

(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
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143722 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 13/152 (2006.01) *D01F 2/00* (2006.01)
C08B 11/16 (2006.01) *D06M 13/184* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *D06M 13/395* (2006.01)
C08L 1/08 (2006.01) *D06M 101/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059976
- (22) 国際出願日: 2010年6月11日(11.06.2010)
- (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 2009-140697 2009年6月12日(12.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤井 日出子(AKAI Hideko).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2010/143722 A1

(54) Title: MODIFIED CELLULOSE FIBER AND CELLULOSE COMPLEX COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 修飾セルロース繊維及びそのセルロース複合体

(57) Abstract: Disclosed is a cellulose fiber which enables the production of a cellulose complex having high transparency, a low linear expansion coefficient and a high elastic modulus. Specifically disclosed are: a process for producing a modified cellulose fiber, which comprises a modification reaction step of reacting a cellulose with an aromatic compound in an organic acid to modify the cellulose with an aromatic-ring-containing substituent; a cellulose fiber modified with an aromatic-ring-containing substituent; a dispersion of the cellulose fiber; and a cellulose fiber complex produced using the dispersion.

(57) 要約: 本発明は、高透明性、低線膨張係数化、高弾性率を実現するセルロース複合体を得ることができる、セルロース繊維を提供することを目的とする。本発明は、セルロースを有機酸中で芳香族化合物と反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程を有する修飾セルロース繊維の製造方法、芳香環含有置換基で修飾されたセルロース繊維、該セルロース繊維の分散液、及びこれを用いたセルロース繊維複合体に関する。

明 細 書

発明の名称：修飾セルロース繊維及びそのセルロース複合体

技術分野

[0001] 本発明は、修飾セルロース繊維とこの修飾セルロース繊維を用いた複合体に関するものであり、特に修飾セルロース繊維の修飾置換基と修飾率を制御することで、高耐熱性と易解繊性と高生産性を実現し、セルロース複合体にした際の、高透明性、低線膨張係数化、高弾性率、加熱時強度向上等を実現する技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、バクテリアセルロースをはじめとするセルロースの微細繊維を用いた複合材料が盛んに研究されている。セルロースはその伸びきり鎖結晶が故に、低線膨張係数と高弾性率と高強度とを発現することが知られている。また、微細化することにより、複合材料とした際、高透明性を示す材料として注目されている。

[0003] 特許文献1においては、表面修飾したセルロースの微細繊維を用いて複合化することで、吸湿性及び透明性が向上した複合材を得ている。この表面修飾剤としては、脂肪族系のものが開示されており、特にアセチル基やメタクリロイル基が好ましいことが開示されている。

[0004] 特許文献2においては、光学異方性を制御する化合物として、芳香環構造を有する化合物を導入した改質繊維からなる不織布について開示されている。

[0005] 又、非特許文献1には、サーモトロピック液晶特性を示すベンゾイル化バクテリアセルロースが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2007-51266号公報

特許文献2：日本国特開2008-274461号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1 : Carbohydrate Polymers, Vol. 74, Issue 4, p 875-879 (2008)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記特許文献1において具体的に開示されているセルロースの微細繊維不織布（セルロースシート）の製造方法は、機械的に解繊したセルロース微細繊維の水懸濁液を、ガラスフィルターで濾過して脱水し、製膜する方法である。

しかしながら、本発明者が、特許文献1に開示される方法に従ってセルロース複合材料の製造を行ったところ、セルロースシートを製造する際の、セルロース微細繊維の水懸濁液の脱水のための濾過にかかる時間が長く、実用的な生産性が得られないことが判明した。

- [0009] 上記特許文献2において具体的に開示されている不織布（セルロースシート）は、N, N-ジメチルホルムアミド、エチルセルソルブ等の存在下で芳香環含有化合物とセルロースを反応させている。

しかしながら、本発明者が、特許文献2に開示される方法に従ってセルロースシートの製造を行ったところ、セルロースの結晶構造が明らかに破壊され、I型結晶構造の割合が低くなってしまったことがわかった。I型結晶構造の割合が低いセルロースシートは耐熱性に劣ることから、このセルロースシートと高分子材料とを複合化しても、低線膨張係数、高弾性率とはならず、加熱時にはガス発生等の影響で強度が低下すると考えられる。

- [0010] また、非特許文献1の方法で得られるベンゾイル化バクテリアセルロースは、ガラス転移温度を持つことから非晶質であると考えられ、これを高分子材料と複合化しても、低線膨張係数、高弾性率、高強度とはならない。

- [0011] 本発明は、上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、高耐熱性と易解繊性と高生産性を実現するセルロース繊維と、それを、複合体にした際の、高透明性、低線膨張係数化、高弾性率を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、修飾セルロース繊維の平均繊維径、結晶性、修飾置換基と修飾率を制御、または修飾する反応の際に有機酸を溶媒とすることで、高耐熱性と易解繊性と高生産性を達成できることを見出した。

即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

[1] セルロースを溶媒中で芳香族化合物と反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程を有する修飾セルロース繊維の製造方法であって、該修飾反応工程における該溶媒として有機酸を用いることを特徴とする修飾セルロース繊維の製造方法。

[2] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である[1]に記載の修飾セルロース繊維の製造方法。

[3] セルロースの全水酸基に対する芳香環含有置換基の修飾率が10モル%以上である[1]または[2]に記載の修飾セルロース繊維の製造方法。

[4] セルロースと有機酸とを含むセルロース分散液中でセルロースと芳香族化合物とを反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程と、抄紙工程とを有する修飾セルロース繊維シートの製造方法。

[5] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である[4]に記載の修飾セルロース繊維シートの製造方法。

[6] セルロースの全水酸基に対する芳香環含有置換基の修飾率が10モル%以上である[4]または[5]に記載の修飾セルロース繊維シートの製造方法。

[7] [1]～[3]のいずれか1つに記載の方法で得られた修飾セルロース繊維または[4]～[6]のいずれか1つに記載の方法で得られた修飾

セルロース繊維シートと、マトリクスとを複合化する工程を有する、セルロース繊維複合体の製造方法。

[8] セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維の分散液であって、該セルロース繊維の広角X線回折像の「走査角20~24度におけるセルロースI型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18~19度における平均回折強度」の比が0.8以下である修飾セルロース繊維分散液。

[9] セルロース繊維の平均繊維径が100nm以下である[8]に記載の修飾セルロース繊維分散液。

[10] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である[8]または[9]に記載の修飾セルロース繊維分散液。

[11] セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維であって、該セルロース繊維の広角X線回折像の「走査角20~24度におけるセルロースI型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18~19度における平均回折強度」の比が0.8以下である修飾セルロース繊維。

[12] セルロース繊維の平均繊維径が100nm以下である[11]に記載の修飾セルロース繊維。

[13] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である[11]または[12]に記載の修飾セルロース繊維。

[14] 平均繊維径が100nm以下であり、セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維を含む修飾セルロース繊維シートであって、下記(1)に示す複合材料としたときのC光によるヘーズ値が3以下である修飾セルロース繊維シート。

(1) 秤量40 g/m²となるように厚みを調整したセルロース繊維シートを、ビス(メタクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン96重量部、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)6重量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を混合した溶液に含浸させ、減圧下に一晚置いた後、2枚のガラス板にはさみ、無電極水銀ランプを用いて硬化後、ガラス板よりはずして190℃の真空オーブン中で4時間加熱して得た複合材料。

[15] [11] ~ [13] のいずれか1つに記載の修飾セルロース繊維または[14]に記載の修飾セルロース繊維シートと、マトリクスとを含むセルロース繊維複合体。

[16] セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維と、マトリクスとを含むセルロース繊維複合体であって、該セルロース繊維の広角X線回折像の「走査角20~24度におけるセルロースI型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18~19度における平均回折強度」の比が0.8以下であるセルロース繊維複合体。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、修飾セルロース繊維の平均繊維径、結晶性、修飾置換基と修飾率を制御あるいは修飾する反応の際に有機酸を溶媒とすることで、高耐熱性と易解繊性と高生産性を実現するとともに、セルロース複合体にした際の、高透明性、非着色性、低線膨張係数化、高弾性率、加熱時強度向上を実現することができる。さらには、芳香環含有置換基で修飾されたセルロース繊維を用いることで樹脂との親和性、特に芳香環を含有する樹脂との親和性が高められるといった効果が奏される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施

することができる。

I. 本発明の修飾セルロース繊維分散液の製造方法

本発明の修飾セルロース繊維分散液の製造方法は、セルロースを溶媒中で芳香族化合物と反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程を有し、該修飾反応時に、該溶媒として有機酸を用いることを特徴とする。

[0015] [セルロース]

本発明におけるセルロースとは、下記に示すようなセルロース含有物から一般的な精製を経て不純物を除去したものである。

[0016] <セルロース含有物>

セルロース含有物としては、針葉樹や広葉樹等の木質、コットンリントーやコットンリント等のコットン、さとうきびや砂糖大根等の絞りかす、亜麻、ラミー、ジュート、ケナフ等の靱皮繊維、サイザル、パイナップル等の葉脈繊維、アバカ、バナナ等の葉柄繊維、ココナツヤシ等の果実繊維、竹等の茎幹繊維、バクテリアが産生するバクテリアセルロース、バロニアやシオグサ等の海草やホヤの被囊等が挙げられる。これらの天然セルロースは、結晶性が高いので低線膨張率、高弾性率になり好ましい。バクテリアセルロースは微細な繊維径のものが得やすい点で好ましい。また、コットンも微細な繊維径なものが得やすい点で好ましく、さらに原料が得やすい点で好ましい。さらには針葉樹や広葉樹等の木質も微細な繊維径のものが得られ、かつ地球上で最大量の生物資源であり、年間約700億トン以上ともいわれる量が生産されている持続型資源あることから、地球温暖化に影響する二酸化炭素削減への寄与も大きく、経済的な点から優位である。このようなセルロース含有物を一般的な精製を経て本発明のセルロース原料とする。

