2.49	DS _{Pr} 2.49	DS _{Bu} 1.66	DS _{Pr} 2.49	DS _{Bu} 1.66	DS _{Pr} 2.49
	質量分率(%)	27	27	36	37	46	27	34
カルダノ ール誘導 体の量	DS _{CD} モノクロ酢酸変性	0.34	0.33	0.21	0	0	0	0
	質量分率(%)	27	27	19	0	0	0	0
反応性炭 化水素化 化合物の量	DS _{xx}	0	0	xx=BC 0.10	0	0	0	0
	質量分率(%)	0	0	2.7	0	0	0	0
可塑剤の添加量 (質量%)		0	0	0	0	0	27	27
曲げ強度 (MPa)		45	49	60	—	—	23	15
曲げ弾性率 (GPa)		1.3	1.4	1.6	—	—	0.79	0.82
曲げ破断ひずみ (%)		>10	>10	>10	—	—	>10	>10
引張強度 (MPa)		35	39	43	36	40	—	—
引張弾性率 (GPa)		0.85	0.87	1.0	1.0	1.1	—	—
引張破断ひずみ (%)		100	98	82	55	52	—	—
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)		94	92	100	135	143	59	59
熱可塑性(プレス成形性)		○	○	○	△	△	○	○
吸水率 (%)		0.65	0.76	0.74	2.6	3.1	1.5	1.6
植物成分率 (%)		60	61	57	50	52	36	38

10

20

【0294】

30

【表 4】

【表 4】

		実施例 26	比較例 13
セルロースの量	質量分率(%)	24	24
アセチル基量	DS _{Ac}	0	2.1
	質量分率(%)	0	13
カルダノール誘導体の量	DS _{CD}	1.49	0
	モノクロ酢酸変性		
	質量分率(%)	76	0
可塑剤の添加量 (質量%)		0	63
曲げ強度 (MPa)		25	9
曲げ弾性率 (GPa)		0.38	0.20
曲げ破断ひずみ (%)		>10	>10
引張強度 (MPa)		17	—
引張弾性率 (GPa)		0.26	—
引張破断ひずみ (%)		22	—
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)		84	21
熱可塑性 (プレス成形性)		○	○
吸水率 (%)		1.9	4.0
植物成分率 (%)		89	24

10

20

30

【0295】

【表 5】

【表 5】

	実施例27	実施例28	実施例29	実施例5	参考例1
セルロース系樹脂 (質量%)	90	90	90	100	90
TPU (質量%)	A-1 10	A-2 10	A-3 10	—	—
可塑剤(質量%)	—	—	—	—	10
衝撃強度(kJ/m ²)	8.5	8.4	12.6	6.7	7.3
曲げ強度(MPa)	57	58	55	60	50
曲げ弾性率(GPa)	1.3	1.3	1.3	1.4	1.1
曲げ破断ひずみ(%)	>10	>10	>10	>10	>10
ガラス転移温度(°C) (耐熱性)	141	140	140	142	135
吸水率(%)	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3

10

20

【 0 2 9 6 】

【表 6】

【表 6】

No.	製品名	置換基1 平均含有量(%)	置換基2 平均含有量(%)	粘度 (mm ² /s)	平均 分子量
B-1	KF8002	側鎖アミノ基 0.94	—	1100	24000
B-2	KF8005	側鎖アミノ基 0.15	—	1200	25000
B-3	X22-173DX	片末端エポキシ基 0.96	—	65	4500
B-4	KF101	側鎖エポキシ基 12.3	—	1500	27000
B-5	KF1001	側鎖エポキシ基 1.23	—	17000	67000
B-6	X22-4039	側鎖カルビノール基 1.76	—	90	6000
B-7	KF50-3000cs	側鎖フェニル基 9.6	—	3000	36000
B-8	X22-2000	側鎖フェニル基 9.6	側鎖エポキシ基 6.94	190	8000
B-9	X22-3000T	側鎖アラルキル基 7.5	側鎖エポキシ基 17.2	2500	32000
B-10	X22-715	脂肪酸エステル基 73	—	14000	—
B-11	KF96-1000cs	—	—	1000	23000

10

20

30

【 0 2 9 7 】

【表7】

	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例5	参考例2
セルロース系樹脂 (質量%)	97	97	97	97	97	97	100	97
シリコン化合物 (質量%)	B-1 3	B-2 3	B-3 3	B-5 3	B-7 3	B-8 3	-	B-11 3
分散粒径(μm)	0.5~1	3~6	8~12	6~10	5~8	0.5~1	-	10~20
衝撃強度(kJ/m^2)	8.4	8.2	10.9	9.9	10.1	7.5	6.7	5.6
曲げ強度(MPa)	61	62	63	62	60	60	60	60
曲げ弾性率(GPa)	1.4	1.4	1.3	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5
曲げ破断ひずみ(%)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$) (耐熱性)	143	144	145	141	143	142	142	134
吸水率(%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3

