

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/043450 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076053
- (22) 国際出願日: 2016年9月5日(05.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-176045 2015年9月7日(07.09.2015) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 穰 (YOSHIDA, Yutaka), 柴田 翔太郎 (SHIBATA, Shotaro), 熊本 吉晃 (KUMAMOTO, Yoshiaki).
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MODIFIED CELLULOSE FIBER

(54) 発明の名称: 改質セルロース繊維

(57) Abstract: A modified cellulose fiber having an average fiber diameter of 5 μm or greater, wherein one or more types of substituents selected from substituents represented by general formulas (1) and (2) are bonded to a cellulose fiber via an ether bond, and the modified cellulose fiber has a cellulose type-I crystal structure. (1): -CH₂-CH(OH)-R₁. (2): -CH₂-CH(OH)-CH₂-(OA)_n-O-R₁. (In the formulas, R₁ in general formulas (1) and (2) each independently represent a C3-30 straight-chain or branched alkyl group, n in general formula (2) represents a number of 0 to 50, and A represents a C1-6 straight-chain or branched divalent saturated hydrocarbon group.) This modified cellulose fiber has high dispersibility with respect to resin and can produce a strength-increasing effect, and is suitable for various types of fillers and the like. A resin composition in which the modified cellulose fiber is blended is suitable for use in convenience goods, household appliance components, packing material for household appliance components, automotive components, three-dimensional forming resins, and the like.

(57) 要約: 平均繊維径が5 μm以上である改質セルロース繊維であって、下記一般式(1)及び(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基が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。 -CH₂-CH(OH)-R₁ (1) -CH₂-CH(OH)-CH₂-(OA)_n-O-R₁ (2) [式中、一般式(1)及び(2)におけるR₁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、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す] 本発明の改質セルロース繊維は、樹脂に対して高い分散性を有し、強度増強効果を発現させることができ、各種充填剤等として好適であり、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、3次元造形用樹脂等に好適に使用することができる。

WO 2017/043450 A1

明 細 書

発明の名称：改質セルロース繊維

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、3次元造形用樹脂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、ならびに該改質セルロース繊維の製造方法に関する。

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るようになり、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、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は、エラストマー組成物中に均質に分散して、優れた機械的強度を示すことが記載されている。

[0004] 特許文献2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が開示されている。

[0005] 特許文献3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、平均繊維径100nm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。

[0006] 特許文献4には、有機溶媒中での分散安定性に優れた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。

[0007] 特許文献5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。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。

先行技術文献

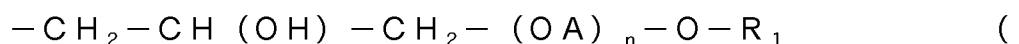
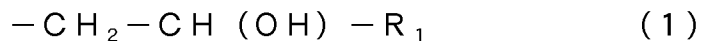
特許文献

- [0008] 特許文献1：特表2002-524618号公報
 特許文献2：FR2800378号公報
 特許文献3：特開2011-16995号公報
 特許文献4：特開2011-140738号公報
 特許文献5：特開2009-261993号公報

発明の概要

[0009] 本発明は、下記〔1〕～〔2〕に関する。

〔1〕 平均繊維径が5 μm以上である改質セルロース繊維であって、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種以上の置換基が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。

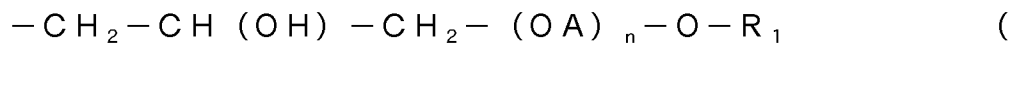
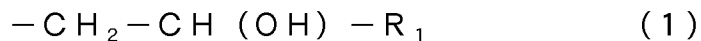


〔2〕

〔式中、一般式（1）及び一般式（2）におけるR₁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す〕

〔2〕 平均繊維径が5 μm以上のセルロース系原料に対し、塩基存在下、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ことを特徴とする、平均繊維径が5 μ m以上である改質セルロース繊維であって、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種以上の置換基が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の製造方法。



〔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す〕

発明の詳細な説明

[0010] 上記特許文献1、2において具体的に開示されている微細セルロース繊維は、原料のセルロースを微細化した後に、修飾剤で表面の改質を行う方法によって調製されている。しかし、本発明者らが、当該方法に従って微細セルロース繊維を調製したところ、有機溶媒での分散性が十分ではなく、製造面においても溶媒や薬品使用量が多く、実用的な生産性が得られないことが判明した。

[0011] また、特許文献3におけるセルロース複合材料は、抄紙することを前提として水分散液として調製されていることから、分散媒体が有機溶媒になると分散性が低下することは容易に想到される。

[0012] 特許文献4において開示されている微細セルロース繊維複合体は、有機溶媒での分散性が良好なことが記載されているが、微細化後の表面修飾であったり、その修飾方法がイオン結合を利用したものであることから、実用的な生産性の観点及び熱的／化学的な安定性の観点から更なる改良が求められる

。

[0013] 特許文献5において具体的に開示されている微細化セルロース繊維は、修飾剤が無水酢酸、無水酪酸、酪酸クロライドであり、その結合様式がエステル結合である。しかしながら、エステル結合では塩基性条件下に弱いこと、またポリエステル樹脂と複合化した際にエステル交換が起こり、樹脂強度を低下することが懸念され、使用場面が非常に限定的であることが容易に想到される。

[0014] 上記を鑑みて、本発明は、各種有機溶媒に配合した際に、安定分散可能な、熱的・化学的に安定な構造を有する改質セルロース繊維、及び、該改質セルロース繊維を効率良く製造する方法に関する。

[0015] そこで、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、セルロース原料にエーテル結合を介して修飾基を導入することで、微細化工程を行ってから修飾基を導入しなくても、有機溶媒中での分散性が良好なセルロース繊維が効率よく得られることを見出した。

[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] [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。

[0018] 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。

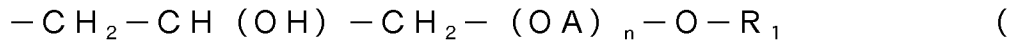
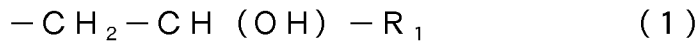
[0019] (平均繊維径)

本発明の改質セルロース繊維は、平均繊維径が $5\ \mu\text{m}$ 以上であるが、取扱い性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 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 $100\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $70\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書において、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。

[0020] 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、メツォオートメーション社製の「Kajaani Fiber Lab」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。

[0021] (修飾基)

本発明の改質セルロース繊維における修飾基は、以下の一般式(1)で表される置換基及び一般式(2)で表される置換基であり、これらの置換基群は単独で又は任意の組み合わせで導入される。なお、導入される修飾基が前記置換基群のいずれか一方の場合であっても、各置換基群においては同一の置換基であっても2種以上が組み合わさっ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す〕

[0022] 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以上であり、入手性及び反応性向上の観点から、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、より更に好ましくは10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。

[0023] 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1.1以上1.3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1.2以下、より好ましくは1.0以下である。