[0017] <繊維径>

本発明に用いられるセルロースの繊維径は特に制限されるものではなく、数平均繊維径としては数 μm から数 mm である。一般的な精製を経たものは数 mm 程度であり、セルロースを解繊したものは数 nm である。例えばチッ

プ等の数cm大のものを精製したものである場合、リファイナーやビーター等の離解機で機械的処理を行い、数mm程度にすることが好ましい。なお、数平均繊維径の測定方法は特に限定されないが、例えばSEMやTEM等で観察して、写真の対角線に線を引き、その近傍にある繊維をランダムに12点抽出し、最も太い繊維と最も細い繊維を除去した10点の測定値を平均して求めることができる。

[0018] <セルロース含有物の精製方法>

本発明に用いられるセルロースは上記由来のセルロース含有物を通常の方法で精製して得られる。例えば、ベンゼン-エタノールで脱脂した後、ワイズ法で脱リグニン処理を行い、アルカリで脱ヘミセルロース処理をすることにより得られる。または一般的な化学パルプの製造方法、例えばクラフトパルプ、サリファイドパルプ、アルカリパルプの製造方法によって得られる。一般的に、セルロース含有物を蒸解釜で加熱処理して脱リグニン等の処理を行い、更に漂白処理等を行うものである。

[0019] [セルロースの修飾]

本発明において、セルロースは、溶媒として有機酸が存在する条件下で修飾される。修飾とは、セルロース中の水酸基が化学修飾剤と反応して化学修飾されているものである。

[0020] (修飾置換基)

化学修飾によってセルロースに導入される官能基としては、芳香環含有置換基である。芳香環含有置換基での修飾は、高耐熱性、易解繊性、高生産性を実現する上で好ましい。

[0021] 本発明者の検討によれば、芳香環含有置換基で修飾されたセルロースは、未修飾のセルロースまたは脂肪族含有置換基で修飾されたセルロースと比べて、高耐熱性、易解繊性が優れており、特に高生産性である点が優れていることがわかった。

芳香環含有置換基とは、炭化水素芳香族化合物、複素環芳香族化合物や非ベンゼノイド芳香族化合物由来の置換基である。炭化水素芳香族化合物とは

、ベンゼン、及びナフタレン、アントラセン等のベンゼン環の単環が2～12個縮合した化合物である。縮合数の上限は好ましくは6個以下である。複素環芳香族化合物とは、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール等の5～10員環の複素環の単環又はその2～12個縮合した化合物である。縮合数の上限は好ましくは6個以下である。非ベンゼノイド芳香族化合物とは、アヌレン等、シクロペンタジエニルアニオン等、シクロヘプタトリエニルカチオン等、トロポン等、メタロセン等、アセブレイアジレン等が挙げられる。これらの中では、炭化水素芳香族化合物、複素環芳香族化合物由来の置換基が好ましく、さらには炭化水素芳香族化合物由来の置換基が好ましい。また、特にベンゼン、ナフタレン、アントラセン由来の置換基が原料の得やすさの点で好ましい。

[0022] これらの芳香環含有置換基はその水素が炭素数1～12のアルキルで置換されていても構わない。また、芳香環含有置換基は、上記炭化水素芳香族化合物、複素環芳香族化合物や非ベンゼノイド芳香族化合物が2個以上、単結合あるいは炭素数1～3のアルキルで連結されていても構わない。

芳香環含有置換基において、芳香環とセルロースを結合する連結基としては、セルロースの水酸基と反応した結果得られたものであれば特に限定されるものではないが、エステル基、エーテル基、カルバマート基が好ましく、エステル基が特に好ましい。

[0023] 即ち、本発明の修飾セルロースに導入される修飾置換基の芳香環含有置換基としては、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントロイル基等が好ましく、とりわけベンゾイル基が好ましい。

[0024] (化学修飾剤)

修飾方法としては、特に限定されるものではないが、セルロースと次に挙げるような化学修飾剤とを反応させる方法がある。本発明においては、これらの反応は溶媒として有機酸が存在する条件下で行われるが、必要に応じて他の溶媒、触媒等を併用したり、加熱、減圧等を行うこともできる。

[0025] 化学修飾剤の種類としては、例えば、エステル基を形成させる場合は、酸

、酸無水物、ハロゲン化試薬等が、エーテル基を形成させる場合は、フェノール系化合物、フェノキシラン、オキシラン（エポキシ）等の環状エーテル化合物等が、カルバマート基を形成させる場合はイソシアナート化合物等が挙げられる。これらの化学修飾剤は、1種又は2種以上用いても構わない。

[0026] エステル基を形成させる化学修飾剤である酸としては、例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸等が、酸無水物としては、例えば無水安息香酸、無水フタル酸等が挙げられる。ハロゲン化試薬としては、例えばベンゾイルハライド、ナフトイルハライド等が挙げられる。

[0027] エーテル基を形成させる化学修飾剤であるフェノール系化合物としては、フェノール、ナフトール等が、またフェノキシラン等、フェニルオキシラン（エポキシ）等の環状エーテル化合物が挙げられる。

[0028] カルバマート基を形成させる化学修飾剤であるイソシアナート化合物としては、フェニルイソシアナート等が挙げられる。

[0029] これらの中では特にベンゾイルハライド、ナフトイルハライド、無水安息香酸が好ましい。これらの化学修飾剤は、1種又は2種以上用いても構わない。

[0030] （化学修飾率）

ここでいう化学修飾率とは、セルロース中の全水酸基のうちの化学修飾されたものの割合を示し、化学修飾率は下記の滴定法によって測定することができる。

[0031] 〈測定方法〉

乾燥した修飾セルロース0.05gを精秤しこれにメタノール6ml、蒸留水2mlを添加する。これを60～70℃で30分攪拌した後、0.05N水酸化ナトリウム水溶液10mlを添加する。これを60～70℃で15分攪拌しさらに室温で一日攪拌する。ここにフェノールフタレインを用いて0.02N塩酸水溶液で滴定する。

[0032] ここで、滴定に要した0.02N塩酸水溶液の量Z（ml）から、化学修

飾により導入された置換基のモル数Qは、下記式で求められる。

$$Q \text{ (mol)} = 0.05 \text{ (N)} \times 10 \text{ (ml)} / 1000 - 0.02 \text{ (N)} \times Z \text{ (ml)} / 1000$$

この置換基のモル数Qと、化学修飾率X (mol%) との関係は、以下の式で算出される (セルロース = $(C_6O_5H_{10})_n = (162.14)_n$, 繰り返し単位1個当たりの水酸基数 = 3, OHの分子量 = 17)。なお、以下において、Tは置換基の分子量である。

[0033] [数1]

$$\frac{\text{サンプル量}}{162.14 + (T - 17) \times \frac{3X}{100}} = \frac{Q}{\frac{3X}{100}}$$

[0034] これを解いていくと、以下の通りである。

[0035] [数2]

$$X = \frac{100}{3} \times \frac{162.14 \times Q}{\{\text{サンプル量} - Q \times (T - 17)\}}$$

[0036] 本発明の修飾セルロース繊維分散液の製造方法においては、セルロースを芳香環含有置換基で修飾し修飾率を制御あるいは修飾する反応方法を制御することで所定の修飾率を有するセルロースを得る。修飾率を制御する場合、化学修飾率は、セルロースの全水酸基に対して、10モル%以上であることを特徴とする。好ましくは11モル%以上、特に好ましくは15モル%以上である。また、通常60モル%以下、好ましくは55モル%以下、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは45モル%以下、特に好ましくは40モル%以下である。

ここで修飾率を制御あるいは修飾する反応方法を制御するとは、セルロースの全水酸基に対する化学修飾剤の添加量を制御、あるいは修飾反応の反応

時間と温度を制御することなどを示す。

[0037] 化学修飾することで、セルロース繊維の熱分解温度が上昇し、耐熱性が高くなり、加熱時の着色が小さくなり好ましい。特に本発明の修飾反応は、セルロースのI型結晶構造がよく維持され、耐熱性に優れる。これは、本発明の修飾反応が、反応時に溶媒として有機酸を用いることでI型結晶構造を壊さずに繊維を膨潤させ、この状態で修飾を行うことで、より均一な修飾を可能にしているためと思われる。なお、熱分解温度は下記に示す方法により測定される。

[0038] この化学修飾率が低すぎると、複合化の後処理で加熱した際に、着色が大きくなり、化学修飾率が高すぎると、セルロース繊維の結晶構造が破壊され結晶性が低下するため、得られる複合材料の線膨張係数が大きくなってしまいうという問題点があり好ましくない。また、化学修飾率が低すぎると、親水性が高くなり、脱水の際の濾過時間が長くなったり、得られたセルロース繊維の含水率が高くなり好ましくない。特に、セルロース原料として木質を用いる場合、化学修飾率が低いと複合化の後処理で加熱した際に、着色してしまうため好ましくない。さらには、本発明者の検討によると、芳香環含有置換基で修飾し、上記化学修飾率の範囲の修飾セルロースは、解繊がしやすく、セルロース複合体とした際の透明性が高くなることがわかった。詳細な理由はわからないが、おそらく置換基の立体障害によりセルロース鎖同士がばらけやすくなったと考えられる。

[0039] <熱分解温度>

本発明における修飾セルロースの熱分解温度は、300℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは335℃以上である。上限は、特に限定はないが、通常400℃以下である。熱分解温度が低すぎると、熱分解による着色が増加するといった問題点がある。本発明の修飾セルロース繊維は、上記のように熱分解温度が高いため耐熱性が良いが、その理由は、6位の水酸基が修飾されることにより、主鎖の開裂が抑制されるためと予想される。