【0298】

10

20

30

40

【表 8】

	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 7	参考例 3	参考例 4
セルロース系樹脂 (質量%)	97	97	97	97	97	97	97	97	97	100	97	97
シリコーン化合物1 (質量%)	B-2 3	B-4 3	B-5 3	B-6 3	B-7 3	B-9 3	B-5 2.1	B-5 1.5	B-3 2.1	-	B-10 3	B-11 3
シリコーン化合物2 (質量%)	-	-	-	-	-	-	B-9 0.9	B-9 0.5	B-10 0.9	-	-	-
分散粒径 (μm)	5~8	0.5~1	6~10	5~8	5~8	0.1~1	3~6	3~6	3~6	-	<0.1	10~20
衝撃強度 (kJ/m ²)	6.2	6.5	5.3	6.6	7.0	5.7	7.5	7.4	7.3	4.4	4.2	4.0
曲げ強度 (MPa)	114	115	114	113	113	115	114	113	113	113	112	113
曲げ弾性率 (GPa)	2.4	2.5	2.4	2.3	2.2	2.3	2.3	2.2	2.4	2.2	2.2	2.3
曲げ破断ひずみ (%)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
ガラス転移温度 (°C) (耐熱性)	155	154	157	150	153	154	154	153	153	154	150	152
吸水率 (%)	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.4

【 0 2 9 9 】

実施例 1 ~ 6 と比較例 1 を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂（セルロース水酸基にアセチル基も付加）は、熱可塑性を示さないグラフト化前のセルロース誘導体（セルロースアセテート）に対して、植物成分率を下げることなく、熱可塑性（プレス成形性）を示し優れた曲げ特性が得られ、さらに引っ張り特性（特に破断ひずみ）及び耐水性（吸水率）が改善されている。また、実施例 1 ~ 6 と比較例 2 ~ 4 を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂（セルロース水酸基にアセチル基も付加）は、グラフト化前のセルロース誘導体（セルロースアセテート）に可塑剤を添加したものよりも、曲げ特性、引っ張り特性および耐水性が改善されているとともに、植物成分率を下げることなく高い耐熱性（ガラス転移温度）が得られている。

10

20

30

40

50

【0300】

実施例7～20に示されているように、カルダノールとともに反応性炭化水素をグラフト化させることにより、高い耐水性を得ながら、曲げ特性（特に曲げ強度）及び引張特性（特に引っ張り強度）をより一層改善することができる。

【0301】

実施例21～22及び比較例6～8は、実施例1～20及び比較例1～5に対して、セルロース水酸基に付加したアセチル基を増加させた例である。このような場合であっても、実施例21～22と比較例6を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂は、熱可塑性を示さないグラフト化前のセルロース誘導体に対して、植物成分率を下げることなく、熱可塑性を示し優れた曲げ特性が得られ、さらに引っ張り特性（特に破断ひずみ）及び耐水性が改善されている。また、実施例21及び22と比較例7及び8を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂は、グラフト化前のセルロース誘導体に可塑剤を添加したものよりも、曲げ特性（特に曲げ強度）、引っ張り特性および耐水性が改善されているとともに、植物成分率を下げることなく高い耐熱性が得られている。

10

【0302】

可塑剤を添加した比較例2～4、7及び8が示すように、可塑剤を添加するだけでは、優れた耐熱性は得られていない。本発明の実施形態によれば、セルロース系樹脂に熱可塑性を付与することができるとともに、優れた耐熱性を得ることができる。

【0303】

また、反応性炭化水素のみをグラフトさせた比較例5が示すように、反応性炭化水素のみをグラフトさせるだけでは、熱可塑性は示さず、曲げ特性、引っ張り特性（特に破断ひずみ）及び耐水性は改善されていない。本発明の実施形態によれば、セルロース系樹脂に熱可塑性を付与することができるとともに、優れた曲げ特性、引っ張り特性（特に破断ひずみ）及び耐水性を得ることができる。

20

【0304】

実施例23～25及び比較例9～12は、アセチル基に加えてブチリル基あるいはプロピオニル基が水酸基に付加したセルロース誘導体を用いて作製したセルロース系樹脂の例である。このような場合であっても、実施例23～25と比較例9及び10を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂は、グラフト化前のセルロース誘導体に対して、植物成分率を下げることなく、優れた熱可塑性及び曲げ特性が得られ、さらに引っ張り特性（特に破断ひずみ）及び耐水性が改善されている。また、実施例23～25と比較例11及び12を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂は、グラフト化前のセルロース誘導体に可塑剤を添加したものよりも、曲げ特性（特に曲げ強度）、引っ張り特性および耐水性が改善されているとともに、植物成分率を下げることなく高い耐熱性が得られている。

