

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-24805

(P2018-24805A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 B 3/00 (2006.01)	C 0 8 B 3/00	4 C 0 9 0
C 0 8 B 3/06 (2006.01)	C 0 8 B 3/06	
C 0 8 B 3/02 (2006.01)	C 0 8 B 3/02	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2016-158603 (P2016-158603)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成28年8月12日 (2016.8.12)		富士ゼロックス株式会社
(11) 特許番号	特許第6197928号 (P6197928)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(45) 特許公報発行日	平成29年9月20日 (2017.9.20)	(74) 代理人	110001519
			特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	田 民権
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	八百 健二
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	吉沢 久江
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートの製造方法、樹脂組成物の製造方法、及び、樹脂成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】着色の少ない樹脂成形体を得ることができるセルロースアシレートの製造方法の提供。

【解決手段】セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化する工程を有するセルロースアシレートの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化する工程を有する

セルロースアシレートの製造方法。

【請求項 2】

前記触媒 B が、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のセルロースアシレートの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載されたセルロースアシレートの製造方法により得られたセルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有する樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の樹脂組成物の製造方法により得られた樹脂組成物を成形する工程を有する樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースアシレートの製造方法、樹脂組成物の製造方法、及び、樹脂成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、熱可塑性樹脂としては種々のものが提供され、各種用途に使用されている。例えば、家電製品、自動車等の各種部品、事務機器、電子電気機器等の筐体などに、熱可塑性樹脂が使用されている。

近年では、熱可塑性樹脂として植物由来の樹脂が利用されており、従来から知られている植物由来の樹脂の一つにセルロースアシレートがある。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、「酸性水溶液中加熱して低分子量化したセルロースを分子量が変化しない温和な条件で誘導体化した後、含水もしくは無水有機溶媒中で再沈殿させて分子量の異なる成分を分別することを特徴とする重合度が 5 乃至 400 で、重量平均分子量／数平均分子量の比が 3 以下の分子量分布の狭い低分子量セルロース誘導体の製法。」が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、「セルロース含有量を 100 重量部とするセルロース原料を酢酸で活性化及び前処理したものと、前記セルロースの乾燥重量に対し 0.5～40 重量部の重硫酸リチウム、重硫酸ナトリウム又は重硫酸カリウムから選ばれた重硫酸塩触媒とを、アセチル化に適した温度で反応させる工程を含んで成る酢酸セルロースの製造方法。」が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭 62-195395 号公報

【特許文献 2】特開平 9-188702 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、触媒として硫酸単独の存在下で、セルロースをアシル化する場合に比べ、着色の少ない樹脂成形体を得ることができるセルロースアシレート

10

20

30

40

50

の製造方法、樹脂組成物の製造方法、及び、樹脂成形体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。

【0008】

請求項1に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化する工程を有するセルロースアシレートの製造方法である。

10

【0009】

請求項2に係る発明は、

前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のセルロースアシレートの製造方法である。

【0010】

請求項3に係る発明は、

請求項1又は請求項2に記載されたセルロースアシレートの製造方法により得られたセルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有する樹脂組成物の製造方法である。

20

【0011】

請求項4に係る発明は、

請求項3に記載の樹脂組成物の製造方法により得られた樹脂組成物を成形する工程を有する樹脂成形体の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

請求項1に係る発明によれば、触媒として硫酸単独の存在下で、セルロースをアシル化する場合に比べ、着色の少ない樹脂成形体を得ることができるセルロースアシレートの製造方法が提供される。

請求項2に係る発明によれば、触媒Bとして塩酸及び臭化水素酸以外の無機酸を使用した場合に比べ、着色のより少ない樹脂成形体を得ることができるセルロースアシレートの製造方法が提供される。

30

請求項3に係る発明によれば、触媒として硫酸単独の存在下で、セルロースをアシル化する場合に比べ、着色の少ない樹脂成形体を得ることができる樹脂組成物の製造方法が提供される。

請求項4に係る発明によれば、触媒として硫酸単独の存在下で、セルロースをアシル化する場合に比べ、着色の少ない樹脂成形体を得ることができる樹脂成形体の製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の一例である実施形態について説明する。

40

【0014】

[セルロースアシレートの製造方法]

本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法は、セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化する工程（以下「アシル化工程」とも称する）を有する。

【0015】

本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法では、上記工程を有することで、着色の少ない樹脂成形体を得られるセルロースアシレートの製造が実現される。その理由は、次の通り推測される。

50

【0016】

セルロースは剛直な化学構造であり、かつ分子内及び分子間水素結合力が強いことから極めて高い弾性率と耐熱性を有する一方、熱流動性がほとんどないため、プラスチックとしてはあまり用いられていない。

そこで、セルロースに置換基（特にアシル基）をつけることにより、可塑性を付与し、融点を低下させることで熱流動性を向上し、プラスチックとして利用可能になった。

セルロースのアシル化には、酸触媒が用いられる。セルロースのアシル化に、硫酸又はスルホン酸（触媒A）を用いた場合、目標物に残留した触媒Aが高温でセルロースの主鎖を分解するため、そのままでは、熱安定性が低下し、低着色であるセルロースアシレートの成形体を得られない。また、アルカリ性安定化剤を添加することでセルロースアシレートの成形を実現できるが、安定化剤の影響でセルロースアシレートの成形体において着色が生じる。

10

【0017】

セルロースのアシル化時の触媒（以下「アシル化触媒」とも称する）として、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとを併用することにより、触媒Aの使用量を抑えてもアシル化が十分進行するとともに、触媒Aの残留量を低減したセルロースアシレートが得られる。その結果、このセルロースエステルを樹脂成形体に使用すると、着色の少ない樹脂成形体を得られる。

【0018】

20

以上から、本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法では、着色の少ない樹脂成形体を得られるセルロースアシレートの製造が実現されると推測される。

【0019】

また、本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法によれば、セルロースのアシル化に、硫酸又はスルホン酸（触媒A）を用いるため、セルロースアシレートの分子量分布を狭くなる。

【0020】

以下、本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法の詳細について説明する。

【0021】

30

本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法における好ましい態様として、脱アシル化工程において、脱アシル化だけでなく、解重合も行う態様を、第1実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法とし、また、アシル化工程において、重合度100以上350以下のセルロースを用いる態様を、第2実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法として、詳細に説明するが、本実施形態がこれらに限定されないことは言うまでもない。

【0022】

（第1実施形態）

第1実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法は、例えば、セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化する工程（以下「第1アシル化工程」とも称する）を有する。

40

【0023】

<第1アシル化工程>

第1アシル化工程では、触媒A及び触媒Bの存在下で、セルロースをアシル化する。

具体的には、第1アシル化工程では、例えば、触媒A、触媒B、アシル化剤、及び、アシル化溶媒を含む溶液にセルロースを浸漬又は分散させた状態で、攪拌しながら、セルロースをアシル化する。なお、触媒A（又は触媒Aの水溶液）、触媒B（又は触媒Bの水溶液）、アシル化剤、及び、アシル化溶媒を含む溶液にセルロースを浸漬又は分散させてもよいし、アシル化溶媒にセルロースを浸漬又は分散させた溶液に、触媒A（又は触媒Aの水溶液）、触媒B（又は触媒Bの水溶液）及びアシル化剤を添加してもよい。

50

【0024】

アシル化の対象となるセルロースとしては、高分子量のセルロース（例えば重合度1, 000以上1万以下のセルロース）である。高分子量のセルロースとしては、例えば、木材パルプ（針葉樹パルプ、広葉樹パルプ）、コットンリントーパルプ等の種々の原料セルロースを使用する。また、高分子量のセルロースとしては、市販のセルロースを使用してもよい。高分子量のセルロースの市販品としては、例えば、日本製紙（株）製のKCフロックW50、W100、W200、W300G、W400G、W-100F、W60MG、W-50GK、W-100GK、NDPT、NDPS、LNDP、NSPP-HR等が挙げられる。

なお、アシル化の対象となるセルロースには、通常、原料（パルプ）を由来とするヘミセルロース等の異成分も含むことがある。このため、本願明細書では、用語「セルロース」は、ヘミセルロース等の異成分を含むことも意味する。