[0040] 熱分解温度は、修飾セルロースを温度23℃、湿度50%に48時間以上

調湿し、これをTG-DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて窒素下、室温から600℃まで10℃/分で昇温していったときのTGから求めた接線の交点を熱分解温度とすることで求められる。

[0041] [修飾セルロース繊維分散液の製造方法]

本発明の修飾セルロース繊維分散液の製造方法においては、セルロースを芳香環含有置換基で修飾し修飾率を制御あるいは修飾する反応方法を制御することで所定の修飾率を有するセルロースの分散液を得る。本発明の製造方法で得られた修飾セルロース繊維分散液をセルロース複合体とし、透明用途に用いる場合は、セルロースを微細繊維に解繊することが好ましい。修飾は、精製して得られたセルロースに行ってもよいし、セルロースを微細繊維に解繊してから行ってもよいし、セルロース繊維を例えばシート等に成形してから行ってもよい。微細繊維の表面を均一に修飾する場合は、セルロースを微細繊維に解繊した後及びセルロース繊維を例えばシート等に成形した後に行ってもよいが、精製して得られた未解繊のセルロースを修飾した後に解繊した場合、解繊がしやすく、脱溶媒のための濾過時間が短くなるので生産性の点で好ましい。

[0042] このような修飾セルロース繊維の製造方法について更に詳しく説明する。

シート等に成形する前のセルロースを修飾する場合、精製後のセルロースを修飾してもよいし、微細繊維に解繊してから行ってもよいが、微細繊維に解繊してから行う場合、溶媒を除去するのに労力を必要とするため、精製後未解繊のセルロースを修飾する方が好ましい。この場合、化学修飾は通常の方法をとることができるが、通常精製後のセルロースは含水状態であるので、この水を反応溶媒等と置換して、化学修飾剤と水との反応を極力抑制することが重要である。また、ここで水を除去するために乾燥すると、後の微細化が進行しにくくなるため乾燥工程を入れることは好ましくない。

[0043] 化学修飾は、通常の方法をとることができる。すなわち、常法に従って、セルロースと化学修飾剤とを反応させることによって化学修飾を行うことができる。この際、本発明の製造方法では、溶媒として有機酸を用いるが、必

要に応じて他の溶媒や触媒を用いたり、加熱、減圧等を行ってもよい。

[0044] 化学修飾剤の量は、特に限定はなく、化学修飾剤の種類によっても異なるが、通常セルロースの水酸基のモル数に対して、0.01倍以上、0.05倍以上、100倍以下、50倍以下が好ましい。

[0045] (溶媒)

有機酸とは、有機化合物の酸の総称である。有機酸は主にカルボン酸、スルホン酸である。カルボン酸としては、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の脂肪族カルボン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪族不飽和カルボン酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸等の脂肪族ジカルボン酸、安息香酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸、ピルビン酸等のオキシカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等のカルボン酸が挙げられる。スルホン酸としては、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、脂肪族不飽和スルホン酸、脂肪族ジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸等が挙げられる。

[0046] 有機酸の中でも特に酸解離定数 pK_a が 5.0 以下であるものが好ましい。好ましくは 4.8 以下であるものが好ましい。また、 pK_a は 0.1 以上、好ましくは 1.0 以上であることが好ましい。

[0047] 酸解離定数 pK_a が 5.0 以下である有機酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オレイン酸、リノール酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸、安息香酸、フタル酸、ピルビン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸が挙げられる。

[0048] 上記有機酸の中でも特に脂肪族の有機酸が好ましい。脂肪族であれば、モノ体であってもジ体であってもそれ以上であっても構わない。さらにそれら脂肪族の有機酸はカルボン酸であることが好ましい。更に脂肪族カルボン酸の中でも脂肪鎖の炭素数が 1 から 7 であることが好ましく、1 から 5 であることが更に好ましい。特にその中でも、酢酸や蔞酸が好ましい。

[0049] 酢酸等の有機酸を用いることで、修飾がセルロースに均一に進行するため

、後の解繊がしやすくなったり、高耐熱性、高生産性を呈するようになると考えられる。

[0050] 溶媒の量は、特に限定はないが、通常セルロース重量に対して、0.5倍以上、1倍以上、200倍以下、100倍以下が好ましい。

[0051] 有機酸と併用できるその他の溶媒としては、化学修飾反応を阻害しない有機溶媒を用いることが好ましい。

[0052] さらに有機酸や後述する触媒と相溶性のある有機溶媒が好ましい。かかる有機溶媒としては、例えばアセトン、ピリジン等の有機溶媒等が挙げられる。また、その他の溶媒を有機酸と併用する場合、その他の溶媒の混合比は、それぞれが相溶しており、さらには後述する触媒が相溶していれば任意であるが、通常全溶媒に占めるその他の溶媒の比率が1vol%以上程度であり、通常50vol%以下、更には40vol%以下、中でも30vol%以下であることが好ましい。

[0053] (触媒)

触媒としてはピリジンやトリエチルアミン、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒や、酢酸、硫酸、過塩素酸等の酸性触媒を用いることが好ましい。触媒の量は、特に限定はなく、種類によっても異なるが、通常セルロースの水酸基のモル数に対して、0.01倍以上、0.05倍以上、100倍以下、50倍以下が好ましい。

[0054] (温度条件)

温度条件としては、高すぎるとセルロースの黄変や重合度の低下等が懸念され、低すぎると反応速度が低下することから10~130℃が好ましい。反応時間は化学修飾剤や化学修飾率にもよるが数分から数十時間である。

[0055] このようにして化学修飾を行った後は、反応を終結させるために有機溶剤や水で十分に洗浄することが好ましい。未反応の化学修飾剤が残留していると、後で着色の原因になったり、樹脂と複合化する際に問題になったりするので好ましくない。

[0056] シート等の成形体の化学修飾は、シートを製造後、アルコール等の有機溶

媒で置換した後、更にシートを乾燥した後に行っても、乾燥せずに行っても構わないが、乾燥した後に行った方が化学修飾の反応速度が速くなるため好ましい。乾燥する場合は送風乾燥、減圧乾燥してもよいし、加圧乾燥してもよい。また、加熱しても構わない。

シートの化学修飾も、通常の方法をとることができ、上述のとおりである。

[0057] (洗浄)

化学修飾を行った後は、反応を終結させるために水で十分に洗浄することが好ましい。未反応の化学修飾剤が残留していると、後に着色の原因になったり、樹脂と複合化する際に問題になったりするので好ましくない。また、水で十分に洗浄した後、さらに残留する水をアルコール等の有機溶媒で置換することが好ましい。この場合、シートをアルコール等の有機溶媒に浸漬しておくことで容易に置換することができる。

[0058] [解繊工程]

本発明において、透明なセルロース複合体を得るためには、セルロースを解繊し微細繊維とすることが必要である。微細繊維を得るために解繊工程を行うが、その方法について説明する。解繊工程は、精製後のセルロースに行う場合もあるし、セルロースを化学修飾した後に行う場合もあるが、精製して得られた未解繊のセルロースを修飾した後に解繊した場合、解繊がしやすく、脱溶媒のための濾過時間が短くなるので生産性の点で好ましい。

[0059] 解繊工程の具体的な方法としては、特に制限はないが、例えば、直径1mm程度のセラミック製ビーズをセルロース濃度0.1~10重量%、例えば1重量%程度のセルロース分散液に入れ、ペイントシェーカーやビーズミル等を用いて振動を与え、セルロースを解繊する方法などが挙げられる。

また、ブレンダータイプの分散機や高速回転するスリットの間、このようなセルロース分散液を通して剪断力を働かせて解繊する方法（高速回転ホモジナイザー）や、高圧から急に減圧することによって、セルロース繊維間に剪断力を発生させて解繊する方法（高圧ホモジナイザー法）、マスコマイ

ザーXのような対向衝突型の分散機（増幸産業（株）社製）等を用いる方法などが挙げられる。特に、高速回転ホモジナイザーや高圧ホモジナイザー処理は、解繊の効率が向上する。

[0060] これらの処理で解繊する場合は、セルロース分散液中の固形分濃度（セルロース濃度）が0.2重量%以上10重量%以下、特に0.3重量%以上、6重量%以下で行う。この解繊工程に供するセルロース分散液中の固形分濃度が低過ぎると処理するセルロース量に対して液量が多くなり過ぎ効率が悪く、固形分濃度が高過ぎると流動性が悪くなるため、解繊処理に供するセルロース分散液は適宜水を添加するなどして濃度調整する。

[0061] 高速回転ホモジナイザーの場合、回転数が高い方が、剪断力が掛かり解繊効率が高い。回転数としては例えば10000rpm以上が好ましく、15000rpm以上が更に好ましく、20000rpm以上が特に好ましい。また、時間は1分以上が好ましく、5分以上が更に好ましく、10分以上が特に好ましい。剪断により発熱が生じる場合は液温が50℃を越えない程度に冷却することが好ましい。また、分散液に均一に剪断力がかかるように攪拌または循環することが好ましい。高速回転で解繊する方法や、高圧ホモジナイザー法で液を100MPa以上の高圧雰囲気下から噴出させる。

[0062] 高圧ホモジナイザーを用いる場合、セルロース分散液を増圧機で30MPa以上、好ましくは100MPa以上、より好ましくは150MPa以上、更に好ましくは220MPa以上に加圧し、細孔直径50 μ m以上のノズルから噴出させ、圧力差が30MPa以上、好ましくは80MPa以上、より好ましくは90MPa以上となるように減圧する。この圧力差で生じるへき開現象により、セルロース繊維を解繊する。ここで、高圧条件の圧力が低い場合や、高圧から減圧条件への圧力差が小さい場合には、解繊効率が下がり、所望の繊維径とするための繰り返し噴出回数が多く必要となるため好ましくない。また、セルロース分散液を噴出させる細孔の細孔直径が大き過ぎる場合にも、十分な解繊効果が得られず、この場合には、噴出処理を繰り返し行っても、所望の繊維径のセルロース繊維が得られないおそれもある。