。

- ・SP値9.2以上1.1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1.4以下、より好ましくは1.2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1.0以上であり、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.8以下である。

なお、ここで、SP値1.1以上1.3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。

[0024] 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以上であり、入手性及び反応性向上の観点から、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、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。

[0025] 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。

[0026] 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、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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 一般式(2)で表される置換基の具体例としては、例えば、3-ブトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、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-ヒドロキシプロピル基、3-デトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシプロピル基、3-デトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-ウンデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシプロピル基、3-ウンデトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-ドデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシプロピル基、3-ドデトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-ヘキサデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシプロピル基、3-ヘキサデトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-オクタデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシプロピル基、3-オクタデトキシ-2-ヒドロキシ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。

[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、更に好ましくは0.4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。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] (結晶化度)

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。

[0033] [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。

[0034] 具体的には、セルロース系原料に、塩基の存在下で、前記置換基を有する化合物を反応させればよい。

[0035] (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トーパーパルプ等）、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。

[0036] 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。

[0037] 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縦型ローラーミル、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。

[0038] 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。

[0039] セルロース系原料の平均繊維径は、5 μ m以上であれば特に制限はないが

、取扱い性及びコストの観点から、好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $15\mu\text{m}$ 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 $10,000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5,000\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1,000\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] (塩基)

本発明では、前記セルロース系原料に、塩基を混合する。

[0043] 本発明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。

- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046] 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、臭化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。
- [0047] 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。
- [0048] 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。
- [0049] 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-*t*-ブトキシド等が挙げられる。
- [0050] 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等量以上、より好ましくは0.05等量以上、更に好ましくは0.1等量以上、更に好ましくは0.2等量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは10等量以下、

より好ましくは8等量以下、更に好ましくは5等量以下、更に好ましくは3等量以下である。

[0051] 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、*t*-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。

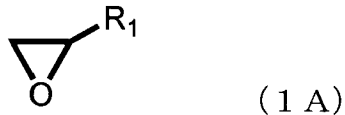
[0052] セルロース系原料と塩基の混合は、均一に混合できるのであれば、温度や時間は特に制限はない。

[0053] (置換基を有する化合物)

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、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。以下に、それぞれの化合物を例示する。

[0054] 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。

[0055] [化1]

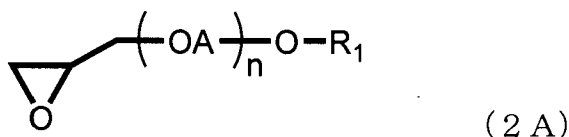
[0056] [式中、R₁は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す]

[0057] 一般式(1A)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、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R₁の項に記載のものを挙げる事ができる。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] [化2]



- [0061] [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、 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]
- [0062] 一般式(2A)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以下である。具体的には、一般式(2)で表される置換基における R_1 の項に記載のものを挙げるができる。
- [0063] 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。
- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 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、好ましくは0.01等量以上、より好ましくは0.1等量以上、更に好ましくは0.3等量以上、更に好ましくは0.5等量以上、より更に好ましくは1.0等量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは10等量以下、より好ましくは8等量以下、更に好ましくは6.5等量以下、更に好ましくは5等量以下である。

[0067] (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することができるのと例示した溶媒を用いることができる。

[0068] 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。

[0069] 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。1L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。

[0070] 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。

[0071] 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時間以下である。

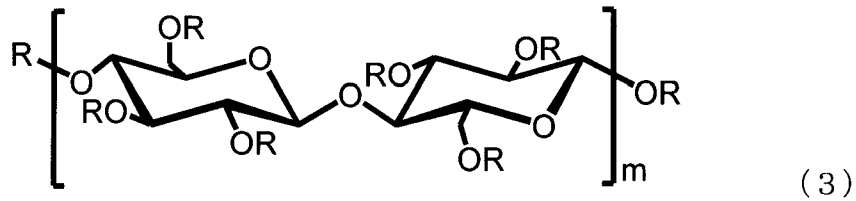
[0072] 反応後は、未反応の化合物や塩基等を除去するために、適宜後処理を行うことができる。該後処理の方法としては、例えば、未反応の塩基を酸（有機酸、無機酸など）で中和し、その後、未反応の化合物や塩基が溶解する溶媒を用いて洗浄することができる。所望により、更に乾燥（真空乾燥など）を行ってもよい。

[0073] また、前記反応後に、取扱い性の観点から、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。

[0074] かくして、本発明の改質セルロース繊維が得られる。よって、本発明の改質セルロース繊維の好適な製造方法としては、例えば、平均繊維径が5 μm以上のセルロース系原料に対し、塩基存在下、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ことを特徴とする態様を挙げることができる。

[0075] 得られた改質セルロース繊維は、平均繊維径が5 μm以上であって、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（3）で表される改質セルロース繊維が例示される。

[0076] [化3]



[0077] [式中、Rは同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式(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を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、すべてのRが同時に水素である場合を除く]

[0078] 一般式(3)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、もしくは、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(3)におけるmは20以上3000以下の整数であればよく、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以上2000以下が好ましい。

[0079] また、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。微細化した改質セルロース繊維は、有機溶媒中での分散安定性により優れるものである。本発明では、このように有機溶媒に分散させた微細化した改質セルロース繊維のことを、微細改質セルロース分散体と記載することもある。微細化した改質セルロース繊維の平均繊維径は、例えば、3~500nm程度であればよく、入手性およびコストの観点から、好ましくは3nm以上、より好ましくは10nm以上、更に好ましくは20nm以上であり、増粘性および寸法安定性発現の観点から、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、更に好ましくは120nm以下である。なお、本明細書において、微細化した改質セルロース繊維の平均繊維径は、

下記の方法に従って、測定することができる。

- [0080] 前記のような微細な平均繊維径を有する場合には、微細化処理を行なって得られた分散液を、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）を使用）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。
- [0081] 微細化した改質セルロース繊維をSP値13以下の有機溶媒（ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエンなど）に0.2質量（w/v）%で分散させた場合、25℃における粘度が、増粘性を付与する観点から、10 mPa・s以上が好ましく、15 mPa・s以上がより好ましく、20 mPa・s以上が更に好ましく、取扱い性の観点から、10,000 mPa・s以下が好ましく、7,000 mPa・s以下がより好ましく、4,000 mPa・s以下が更に好ましい。なお、本明細書において、粘度はE型粘度計を用いて測定した値のことであり、詳細は実施例に記載する。
- [0082] 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。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、立体斥力による反発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

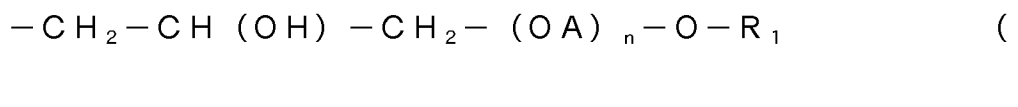
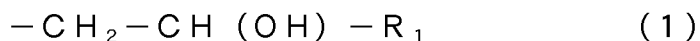
あるため、機械的強度に優れ、更に耐熱性や寸法安定性を向上させることが可能になると考えられる。