10

【0025】

アシル化の対象となるセルロースには、活性化処理を施してもよい。活性化処理は、例えば、水を含む活性化剤を用いて、セルロースを処理する方法（活性化剤をセルロースに噴霧する方法、セルロースを活性化剤に浸漬する方法等）である。活性化剤はアシル化溶媒を使用してもよい。具体的には、活性化処理としては、1）セルロースと水とを混合し、セルロースを濾過した後、セルロースとアシル化溶媒とを混合し、セルロースを濾過する方法、2）水及びアシル化溶媒の混合液（例えば水量が0質量%を超え50質量%以下の混合液）とセルロースとを混合し、セルロースを濾過する方法等が挙げられる。

20

【0026】

なお、活性化処理の温度は、例えば、0℃以上100℃以下（好ましくは10℃以上40℃以下）である。

活性化処理の時間（2回処理するときは合計の時間）は、例えば、0.1時間以上20時間以下（好ましくは1時間以上15時間以下）である。

【0027】

触媒Aとしては、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が適用され、得られるセルロースアシレートの分子量分布の狭分布化及び置換度の均質化の観点から、硫酸であることが好ましい。

スルホン酸としては、フルオロスルホン酸等の無機スルホン酸、及び、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられるが、有機スルホン酸が好ましい。

30

有機スルホン酸としては、アルカンスルホン酸及びアレーンスルホン酸が挙げられる。

アルカンスルホン酸としては、炭素数1以上4以下のアルカンスルホン酸であることが好ましく、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、及び、ノナフルオロブタンスルホン酸よりなる群から選ばれた化合物であることがより好ましく、メタンスルホン酸であることが更に好ましい。

アレーンスルホン酸としては、炭素数6以上12以下のアレーンスルホン酸であることが好ましく、ベンゼンスルホン酸、又は、トルエンスルホン酸であることがより好ましい。

40

触媒Aは、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、1種単独で使用するものが好ましい。

【0028】

触媒Bとしては、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が適用され、得られる樹脂成形体の強度及び着色の観点から、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

触媒Bとしては、硫酸及びスルホン酸以外の無機酸であればよいが、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、及び、過塩素酸が好ましく挙げられる。

また、前記第1アシル化工程において触媒Bを使用する際、取扱いの簡便性から、触媒Bの水溶液として使用することが好ましい。

50

触媒 B は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよいが、1 種単独で使用する
ことが好ましい。

【0029】

触媒 A の使用量は、分子量分布の狭分布化及び置換度の均質化の観点から、セルロース
に対する質量比で、1 質量%以上 20 質量%以下が好ましく、2 質量%以上 15 質量%以
下がより好ましく、3 質量%以上 10 質量%以下が特に好ましい。

触媒 B の使用量は、得られる樹脂成形体の強度及び着色の観点から、セルロースに対す
る質量比で、0.1 質量%以上 15 質量%以下が好ましく、0.5 質量%以上 10 質量%
以下がより好ましく、1 質量%以上 8 質量%以下が特に好ましい。

触媒 A 及び触媒 B の総使用量は、得られる樹脂成形体の強度及び着色の観点から、セル
ロースに対する質量比で、3 質量%以上 25 質量%以下が好ましく、5 質量%以上 20 質
量%以下がより好ましく、5 質量%以上 15 質量%以下が特に好ましい。

10

触媒 A と触媒 B との質量比は、得られる樹脂成形体の強度及び着色の観点から、アシル
化工程における触媒 A の質量 M_A 、及び、触媒 B の質量 M_B とした場合、 M_A / M_B の値
が、0.2 以上 5 以下であることが好ましく、0.5 以上 3 以下であることがより好まし
く、1 以上 2 以下であることが特に好ましい。

【0030】

アシル化剤としては、アシル基を有する化合物が挙げられる。具体的には、アシル化剤
としては、アルキルカルボン酸無水物（例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸
、及び、無水吉草酸等の直鎖状又は分岐鎖状で炭素数 2 以上 6 以下のアルキルカルボン酸
無水物）、有機酸ハライド（例えば、酢酸クロライド、プロピオン酸クロライド、及び、
酪酸クロライド等）が好適に挙げられる。中でも、アシル化剤としては、アルキルカルボ
ン酸無水物を使用することが特に好ましい。

20

アシル化剤としては、アシル化で得たいセルロースアシレートの種類に応じて選択され
る。例えば、セルロースアセテートを得る場合は、アシル化剤として無水酢酸を適用する
。また、セルロースアセテートプロピオネートを得る場合は、アシル化剤として、無水酢
酸及び無水プロピオン酸の 2 種を適用する。

なお、アシル化剤は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上併用してもよい。

【0031】

得られるセルロースアシレートの置換度は、第 1 アシル化工程で使用するアシル化剤の
量に応じ、適宜調整される。

30

例えば、第 1 アシル化工程において置換度 3 のセルロースアシレート（セルローストリ
アシレート）を得たい場合、アシル化剤の量は、セルロースの水酸基に対するモル比で、
1 倍以上 5 倍以下が好ましく、1.1 倍以上 3 倍以下がより好ましい。

【0032】

アシル化溶媒（第 1 アシル化工程に用いる溶媒）としては、特に制限はないが、アルキ
ルカルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、及び、吉草酸等の
直鎖状又は分岐鎖状で炭素数 1 以上 6 以下のアルキルカルボン酸）、及び、水が好適に挙
げられる。

これらの中でも、アシル化溶媒の残留量低減の観点から、アシル化溶媒としては、ギ酸
、又は、酢酸を少なくとも含むことが好ましく、酢酸を少なくとも含むことが特に好まし
い。

40

また、第 1 アシル化工程において使用するアシル化溶媒のうちの 80 質量%以上がアル
キルカルボン酸であることが好ましく、アシル化溶媒のうちの 90 質量%以上がアルキ
ルカルボン酸であることがより好ましい。

なお、アシル化溶媒は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上併用してもよい。

【0033】

アシル化溶媒量は、収率向上の観点から、セルロースに対する質量比で、1 倍以上 20
倍以下が好ましく、3 倍以上 8 倍以下がより好ましい。

【0034】

50

第1アシル化工程における解重合は、使用するセルロースの分子量（重合度）を小さくすればよい。中でも、第1アシル化工程は、解重合により高分子量のセルロースを低分子量化し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程であることが好ましい。

高分子量のセルロースは、例えば、重合度600以上1万以下のセルロースであり、上述したセルロースが挙げられる。

【0035】

第1アシル化工程の好適な条件としては、例えば、次の通りである。

温度：例えば、10℃以上45℃以下（好ましくは15℃以上40℃以下）

時間：例えば、0.5時間以上10時間以下（好ましくは1時間以上5時間以下）である。

10

【0036】

第1アシル化工程後、セルロースアシレートを含む溶液に水を加え、セルロースアシレートを析出、濾過した後、乾燥することで、目的とする粉末状のセルロースアシレートが得られる。

【0037】

また、濾過したセルロースアシレートを中和処理する工程、中和処理したセルロースアシレートを水等で洗浄する工程等を実施した後、乾燥して、目的とする粉末状のセルロースアシレートを得ることがよい。

ここで、中和処理は、例えば、アルキルカルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、及び、吉草酸等の直鎖状又は分岐鎖状で炭素数1以上6以下のアルキルカルボン酸）の金属塩（Na等の周期律表第1族元素、Ca等の周期律表第2族元素等の金属塩）を用いて実施することがよい。

20

【0038】

<脱アシル化・解重合工程>

第1実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法は、第1アシル化工程後、目的とする置換度及び分子量に調整するため、脱アシル化・解重合工程を有していてもよい。

脱アシル化・解重合工程は、脱アシル化・解重合（加水分解又はケン化）により、第1アシル化工程でアシル化したセルロース（以下「一次セルロースアシレート」とも称する）の置換度及び重合度を調整し、目的とする置換度及び重合度のセルロースアシレート（以下「二次セルロースアシレート」とも称する）を得る工程である。

30

【0039】

脱アシル化・解重合工程では、酸及び水により、セルロースアシレートにおける一部のアシル基が脱離し、分子主鎖も解重合される。

具体的には、脱アシル・解重合工程では、例えば、第1アシル化工程を経た液（一次セルロースアシレート、触媒A、触媒B、アシル化剤、及び、アシル化溶媒を含む液）に酢酸水溶液を添加することにより、脱アシル化・解重合が進行し、二次セルロースアシレートが得られる。

【0040】

脱アシル化・解重合工程に使用する一次セルロースアシレートは、アシル化工程を経た液から、一次セルロースアシレートを析出及び濾過して得た（必要に応じて、洗浄、乾燥等も実施して得た）、粉末状の一次セルロースアシレートを使用してもよいが、第1アシル化工程を経た液をそのまま使用したほうが好ましい。