[0063] セルロース分散液の噴出は、必要に応じて複数回繰り返すことにより、微細化度を上げて所望の繊維径のセルロース繊維を得ることができる。この繰り返し回数（パス数）は、通常1回以上、好ましくは3回以上で、通常20回以下、好ましくは15回以下である。パス数が多い程、微細化の程度を上げることができるが、過度にパス数が多いとコスト高となるため好ましくない。

[0064] 高圧ホモジナイザーとしては特に限定はないが、具体的装置としては、ガウリン社製やスギノマシン社製の「スターバーストシステム」を用いることができる。

噴出時の高圧条件は高い程、圧力差により大きなへき開現象でより一層の微細化を図ることができるが、装置仕様の上限として、通常245MPa以下である。

同様に、高圧条件から減圧下への圧力差も大きいことが好ましいが、一般的には、増圧機による加圧条件から大気圧下に噴出することで、圧力差の上限は通常245MPa以下である。

[0065] また、セルロース分散液を噴出させる細孔の直径は小さければ容易に高圧状態を作り出せるが、過度に小さいと噴出効率が悪くなる。この細孔直径は50 μ m以上800 μ m以下、好ましくは100 μ m以上500 μ m以下、より好ましくは150 μ m以上350 μ m以下である。

噴出時の温度（分散液温度）には特に制限はないが、通常5 $^{\circ}$ C以上100 $^{\circ}$ C以下である。温度が高すぎると装置、具体的には送液ポンプや高圧シール部等の劣化を早める恐れがあるため好ましくない。

[0066] なお、噴出ノズルは1本でも2本でもよく、噴出させたセルロースを噴出先に設けた壁やボール、リングにぶつけてもよい。更にノズルが2本の場合には噴出先でセルロース同士を衝突させてもよい。

なお、このような高圧ホモジナイザーによる処理のみでも、本発明の微細セルロース繊維分散液を得ることは可能であるが、その場合には、十分な微細化度とするための繰り返し回数が多くなり、処理効率が悪いことから、1

～5回程程度の高圧ホモジナイザー処理後に後述の超音波処理を行って微細化することが好ましい。

[0067] 本発明において、超音波処理するセルロース分散液のセルロース濃度は、0.01～10重量%、特に0.1～5重量%、とりわけ0.2～2重量%であることが好ましい。超音波を照射するセルロース分散液のセルロース濃度が低過ぎると非効率であり、高過ぎると粘度が高くなり解繊処理が不均一になる。従って、本発明においては、超音波処理に供されるセルロース分散液のセルロース濃度が上記所定濃度となるように、必要に応じて水及び／又は有機溶媒を添加する。

[0068] なお、セルロース分散液の分散媒としての有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルコール類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、その他水溶性の有機溶剤の1種又は2種以上を用いることができる。さらには非水溶性の有機溶媒も併用することができるが、好ましくは、分散媒は有機溶媒と水との混合液又は水であり、特に水であることが好ましい。

[0069] また、超音波を照射するセルロース分散液中のセルロース繊維の数平均繊維径は、上述の解繊により10 μ m以下、特に2 μ m以下にしておくことが好ましい。さらに好ましくは1 μ m以下であることが好ましい。

[0070] セルロース分散液に照射する超音波の周波数は15kHz～1MHz、好ましくは20kHz～500kHz、更に好ましくは20kHz～100kHzである。照射する超音波の周波数が小さ過ぎると後述のキャビテーションが発生しにくく、大き過ぎると発生したキャビテーションが物理的な作用を発生させるまでに大きく成長することなく消滅してしまうため、微細化効果が得られない。また、超音波の出力としては、実行出力密度として1W/cm²以上であり、好ましくは10W/cm²以上、更に好ましくは20W/cm²以上である。超音波の出力が小さ過ぎると微細化効率が低下して、十分な微細化を行うために長時間の照射が必要であり、実用的ではない。なお、超音波の実行出力密度の上限は振動子やホーン等の耐久性の点から500W

／ cm^2 以下である。

[0071] なお、超音波の実効出力密度は水500mLの温度上昇から計算することができる。具体的には、容器に水500mLを投入し、この水に超音波を照射してそのときの温度上昇の程度を測定し、下記式に従って計算することにより求められる。

$$P = (T / s) \times 4.18 \times 500 / A$$

ここで、Pは超音波の実効出力密度 (W / cm^2)、Tは上昇温度 ($^{\circ}\text{C}$)、sは時間 (秒)、Aは超音波の振動部の面積 (cm^2)であり、ホーンタイプの場合はその端面の面積である。また、浴槽式の場合は振動子取り付け面の面積に相当する。

[0072] なお、温度の測定に際しては、投入した超音波のエネルギーにより生じた熱が外部に伝わらないように、水を入れる容器は十分に断熱する必要がある。また、室温よりも高い温度では熱が外部に伝わりやすいため、室温よりも10 $^{\circ}\text{C}$ まで上がった時の温度とその時の時間を用いて上記式により計算する。

[0073] 超音波の照射方法には特に制限はなく、各種の方法が利用できる。例えば、超音波振動子の振動を伝えるホーンを直接上記のセルロース分散液に挿入することにより、直接セルロース繊維を微細化する方法や、セルロース分散液を入れた容器の床や壁の一部に超音波振動子を設置してセルロース繊維を微細化する方法や、超音波振動子を装着した容器に水等の液体を入れ、その中にセルロース分散液を入れた容器を漬すことにより、水等の液体を介して間接的に超音波振動をセルロース分散液に与えて微細化する方法が採用できる。中でも、ホーンを直接セルロース分散液に挿入する方法は直接超音波エネルギーを伝達することができエネルギー密度を高くできるので効率がよく、好適に利用される。

[0074] セルロース分散液は一定の量に対して一定時間所定の周波数の超音波を所定の実効出力密度で照射した後、全量を入れ替えるバッチ式の処理方法で微細化処理しても良く、また、ホーンの近傍や、床や壁に超音波振動子を設置

した処理容器に一定量のセルロース含有物分散液を流通させて、連続的に超音波を当てる方法で処理を行っても良い。また、一つの処理容器の中に超音波振動子を複数設置しても良いし、一つの処理容器に一つの振動子を設置した処理容器を複数個連結して用いても良い。特に、連続的にセルロース含有物分散液を流して処理する場合、振動子を有する処理容器を直列に連結して、セルロース分散液を順次流通させる方法は、効率の面から好適である。その際に、複数の振動子は同一の周波数でも良いし、周波数を変化させても良い。

[0075] また、超音波は連続的に照射しても良く、所定の間隔で間欠的に照射しても良い。例えば0.1～0.9秒間の超音波照射と0.9～0.1秒間の休止運転とを交互に繰り返し行う方法であっても良い。

超音波処理を行うと、与えたエネルギーが熱に変換されてセルロース分散液の温度が上昇する。従って、一定の処理条件で微細化処理を行うために、冷却もしくは加熱などにより、セルロース分散液の温度を一定にすることが好ましい。超音波処理時の温度は1～80℃が好ましく、より好ましくは10～60℃、更に好ましくは15～40℃である。この温度が低過ぎると水を分散媒に用いた場合、凍結してしまい、処理不能となる。即ち、固体の氷ではキャビテーションの発生が困難であり、また、水と氷が混在している場合には、氷の表面でキャビテーションが発生してエネルギーを消費するため、セルロースの微細化効率が低下する。逆に、処理温度が高過ぎると超音波振動子面に微小な水蒸気等の蒸気が発生し、エネルギー効率が低下するため、好ましくない。

[0076] 超音波照射の処理時間は、分散液中のセルロース繊維が所望の微細化度に微細化されるような時間であれば良く、用いた超音波の出力や周波数、超音波照射前のセルロース繊維の繊維径等により適宜設定される。

超音波処理によりセルロース繊維が微細化される原理は完全に解明されていないが、以下の現象が発生していると推測される。

[0077] 即ち、水などの液体中にセルロース繊維が懸濁、分散している状態で、超

音波を照射すると、超音波振動子から発生した超音波がセルロース繊維に当たり、セルロース繊維と水との界面にキャビテーションが発生する。発生したキャビティは急激に収縮して消滅するが、その際に、周辺に大きな剪断力を発生させる。これによりセルロース繊維の表面から微細なセルロース繊維が剥離されることにより、微細セルロース繊維が生成する。

[0078] <平均繊維径>

上記方法によって解繊されたセルロース分散液中のセルロース繊維の繊維径は、分散液中の分散媒を乾燥除去した後、SEMやTEM等で観察することにより計測して求めることができる。

本発明により得られる解繊された修飾セルロース繊維の数平均繊維径は、高透明なセルロース複合体を得るためには、好ましくは100nm以下であることを特徴とする。80nm以下であることがさらに好ましく、50nm以下であることが特に好ましい。尚、この平均繊維径の下限は通常4nm以上である。

[0079] <セルロースI型結晶>

本発明に用いられるセルロース繊維は、セルロースI型結晶構造を有するものである。

セルロースI型結晶構造とは、例えば、朝倉書店発行の「セルロースの事典」新装版第一刷P. 81~P. 86、あるいはP. 93~99に記載の通りのものであり、ほとんどの天然セルロースはセルロースI型結晶構造である。これに対して、セルロースI型結晶構造ではなく、例えばセルロースII、III、IV型構造のセルロース繊維はセルロースI型結晶構造を有するセルロースから誘導されるものである。セルロースI型結晶は、他の結晶構造より結晶弾性率が高いため、高弾性率、高強度、低線膨張係数であり好ましい。