30

【0305】

実施例26は、セルロース水酸基にアセチル基等のアシル基が付加していないセルロースを用いて作製したセルロース系樹脂の例である。このような場合であっても、実施例26と比較例13を対比すると、本実施例のカルダノールグラフト化セルロース系樹脂は、比較例13のセルロース誘導体（セルロースアセテート）に可塑剤を添加したもの（セルロース成分の重量分率は同じ）よりも、曲げ特性（特に曲げ強度）、引っ張り特性および耐水性が改善されているとともに、植物成分率を下げることなく高い耐熱性が得られている。

40

【0306】

このように、本実施例によれば、高い植物成分率（高植物性）を有しながら、耐水性が改善され、良好な熱可塑性（プレス成形性）と十分な耐熱性をもつセルロース系樹脂を提供できる。また、プレス成形体については高い曲げ特性が得られ、フィルム成形体については引張特性（特に靱性）を改善することができる。また、本実施例のグラフト化セルロース系樹脂は、植物成分率が高いとともに、非可食部の利用率が高い。

50

【0307】

表5において、熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）を添加した実施例27～29とTPUを添加していない実施例5を対比すると、セルロース系樹脂にTPUを添加した樹脂組成物は、強度、耐熱性（Tg）、耐水性を良好に保ちながら、耐衝撃性に優れたセルロース系樹脂組成物が得られることがわかる。特に実施例29が示すように、シリコーンを共重合したTPUを添加することによって、他の一般的なTPUに対してより一層優れた耐衝撃性を有する樹脂組成物が得られることがわかる。

【0308】

また、TPUを添加した実施例27～29の樹脂組成物は、TPUを添加していない実施例5のカルダノール付加セルロース系樹脂と比べ、同じ成形条件で同等以上の溶解性を示し、良好な熱可塑性を示した。なお、可塑剤を添加した参考例1のカルダノール付加セルロース系樹脂は、耐衝撃性の優れた向上効果は得られず、強度や耐熱性は低下した。

10

【0309】

表7において実施例30～35と実施例5を対比し、表8において実施例36～44と実施例7を対比すると、セルロース系樹脂に変性ポリジメチルシロキサン化合物を添加した樹脂組成物は、強度、耐熱性（Tg）、耐水性を良好に保ちながら、耐衝撃性に優れたセルロース系樹脂組成物が得られることがわかる。特に実施例42～44が示すように、2種類の変性ポリジメチルシロキサン化合物を併用して添加することによって、より一層優れた耐衝撃性を有する樹脂組成物が得られることがわかる。

【0310】

20

また、実施例30～44の樹脂組成物は、変性ポリジメチルシロキサン化合物を添加し実施例5、7のカルダノール付加セルロース系樹脂と比べ、同じ成形条件で同等以上の溶解性を示し、良好な熱可塑性を示した。

【0311】

一方、有機置換基を持たないポリジメチルシロキサン（B-11）を添加した参考例2および参考例4は、耐衝撃性の向上効果は得られていない。また、有機置換基の平均含有量が70質量%を超える変性ポリジメチルシロキサン（B-10）を単独で添加した参考例3においても、耐衝撃性の向上効果は得られていない。

【0312】

以上、実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

30

【0313】

この出願は、2009年10月5日に出願された日本出願特願2009-231670、2010年4月30日に出願された日本出願特願2010-105509、及び2010年7月8日に出願された日本出願特願2010-156238を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 修吉
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 甲斐 洋行
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 三木 寛

- (56)参考文献 特開平08-231918(JP,A)
米国特許第04663159(US,A)
米国特許第04228277(US,A)
米国特許第05124445(US,A)
特開平06-265465(JP,A)
特開2001-181302(JP,A)
特開2000-159802(JP,A)
Emmett M. PARTAIN, The synthesis of hydrophobe-modified hydroxyethyl cellulose polymer
s using 3-n-pentadecenyl phenyl g, Polymer Preprints, 1998年, Vol.39(2), p.82-83
MAIR, Peter; et al., Cellulose bound chlorophenols. II. Preparation and characterizati
on of phenyloxycarbonylpentanoyl ce, Journal of Applied Polymer Science, 1987年, V
ol.34(4), p.1345-1351
SHAIKH, V. A. E.; et al., Thermotropic behavior of cholesterol-linked polysaccharides
, Journal of Applied Polymer Science, 1998年, Vol.70(1), p.195-201
Polymer, 1996年, Vol.37 No.23, p.5139-5149
John, GEORGE; et al., Grafting of biomoners. 1. Cationic graft copolymerization of
cardanol using boron trifluoride di, Polymer Bulletin, 1989年, Vol.22(1), p.89-94

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 3/10
C08B 3/16
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)