40

脱アシル化溶媒としては、水及び酢酸を含むことが好ましい。

【0041】

脱アシル・解重合工程において、水の量は、所望のセルロースアシレートの置換度に応じて選択されるが、一次セルロースアシレート（アシル化工程でアシル化したセルロース）に対する質量比で、10質量%以上300質量%以下が好ましく、50質量%以上200質量%以下がより好ましい。

【0042】

50

脱アシル化・解重合溶媒としての酢酸の量は、樹脂成形体の着色抑制の観点から、セルロースに対する質量比で、1倍以上20倍以下がより好ましく、3倍以上10倍以下がさらに好ましい。

【0043】

脱アシル化・解重合工程の好適な条件としては、得たい二次セルロースアシレートの置換度および分子量に応じて選択されるが、例えば、次の通りである。

温度：例えば、15℃以上90℃以下（好ましくは20℃以上80℃以下）

時間：例えば、1時間以上100時間以下（好ましくは2時間以上48時間以下）である。

【0044】

（第2実施形態）

第2実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法は、例えば、重合度が100以上350以下のセルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化する工程（以下「第2アシル化工程」とも称する）を有する。

【0045】

第2実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法では、セルロースとして重合度が100以上350以下のセルロースを使用し、かつ、解重合を行ってもよいし、行わなくともよい以外は、第2アシル化工程を第1実施形態の第1アシル化工程と同様に実施する。ただし、第2アシル化工程では、第1実施形態の第1アシル化工程において、1）アシル化工程の反応温度を40℃以下とすることがよい。

【0046】

なお、第2アシル化工程後、セルロースアシレートを含む溶液に水を加え、セルロースアシレートを析出、濾過した後、乾燥することで、目的とする粉末状のセルロースアシレートが得られる。

また、濾過したセルロースアシレートを中和処理する工程、中和処理したセルロースアシレートを水等で洗浄する工程等を実施した後、乾燥して、目的とする粉末状のセルロースアシレートを得ることがよい。

【0047】

ここで、第2実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法では、必要に応じて、第2アシル化工程前に、塩酸の存在下で、高分子量のセルロースから重合度が100以上350以下のセルロースを得る工程（以下「解重合工程」とも称する）、第2アシル化工程後に、アシル化したセルロースを脱アシル化する工程（以下「第2脱アシル化工程」とも称する）等を実施してもよい。

【0048】

また、第2実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法は、第2アシル化工程後、目的とする置換度に調整するため、脱アシル化工程を有していてもよい。

第2実施形態における脱アシル化工程は、一次セルロースアシレートとして、第1アシル化工程を経たものの代わりに、第2アシル化工程を経たものを用いる以外は、同様である。

【0049】

＜解重合工程＞

解重合工程は、解重合により高分子量のセルロースを低分子量化し、目的とする分子量のセルロース（重合度が100以上350以下のセルロース）を得る工程である。

具体的には、解重合工程では、例えば、塩酸、溶媒（水、酢酸等の溶媒）を含む溶液に高分子量のセルロースを浸漬又は分散させた状態で、攪拌しながら、高分子量のセルロースを解重合する。なお、塩酸及び溶媒を含む溶液（例えば塩酸水溶液）にセルロースを浸漬又は分散させてもよいし、溶媒を含む溶液にセルロースを浸漬又は分散させた後、塩酸（又は塩酸水溶液）を添加してもよい。

【0050】

10

20

30

40

50

高分子量のセルロースは、例えば、重合度 1, 000 以上 1 万以下のセルロースであり、第 1 実施形態の第 1 アシル化工程で説明したセルロースが挙げられる。

【0051】

解重合工程において、塩酸 (HCl) 量は、分子量制御の観点から、高分子量のセルロースに対する質量比で、1 質量% 以上 100 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以上 55 質量% 以下がより好ましい。

【0052】

解重合工程の好適な条件としては、得たいセルロースの重合度に応じて選択されるが、例えば、次の通りである。

温度：例えば、50℃ 以上 100℃ 以下（好ましくは 60℃ 以上 95℃ 以下）

10

時間：例えば、0.1 時間以上 10 時間以下（好ましくは 0.5 時間以上 5 時間以下）である。

【0053】

解重合工程後、目的とする重合度のセルロースを含む溶液に、析出及び濾過して（必要に応じて、洗浄、乾燥等も実施して）得た、粉末状のセルロースを得る。

【0054】

以上説明した本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法では、アシル化剤の種類に応じて、セルロースモノアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、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等の種々のセルロースアシレートが得られる。

20

【0055】

[セルロースアシレート]

以下、本実施形態に係るセルロースアシレートの製造方法で製造されるセルロースアシレート（以下「本実施形態に係るセルロースアシレート」とも称する）の好適な特性について説明する。

【0056】

本実施形態に係るセルロースアシレートは、重合度 100 以上 350 以下、置換度 2.0 以上 2.5 以下のセルロースアシレート（特に、セルロースジアセテート）であることが好ましい。この特性を持つセルロースアシレート（特に、セルロースジアセテート）は、溶融温度が低く、透明性の高い。そして、特性を持つセルロースアシレートを樹脂成形体に使用すると、成形性が高く（例えば射出成形性が高く）、強度により優れ、かつ着色のより少ない樹脂成形体を得られる。

30

ただし、本実施形態に係るセルロースアシレートの特性は、上記特性に限られず、セルロースアシレートの使用目的に応じて選択される。

【0057】

本実施形態に係るセルロースアシレートの重合度は、溶融温度の低減（成形性の向上）、得られる樹脂成形体の強度向上の観点から、150 以上 350 以下が好ましく、200 以上 350 以下がより好ましい。

【0058】

ここで、重合度は、以下の手順で重量平均分子量から求める。

40

まず、セルロースアシレートの重量平均分子量を、ジメチルアセトアミド／塩化リチウム = 90/10 溶液を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置（GPC 装置：東ソー社製、HLC-8320GPC、カラム：TSKgel α-M）にてポリスチレン換算で測定する。

次いで、セルロースアシレートの構成単位分子量で割ることで、セルロースアシレートの重合度を求める。なお、例えば、セルロースアシレートの置換基がアセチル基の場合、構成単位分子量は、置換度が 2.4 のとき 263、置換度が 2.9 のとき 284 となる

【0059】

本実施形態に係るセルロースアシレートの置換度は、溶融温度の低減（成形性の向上）、得られる樹脂成形体の強度向上の観点から、2.1 以上 2.5 以下が好ましく、2.2

50

以上 2.5 以下がより好ましい。

【0060】

ここで、置換度とは、セルロースが有する水酸基がアシル基により置換されている程度を示す指標である。つまり、置換度は、セルロースアシレートのアシル化の程度を示す指標となる。具体的には、置換度は、セルロースアシレートの D-グルコピラノース単位に 3 個ある水酸基がアシル基で置換された置換個数の分子内平均を意味する。

そして、置換度は、 $^1\text{H-NMR}$ (JMN-ECA/JEOL RESONANCE 社製) にて、セルロース由来水素とアシル基由来ピークの積分比から測定する。

【0061】

本実施形態に係るセルロースアシレートは、樹脂成形体形成用の樹脂、フィルター、衣類等に利用される。

10

【0062】

[樹脂組成物]

以下、本実施形態に係るセルロースアシレートを使用した樹脂組成物（以下「本実施形態に係る樹脂組成物」とも称する）について説明する。

【0063】

本実施形態に係る樹脂組成物は、本実施形態に係るセルロースアシレートを含む。本実施形態に係る樹脂組成物は、必要に応じて、可塑剤、その他の成分等を含んでもよい。

【0064】

なお、可塑剤の含有量は、樹脂組成物全体に占めるセルロースアシレートの比率が前述の範囲となる量とすることが好ましい。より具体的には、樹脂組成物全体に占める可塑剤の比率は 15 質量% 以下が好ましく、10 質量% 以下がより好ましく、5 質量% 以下がさらに好ましい。可塑剤の比率が上記範囲であることにより、弾性率がより高くなり、耐熱性もより高くなる。また、可塑剤のブリードも抑制される。