[0080] セルロース繊維がI型結晶構造であることは、その広角X線回折像測定により得られる回折プロファイル（広角X線回折像）において、走査角 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の二つの位置に典型的なピーク

をもつことから同定することができる。

一方、セルロース I 型結晶構造が壊れた場合、 $2\theta = 18 \sim 19^\circ$ 付近に非晶質に由来するハローが観測されるようになる。I 型以外の結晶構造を有する場合にもこの近傍にピークを示すようになる。

本発明の修飾セルロース繊維分散液に含まれるセルロースは、「走査角 $20 \sim 24$ 度におけるセルロース I 型結晶構造由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角 $18 \sim 19$ 度における平均回折強度」（非晶質等の I 型以外の構造を反映）の比が 0.8 以下である。好ましくは 0.7 以下、特に 0.6 以下、中でも 0.5 以下である。該強度比は低いほどよいが、実用的には 0.01 以上程度である。

[0081] I I. 本発明の修飾セルロース繊維分散液

本発明の修飾セルロース繊維分散液は、セルロースの全水酸基の 10 モル % 以上が芳香環含有置換基により修飾されたセルロース I 型結晶構造を有するセルロース繊維の分散液であって、該セルロース繊維の広角 X 線回折像の「走査角 $20 \sim 24$ 度におけるセルロース I 型結晶構造由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角 $18 \sim 19$ 度における平均回折強度」の比が 0.8 以下であることを特徴とする。好ましくは 0.7 以下、特に 0.6 以下、中でも 0.5 以下である。該強度比は低いほどよいが、実用的には 0.01 以上程度である。

[0082] 本発明の修飾セルロース繊維分散液は、セルロース I 型結晶構造を保ったままセルロースを膨潤させた状態で、セルロースと化学修飾剤との反応を行い、必要に応じて解繊工程を経ることで得られる。セルロースを膨潤させる方法は特に限定されず、化学修飾反応時に溶媒として繊維膨潤効果のある溶媒を選択することが可能である。溶媒としては例えば、メタノールやエタノール等のアルコールやエチレングリコール等のジオールや、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒、ピリジン等の複素環式化合物などがあげられる。中でも化学修飾反応時の溶媒として有機酸を用いる、前述 I. の製造方法が好ましい。解繊工程についても、I. に記載した方法を用いること

ができる。

- [0083] 本発明の修飾セルロース繊維分散液に含まれるセルロースの化学修飾率は、セルロースの全水酸基に対して、10モル%以上であることを特徴とする。好ましくは11モル%以上、特に好ましくは15モル%以上である。また、通常60モル%以下、好ましくは55モル%以下、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは45モル%以下、特に好ましくは40モル%以下である。修飾率の測定方法は前述I.の製造方法と同様である。
- [0084] 化学修飾することで、セルロース繊維の熱分解温度が上昇し、耐熱性が高くなり、加熱時の着色が小さくなり好ましい。特に本発明の修飾反応は、セルロースのI型結晶構造がよく維持され、耐熱性に優れる。
- [0085] これは、本発明の修飾反応が、反応時にI型結晶構造を壊さずに繊維を膨潤させ、この状態で修飾を行うことで、より均一な修飾を可能にしているためと思われる。
- [0086] この化学修飾率が低すぎると、複合化の後処理で加熱した際に、着色が大きくなり、化学修飾率が高すぎると、セルロース繊維の結晶構造が破壊され結晶性が低下するため、得られる複合材料の線膨張係数が大きくなってしまいうという問題点があり好ましくない。また、化学修飾率が低すぎると、親水性が高くなり、脱水の際の濾過時間が長くなったり、得られたセルロース繊維の含水率が高くなり好ましくない。特に、セルロース原料として木質を用いる場合、化学修飾率が低いと複合化の後処理で加熱した際に、着色してしまうため好ましくない。さらには、本発明者の検討によると、芳香環含有置換基で修飾し、上記化学修飾率の範囲の修飾セルロースは、解繊がしやすく、セルロース複合体とした際の透明性が高くなることがわかった。詳細な理由はわからないが、おそらく置換基の立体障害によりセルロース鎖同士がばらけやすくなったと考えられる。
- [0087] <熱分解温度>
- 本発明の修飾セルロース繊維分散液に含まれるセルロースの熱分解温度は、300℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは335℃以上であ

る。上限は、特に限定はないが、通常400℃以下である。熱分解温度が低すぎると、熱分解による着色が増加するといった問題点がある。本発明の修飾セルロース繊維分散液に含まれるセルロースは、上記のように熱分解温度が高いため耐熱性が良いが、その理由は、6位の水酸基が修飾されることにより、主鎖の開裂が抑制されるためと予想される。

[0088] <平均繊維径>

上記I.の方法によって解繊された本発明の修飾セルロース繊維分散液中のセルロース繊維の繊維径は、分散液中の分散媒を乾燥除去した後、SEMやTEM等で観察することにより計測して求めることができる。

[0089] 本発明により得られる解繊された修飾セルロース繊維分散液に含まれるセルロース繊維の数平均繊維径は、高透明なセルロース複合体を得るためには、好ましくは100nm以下であることを特徴とする。80nm以下であることがさらに好ましく、50nm以下であることが特に好ましい。尚、この平均繊維径の下限は通常4nm以上である。

[0090] 本発明の修飾セルロース繊維分散液は、上記修飾工程および解繊工程を経た後、その用途に応じて、分散媒（溶媒）濃度の調整、分散媒の置換、各種添加剤の添加等を適宜行うことができる。

解繊工程を終了した解繊液は基本的に水を分散媒としているため、水を分散媒（溶媒）として用いる場合はそのまま、または水で希釈することができる。また、水以外の有機溶媒を追加することもできるし、追加したのちに所望の組成比まで濃縮することもできる。水以外の溶媒を用いる場合は、溶媒の置換が必要となる。この場合は、溶媒を追加したのち、濃縮により水を除去することが好ましい。溶媒を追加する際は、凝集がおこらないように攪拌等を行いながらゆっくりと追加することが好ましい。また、濃縮を行う際には、系内が不均一にならないよう、注意することが必要である。系内が不均一になると、セルロースの凝集が起こる場合があり、それによって、セルロース繊維複合体のヘーズが高くなるので注意が必要である。溶媒置換を行う際は、上記以外の方法も可能であるが、セルロースを乾燥させずに置換する

ことが重要である。

[0091] 分散媒として用いる溶媒は、水及び／または水溶性有機溶媒であることが好ましい。解織工程を終了した解織液は基本的に水及び／または水溶性有機溶媒を分散媒として行われることが多いため、非水溶性有機溶媒に置換するには多量の置換のための溶剤と時間がかかり好ましくない。

[0092] また、ここでいう水溶性有機溶媒とは、一気圧において、摂氏20度で同容量の純水と穏やかにかき混ぜた場合、流動が収まった後もその混合液が均一な外観を維持するものをいう。具体的にはメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、ア릴アルコール等の一価のアルコール類、エチレングリコール、ブチルグリコール、*t*-ブチルグリコール、メチルジグリコール、エチルジグリコール、ブチルジグリコール、メチルジプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類（グリコール類）、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、2-*n*-ブトキシエタノール、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等の上記グリコール類のアルキル

エーテル類、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート等のエステル類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類、アセトニトリル、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素系、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、酪酸が挙げられる。またこれらの溶媒を2種以上組み合わせて用いても構わない。

[0093] [修飾セルロース繊維シートの製造方法]

本発明の修飾セルロース繊維はシート状に成形することで、修飾セルロース繊維シートとすることができる。セルロースシートとすることで、樹脂を含浸させてセルロース複合体としたり、樹脂シートではさんでセルロース複合体とすることができる。本発明の修飾セルロース繊維シート（以下「セルロースシート」とも称する）は修飾セルロース繊維をそのまま用いて製造してもよいが、解繊する工程を施したものをを用いて製造したものの方が高透明性、低線膨張係数、高弾性率のものが得られる。具体的には、前述の解繊する工程を施したセルロース分散液（以下、「解繊セルロース分散液」とも称する。）を濾過することにより、或いは該分散液を適当な基材に塗布することにより製造されたシートである。

[0094] <抄紙工程>

セルロースシートを、解繊セルロース分散液を濾過することによって製造する場合（以下、この工程を「抄紙」と称することがある。）、濾過に供される解繊セルロース分散液の濃度は、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.1重量%以上であることが好ましい。濃度が低すぎると濾過に膨大な時間がかかるため好ましくない。また、解繊セルロース分散液の濃度は1.5重量%以下、好ましくは1.2重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以下であることが好ましい。濃度が高すぎると均一なシートが得られないため好ましくない。

[0095] また、濾過時の濾布としては、微細化したセルロース繊維は通過せずかつ

濾過速度が遅くなりすぎないことが重要である。このような濾布としては、有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしてはポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。

[0096] 具体的には孔径0.1～20 μm 、例えば1 μm のポリテトラフルオロエチレンの多孔膜、孔径0.1～20 μm 、例えば1 μm のポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられる。

[0097] セルロースシートはその製造方法により、様々な空隙率を有することができる。空隙率の大きなセルロースシートを得る方法としては、濾過による製膜工程において、セルロースシート中の水を最後にアルコール等の有機溶媒に置換する方法を挙げることができる。これは、濾過により水を除去し、セルロース含量が5～99重量%になったところでアルコール等の有機溶媒を加えるものである。又は、解繊セルロース分散液を濾過装置に投入した後、アルコール等の有機溶媒を分散液の上部に静かに投入することによっても濾過の最後にアルコール等の有機溶媒と置換することができる。