[0083] 樹脂組成物中の改質セルロース繊維の含有量は、一概には設定されず、本発明の改質セルロース繊維の樹脂中への分散性に優れることから、所望する特性に応じて適宜設定することができる。また、樹脂組成物へ配合可能な他の剤に関しても、本発明の改質セルロース繊維が一般式（１）で表される置換基及び／又は一般式（２）で表される置換基が導入されていることから反応性が低いため、公知のものであれば特に制限はない。

[0084] 得られる樹脂組成物は、日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品、３次元造形用樹脂等各種用途に好適に用いることができる。

[0085] 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を開示する。

< 1 > 平均繊維径が 5 μm 以上である改質セルロース繊維であって、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 種以上の置換基が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す〕

[0086] < 2 > 平均繊維径が、好ましくは 7 μm 以上、より好ましくは 10 μm 以上であり、好ましくは 100 μm 以下、より好ましくは 70 μm 以下、更に好ましくは 50 μm 以下、更に好ましくは 40 μm 以下、更に好ましくは 30 μm 以下である、前記< 1 >記載の改質セルロース繊維。

< 3 > 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以上であり、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、より更に好ましくは10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 R_1 の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、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、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>~<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、及びヘキシレン基からなる群より選ばれる基が好ましく、エチレン基、プロピレン基がより好ましく、エチレン基が更に好ましい、前記<1>~<5>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<7> 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>~<6>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<8> 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>~<7>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<9> 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>~<8>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<10> 一般式(2)で表される置換基としては、3-ブトキシ-2-ヒドロキシ-プロピル基、3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシ-プロピル基、3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシ-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-プロピル基、3-オクトキシ-2-ヒドロキシ-プロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシ-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-プロピル基、3-デトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシ-プロピル基、3-デトキシ-2-ヒドロキシ-プロピル基、3-ウンデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシ-プロピル基、3-ウンデトキシ-2-ヒドロキシ-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-プロピル基、3-ドデトキシ-2-ヒドロキシ-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-プロピル基、3-ヘキサデトキシ-2-ヒドロキシ-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-プロピル基、3-オクタデトキシ-2-ヒドロキシ-プロピ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/又は一般式(2)で表さ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、更に好ましくは0.4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。

<12> 結晶化度が、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>~<11>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<13> セルロース系原料に、塩基の存在下で、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化合物を反応させることを特徴とする、前記<1>~<12>いずれか記載の改質セルロース繊維の製造方法。

<14> セルロース系原料の平均繊維径は、好ましくは7 μm 以上、より好ましくは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<13>記載の製造方法。

<15> 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<13>又は<14>記載の製造方法。

<16> 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<13>~<15>いずれか記載の製造方法。

<17> セルロース系原料に塩基を混合する、前記<13>~<16>いずれか記載の製造方法。

<18> 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<13>～<17>いずれか記載の製造方法。

<19> 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<18>記載の製造方法。

<20> 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<18>記載の製造方法。

<21> 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<18>記載の製造方法。

<22> 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<18>記載の製造方法。

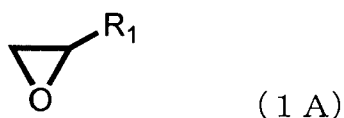
<23> ピリジン及びその誘導体としては、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン及びピコリンからなる群より選ばれる、前記<18>記載の製造方法。

<24> 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、及びカリウム-*t*-ブトキシドからなる群より選ばれる、前記<18>記載の製造方法。

<25> 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等量以上、より好ましくは0.05等量以上、更に好ましくは0.1等量以上、更に好ましくは0.2等量以上であり、好ましくは10等量以下、より好ましくは8等量以下、更に好ましくは5等量以下、更に好ましくは3等量以下である、前記<13>~<24>いずれか記載の製造方法。

<26> 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、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、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、前記<13>~<25>いずれか記載の製造方法。

[0087] [化4]



[0088] [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]

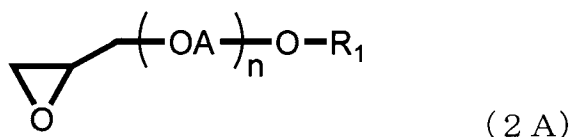
<27> 一般式(1A)におけるR₁の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である、前記<26>記載の製造方法。

<28> 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、及び1,2-エポキシオクタデカンからなる群より選ばれる、前記<26>又は<27>記載の製造方法。

<29> 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

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、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、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、前記<13>~<25>いずれか記載の製造方法。

[0089] [化5]



[0090] [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]

<30> 一般式(2A)におけるR₁の炭素数は、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、前記<29>記載の製造方法。

<31> 一般式(2A)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<29>又は<30>記載の製造方法。

<32> 一般式(2A)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<29>~<31>いずれか記載の製造方法。

<33> 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からなる群より選ばれる、前記<29>~<32>いずれか記載の製造方法。

<34> 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の使用量は、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等量以上、より好ましくは0.1等量以上、更に好ましくは0.3等量以上、更に好ましくは0.5等量以上、更に好ましくは1.0等量以上であり、好ましくは10等量以下、より好ましくは8等量以下、更に好ましくは6.5等量以下、更に好ましくは5等量以下である、前記<13>~<33>いずれか記載の製造方法。

<35> 溶媒として、水、イソプロパノール、*t*-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を用いることができる、前記<13>~<34>いずれか記載の製造方法。

<36> 溶媒の使用量としては、セルロース系原料100質量部に対して、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、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、前記<35>記載の製造方法。

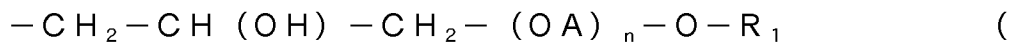
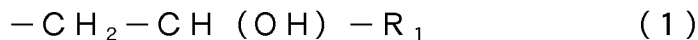
<37> 反応温度としては、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下である、前記<13>~<36>いずれか記載の製造方法。

<38> 反応時間としては、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、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、前記<13>~<37>いずれか記載の製造方法。

<39> 平均繊維径が5 μm以上のセルロース系原料に対し、塩基存在下

、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ことを特徴とする、前記<13>~<38>いずれか記載の製造方法。

<40> 平均繊維径が5 μm以上のセルロース系原料に対し、塩基存在下、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ことを特徴とする、平均繊維径が5 μm以上である改質セルロース繊維であって、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種以上の置換基が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の製造方法。

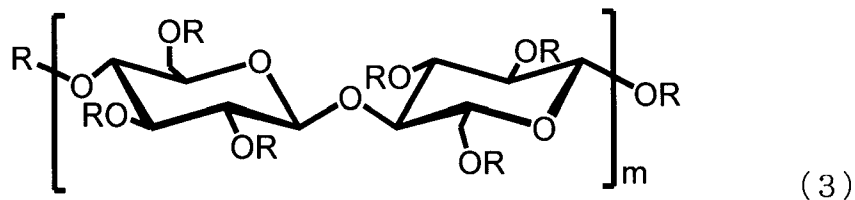


(2)

[式中、一般式(1)及び一般式(2)におけるR₁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す]