20

【0065】

<可塑剤>

可塑剤としては、例えば、アジピン酸エステル含有化合物、ポリエーテルエステル化合物、セバシン酸エステル化合物、グリコールエステル化合物、酢酸エステル、二塩基酸エステル化合物、リン酸エステル化合物、フタル酸エステル化合物、樟脳、クエン酸エステル、ステアリン酸エステル、金属石鹸、ポリオール、ポリアルキレンオキサイド等が挙げられる。

30

これらの中でも、アジピン酸エステル含有化合物、ポリエーテルエステル化合物が好ましく、アジピン酸エステル含有化合物がより好ましい。

【0066】

ーアジピン酸エステル含有化合物ー

アジピン酸エステル含有化合物（アジピン酸エステルを含む化合物）とは、アジピン酸エステル単独の化合物、又は、アジピン酸エステルとアジピン酸エステル以外の成分（アジピン酸エステルとは異なる化合物）との混合物であることを示す。但し、アジピン酸エステル含有化合物は、アジピン酸エステルを全成分に対して 50 質量% 以上で含むことがよい。

40

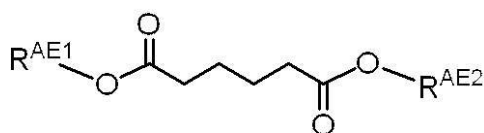
【0067】

アジピン酸エステルとしては、例えば、アジピン酸ジエステル、アジピン酸ポリエステルが挙げられる。具体的には、下記一般式 (AE-1) で示されるアジピン酸ジエステル、及び下記一般式 (AE-2) で示されるアジピン酸ポリエステル等が挙げられる。

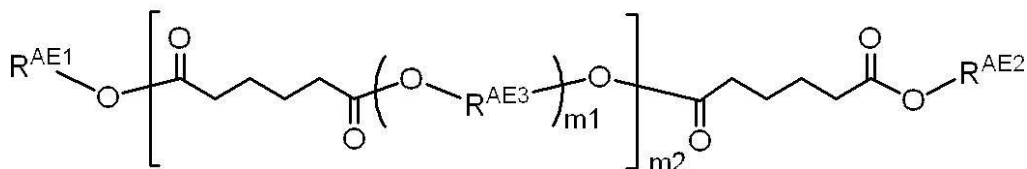
【0068】

【化 1】

一般式 (A E - 1)



一般式 (A E - 2)



10

【0069】

一般式 (A E - 1) 及び (A E - 2) 中、 $\text{R}^{\text{AE}1}$ 及び $\text{R}^{\text{AE}2}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、又はポリオキシアルキル基 $[-(\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O})_y-\text{R}^{\text{A}1}]$ (但し、 $\text{R}^{\text{A}1}$ はアルキル基を、 x は 1 以上 10 以下の整数を、 y は 1 以上 10 以下の整数を、表す。) を表す。

$\text{R}^{\text{AE}3}$ は、アルキレン基を表す。

$m1$ は、1 以上 20 以下の整数を表す。

$m2$ は、1 以上 10 以下の整数を表す。

20

【0070】

一般式 (A E - 1) 及び (A E - 2) 中、 $\text{R}^{\text{AE}1}$ 及び $\text{R}^{\text{AE}2}$ が表すアルキル基は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基がより好ましい。 $\text{R}^{\text{AE}1}$ 及び $\text{R}^{\text{AE}2}$ が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状、分岐状が好ましい。

一般式 (A E - 1) 及び (A E - 2) 中、 $\text{R}^{\text{AE}1}$ 及び $\text{R}^{\text{AE}2}$ が表すポリオキシアルキル基 $[-(\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O})_y-\text{R}^{\text{A}1}]$ において、 $\text{R}^{\text{A}1}$ が表すアルキル基は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基がより好ましい。 $\text{R}^{\text{A}1}$ が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状、分岐状が好ましい。

30

【0071】

一般式 (A E - 2) 中、 $\text{R}^{\text{AE}3}$ が表すアルキレン基は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基がより好ましい。アルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状、分岐状が好ましい。

【0072】

一般式 (A E - 1) 及び (A E - 2) 中、各符号が表す基は、置換基で置換されているもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

【0073】

アジピン酸エステルの分子量 (又は重量平均分子量) は、200 以上 5000 以下が好ましく、300 以上 2000 以下がより好ましい。なお、重量平均分子量は、前述のセルロースアシレートの重量平均分子量の測定方法に準拠して測定された値である。

40

【0074】

以下、アジピン酸エステル含有化合物の具体例を示すが、これに限られるわけではない。

【0075】

【化 2】

	物質名	製品名	製造元
ADP1	アジピン酸 ジエステル	ダイファティー 101	大八化学 工業
ADP2	アジピン酸 ジエステル	アデカサイザー RS-107	ADEKA
ADP3	アジピン酸 ポリエステル	ポリサイザー W-230-H	DIC

10

【0076】

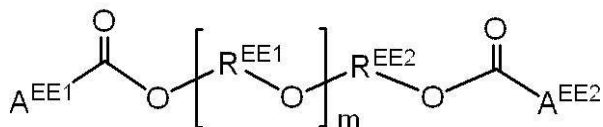
—ポリエーテルエステル化合物—

ポリエーテルエステル化合物として具体的には、例えば、一般式（EE）で表されるポリエーテルエステル化合物が挙げられる。

【0077】

【化 3】

一般式（EE）



20

【0078】

一般式（EE）中、 R^{EE1} 及び R^{EE2} はそれぞれ独立に、炭素数 2 以上 10 以下のアルキレン基を表す。 A^{EE1} 及び A^{EE2} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基、又は、炭素数 7 以上 18 以下のアラルキル基を表す。 m は、1 以上の整数を表す。

【0079】

一般式（EE）中、 R^{EE1} が表すアルキレン基としては、炭素数 3 以上 10 以下のアルキレン基が好ましく、炭素数 3 以上 6 以下のアルキレン基がより好ましい。 R^{EE1} が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、直鎖状が好ましい。

30

R^{EE1} が表すアルキレン基の炭素数を 3 以上にすると、樹脂組成物の流動性の低下が抑制され、熱可塑性が発現しやすくなる。 R^{EE1} が表すアルキレン基の炭素数を 10 以下又は R^{EE1} が表すアルキレン基を直鎖状にすると、セルロースアシレートとの親和性が高まりやすくなる。このため、 R^{EE1} が表すアルキレン基を直鎖状とし、且つ炭素数を上記範囲とすると、樹脂組成物の成形性が向上する。

これら観点から、特に、 R^{EE1} が表すアルキレン基は、 n -ヘキシレン基（ $-(CH_2)_6-$ ）が好ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、 R^{EE1} として n -ヘキシレン基（ $-(CH_2)_6-$ ）を表す化合物であることが好ましい。

40

【0080】

一般式（EE）中、 R^{EE2} が表すアルキレン基としては、炭素数 3 以上 10 以下のアルキレン基が好ましく、炭素数 3 以上 6 以下のアルキレン基がより好ましい。 R^{EE2} が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、直鎖状が好ましい。

R^{EE2} が表すアルキレン基の炭素数を 3 以上にすると、樹脂組成物の流動性の低下が抑制され、熱可塑性が発現しやすくなる。 R^{EE2} が表すアルキレン基の炭素数を 10 以下又は R^{EE2} が表すアルキレン基を直鎖状にすると、セルロースアシレートとの親和性

50

が高まりやすくなる。このため、 R^{EE2} が表すアルキレン基を直鎖状とし、且つ炭素数を上記範囲とすると、樹脂組成物の成形性が向上する。

これら観点から、特に、 R^{EE2} が表すアルキレン基は、 n -ブチレン基 ($-(CH_2)_4-$) が好ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、 R^{EE2} として n -ブチレン基 ($-(CH_2)_4-$) を表す化合物であることが好ましい。

【0081】

一般式 (EE) 中、 A^{EE1} 、及び A^{EE2} が表すアルキル基は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基であり、炭素数 2 以上 4 以下のアルキル基がより好ましい。 A^{EE1} 、及び A^{EE2} が表すアルキル基は、直鎖状、分岐状、及び環式のいずれであってもよいが、分岐状が好ましい。

A^{EE1} 、及び A^{EE2} が表すアリール基は、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基であり、フェニル基、ナフチル基等の無置換アリール基、又は t -ブチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基等の置換フェニル基が挙げられる。