[0098] ここで用いるアルコール等の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類の他、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、トルエン、四塩化炭素等から選ばれる1種又は2種以上の有機溶媒が挙げられる。非水溶性有機溶媒を用いる場合は、水溶性有機溶媒との混合溶媒にするか水溶性有機溶媒で置換した後、非水溶性有機溶媒で置換することが好ましい。

[0099] このような方法で空隙率の大きいセルロースシートを得る場合の濾過時間は、特に限定はないが、バッチ式濾過で40 g/m^2 量を濾過する場合、通常120分以下、好ましくは110分以下、さらには100分以下である。又、0.1分以上、好ましくは0.3分以上、さらに好ましくは0.5分以上である。濾過時間が長すぎると生産効率が落ちたり、連続式濾過を行う場合

、濾過装置が巨大になってしまうといった問題点がある。

[0100] 本発明における修飾セルロース繊維を用いることで、他の修飾していないセルロースや脂肪族系置換基で修飾されたセルロースと比較して、早い速度で濾過することができ、かつ得られたシートをセルロース複合体とした際、高透明なセルロース複合体を得ることができる。

[0101] その後、乾燥を行うが、この乾燥は、送風乾燥であっても良く、減圧乾燥であっても良く、また、加圧乾燥であっても良い。また、加熱乾燥しても構わない。加熱する場合、温度は50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、また、250℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。加熱温度が低すぎると乾燥に時間がかかったり、乾燥が不十分になる可能性があり、加熱温度が高すぎるとセルロースシートが着色したり、セルロースが分解したりする可能性がある。また、加圧する場合は0.01MPa以上が好ましく、0.1MPa以上がより好ましく、また、5MPa以下が好ましく、1MPa以下がより好ましい。圧力が低すぎると乾燥が不十分になる可能性があり、圧力が高すぎるとセルロース繊維平面構造体がつぶれたりセルロースが分解する可能性がある。

[0102] 空隙率の小さなセルロースシートを得る方法としては、解繊セルロース分散液の濾過又は塗布後、乾燥を行う。すなわち、空隙率の小さな密なセルロースシートを得る方法としては、上記のように解繊セルロース分散液の濾過による製膜工程の最後にアルコール等の有機溶媒による置換を行わず、そのまま乾燥工程に供する方法が挙げられる。このような方法で空隙率の小さいセルロースシートを得る場合の濾過時間は、特に限定はないが、バッチ式濾過で40g/m²量を濾過する場合、通常80分以下、好ましくは70分以下、さらには60分以下である。又、0.1分以上、好ましくは0.3分以上、さらに好ましくは0.5分以上である。濾過時間が長すぎると生産効率が落ちたり、連続式濾過を行う場合、濾過装置が巨大になってしまうといった問題点がある。乾燥に関しては上述の通りである。

[0103] <平均繊維径>

本発明により得られる修飾セルロース繊維シートに含まれるセルロース繊維の繊維径は、SEMやTEM等で観察することにより計測して求めることができる。

本発明により得られる修飾セルロース繊維シートに含まれるセルロース繊維の数平均繊維径は、高透明なセルロース複合体を得るためには、好ましくは100nm以下であることを特徴とする。80nm以下であることがさらに好ましく、50nm以下であることが特に好ましい。尚、この平均繊維径の下限は通常4nm以上である。

[0104] 化学修飾はセルロースシートにした後に行うこともできる。この場合、上述のようにして得られたシートを乾燥してから化学修飾を行ってもよいし、シートを乾燥する前に行ってもよい。このセルロースシートを前述の通り化学修飾剤と反応させた後、水及び/または有機溶剤で洗浄した後、乾燥することで修飾セルロースシートが得られる。

[0105] セルロースシートの厚みには特に限定はないが、好ましくは1 μ m以上、さらに好ましくは5 μ m以上である。又、通常1000 μ m以下、好ましくは250 μ m以下である。なお、本発明で得られるセルロースシートの好ましいものは、下記(1)に示す複合材料としたときのC光によるヘーズ値が3以下、更には2以下、特には1以下である。

(1) 秤量40g/m²となるように厚みを調整したセルロース繊維シートを、ビス(メタクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン96重量部、ペンタエリスリトールテトラキス(β -チオプロピオネート)6重量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を混合した溶液に含浸させ、減圧下に一晚置いた後、2枚のガラス板にはさみ、無電極水銀ランプを用いて硬化後、ガラス板よりはらずして190°Cの真空オーブン中で4時間加熱して得た複合材料。

[0106] <着色>

本発明により得られる修飾セルロース繊維シートは、加熱工程を経ても着

色が小さい。マトリクスとの複合化時の加熱を想定して真空下で190℃4時間処理を行った後にも、YI値が好ましくは40以下、更に好ましくは35以下、特に好ましくは25以下である。YI値は例えば、スガ試験機製カラーコンピューターを用いて測定することができる。

[0107] <引張強度>

本発明により得られる修飾セルロース繊維シートは、加熱工程を経ても引張り強度の低下が少ない。処理前の引張強度に対する、真空下190℃4時間加熱処理後の引張強度の比が、90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。

[0108] <引張弾性率>

本発明により得られる修飾セルロース繊維シートは、高い引張弾性率を示す。真空下190℃4時間加熱処理後の引張弾性率が、好ましくは0.2~100GPaであり、より好ましくは1.0~50GPa、更に好ましくは4.0~30GPaである。

[0109] [セルロース粒子の製造方法]

本発明の修飾セルロース繊維は、セルロース粒子とすることができる。これらのセルロース粒子は特に熱可塑性樹脂と混練によって複合化する際に好適に用いられ、その高弾性率、低線膨張率、表面平滑性といった特性を生かして、各種の構造材、特に表面の意匠性に優れた自動車用パネルや建築物の外壁パネル等に有用である。

[0110] 本発明によって得られるセルロース繊維を、粒子化する方法としては、本発明によって得られるセルロース繊維を分散液とし、例えば公知のスプレードライ装置を用いて、スプレーノズル等から噴射することにより、分散媒を除去して造粒する方法が挙げられる。この噴射方法としては、具体的には回転円盤による方法、加圧ノズルによる方法、2流体ノズルによる方法などがある。スプレードライして得られた粒子を更に他の乾燥装置を用いて乾燥させても良い。この場合の熱エネルギー源としては、赤外線やマイクロ波を用いることもできる。

[0111] また、本発明によって得られたセルロース繊維を凍結乾燥した後、粉碎することによってもセルロース粒子を得ることができる。この場合、具体的には、発明の製造方法によって得られたセルロース繊維を液体窒素などで冷却した後、グラインダーや回転刃などで粉碎する方法が挙げられる。

[0112] また、本発明によって得られたセルロース繊維は、水分散体の状態から乾燥させることなく水中でセルロース以外的高分子と複合化させた後、水を除去したり、水から他の有機溶媒に置換した後その有機溶媒中でセルロース以外的高分子と複合化させた後、その有機溶媒を除去することで複合体を得ることもできる。

[0113] I I I. 本発明のセルロース繊維複合体

本発明の修飾セルロース繊維分散液の製造方法により得られたセルロース繊維またはセルロースシートまたはセルロース粒子はマトリクスである高分子と複合化することでセルロース繊維複合体が得られる。該セルロース繊維複合体は、その高透明性、低線膨張率、非着色性といった特性を生かして、各種ディスプレイ基板材料、太陽電池用基板、窓材等に有用であり、また、その高弾性率、低線膨張率、表面平滑性といった特性を生かして、各種の構造材、特に表面の意匠性に優れた自動車用パネルや建築物の外壁パネル等に有用である。

[0114] 以下、セルロースを高分子と複合化するセルロース繊維複合体の製造方法について説明する。

本発明のセルロース繊維複合体は、上述の本発明で得られた修飾セルロース繊維分散液、修飾セルロース繊維シートまたはセルロース粒子と、セルロース以外的高分子とを複合化したものであり、好ましくは、本発明のセルロースシートまたはセルロース粒子とマトリクス材料であるセルロース以外的高分子またはその前駆体とが複合化したものである。

[0115] ここでマトリクス材料とは、セルロースシートと貼り合わせたり、空隙を埋めたり、造粒したセルロース粒子を混練する高分子またはその前駆体（例えばモノマー）材料のことをいう。

このマトリクス材料として好適なのは、加熱することにより流動性のある液体になる熱可塑性樹脂、加熱により重合する熱硬化性樹脂、紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することにより重合硬化する、活性エネルギー線硬化性樹脂等から得られる少なくとも1種の樹脂（高分子材料）またはその前駆体である。

[0116] なお、本発明において高分子材料の前駆体とは、いわゆるモノマー、オリゴマーであり、例えば、熱可塑性樹脂の項に（共）重合成分として後述する各単量体など（以後、熱可塑性樹脂前駆体と称することがある）、熱硬化性樹脂・光硬化性樹脂の項に後述する各前駆体などが挙げられる。

[0117] 本発明のセルロース繊維複合体を得る方法としては、次の（a）～（j）の方法が挙げられる。

（a） セルロースシート、粒子等に液状の熱可塑性樹脂前駆体を含浸させて重合する方法

（b） セルロースシート、粒子等に熱硬化性樹脂前駆体又は活性エネルギー線硬化性樹脂前駆体を含浸させて重合硬化させる方法

（c） セルロースシート、粒子等に樹脂溶液（熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から選ばれる1以上の溶質を含む溶液）を含浸させて乾燥した後、加熱プレス等で密着させ、必要に応じて重合硬化する方法