<41> 下記一般式(3)で表される、前記<1>~<12>いずれか記載の改質セルロース繊維。

[0091] [化6]



(3)

[0092] [式中、Rは同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式(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を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、すべてのRが同時に水素である場合を除く]

<42> 一般式(3)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、もしくは、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し、一般式(3)におけるmは100以上2000以下が好ましい、前記<41>記載の改質セルロース繊維。

<43> 公知の微細化処理を行って微細化してなる、前記<1>~<12>、<41>、<42>いずれか記載の改質セルロース繊維。

<44> 微細化した改質セルロース繊維は、平均繊維径が、3~500nm程度であればよく、好ましくは3nm以上、より好ましくは10nm以上、更に好ましくは20nm以上であり、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、更に好ましくは120nm以下である、前記<43>記載の改質セルロース繊維。

<45> 微細化した改質セルロース繊維をSP値13以下の有機溶媒(ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエンなど)に0.2質量(w/v)%で分散させた場合、25℃における粘度が、10mPa·s以上が好ましく、15mPa·s以上がより好ましく、20mPa·s以上が更に好ましく、10,000mPa·s以下が好ましく、7,000mPa·s以下がより好ましく、4,000mPa·s以下が更に好ましい、前記<43>又は<44>記載の改質セルロース繊維。

<46> 前記<1>~<12>、<41>~<45>いずれか記載の改質セルロース繊維と公知の樹脂とを含有してなる、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、3次

元造形用樹脂等各種用途に好適に用いることができる、前記<46>記載の樹脂組成物。

実施例

[0093] 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、「常温（室温）」とは25℃を示す。

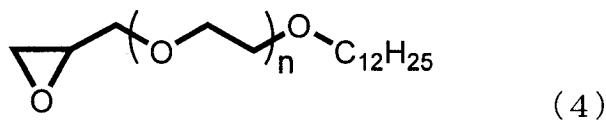
[0094] 置換基を有する化合物の製造例1 ステアリルグリシジルエーテルの製造
100L反応槽に、ステアリルアルコール（花王社製、カルコール8098）10kg、テトラブチルアンモニウムブロマイド（広栄化学工業社製）0.36kg、エピクロルヒドリン（ダウケミカル社製）7.5kg、ヘキサン10kgを投入し、窒素雰囲気下で混合した。混合液を50℃に保持しながら48質量%水酸化ナトリウム水溶液（南海化学社製）12kgを30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに50℃で4時間熟成した後、水13kgで8回水洗を繰り返し、塩及びアルカリの除去を行った。その後、槽内温度を90℃に昇温して上層からヘキサンを留去し、減圧下（6.6kPa）、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1.3kPa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8.6kgを得た。

[0095] 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

1000L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）250kg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（広栄化学工業社製）3.8kg、エピクロルヒドリン（ダウケミカル社製）81kg、トルエン83kg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）130kg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250kg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(6.6kPa)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250kgを吹き込んで低沸点化合物を除去し、下式(4)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240kgを得た。

[0096] [化7]



[0097] 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24μm、セルロース含有量70質量%、水分含有量3質量%)を得た。

[0098] セルロース系原料の製造例2 粉末セルロースA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」、CSF650ml、繊維状、平均繊維径24μm、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100g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3.5L、ロッドとして、φ30mm、長さ218mm、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A(平均繊維径25μm、結晶化度35%、水分含有量3質量%)を得た。

[0099] 実施例 1 < 1, 2-エポキシヘキサンを用いた改質 >

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 NBKP 1.5 g に 6.4 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 1.5 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、NaOH 0.26 等量 / 無水グルコースユニット 1 等量 (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)) 及びイソプロパノール 1.5 g (和光純薬社製) を添加し、均一に混合した後、1, 2-エポキシヘキサン 1.4 g (和光純薬社製、1.5 等量 / AGU) を添加し、密閉した後に 70°C、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°C 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。

[0100] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g をジメチルホルムアミド 49.9 g (和光純薬社製、DMF) 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、「ナノヴェイタレ-ES」) 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 DMF に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。

[0101] 実施例 2 < 1, 2-エポキシヘキサンを用いた改質 >

絶乾した NBKP 1.5 g に DMF 6.0 g 及び N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 1.8 g (和光純薬社製、DMAP、1.6 等量 / AGU) を添加し、均一に混合した後、1, 2-エポキシヘキサン 4.6 g (5 等量 / AGU) を添加し、密閉した後に 90°C、24 h 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°C 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。

[0102] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 D

MFに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。

[0103] 実施例3<1,2-エポキシデカンを用いた改質>

絶乾したNBKP 1.5gにDMF 6.0g及びDMAP 1.8g（1.6等量/AGU）を添加し、均一に混合した後、1,2-エポキシデカン 7.2g（和光純薬社製、5等量/AGU）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。

[0104] 得られた改質セルロース繊維0.1gをメチルエチルケトン49.9g（和光純薬社製、MEK）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0.2質量%）を得た。

[0105] 実施例4<1,2-エポキシデカンを用いた改質>

実施例3で得られた改質セルロース繊維0.1gをトルエン49.9g（和光純薬社製）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0.2質量%）を得た。

[0106] 実施例7<1,2-エポキシオクタデカンを用いた改質>

絶乾したNBKP 1.5gにDMF 6.0g及びDMAP 1.8g（1.6等量/AGU）を添加し、均一に混合した後、1,2-エポキシオクタデカン 12.4g（東京化成社製、5等量/AGU）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。

[0107] 得られた改質セルロース繊維0.1gをトルエン49.9g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0.2質量%）

を得た。

[0108] 実施例 3 1 < 1, 2-エポキシオクタデカンを用いた改質 >

1, 2-エポキシオクタデカンの添加量を 24.8 g (10 等量 / AGU) に変更した以外は実施例 7 と同様の処理を行うことで、改質セルロース繊維を得た。

[0109] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g をトルエン 49.9 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 0.2 質量%) を得た。

[0110] 実施例 3 2 < ブチルグリシジルエーテルを用いた改質 >

反応試薬をブチルグリシジルエーテル (東京化成工業社製) に変更し、試薬添加量を 6.0 g (5 等量 / AGU) にした以外は、実施例 2 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0111] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0112] 実施例 3 3 < 2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを用いた改質 >

反応試薬を 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) に変更し、試薬添加量を 8.6 g (5 等量 / AGU) にした以外は、実施例 2 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0113] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0114] 実施例 3 4 < ドデシルグリシジルエーテルを用いた改質 >

反応試薬をドデシルグリシジルエーテル (東京化成工業社製) に変更し、試薬添加量を 11.2 g (5 等量 / AGU) にした以外は、実施例 2 と同様

の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0115] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0116] 実施例 35 <ドデシルグリシジルエーテルを用いた改質>

実施例 34 で得られた改質セルロース繊維 0.1 g を MEK 49.9 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 0.2 質量％）を得た。

[0117] 実施例 8 <ステアリルグリシジルエーテルを用いた改質>

絶乾した NBKP 1.5 g にアセトニトリル 6.0 g（和光純薬社製）及び水酸化テトラブチルアンモニウム 2.7 g（和光純薬社製、10%水溶液、TBAH、0.8 等量 / AGU）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 15.5 g（3 等量 / AGU）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、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。