A^{EE1} 、及び A^{EE2} が表すアラルキル基としては、 $-R^A-Ph$ で示される基である。 R^A は、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 以上 6 以下（好ましくは炭素数 2 以上 4 以下）のアルキレン基を表す。 Ph は、無置換フェニル基、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 以上 6 以下（好ましくは炭素数 2 以上 6 以下）のアルキル基で置換された置換フェニル基を表す。アラルキル基として具体的には、例えば、ベンジル基、フェニルメチル基（フェネチル基）、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等の無置換アラルキル基、又はメチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メチルフェネチル基等の置換アラルキル基が挙げられる。

【0082】

A^{EE1} 、及び A^{EE2} の少なくとも一方は、アリール基又はアラルキル基を表すことが好ましい。つまり、ポリエーテルエステル化合物は、 A^{EE1} 、及び A^{EE2} の少なくとも一方としてアリール基（好ましくはフェニル基）又はアラルキル基を表す化合物であることが好ましく、 A^{EE1} 、及び A^{EE2} の双方としてアリール基（好ましくはフェニル基）又はアラルキル基を表す化合物であることが好ましい。

【0083】

次に、ポリエーテルエステル化合物の特性について説明する。

【0084】

ポリエーテルエステル化合物の重量平均分子量 (M_w) は、450 以上 650 以下が好ましく、500 以上 600 以下がより好ましい。

重量平均分子量 (M_w) を 450 以上にすると、ブリード（析出する現象）し難くなる。重量平均分子量 (M_w) を 650 以下にすると、セルロースアシレートとの親和性が高まりやすくなる。このため、重量平均分子量 (M_w) を上記範囲にすると、樹脂組成物の成形性が向上する。

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

【0085】

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

粘度を 35 mPa・s 以上にすると、セルロースアシレートへの分散性が向上しやすくなる。粘度を 50 mPa・s 以下にすると、ポリエーテルエステル化合物の分散の異方性が出現し難くなる。このため、粘度を上記範囲にすると、樹脂組成物の成形性が向上する。

。

10

20

30

40

50

なお、粘度は、E型粘度計により測定される値である。

【0086】

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

溶解度パラメータ（SP値）を9.5以上9.9以下にすると、セルロースアシレートへの分散性が向上しやすくなる。

溶解度パラメータ（SP値）は、Fedorの方法により算出された値である、具体的には、溶解度パラメータ（SP値）は、例えば、Polym. Eng. Sci., vol. 14, p. 147 (1974)の記載に準拠し、下記式によりSP値を算出する。

式：SP値＝ $\sqrt{(E_v/v)} = \sqrt{(\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)}$

10

（式中、 E_v ：蒸発エネルギー（cal/mol）、 v ：モル体積（cm³/mol）、 Δe_i ：それぞれの原子又は原子団の蒸発エネルギー、 Δv_i ：それぞれの原子又は原子団のモル体積）

なお、溶解度パラメータ（SP値）は、単位として（cal/cm³）^{1/2}を採用するが、慣行に従い単位を省略し、無次元で表記する。

【0087】

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

【0088】

【化 4】

	R ⁷	R ⁸	A ¹	A ²	M _w	粘度 (25℃)	APHA	SP値
PEE1	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	43	120	9.7
PEE2	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	570	44	115	9.4
PEE3	-(CH ₂) ₁₀ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	520	48	110	10.0
PEE4	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₂ -	フェニル基	フェニル基	550	43	115	9.3
PEE5	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₁₀ -	フェニル基	フェニル基	540	45	115	10.1
PEE6	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	ｔ-ブチル基	ｔ-ブチル基	520	44	130	9.7
PEE7	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	460	45	125	9.7
PEE8	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	630	40	120	9.7
PEE9	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	420	43	135	9.7
PEE10	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	670	48	105	9.7
PEE11	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	35	130	9.7
PEE12	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	49	125	9.7
PEE13	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	32	120	9.7
PEE14	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	53	105	9.7
PEE15	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	43	135	9.7
PEE16	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	43	105	9.7
PEE17	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	43	150	9.7
PEE18	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₄ -	フェニル基	フェニル基	550	43	95	9.7

【0089】

(その他の成分)

その他の成分としては、例えば、難燃剤、相溶化剤、酸化防止剤、離型剤、耐光剤、耐候剤、着色剤、顔料、改質剤、ドリップ防止剤、帯電防止剤、加水分解防止剤、充填剤、補強剤（ガラス繊維、炭素繊維、タルク、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ミルドガラス、ガラスビーズ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、ボロンナ

10

20

30

40

50

イトライド等)などが挙げられる。これらの成分の含有量は、樹脂組成物全体に対してそれぞれ、0質量%以上5質量%以下であることが好ましい。ここで、「0質量%」とはその他の成分を含まないことを意味する。

【0090】

(他の樹脂)

本実施形態に係る樹脂組成物は、上記セルロースアシレート以外の他の樹脂を含有していてもよい。但し、他の樹脂は、樹脂組成物全体に占めるセルロースアシレートの比率が前述の範囲となる量とすることが好ましい。

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

【0091】

[樹脂組成物の製造方法]

本実施形態の樹脂組成物の製造方法は、本実施形態のセルロースアシレートの製造方法により得られたセルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有する。

本実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、セルロースアシレートと、必要に応じて、可塑剤、その他の成分等と、を少なくとも含む混合物を溶融混練することにより製造される。他に、本実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、上記成分を溶剤に溶解することによっても製造される。

溶融混練の手段としては公知の手段が挙げられ、具体的には例えば、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等が挙げられる。

なお、混練の際の温度は、使用するセルロースアシレートの溶融温度に応じて決定すればよいが、熱分解と流動性の点から、例えば、140℃以上240℃以下が好ましく、160℃以上200℃以下がより好ましい。

【0092】

[樹脂成形体及びその製造方法]

以下、本実施形態に係る樹脂組成物を使用した樹脂成形体（以下「本実施形態に係る樹脂成形体」とも称する）について説明する。

【0093】

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

本実施形態に係る樹脂成形体の製造方法は、本実施形態の樹脂組成物の製造方法により得られた樹脂組成物を成形する工程を有する。

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

【0094】

本実施形態に係る樹脂成形体の製造方法は、形状の自由度が高い点で、射出成形を行うが好ましい。射出成形については、樹脂組成物を加熱溶融し、金型に流し込み、固化させることで成形体を得られる。射出圧縮成形によって成形してもよい。

射出成形のシリンダ温度は、例えば140℃以上240℃以下であり、好ましくは150℃以上220℃以下であり、より好ましくは160℃以上200℃以下である。射出成形の金型温度は、例えば30℃以上120℃以下であり、40℃以上80℃以下がより好ましい。射出成形は、例えば、日精樹脂工業製NEX500、日精樹脂工業製NEX150、日精樹脂工業製NEX70000、東芝機械製SE50D等の市販の装置を用いて行ってもよい。

10

【0095】

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

【実施例】

【0096】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、特に断りのない限り「部」は「質量部」を表す。

20

【0097】

(実施例1)

〔活性化〕

解重合なしの粉末セルロース（日本製紙（株）製、KCフロックW-50GK、重合度1,020）200部に蒸留水3,200部を加え、2時間攪拌した後、一晚（16時間）浸漬した。減圧ろ過して得たウェットなセルロース433部に氷酢酸（99.5質量%）3,000部を加え、3時間攪拌した。次に減圧ろ過して酢酸により活性化したセルロース476部を得た。

【0098】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

30

前記酢酸により活性化したセルロース238部（固形分：100部）に氷酢酸1,000部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5質量%）1,000部、硫酸（96質量%）8.1部（79.3モル当量）及び36質量%濃塩酸6.0部（59.2モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温（24℃、以下同様）にて1時間攪拌した。

反応混合物を冷水（13℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97質量%）500部を滴下した。なお、内温は35℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温（24℃）にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（10℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸175部と蒸留水175部の混合液を30分間で滴下し（内温は35℃以下に調整した）、室温（24℃）にて30分間攪拌した。

40

この反応液を加熱し、73℃にて6時間攪拌した。

沈殿が見えない半透明の反応液を氷水で急冷し、8,000部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈殿を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が25μS/cmであった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を148部得た（収率93%）。

¹H-NMR測定（DMSO-d₆、40℃）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.26で、重合度は276であり、重量平均分子量M_wは7.1万であっ

50

た。

【0099】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は15mgであり、質量比：1.5質量%であった。