（d） セルロースシート、粒子等に熱可塑性樹脂の熔融体を含浸させ、加熱プレス等で密着させる方法

（e） 熱可塑性樹脂シート（又はフィルム）とセルロースシートを交互に配置し、加熱プレス等で密着させる方法

（f） セルロースシートの片面もしくは両面に液状の熱可塑性樹脂前駆体や熱硬化性樹脂前駆体もしくは活性エネルギー線硬化性樹脂前駆体を塗布して重合硬化させる方法

（g） セルロースシートの片面もしくは両面に樹脂溶液（熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から

選ばれる 1 以上の溶質を含む溶液) を塗布して、溶媒を除去後、必要に応じて重合硬化することにより複合化する方法

(h) セルロース粒子と熱可塑性樹脂を溶融混練した後、シート状や目的の形状に成形する方法

(i) セルロース繊維分散液とモノマー溶液または分散液(熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から選ばれる 1 以上の溶質または分散質を含む溶液または分散液) とを混合したのち、溶媒を除去した後重合硬化することにより複合化する方法。

(j) セルロース繊維分散液と高分子溶液または分散液(熱可塑性樹脂溶液または分散液) を混合したのち、溶媒を除去して複合化する方法。

[0118] 中でもセルロースシートに対しては(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)の方法が好ましく、セルロース粒子に対しては(h)の方法が好ましい。

[0119] (a) 液状の熱可塑性樹脂前駆体を含浸させて重合する方法としては、重合可能なモノマーやオリゴマーをセルロースシート、粒子等に含浸させ、熱処理等により上記モノマーを重合させることによりセルロース繊維複合体を得る方法が挙げられる。一般的には、モノマーの重合に用いられる重合触媒を重合開始剤として用いることができる。

[0120] (b) 熱硬化性樹脂前駆体又は活性エネルギー線硬化性樹脂前駆体を含浸させて重合硬化させる方法としては、エポキシ樹脂モノマー等の熱硬化性樹脂前駆体、又はアクリル樹脂モノマー等の光硬化性樹脂前駆体と硬化剤の混合物を、セルロースシート又は粒子に含浸させ、熱又は活性エネルギー線等により上記熱硬化性樹脂前駆体又は光硬化性樹脂前駆体を硬化させることによりセルロース繊維複合体を得る方法が挙げられる。

[0121] (c) 樹脂溶液(熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から選ばれる 1 以上の溶質を含む溶液) を含浸させて乾燥した後、加熱プレス等で密着させ、必要に応じて重合硬化する方法としては、樹脂が溶解する溶媒に溶解させ、その溶液をセルロースシー

ト、粒子等に含浸させ、乾燥させることでセルロース繊維複合体を得る方法が挙げられる。この場合、乾燥後加熱プレス等で溶媒が乾燥した空隙を密着させることでより高性能なセルロース複合体を得る方法が挙げられる。光硬化性樹脂の場合には更に、必要に応じて活性エネルギー線等による重合硬化を行う。

樹脂を溶解させる溶媒としては、セルロース繊維との親和性と樹脂の溶解性を考慮して選択すればよく、具体的には修飾セルロース繊維分散液の分散媒として例示したもの等の中から、樹脂の溶解性に応じて選択すればよい。

[0122] (d) 熱可塑性樹脂の溶融体を含浸させ、加熱プレス等で密着させる方法としては、熱可塑性樹脂をガラス転移温度以上又は融点以上で熱処理することにより溶解させ、セルロースシート、粒子等に含浸し、加熱プレス等で密着することにより高分子セルロース複合体を得る方法が挙げられる。熱処理は加圧下で行うことが望ましく、真空加熱プレス機能を有する設備の使用が有効である。

[0123] (e) 熱可塑性樹脂シート（又はフィルム）とセルロースシートを交互に配置し、加熱プレス等で密着させる方法としては、セルロースシートの片面もしくは両面に熱可塑性樹脂のフィルムもしくはシート配置し、必要に応じて加熱やプレスすることにより、熱可塑性樹脂とセルロースシートを貼り合わせる方法が挙げられる。この場合、セルロースシートの表面に接着剤やプライマーなどを塗布して貼り合わせても良い。貼り合わせる際に気泡を抱き込まないように、加圧された2本のロールの間を通す方法や、真空状態でプレスする方法を用いることができる。

[0124] (f) セルロースシートの片面もしくは両面に液状の熱可塑性樹脂前駆体や熱硬化性樹脂前駆体もしくは活性エネルギー線硬化性樹脂前駆体を塗布して硬化させる方法としては、セルロースシートの片面もしくは両面に熱重合開始剤を処方した熱硬化性樹脂前駆体を塗布して加熱することにより硬化させて両者を密着させる方法や、セルロースシートの片面もしくは両面に光重合開始剤を処方した硬化性樹脂前駆体を塗布した後、紫外線等の活性エネル

ギー線を照射して硬化させる方法が挙げられる。セルロースシートに熱もしくは光硬化性樹脂前駆体を塗布した後、更にセルロースシートを重ねるなど、多層構造にしてから、硬化させても良い。

- [0125] (g) セルロースシートの片面もしくは両面に樹脂溶液（熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から選ばれる1以上の溶質を含む溶液）を塗布して、溶媒を除去することにより複合化する方法としては、溶媒に可溶性樹脂を当該溶媒に溶解させた樹脂溶液を用意し、セルロースシートの片面もしくは両面に塗布し、加熱により溶媒を除去する方法が挙げられる。光硬化性樹脂の場合には更に、必要に応じて活性エネルギー線等による重合硬化を行う。

樹脂を溶解させる溶媒としては、セルロース繊維との親和性と樹脂の溶解性を考慮して選択すればよく、具体的には修飾セルロース繊維分散液の分散媒として例示したもの等の中から、樹脂の溶解性に応じて選択すればよい。

- [0126] このようにして製造したセルロースシートと樹脂のセルロース複合体を複数枚重ねて積層体を得ることもできる。その際に、セルロースシートを含むセルロース複合体と含まない樹脂シートを積層してもよい。セルロース複合体同士や樹脂とセルロース複合体を接着させるために、接着剤を塗布したり接着シートを介在させてもよい。また、積層体に加熱プレス処理を加えて一体化することもできる。

- [0127] (h) セルロース粒子と熱可塑性樹脂を溶融混練した後、シート状や目的の形状に成形する方法としては、セルロース粒子と熱可塑性樹脂とを、ドライブレンドした後に溶融する方法、溶融混練する方法、等が好ましく挙げられる。ドライブレンドした後に溶融する方法は、両者を、タンブラーブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等により均一に混合し、その後、該混合物に必要なに応じて用いられる酸化防止剤などの添加剤を添加し、溶融状態を経てセルロース複合体とする。具体的には、例えば、該混合物を単に溶融するか、又は、一軸又は二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により溶融混練する。溶融混

練する場合は、両者を、必要に応じて用いられる酸化防止剤などの添加剤等と共に熔融混合する。例えば、一軸又は二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により熔融混練する。その後、Tダイから押し出してシート状に成形したり、金型に射出するなどして、目的の形状に成形する。

[0128] (i) セルロース繊維分散液とモノマー溶液または分散液（熱可塑性樹脂前駆体、熱硬化性樹脂前駆体、および光硬化性樹脂前駆体から選ばれる1以上の溶質または分散質を含む溶液または分散液）とを混合したのち、溶媒を除去した後重合硬化することにより複合化する方法としては、溶媒に可溶なモノマーを溶解させた溶液、もしくは分散液を用意し、セルロース繊維分散液を混合する。この際、必要に応じてセルロース繊維分散液の分散媒（溶媒）溶媒は水から有機溶媒に置換することが好ましい。この混合液中でモノマーを重合もしくは、溶媒を除去した後にモノマーを重合硬化することで複合材を得ることができる。

[0129] (j) セルロース繊維分散液と高分子溶液または分散液（熱可塑性樹脂溶液または分散液）を混合したのち、溶媒を除去して複合化する方法としては、溶媒に可溶な高分子溶液または分散液を用意し、セルロース繊維分散液と混合する。この際、必要に応じてセルロース繊維分散液の分散媒（溶媒）は水から有機溶媒に置換することが好ましい。この混合液の溶媒を除去することで複合材を得ることができる。

[0130] [マトリクス材料]

本発明において、セルロースシート又はセルロース粒子又はセルロース繊維分散液に複合化させるセルロース以外のマトリクス材料（高分子材料またはその前駆体）を以下に例示するが、本発明で用いるマトリクス材料は何ら以下のものに限定されるものではない。また、本発明における熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光（活性エネルギー線）硬化性樹脂は2種以上混合して用いることができる。

[0131] 本発明においては、以下のマトリクス材料（高分子材料またはその前駆体

)のうち、特に、高分子材料、または前駆体の場合にはその重合体が、非晶質でガラス転移温度 (T_g) の高い合成高分子であるものが、透明性に優れた高耐久性のセルロース繊維複合体を得る上で好ましい。このうち非晶質の程度としては、結晶化度で10%以下、特に5%以下であるものが好ましく、また、 T_g は110°C以上、特に120°C以上、とりわけ130°C以上のものが好ましい。 T_g が低いと例えば熱水等に触れた際に変形する恐れがあり、実用上問題が生じる。また、低吸水性のセルロース複合体を得るためには、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などの親水性の官能基が少ない高分子材料を選定することが好ましい。なお、高分子の T_g は一般的な方法で求めることができる。例えば、DSC法による測定で求められる。高分子の結晶化度は、非晶質部と結晶質部の密度から算定することができ、また、動的粘弾性測定により、弾性率と粘性率の比である $\tan \delta$ から算出することもできる。

[0132] <熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリオレフィン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、非晶性フッ素系樹脂等が挙げられる。

[0133] スチレン系樹脂としては、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン等の重合体及び共重合体が挙げられる。

アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド等の重合体及び共重合体が挙げられる。ここで「(メタ)アクリル」とは、「アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。