[0118] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g をトルエン 49.9 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 0.2 質量％）を得た。

[0119] 実施例 36 <ステアリルグリシジルエーテルを用いた改質>

ステアリルグリシジルエーテルの添加量を 31.0 g（6 等量 / AGU）にした以外は、実施例 8 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0120] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g をトルエン 49.9 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 0.2 質量％）を得た。

[0121] 実施例 9

絶乾した NBKP 1.5 g にアセトニトリル 6.0 g 及び TBAH 2.7 g（0.8 等量 / AGU）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 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 22.6 g（3 等量 / AGU）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、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。

[0122] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を MEK 49.9 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 0.2 質量％）を得た。

[0123] 比較例 1 <未反応パルプ>

絶乾した NBKP 0.1 g を直接 DMF 49.9 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セルロース繊維が DMF に分散された微細セルロース分散体（固形分濃度 0.2 質量％）を得た。

[0124] 比較例 2 <酸化プロピレンを用いた改質>

反応試薬を酸化プロピレンに変更し、試薬添加量を 0.16 g（0.3 等量 / AGU）にした以外は、実施例 1 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0125] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0126] 比較例 3 <酸化プロピレンを用いた改質>

比較例 2 で得た改質セルロース繊維 0.1 g を MEK 49.9 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 0.2 質量%）を得た。

[0127] 比較例 4 <酸化プロピレンを用いた改質>

比較例 2 で得た改質セルロース繊維 0.1 g をトルエン 49.9 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 0.2 質量%）を得た。

[0128] 比較例 3 1 <酸化ブチレンを用いた改質>

反応試薬を酸化ブチレン（和光純薬製）に変更し、試薬添加量を 0.40 g（0.6 等量 / AGU）にした以外は、実施例 1 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0129] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0130] 比較例 3 2 <グリシジルメチルエーテルを用いた改質>

反応試薬をグリシジルメチルエーテル（東京化成工業社製）に変更し、試薬添加量を 0.48 g（0.6 等量 / AGU）にした以外は、実施例 1 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0131] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0132] 比較例 5 <マイクロフィブリル化セルロース（MFC）を原料として使用>

セルロース系原料を、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 1.5 g（固形分含有量として）（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100nm以下、セルロース含有量90質量%、水分含有量3質量%)に変更し、追加で溶媒を添加しなかった以外は、実施例2と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0133] 得られた改質セルロース繊維0.1gをDMF49.9g中に投入し、マグネチックスターラーを用い、室温、1500rpmで一時間攪拌することで改質された微細セルロース繊維がDMFに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。

[0134] 比較例6<マイクロフィブリル化セルロース(MFC)を原料として使用>
セルロース系原料を、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1.5g(固形分含有量として)(ダイセルファインケム社製、「セリッシュ FD100-G」)に変更し、追加で溶媒を添加しなかった以外は、実施例3と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0135] 得られた改質セルロース繊維0.1gをMEK49.9g中に投入し、マグネチックスターラーを用い、室温、1500rpmで一時間攪拌することで改質された微細セルロース繊維がMEKに分散した微細改質セルロース分散体(固形分濃度0.2質量%)を得た。

[0136] 比較例7<マイクロフィブリル化セルロース(MFC)を原料として使用>
比較例6で得た改質セルロース繊維0.1gをトルエン49.9g中に投入し、マグネチックスターラーを用い、室温、1500rpmで一時間攪拌することで改質された微細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0.2質量%)を得た。

[0137] 実施例10<バガスを原料として使用>
セルロース系原料の製造例1で調製したアルカリ処理バガスをセルロース繊維として用いた。還流管と滴下ロートを取り付けたニーダー(入江商会社製、PNV-1型、容積1.0L)に絶乾したアルカリ処理バガス100gを投入し、6.4質量%の水酸化ナトリウム水溶液100g(0.26等量/AGU)及びイソプロパノール100gを順次添加した後、室温、50r

pmで30分間攪拌して均一に混合した。さらに1, 2-エポキシヘキサン92.7g(1.5等量/AGU)を1分で滴下し、攪拌を行いながら70℃還流条件にて24h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。

[0138] 得られた改質セルロース繊維0.1gをDMF49.9g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DMFに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。

[0139] 実施例37<LBKPを原料として使用>

使用する原料をユーカリ由来の広葉樹漂白クラフトパルプ(以後LBKPと略称、CENIBRA社製、繊維状、平均繊維径24 μ m、セルロース含有量90質量%、水分含有量5質量%)に変更した以外は、実施例10と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0140] 得られた改質セルロース繊維0.1gをDMF49.9g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DMFに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。

[0141] 実施例38<HYPを原料として使用>

使用する原料をスプルス由来のHighYieldPulp(以後HYPと略称、Rotteros社製、繊維状、平均繊維径28 μ m、セルロース含有量55質量%、水分含有量15質量%)に変更した以外は、実施例10と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0142] 得られた改質セルロース繊維0.1gをDMF49.9g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DMFに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。

[0143] 実施例 39 <粉末セルロース A を原料として使用>

使用する原料を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 A に変更した以外は、実施例 10 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0144] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0145] 実施例 11 <バガスを原料として使用>

出発原料をセルロース系原料の製造例 1 で調製したアルカリ処理バガスに変更した以外は、実施例 3 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0146] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を MEK 49.9 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 0.2 質量%）を得た。

[0147] 比較例 8 <未反応バガス>

セルロース系原料の製造例 1 で調製したアルカリ処理バガス 0.1 g を直接 DMF 49.9 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セルロース繊維が DMF に分散した微細セルロース分散体（固形分濃度 0.2 質量%）を得た。

[0148] 比較例 9 <酸化プロピレンを用いた改質>

反応試薬を酸化プロピレンに変更し、試薬添加量を 0.16 g（0.3 等量 / AGU）にした以外は、実施例 10 と同様の手法を用いることで改質セルロース繊維を得た。

[0149] 得られた改質セルロース繊維 0.1 g を DMF 49.9 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 DMF に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。

[0150] 参考例 1

上記実施例及び比較例で使用したDMF、MEK、トルエンに対し粘度測定を行ったところ、本測定条件における計測粘度は測定下限以下（N. D.）であった。

[0151] 実施例 13 <改質セルロース繊維とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、ノバテックLL UF641）80gと実施例10で得られた改質セルロース繊維8.0gを順次添加し、混練機（東洋精機社製、ラボプラスミル）を用いて、回転数50rpm、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。

[0152] 実施例 40 <改質セルロース繊維とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

使用する改質セルロース繊維を実施例2で得た改質セルロース繊維に変更した以外は、実施例13と同様の処理を行うことで、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。

[0153] 実施例 41 <改質セルロース繊維（粉碎物）とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

実施例2で得た改質セルロース繊維100g（乾燥質量）に対し、あらかじめバッチ式振動ミル（中央化工機社製「MB-1」：容器全容積3.5L、ロッドとして、φ30mm、長さ218mm、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、得られた粉末状の改質セルロース繊維8.0gを用いた以外は、実施例13と同様の処理を行うことで、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。