また、¹H-NMR測定（DMSO-d₆）の結果、THF不溶分の置換度は2.55であった。 10

【0100】

〔射出成形体の作製及び評価〕

前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

射出成形体の作製及び評価の詳細は以下である。

【0101】

〔Ca安定化〕

前記セルロースジアセテート白色粉末70gを精製水700gに分散し、酢酸カルシウム水和物0.2gを加え、室温（24℃）にて18時間攪拌し、白色沈殿を得た。白色沈澱を減圧ろ過し、凍結乾燥により乾燥し白色粉末を得た。 20

【0102】

〔混練〕

前記安定化処理のセルロースジアセテート白色粉末を230℃で2軸混練装置（東芝機械（株）製、TEX41SS）にて混練を実施し、樹脂組成物ペレットを得た。

【0103】

〔射出成形〕

得られたペレットについて射出成形機（日精樹脂工業（株）製、PNX40）を用い、シリンダ温度230℃／金型温度40℃で、ISO多目的ダンベル試験片（試験部長さ100mm、幅10mm、厚み4mm）を作製した。 30

【0104】

〔評価試験〕

－曲げ弾性率－

得られたダンベル試験片について、万能試験装置（（株）島津製作所製、オートグラフAG-Plus）を用いてISO-178に準拠する方法で曲げ弾性率を測定した。また、同装置で引張強度も測定した。

【0105】

－着色と色差－

色差（ΔE）とは、CIE1976L*a*b*表色系において色差と呼ばれるものである。白色媒体（例えば白紙）との色差（ΔE）は、反射分光濃度計（エクスライト社製、x-rite939）を用いた測定で得られるL、a、bから以下の式で算出される。 40

【0106】

【数1】

$$\text{色差 } \Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

【0107】

ここで、L₁、a₁及びb₁は、x-rite939の標準白板のL値、a値及びb値であり、L₂、a₂及びb₂は、前記ダンベル試験片の表面におけるL値、a値及びb値 50

である。

色差 (ΔE) は、その値が小さいほど着色が少ないこと、すなわち、低着色であることを意味する。評価基準を以下に示す。

A : ΔE が 0 以上 5 未満

B : ΔE が 5 以上 10 未満

C : ΔE が 10 以上 15 未満

D : ΔE が 15 以上 20 未満

E : ΔE が 20 以上

実用上、A 乃至 C の評価であることが好ましい。

【0108】

10

(実施例 2)

[解重合]

ナス形フラスコに 50 部の粉末セルロース (日本製紙 (株) 製、KC フロック W-50 GK、重合度 681)、及び、1 mol/L 塩酸 (和光純薬工業 (株) 製) 750 部を加えた。攪拌機で攪拌 (回転速度 75 rpm) しながら還流まで加熱し、2 時間還流反応させた。反応混合物を放冷後、沈殿物を吸引ろ過し、600 部の蒸留水で洗浄した。得られたろ過物を 40℃ にて真空乾燥し、47 部のセルロース (白色固体) を得た (収率 94%)。

得られたセルロースの重量平均分子量 M_w は、2.5 万であった。

なお、分子量については、ジメチルアセトアミド/塩化リチウム = 90/10 溶液を用い、GPC 装置 (東ソー (株) 製、HLC-8320 GPC、カラム: TSK gel α-M) にて測定した。

20

【0109】

[トリアセチル化及び脱アセチル化]

前記セルロース 100 部に氷酢酸 400 部を加えた。次いで、氷酢酸 (99.5 質量%) 400 部、硫酸 (96 質量%) 8.1 部 (79.3 モル当量) 及び 36 質量% 濃塩酸 6.0 部 (59.2 モル当量) の混合液を加え、攪拌機で室温 (24℃) にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水 (13℃) で冷却し、攪拌しながら無水酢酸 (特級、97 質量%) 500 部を滴下した。なお、内温は 35℃ 以下に調整した。冷浴を撤去し室温 (24℃) にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

30

攪拌後、反応液を冷水 (10℃) で冷却し、攪拌しながら酢酸 175 部と蒸留水 175 部の混合液を 30 分間で滴下し (内温は 35℃ 以下に調整した)、室温 (24℃) にて 30 分間攪拌した。

この溶液を 40℃ にて 48 時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を 8,000 部の蒸留水 (攪拌) に再沈し、20 分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈殿を 8,000 部の蒸留水に分散し、15 分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を 4 回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液は pH が 6、電気伝導度が 25 $\mu S/cm$ であった。

40

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末 (セルロースジアセテート粉末) を 151 部得た (収率 93%)。

^1H-NMR 測定 ($DMSO-d_6$ 、40℃) の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は 2.41 で、重合度は 156 であり、重量平均分子量 M_w は 4.1 万であった。

【0110】

[テトラヒドロフラン (THF) への不溶分の測定]

前記セルロースジアセテート粉末 1.000 g に 10.0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 10.0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25℃

50

にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は12mgであり、質量比：1.2質量%であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果、THF不溶分の置換度は2.56であった。

【0111】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0112】

（実施例3）

〔解重合〕

実施例2と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0113】

〔アセチル化〕

解重合を行ったセルロース100部（水酸基のモル数：1,852モル当量）に氷酢酸400部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5質量%）400部、硫酸（96質量%）4.1部（40.1モル当量）及び36質量%濃塩酸4.0部（39.5モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温（24℃）にて1時間攪拌した。

反応混合物を冷水（13℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97質量%）175.8部（1,670モル当量）を90分間でゆっくり滴下した。なお、内温は35℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温（24℃）にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（10℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸175.5部と蒸留水75部の混合液を30分間で滴下し（内温は35℃以下に調整した）、室温（24℃）にて30分間攪拌した。

反応液中の沈殿をデカンテーション法で除去し、反応液の上澄み分を8,000部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が $25\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を146部得た（収率90%）。

$^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ 、40℃）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.43で、重合度は159であり、重量平均分子量 M_w は4.2万であった。

【0114】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は48mgであり、質量比：4.8質量%であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果、THF不溶分の置換度は2.77であった。

【0115】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形

10

20

30

40

50

すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0116】

(実施例4)

〔解重合〕

実施例2と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0117】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

解重合を行ったセルロース100部に氷酢酸400部を加えた。次いで、氷酢酸(99.5質量%)400部、硫酸(96質量%)8.1部(79.3モル当量)及び48質量%臭化水素酸10.0部(59.3モル当量)の混合液を加え、攪拌機で室温(24℃)にて1時間攪拌した。

反応混合物を冷水(13℃)で冷却し、攪拌しながら無水酢酸(特級、97質量%)500部を滴下した。なお、内温は35℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温(24℃)にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水(10℃)で冷却し、攪拌しながら酢酸175部と蒸留水175部の混合液を30分間で滴下し(内温は35℃以下に調整した)、室温(24℃)にて30分間攪拌した。

この溶液を40℃にて48時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を8,000部の蒸留水(攪拌)に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈殿を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が25μS/cmであった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末(セルロースジアセテート粉末)を151部得た(収率93%)。

¹H-NMR測定(DMSO-d₆、40℃)の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.40で、重合度は156であり、重量平均分子量Mwは4.1万であった。

【0118】

〔テトラヒドロフラン(THF)への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は13mgであり、質量比:1.3質量%であった。

また、¹H-NMR測定(DMSO-d₆)の結果、THF不溶分の置換度は2.56であった。

【0119】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0120】

(実施例5)

〔解重合〕

実施例2と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0121】

〔アセチル化〕

解重合を行ったセルロース100部(水酸基のモル数:1,852モル当量)に氷酢酸400部を加えた。次いで、氷酢酸(99.5質量%)400部、硫酸(96質量%)4

10

20

30

40

50

． 1 部（ 4 0． 1 モル当量）及び 4 8 質量％臭化水素酸 6． 6 部（ 3 9． 2 モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温（ 2 4℃）にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水（ 1 3℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、 9 7 質量％） 1 8 0． 8 部（ 1， 7 2 0 モル当量）を 9 0 分間でゆっくり滴下した。なお、内温は 3 5℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温（ 2 4℃）にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（ 1 0℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸 1 7 5． 5 部と蒸留水 7 5 部の混合液を 3 0 分間で滴下し（内温は 3 5℃以下に調整した。）、室温（ 2 4℃）にて 3 0 分間攪拌した。

反応液中の沈殿をデカンテーション法で除去し、反応液の上澄み分を 8， 0 0 0 部の蒸留水（攪拌）に再沈し、 2 0 分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈殿を 8， 0 0 0 部の蒸留水に分散し、 1 5 分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を 4 回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液は pH が 6、電気伝導度が 2 5 μ S / c m であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を 1 4 6 部得た（収率 9 0％）。

^{1} H-NMR 測定（DMSO- d_6 、 4 0℃）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は 2． 4 4 で、重合度は 1 5 9 であり、重量平均分子量 Mw は 4． 2 万であった。

【 0 1 2 2 】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末 1． 0 0 0 g に 1 0． 0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 2 5℃にて 2 4 時間攪拌してから、更に 2 4 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 1 0． 0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 2 5℃にて 2 4 時間攪拌してから、更に 2 4 時間静置した。THF に溶けない沈殿部を濾取し、 1 0． 0 g の THF で洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまり THF 不溶分の量は 4 6 m g であり、質量比： 4． 6 質量％であった。

また、 ^{1} H-NMR 測定（DMSO- d_6 ）の結果、THF 不溶分の置換度は 2． 7 8 であった。

【 0 1 2 3 】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例 1 に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【 0 1 2 4 】

（比較例 1）

〔活性化〕

実施例 1 と同様な方法でセルロースの活性化を行った。

【 0 1 2 5 】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

活性化を行ったセルロース 2 3 8 部（固形分： 1 0 0 部）に氷酢酸 1， 0 0 0 部を加えた。次いで、氷酢酸（ 9 9． 5 質量％） 1， 0 0 0 部、硫酸（ 9 6 質量％） 1 4． 1 5 部（ 1 3 8． 5 モル当量）を加え、攪拌機で室温（ 2 4℃）にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水（ 1 3℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、 9 7 質量％） 5 0 0 部を滴下した。なお、内温は 3 5℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温（ 2 4℃）にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（ 1 0℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸 1 7 5 部と蒸留水 1 7 5 部の混合液を 3 0 分間で滴下し（内温は 3 5℃以下に調整した。）、室温（ 2 4℃）にて 3 0 分間攪拌した。

この反応液を加熱し、 7 3℃にて 6 時間攪拌した。

沈殿が見えない半透明の反応液を氷水で急冷し、8,000部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が $25\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を146部得た（収率92%）。

$^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ 、 40°C ）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.24で、重合度は199であり、重量平均分子量 M_w は5.1万であった。

10

【0126】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して 25°C にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25°C にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は20mgであり、質量比：2.0質量%であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果、THF不溶分の置換度は2.57であった。

20

【0127】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られなかった。

【0128】

（比較例2）

〔解重合〕

実施例2と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0129】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

30

解重合を行ったセルロース100部に氷酢酸400部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5質量%）400部、硫酸（96質量%）14.15部（138.5モル当量）を加え、攪拌機で室温（ 24°C ）にて1時間攪拌した。

反応混合物を冷水（ 13°C ）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97質量%）500部を滴下した。なお、内温は 35°C 以下に調整した。冷浴を撤去し室温（ 24°C ）にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（ 10°C ）で冷却し、攪拌しながら酢酸175部と蒸留水175部の混合液を30分間で滴下し（内温は 35°C 以下に調整した）、室温（ 24°C ）にて30分間攪拌した。

この溶液を 40°C にて48時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を8,000部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

40

この白色沈澱を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が $25\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を149部得た（収率90%）。

$^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ 、 40°C ）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.52で、重合度は157であり、重量平均分子量 M_w は4.2万であった。

50

【0130】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末 1.000 g に 10.0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 10.0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。THF に溶けない沈殿部を濾取し、10.0 g の THF で洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまり THF 不溶分の量は 192 mg であり、質量比：19.2 質量％であった。

また、 ^1H -NMR 測定（DMSO- d_6 ）の結果、THF 不溶分の置換度は 2.78 10
であった。

【0131】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例 1 に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られなかった。

【0132】

（実施例 6）

〔解重合〕

実施例 2 と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0133】

20

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

前記セルロース 100 部に氷酢酸 400 部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5 質量％）400 部、メタンスルホン酸（98 質量％）7.8 部（79.5 モル当量）及び 36 質量％濃塩酸 6.0 部（59.2 モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温（24℃）にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水（13℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97 質量％）500 部を滴下した。なお、内温は 35℃ 以下に調整した。冷浴を撤去し室温（24℃）にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（10℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸 175 部と蒸留水 175 部の混合液を 30 分間で滴下し（内温は 35℃ 以下に調整した）、室温（24℃）にて 30 分間攪拌した。 30

この溶液を 40℃ にて 48 時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を 8,000 部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20 分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を 8,000 部の蒸留水に分散し、15 分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を 4 回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液は pH が 6、電気伝導度が 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を 150 部得た（収率 92％）。

^1H -NMR 測定（DMSO- d_6 、40℃）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は 2.46 で、重合度は 158 であり、重量平均分子量 Mw は 4.2 万であった。 40

【0134】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末 1.000 g に 10.0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 10.0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。THF に溶けない沈殿部を濾取し、10.0 g の THF で洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまり THF 不溶分の量は 26 mg であり、質量比：2.6 質量％であった。 50

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定 ($\text{DMSO}-d_6$) の結果、 THF 不溶分の平均置換度は 2.65 であった。

【0135】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例 1 に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0136】

(実施例 7)

〔解重合〕

実施例 2 と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0137】

〔アセチル化〕

解重合を行ったセルロース 100 部 (水酸基のモル数: 1,852 モル当量) に氷酢酸 400 部を加えた。次いで、氷酢酸 (99.5 質量%) 400 部、メタンスルホン酸 (98 質量%) 4.0 部 (40.8 モル当量) 及び 36 質量% 濃塩酸 4.0 部 (39.5 モル当量) の混合液を加え、攪拌機で室温 (24℃) にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水 (13℃) で冷却し、攪拌しながら無水酢酸 (特級、97 質量%) 175.8 部 (1,670 モル当量) を 90 分間でゆっくり滴下した。なお、内温は 35℃ 以下に調整した。冷浴を撤去し室温 (24℃) にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水 (10℃) で冷却し、攪拌しながら酢酸 175.5 部と蒸留水 75 部の混合液を 30 分間で滴下し (内温は 35℃ 以下に調整した)、室温 (24℃) にて 30 分間攪拌した。

反応液中の沈殿をデカンテーション法で除去し、反応液の上澄み分を 8,000 部の蒸留水 (攪拌) に再沈し、20 分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を 8,000 部の蒸留水に分散し、15 分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を 4 回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液は pH が 6、電気伝導度が $25\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末 (セルロースジアセテート粉末) を 147 部得た (収率 90%)。

$^1\text{H-NMR}$ 測定 ($\text{DMSO}-d_6$ 、40℃) の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は 2.47 で、重合度は 158 であり、重量平均分子量 M_w は 4.2 万であった。

【0138】

〔テトラヒドロフラン (THF) への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末 1.000 g に 10.0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 10.0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。THF に溶けない沈殿部を濾取し、10.0 g の THF で洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまり THF 不溶分の量は 29 mg であり、質量比: 2.9 質量% であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定 ($\text{DMSO}-d_6$) の結果、THF 不溶分の平均置換度は 2.68 であった。

【0139】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例 1 に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0140】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

〔解重合〕

実施例 2 と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0141】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

解重合を行ったセルロース 100 部に氷酢酸 400 部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5 質量％）400 部、硫酸（96 質量％）8.1 部（79.3 モル当量）及び過塩素酸（60 質量％）9.9 部（59.1 モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温（24℃）にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水（13℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97 質量％）500 部を滴下した。なお、内温は 35℃ 以下に調整した。冷浴を撤去し室温（24℃）にて 4 時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水（10℃）で冷却し、攪拌しながら酢酸 175 部と蒸留水 175 部の混合液を 30 分間で滴下し（内温は 35℃ 以下に調整した）、室温（24℃）にて 30 分間攪拌した。

この溶液を 40℃ にて 48 時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を 8,000 部の蒸留水（攪拌）に再沈し、20 分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈殿を 8,000 部の蒸留水に分散し、15 分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を 4 回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液は pH が 6、電気伝導度が $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を 149 部得た（収率 92％）。

$^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ 、40℃）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は 2.37 で、重合度は 157 であり、重量平均分子量 M_w は 4.1 万であった。

【0142】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末 1.000 g に 10.0 g の THF を加えた。溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に 10.0 g の THF を加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25℃ にて 24 時間攪拌してから、更に 24 時間静置した。THF に溶けない沈殿部を濾取し、10.0 g の THF で洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまり THF 不溶分の量は 18 mg であり、質量比：1.8 質量％であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果、THF 不溶分の置換度は 2.58 であった。