[0154] 実施例 4 2 <改質セルロース繊維とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

使用する改質セルロース繊維を実施例 3 1 で得た改質セルロース繊維に変更した以外は、実施例 1 3 と同様の処理を行うことで、改質セルロース繊維を 1 0 質量% (対ポリエチレン樹脂) 含む、厚さ約 0. 4 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

[0155] 実施例 4 3 <改質セルロース繊維とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

使用する改質セルロース繊維を実施例 3 6 で得た改質セルロース繊維に変更した以外は、実施例 1 3 と同様の処理を行うことで、改質セルロース繊維を 1 0 質量% (対ポリエチレン樹脂) 含む、厚さ約 0. 4 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

[0156] 比較例 1 0 <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 1 3 と同等の処理を行うことで厚さ約 0. 4 mm のシート状のポリエチレン樹脂成形体を製造した。

[0157] 比較例 3 3 <改質セルロース繊維とポリエチレンの溶融混練コンポジット>

使用する改質セルロース繊維を比較例 2 で得た改質セルロース繊維に変更した以外は、実施例 1 3 と同様の処理を行うことで、改質セルロース繊維を 1 0 質量% (対ポリエチレン樹脂) 含む、厚さ約 0. 4 mm のシート状の複合材料成形体を製造した。

[0158] 実施例 1 4 <改質セルロース繊維とエポキシ樹脂のコンポジット>

実施例 1 0 で得られた改質セルロース繊維 0. 2 5 g を DMF 4 9. 7 5 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 DMF 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 5 0 g と、エポキシ樹脂である j E R 8 2 8 (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、6 0 M P a で 1 パス、1 0 0 M P a 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（和光純薬工業社製）を0.4g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2mm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10質量%（対エポキシ樹脂）含む、厚さ約0.2mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0159] 実施例44＜改質セルロース繊維とエポキシ樹脂のコンポジット＞

使用した改質セルロース繊維を実施例1で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例14と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対エポキシ樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0160] 比較例11＜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DMF10mLを使用し、塗布厚を0.5mmに変更した以外は、実施例14と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmのシート状のエポキシ樹脂成形体を製造した。

[0161] 実施例15＜改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット＞

実施例2で得られた改質セルロース繊維0.25gをDMF49.75g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DMF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40g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）2.0gを混合し、高圧ホモジナイザーを用いて、60MPaで1パス、100MPa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エタン（和光純薬工業社製）を0.08g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2mmで塗工した。80℃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 Hammer10）を用い200mJ/cm²照射して光

硬化させて、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0162] 実施例16<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

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に変え、使用する溶媒をMEKに変更した以外は、実施例15と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0163] 実施例45<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例31で調製した改質セルロース繊維に変え、使用する溶媒をトルエンに変更した以外は、実施例15と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0164] 実施例46<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例32で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例15と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0165] 実施例47<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例33で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例15と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0166] 実施例48<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例36で調製した改質セルロース繊維に変え、使用する溶媒をトルエンに変更した以外は、実施例15と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を10質量%（対アクリル樹脂）含む、厚さ約0.1mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0167] 実施例17<改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例 9 で調製した改質セルロース繊維に変え、使用する溶媒を MEK に変更した以外は、実施例 15 と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を 10 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。

[0168] 実施例 49 <改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例 37 で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例 15 と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を 10 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。

[0169] 実施例 50 <改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例 38 で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例 15 と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を 10 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。

[0170] 実施例 51 <改質セルロース繊維とアクリル樹脂のコンポジット>

使用した改質セルロース繊維を実施例 39 で調製した改質セルロース繊維に変えた以外は、実施例 15 と同等の処理を行うことで、微細改質セルロース繊維を 10 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。

[0171] 比較例 12 <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 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 15 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。

[0172] 実施例 18 <改質セルロース繊維とポリスチレン樹脂のコンポジット>

実施例 2 で得られた改質セルロース繊維 0.50 g を DMF 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 DMF 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。

[0173] 上記で得られた微細改質セルロース分散体15g、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)1.5g、DMF30gを混合し、マグネチックスターラーを用い、室温、1500rpmで12時間攪拌した後、高圧ホモジナイザーを用いて、60MPaで1パス、100MPa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(シンキー社製)を用いて7分間攪拌した。得られたワニスを直径9cm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10質量%(対ポリスチレン樹脂)含む、厚さ約0.2mmのシート状の複合材料成形体を製造した。

[0174] 比較例13<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DMF15gを使用した以外は、実施例18と同等の処理を行うことで厚さ約0.2mmのシート状のポリスチレン樹脂成形体を製造した。

[0175] 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5~6の方法に従って、成形体の特性については下記試験例7~9の方法に従って、それぞれ評価した。結果を表1~9に示す。

[0176] 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Zeisel法に準じて算出した。以下に手順を示す。

(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。

(ii) 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。

(iii) 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°Cのブロックヒーターにて1時間加熱した。

(iv) 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）をガスクロマトグラフィー（SHIMADZU社製、「GC2010 Plus」）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（12 m、0.2 mm×0.33 μm）

カラム温度：100°C→10°C/min→280°C（10 min Hold）

インジェクター温度：300°C、検出器温度：300°C、打ち込み量：1 μL

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）

[0177] 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、メッツオ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。

[0178] 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。

[0179] 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 2500VC 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/K α -radiation、管電圧：40kV、管電流：120mA、測定範囲：回折角 $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ 、X線のスキンスピード： $10^\circ / \text{min}$ とした。測定用サンプルは面積 $320 \text{ mm}^2 \times$ 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。

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

（A）

〔式中、 $I_{22.6}$ は、X線回折における格子面（002面）（回折角 $2\theta = 22.6^\circ$ ）の回折強度、 $I_{18.5}$ は、アモルファス部（回折角 $2\theta = 18.5^\circ$ ）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）に基づいて算出した値を結晶化度として用いることが好ましい。

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〕

[0180] 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。

。

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。

[0181] 試験例 6 (粘度測定)

得られた固形分濃度 0.2 質量%のセルローズ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: $1^{\circ} 34'$ $\times R 24$ を使用) 及び温度調節器 (東機産業社製、「VISCOMATE VM-150III」) を用いて、 25°C 、 1 rpm 、1 分の条件で測定した。計測粘度が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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。

[0182] 試験例 7 (引張弾性率)

25°C 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 80 mm でセットし、クロスヘッド速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ 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。

[0183] 試験例 8 (貯蔵弾性率)

動的粘弾性装置 (SII 社製、「DMS 6100」) を用いて、得られた成形体から幅 5 mm 、長さ 20 mm 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 1 Hz 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。表中に記載の貯蔵弾性率は使用した樹脂のガラス転移温度以上の温度 (括弧内に示す) の値であり、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。

[0184] 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 3 mm 、長さ 20 mm の短冊型サンプルを窒素雰囲気

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。

[0185]

[表1]