【0143】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例 1 に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0144】

（実施例 9）

〔解重合〕

実施例 2 と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0145】

〔アセチル化〕

解重合を行ったセルロース 100 部（水酸基のモル数：1,852 モル当量）に氷酢酸 400 部を加えた。次いで、氷酢酸（99.5 質量％）400 部、硫酸（96 質量％）4.1 部（40.1 モル当量）及び過塩素酸（60 質量％）6.6 部（39.4 モル当量）の混合液を加え、攪拌機で室温にて 1 時間攪拌した。

反応混合物を冷水（13℃）で冷却し、攪拌しながら無水酢酸（特級、97 質量％）1

10

20

30

40

50

75. 8部(1, 670モル当量)を90分間でゆっくり滴下した。なお、内温は35℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温(24℃)にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水(10℃)で冷却し、攪拌しながら酢酸175.5部と蒸留水75部の混合液を30分間で滴下し(内温は35℃以下に調整した)、室温(24℃)にて30分間攪拌した。

反応液中の沈殿をデカンテーション法で除去し、反応液の上澄み分を8,000部の蒸留水(攪拌)に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。この洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が25μS/cmであった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末(セルロースジアセテート粉末)を150部得た(収率92%)。

¹H-NMR測定(DMSO-d₆、40℃)の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.40で、重合度は156であり、重量平均分子量M_wは4.1万であった。

【0146】

〔テトラヒドロフラン(THF)への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して25℃にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は24mgであり、質量比:2.4質量%であった。

また、¹H-NMR測定(DMSO-d₆)の結果、THF不溶分の平均置換度は2.66であった。

【0147】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られた。

【0148】

(比較例3)

〔解重合〕

実施例2と同様な方法でセルロースの解重合を行った。

【0149】

〔トリアセチル化及び脱アセチル化〕

解重合を行ったセルロース100部に氷酢酸400部を加えた。次いで、氷酢酸(99.5質量%)400部、36質量%濃塩酸14.0部を加え、攪拌機で室温(24℃)にて1時間攪拌した。

反応混合物を冷水(13℃)で冷却し、攪拌しながら無水酢酸(特級、97質量%)500部を滴下した。なお、内温は35℃以下に調整した。冷浴を撤去し室温(24℃)にて4時間攪拌し、半透明の白色液体を得た。

攪拌後、反応液を冷水(10℃)で冷却し、攪拌しながら酢酸175部と蒸留水175部の混合液を30分間で滴下し(内温は35℃以下に調整した)、室温(24℃)にて30分間攪拌した。

この溶液を40℃にて48時間攪拌した。沈殿が見えない半透明の反応液を8,000部の蒸留水(攪拌)に再沈し、20分間攪拌してから減圧ろ過した。こうして、白色沈殿を得た。

この白色沈澱を8,000部の蒸留水に分散し、15分間攪拌した後減圧ろ過した。こ

10

20

30

40

50

の洗浄工程を4回繰り返した。なお、最終の洗浄工程でのろ液はpHが6、電気伝導度が $25\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

凍結乾燥により乾燥し、白色粉末（セルロースジアセテート粉末）を150部得た（収率91%）。

$^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ 、 40°C ）の結果、前記セルロースジアセテート粉末の置換度は2.49で、重合度は158であり、重量平均分子量 M_w は4.2万であった。

【0150】

〔テトラヒドロフラン（THF）への不溶分の測定〕

前記セルロースジアセテート粉末1.000gに10.0gのTHFを加えた。溶液を密閉して 25°C にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。上澄みの溶液を分離してから、残りの沈殿部に10.0gのTHFを加えた。沈殿部の溶液を密閉して 25°C にて24時間攪拌してから、更に24時間静置した。THFに溶けない沈殿部を濾取し、10.0gのTHFで洗浄した後、真空乾燥した。

収量、つまりTHF不溶分の量は250mgであり、質量比：25質量%であった。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（ $\text{DMSO}-d_6$ ）の結果、THF不溶分の置換度は2.65であった。

【0151】

〔射出成形体の作製及び評価〕

実施例1に記載の方法と同様にして、前記低分子量セルロースジアセテートを射出成形すると、高強度低着色の成形物が得られなかった。

【0152】

各実施例及び比較例の評価結果を以下にまとめて示す。

【0153】

【表1】

	触媒A		触媒B		セルロースジアシレート		強度		色差 (ΔE)
	種類	量	種類	量	置換度	重合度	曲げ 弾性率 (MPa)	引張 強度 (MPa)	
		(質量%)		(質量%)					
実施例1	硫酸	7.8	塩化水素	2.2	2.26	276	6,200	82	A
実施例2	硫酸	7.8	塩化水素	2.2	2.41	156	4,300	60	A
実施例3	硫酸	3.9	塩化水素	1.4	2.43	159	4,000	56	A
実施例4	硫酸	7.8	臭化水素	4.8	2.40	156	4,200	58	A
実施例5	硫酸	3.9	臭化水素	3.2	2.44	159	4,000	56	A
実施例6	メタンスルホン酸	7.6	塩化水素	2.2	2.46	158	4,100	57	A
実施例7	メタンスルホン酸	3.9	塩化水素	1.4	2.47	158	4,100	56	A
実施例8	硫酸	7.8	過塩素酸	5.9	2.37	157	4,200	59	B
実施例9	硫酸	3.9	過塩素酸	4.0	2.40	156	4,100	57	B
比較例1	硫酸	13.6	—	—	2.24	199	2,400	36	E
比較例2	硫酸	13.6	—	—	2.52	157	1,000	15	E
比較例3	—	—	塩化水素	5.0	2.49	158	1,400	21	C

【0154】

なお、表1における触媒A及び触媒Bの量は、使用したセルロースの全量に対する各触媒の量を表す。

【 0 1 5 5 】

触媒 A 及び触媒 B の存在下でアシル化を行った実施例 1 乃至 9 は、触媒として硫酸単独又は塩化水素単独の存在下でアシル化を行った比較例 1 乃至 3 に比べ、得られる樹脂成形体の強度に優れ、かつ得られる樹脂成形体の着色が少ないことがわかる。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成 29 年 4 月 4 日 (2017.4.4)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程を有し、

前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である

セルロースアシレートの製造方法。

【 請 求 項 2 】

前記触媒 B が、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のセルロースアシレートの製造方法。

【 請 求 項 3 】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程、並びに、

得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有し、

前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である

樹脂組成物の製造方法。

【 請 求 項 4 】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程、

得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程、並びに、

得られた前記樹脂組成物を成形する工程を有し、

前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である

樹脂成形体の製造方法。

【 手 続 補 正 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 0 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 0 8 】

請求項 1 に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と

、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程を有し、前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であるセルロースアシレートの製造方法である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

請求項 3 に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程、並びに、得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有し、前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である樹脂組成物の製造方法である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

請求項 4 に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程、得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程、並びに、得られた前記樹脂組成物を成形する工程を有し、前記触媒 B が、塩化水素、臭化水素及び過塩素酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である樹脂成形体の製造方法である。

。

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 7 月 6 日 (2017.7.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下でアシル化及び解重合し、重合度が 100 以上 350 以下のセルロースアシレートを得る工程を有し、

前記触媒 B が、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である

セルロースアシレートの製造方法。

【請求項 2】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 A と、前記触媒 A 以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の触媒 B との存在下で

アシル化及び解重合し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程、並びに、

得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有し、

前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である

樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化及び解重合し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程、

得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程、並びに、

得られた前記樹脂組成物を成形する工程を有し、

前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である

樹脂成形体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

請求項1に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化及び解重合し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程を有し、前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であるセルロースアシレートの製造方法である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

請求項2に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化及び解重合し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程、並びに、得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程を有し、前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である樹脂組成物の製造方法である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

請求項 3 に係る発明は、

セルロースを、硫酸及びスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Aと、前記触媒A以外の無機酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の触媒Bとの存在下でアシル化及び解重合し、重合度が100以上350以下のセルロースアシレートを得る工程、得られた前記セルロースアシレートを含む樹脂組成物を調製する工程、並びに、得られた前記樹脂組成物を成形する工程を有し、前記触媒Bが、塩化水素及び臭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である樹脂成形体の製造方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 純明

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 川島 学

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 4C090 AA05 AA10 BA25 BA26 BB72 BB97 BD50 CA38 CA39 DA31