	比較例					実施例						
	2	3	4	31		1	2	3	4	7	31	
平均繊維径(μm)	24	24	24	24	24	24	25	24	24	23	23	
式(1)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₆ H ₃₃	-C ₁₆ H ₃₃	
置換度	0.15	0.15	0.15	0.27	0.27	0.20	0.46	0.40	0.40	0.03	0.24	
置換基	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	R _i	
式(2)	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
置換度												
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(%)	57	57	57	56	56	57	48	51	51	51	56	
原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	
分散溶媒	DMF	MEK	toluene	DMF	DMF	DMF	DMF	MEK	toluene	toluene	toluene	
分散安定性	C	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A	
分散体中の繊維径(nm)	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	24	23	61	70	120	78	
25°C粘度(mPa·s)	N.D.	N.D.	N.D.	8	8	136	256	303	197	51	124	
分散体												

表1

改質セルロース繊維

[0186] [表2]

表2	比較例			比較例		
				5	6	7
改質セルロース繊維	平均繊維径(μm)	≦0.1	≦0.1	≦0.1		
	式(1)	R ₁	-C ₄ H ₉	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇	
		置換度	0.23	0.19	0.19	
	式(2)	R ₁	-	-	-	
		n	-	-	-	
		A	-	-	-	
		置換度	-	-	-	
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	
	結晶化度(%)	47	48	48	48	
	原料セルロース	MFC	MFC	MFC	MFC	
分散溶媒	DMF	MEK	toluene			
分散安定性	C	C	C	C		
分散体中の繊維径(nm)	50	N.D.	N.D.	N.D.		
25°C粘度(mPa·s)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
分散体						

[0187]

[表3]

	比較例	実施例								比較例
		32	33	34	35	8	36	9		
平均繊維径(μm)	32	24	24	24	24	24	24	24	24	1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
式(1)	R ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	置換度	-	-	-	-	-	-	-	-	-
置換基	R ₁	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₂ H ₂₅	-C ₁₂ H ₂₅	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₂ H ₂₅	-C ₁₂ H ₂₅	-
	n	0	0	0	0	0	0	0	13	-
	A	-	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ O-	-
	置換度	0.35	0.10	0.16	0.16	0.02	0.30	0.01		-
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(%)	55	52	51	51	56	55	55	55	59	
原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	
分散溶媒	DMF	DMF	DMF	MEK	toluene	toluene	toluene	MEK	DMF	
分散安定性	C	A	A	A	A	A	A	A	C	
分散体中の繊維径(nm)	>10000	24	32	28	110	81	52	>10000		
25°C粘度(mPa·s)	N.D.	143	381	809	24	140	313	N.D.		

表3

改質セルロース繊維

分散体

[0188] [表4]

	実施例										比較例	比較例
	1	2	10	37	38	39	5	11	8	9		
平均繊維径(μm)	24	25	23	24	28	25	≤0.1	23	24	22		
	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₈ H ₁₇	-	-CH ₃		
式(1)	R ₁											
	置換度	0.46	0.22	0.26	0.35	0.28	0.23	0.50	-	0.32		
置換基	R ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	n	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	置換度	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
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(%)	57	48	38	60	49	35	47	30	39	38		
原料セルロース	NBKP	NBKP	ハガス	LBKP	HYP	粉末セルロースA	MFC	ハガス	ハガス	ハガス		
分散溶媒	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	MEK	DMF	DMF		
分散安定性	A	A	A	A	A	A	C	A	C	C		
分散体中の繊維径(nm)	24	23	23	24	22	23	50	70	>10000	>10000		
25°C粘度(mPa・s)	136	256	290	201	242	87	N.D.	280	N.D.	N.D.		
改質セルロース繊維												
分散体												

表4

[0189] [表5]

比較例	実施例					比較例
	13	40	41	42	43	
平均繊維径(μm)	23	25	50	23	24	-
式(1)	R ₁	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-C ₁₆ H ₃₃	-	-
	置換度	0.22	0.46	0.24	-	-
置換基	R ₁	-	-	-	-C ₁₆ H ₃₇	-
	n	-	-	-	0	-
式(2)	A	-	-	-	-	-
	置換度	-	-	-	0.30	-
セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	I型	-
結晶化度(%)	57	48	40	56	55	-
原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	-
混合前の前処理	なし	なし	振動ミル	なし	なし	-
含有量(対樹脂 100 質量部)	10	10	10	10	10	0
樹脂	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン
混合方法	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練
成型方法	ヒートプレス	ヒートプレス	ヒートプレス	ヒートプレス	ヒートプレス	ヒートプレス
引張弾性率(MPa)	405	1110	1280	1310	1350	394

表5

改質セルロース繊維

成形体

[0190]

[表6]

表6	実施例		比較例		
	14	44		11	
改質セルロース繊維	平均繊維径(μm)	23	24	-	
	式(1)	R ₁	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-
		置換度	0.22	0.20	-
	式(2)	R ₁	-	-	-
		n	-	-	-
		A	-	-	-
		置換度	-	-	-
	セルロース結晶形	I型	I型	-	
	結晶化度(%)	38	57	-	
	原料セルロース	ハガス	NBKP	-	
含有量(対樹脂100質量部)	10	10	0		
成形体	樹脂	エポキシ	エポキシ	エポキシ	
	混合方法	溶液混合	溶液混合	溶液混合	
	成型方法	キャスト	キャスト	キャスト	
	貯蔵弾性率(MPa)	300(200°C)	315(200°C)	118(200°C)	
	GTE(ppm/K)	61 (150-180°C)	55 (150-180°C)	183 (150-180°C)	

[0191]

[表7]

	実施例										比較例		
	15	16	45	46	47	48	17	12					
改質セルロース繊維	平均繊維径(μm)	25	24	23	24	24	24	24	24	24	24	-	
	式(1)	R ₁	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₆ H ₃₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		置換度	0.46	0.40	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-
	式(2)	R ₁	-	-	-	-C ₄ H ₉	-C ₈ H ₁₇	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	-
		n	-	-	-	0	0	0	13	-	-	-	-
		A	-	-	-	-	-	-	-CH ₂ CH ₂ O-	-	-	-	-
		置換度	-	-	-	0.57	0.10	0.30	0.01	-	-	-	-
	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	51	56	57	52	55	55	55	55	55	-	
	原料セルロース	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	NBKP	-	
含有量(対樹脂100質量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0		
成形体	樹脂	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	
	混合方法	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	
	成型方法	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	
	貯蔵弾性率(MPa)	30(150°C)	95(150°C)	181(150°C)	21(150°C)	75(150°C)	210(150°C)	205(150°C)	14(150°C)	14(150°C)	14(150°C)	14(150°C)	
	CTE(ppm/K)	79(50-100°C)	118(50-100°C)	73(50-100°C)	145(50-100°C)	83(50-100°C)	38(50-100°C)	71(50-100°C)	194(50-100°C)	194(50-100°C)	194(50-100°C)	194(50-100°C)	

[表8]

表8	改質セルロース繊維		実施例			
			15	49	50	51
	平均繊維径 (μm)	25	24	28	25	
	式(1)	$\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{-C}_4\text{H}_9$	
	置換度	0.46	0.26	0.35	0.28	
	式(2)	R_1	-	-	-	
		R_1	-	-	-	
		n	-	-	-	
		A	-	-	-	
	置換度	-	-	-	-	
	セルロース結晶形	I型	I型	I型	I型	
	結晶化度 (%)	48	60	49	35	
	原料セルロース	NBKP	LBKP	HYP	粉末セルロースA	
	含有量(対樹脂 100質量部)	10	10	10	10	
	樹脂	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	
	混合方法	溶液混合	溶液混合	溶液混合	溶液混合	
	成型方法	キャスト	キャスト	キャスト	キャスト	
	貯蔵弾性率(MPa)	30(150°C)	38(150°C)	30(150°C)	45(150°C)	
	CTE(ppm/K)	79(50-100°C)	85(50-100°C)	78(50-100°C)	101(50-100°C)	
	成形体					

[0193]

[表9]

表9			実施例	比較例
			18	13
			25	-
	平均繊維径(μm)	R _i	-C ₄ H ₉	-
		置換度	0.46	-
	置換基	R _i	-	-
		n	-	-
		A	-	-
		置換度	-	-
	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)		10	0
	樹脂		ポリスチレン	ポリスチレン
	混合方法		溶液混合	溶液混合
成型方法		キャスト	キャスト	
貯蔵弾性率(MPa)		225(120°C)	012(120°C)	
CTE(ppm/K)		43(105-110°C)	19315(105-110°C)	
改質セルロース繊維			成形体	

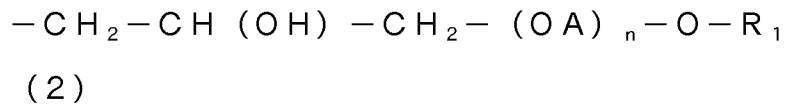
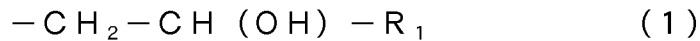
[0194] 表1～4より、本発明の改質セルロース繊維は、低極性有機溶媒中への分散安定性及び増粘作用に優れていることがわかる。また、表5～9より、該改質セルロース繊維を樹脂と複合化することにより、樹脂の種類や複合化の方法を問わず、幅広い適用範囲において高い強度や寸法安定性を発現可能なことがわかる。なかでも、高温下での熔融混練を経て得られた樹脂組成物が高い強度を示すことから(表5)、本発明の改質セルロース繊維は熱的安定性が高いことが示唆される。

産業上の利用可能性

[0195] 本発明の改質セルロース繊維は、樹脂に対して高い分散性を有し、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、3次元造形用樹脂等の様々な工業用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

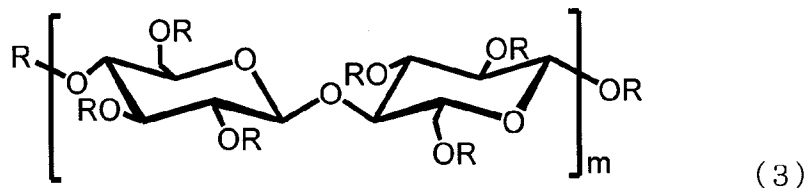
[請求項1] 平均繊維径が5 μm以上である改質セルロース繊維であって、下記一般式(1)で表される置換基及び下記一般式(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基がエーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースⅠ型結晶構造を有する、改質セルロース繊維。



[式中、一般式(1)及び一般式(2)におけるR₁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す]

[請求項2] 下記一般式(3)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]

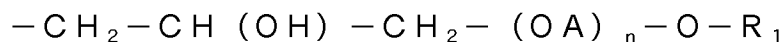
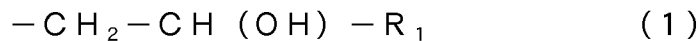


[式中、Rは同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式(1)で表される置換基及び前記一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、すべてのRが同時に水素である場合を除く]

[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。

[請求項5] 平均繊維径が $5\ \mu\text{m}$ 以上のセルロース系原料に対し、塩基存在下、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ことを特徴とする、平均繊維径が $5\ \mu\text{m}$ 以上である改質セルロース繊維であって、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種以上の置換基が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の製造方法。



(2)

[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す]

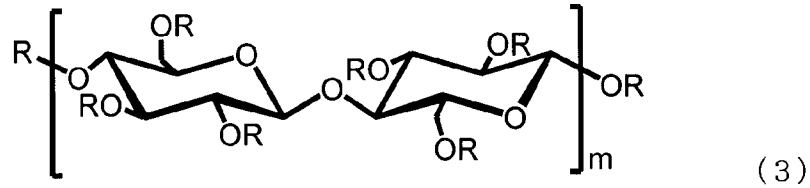
[請求項6] 塩基が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1～3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドから選ばれる1種又は2種以上である、請求項5に記載の改質セルロース繊維の製造方法。

[請求項7] 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等量以上10等量以下である、請求項5又は6に記載の改質セルロース繊維の製造方法。

[請求項8] 改質セルロース繊維が下記一般式(3)で表される、請求項5～7

いずれかに記載の改質セルロース繊維の製造方法。

[化2]



[式中、Rは同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式(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を示し、mは20以上3000以下の整数を示し、但し、すべてのRが同時に水素である場合を除く]

[請求項9] 改質セルロース繊維における、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5～8いずれかに記載の改質セルロース繊維の製造方法。

[請求項10] 改質セルロース繊維における、一般式(2)で表される置換基の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5～9いずれかに記載の改質セルロース繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08B11/08(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08B11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-218598 A (Bridgestone Corp., Oji Holdings Corp., Mitsubishi Chemical Corp.), 20 November 2014 (20.11.2014), paragraph [0099], preparation example 2 (Family: none)	1-10
X	JP 2009-209361 A (SE Tylose GmbH & Co. KG), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraphs [0068] to [0070], example 7 & US 2009/0221813 A1 claims; paragraphs [0105] to [0107], example 7 & EP 2098539 A1 & KR 10-2009-0094759 A	1-10
P, X	JP 2016-124974 A (Kao Corp.), 11 July 2016 (11.07.2016), claims; paragraph [0145], example 8 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 November 2016 (02.11.16)	Date of mailing of the international search report 15 November 2016 (15.11.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08B11/08(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08B11/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号								
X	JP 2014-218598 A (株式会社ブリヂストン, 王子ホールディングス株式会社, 三菱化学株式会社) 2014. 11. 20, 段落【0099】の製造例2 (ファミリーなし)		1-10								
☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 02. 11. 2016		国際調査報告の発送日 15. 11. 2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 佑一	4H 5577								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-209361 A (エスエー、テュローゼ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング、ウント、コンパニー、コマンディートゲゼルシャフト) 2009.09.17, 特許請求の範囲、段落【0068】－【0070】の例7 & US 2009/0221813 A1 請求の範囲、段落【0105】－【0107】の例7 & EP 2098539 A1 & KR 10-2009-0094759 A	1-10
P, X	JP 2016-124974 A (花王株式会社) 2016.07.11, 特許請求の範囲、段落【0145】の実施例8 (ファミリーなし)	1-10