[0134] 芳香族ポリカーボネート系樹脂とは、3価以上の多価フェノール類を共重合成成分として含有できる1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカー

ボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される共重合体であり、必要に応じて芳香族ポリエステルカーボネート類とするために共重合成分としてテレフタル酸やイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸又はその誘導体（例えば芳香族ジカルボン酸ジエステルや芳香族ジカルボン酸塩化物）を使用してもよいものである。

[0135] 本発明の修飾セルロースは、芳香環含有置換基で修飾されたものなので、芳香族ポリカーボネート系樹脂とは相溶性が良好であると考えられ、好ましい。

前記ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ビスフェノールP、ビスフェノールS、ビスフェノールZ（略号はアルドリッチ社試薬カタログを参照）等が例示され、中でもビスフェノールAとビスフェノールZ（中心炭素がシクロヘキサン環に参加しているもの）が好ましく、ビスフェノールAが特に好ましい。共重合可能な3価フェノール類としては、1, 1, 1-（4-ヒドロキシフェニル）エタンやフロログルシノールなどが例示できる。

[0136] 脂肪族ポリカーボネート系樹脂としては、脂肪族ジオール成分及び／又は脂環式ジオール成分とビスアルキルカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される共重合体である。脂環式ジオールとしてはシクロヘキサジメタノールやイソソルバイト等が挙げられる。

[0137] 芳香族ポリエステル系樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のジオール類とテレフタル酸等の芳香族カルボン酸との共重合体が挙げられる。また、ポリアリレートのように、ビスフェノールA等のジオール類とテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族カルボン酸との共重合体も挙げられる。

本発明の修飾セルロースは、芳香環含有置換基で修飾されたものなので、芳香族ポリエステル系樹脂とは相溶性が良好であると考えられ、好ましい。

[0138] 脂肪族ポリエステル系樹脂としては、上記ジオールとコハク酸、吉草酸等

の脂肪族ジカルボン酸との共重合体やグリコール酸や乳酸等のヒドロキシジカルボン酸の共重合体等が挙げられる。

[0139] 脂肪族ポリオレフィン系樹脂としては、具体的には、例えば炭素数2～8程度の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィンと炭素数2～18程度の他の α -オレフィン等との二元或いは三元の共重合体等が挙げられ、これらのオレフィン系重合体は2種以上が併用されていてもよい。

[0140] 環状オレフィン系樹脂とは、ノルボルネンやシクロヘキサジエン等、ポリマー鎖中に環状オレフィン骨格を含む重合体もしくはこれらを含む共重合体である。

[0141] ポリアミド系樹脂としては、6, 6-ナイロン、6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、4, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン等の脂肪族アミド系樹脂や、フェニレンジアミン等の芳香族ジアミンと塩化テレフタロイルや塩化イソフタロイル等の芳香族ジカルボン酸又はその誘導体からなる芳香族ポリアミド等が挙げられる。

[0142] ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチルー6-エチルー1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体も挙げられる。

[0143] ポリイミド系樹脂としては、無水ピロメリット酸や4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の共重合体であるピロメリット酸型ポリイミド、無水塩化トリメリット酸やp-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミンやジイソシアネート化合物からなる共重合体であるトリメリット酸型ポリイミド、ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン等からなるビフェニル型ポリイミド、ベンゾフェノンテトラカルボン酸や4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等からなるベンゾフェノン型ポリイミド、ビスマレイミドや4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等からなるビスマレイミド型ポリイミド等が挙げられる。

[0144] ポリアセタール系樹脂としては、オキシメチレン構造を単位構造にもつホモポリマーと、オキシエチレン単位を含む共重合体が挙げられる。

[0145] ポリスルホン系樹脂としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンやビスフェノールA等の共重合体が挙げられる。

[0146] 非晶性フッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロアルキルビニルエーテル等の単独重合体又は共重合体が挙げられる。

[0147] これらの熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0148] <硬化性樹脂>

熱硬化性樹脂、光（活性エネルギー線）硬化性樹脂とは、硬化する前の前駆体もしくは硬化してなる樹脂硬化物のことを意味する。ここで前駆体は、常温では液状、半固体状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性を示す物質を意味する。これらは硬化剤、触媒、熱又は光の作用によって重合反応や架橋反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融の樹脂となり得る。また、樹脂硬化物とは、上記熱硬化性樹脂前駆体又は光（活性エネルギー線）硬化性樹脂前駆体が硬化してなる樹脂を意味する。

[0149] <<熱硬化性樹脂>>

本発明における熱硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、オキセタン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、珪素樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の前駆体が挙げられる。

[0150] 上記エポキシ樹脂前駆体としては、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂前駆体中のエポキシ基の数としては、1分子あたり1個以上7個以下であることが好ましく、1分子あたり2個以上であることがより好ましい。ここで、前駆体1分子あたりのエポキシ基の

数は、エポキシ樹脂前駆体中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。上記エポキシ樹脂前駆体としては特に限定されず、例えば、以下に示したエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独でも2種以上併用されてもよい。これらエポキシ樹脂は硬化剤を用いて熱硬化性樹脂前駆体を硬化することにより得られる。

[0151] 例えば、芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物等の前駆体、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物、グリシジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物、グリシジル（メタ）アクリレートとラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。上記エポキシ樹脂前駆体の硬化反応に用いられる硬化剤としては、特に限定されず、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0152] アクリル樹脂前駆体としては、分子内に1個の（メタ）アクリロイル基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物、分子内に2個又は3個の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物、スチレン系化合物、アクリル酸誘導体、分子内に4～8個の（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート化合物、エポキシ（メタ）アクリレート化合物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

分子内に1個の（メタ）アクリロイル基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0153] 特に、脂環骨格を有するモノ（メタ）アクリレートは、耐熱性が高くなる

ので、好適に利用することができる。脂環骨格モノ（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、例えば（ヒドロキシーアクリロイルオキシ）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシーメタクリロイルオキシ）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシーアクリロイルオキシ）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、（ヒドロキシーメタクリロイルオキシ）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、（ヒドロキシメチルーアクリロイルオキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシメチルーメタクリロイルオキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシメチルーアクリロイルオキシメチル）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、（ヒドロキシメチルーメタクリロイルオキシメチル）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、（ヒドロキシエチルーアクリロイルオキシエチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシエチルーメタクリロイルオキシエチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、（ヒドロキシエチルーアクリロイルオキシエチル）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、（ヒドロキシエチルーメタクリロイルオキシエチル）ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン等が挙げられる。また、これらの混合物等を挙げる事が出来る。

- [0154] 分子中に2個又は3個の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコール以上のポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルキルの炭素数が1~30であるアルキルジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ1, 3-ジ（メタ）アクリロキシプロパン、2, 2-ビス [4-（メタ）アクリロイ

ルオキシフェニル] プロパン、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン=アクリレートメタクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン=ジアクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス (ヒドロキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン=アクリレートメタクリレート、2, 2-ビス [4- (β- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (β- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) シクロヘキシル] プロパン、1, 4-ビス [(メタ) アクリロイルオキシメチル] シクロヘキサン等が挙げられる。

[0155] スチレン系化合物としては、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、α-メチルスチレンなどが挙げられる。

エステル以外の (メタ) アクリル酸誘導体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

これらの中でも、含脂環骨格ビス (メタ) アクリレート化合物が好適に用いられる。例えばビス (アクリロイルオキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス (メタクリロイルオキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、(アクリロイルオキシ-メタクリロイルオキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス (アクリロイルオキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、ビス (メタクリロイルオキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、(アクリロイルオキシ-メタクリロイルオキシ) ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、ビス (アクリロイルオキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス (メタクリロイルオキシメチ

ル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、(アクリロイルオキシメチル-メタクリロイルオキシメチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス(アクリロイルオキシメチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、ビス(メタクリロイルオキシメチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、(アクリロイルオキシメチル-メタクリロイルオキシメチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、ビス(アクリロイルオキシエチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス(メタクリロイルオキシエチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、(アクリロイルオキシエチル-メタクリロイルオキシエチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス(アクリロイルオキシエチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン、(アクリロイルオキシエチル-メタクリロイルオキシエチル)ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカン等、及びこれらの混合物等を挙げることが出来る。

[0156] これらのうち、ビス(アクリロイルオキシメチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、ビス(メタクリロイルオキシメチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン及び(アクリロイルオキシメチル-メタクリロイルオキシメチル)トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンから選ばれるものが好ましい。これらのビス(メタ)アクリレートは、いくつか併用することもできる。

[0157] 分子内に4~8個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートとしては、ポリオール(メタ)アクリル酸エステル等が利用できる。具体的には、ペンタエリスリテールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリテールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト

ールトリ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールセプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0158] 次にエポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ基を有する化合物、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加型の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂等と（メタ）アクリル酸との反応物を挙げるができる。

分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートとしては、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2～10個（好ましくは2～5個）有するウレタンオリゴマー等が挙げられる。例えば、ジオール類及びジイソシアネート類を反応させて得られるウレタンプレポリマーと、ヒドロキシ基含有の（メタ）アクリレートを反応させて製造される（メタ）アクリロイル基含有ウレタンオリゴマーがある。

[0159] 分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートの数平均分子量は1,000～100,000が好ましく、更に好ましくは2,000～10,000である。中でもメチレンジシクロヘキシルジイソシアネートとポリテトラメチレンエーテルグリコールを有するウレタンアクリレートは透明性、低複屈折性、柔軟性等の点により優れており、好適に利用することができる。

[0160] オキセタン樹脂前駆体としては、少なくとも1個のオキセタン環を有する化合物が挙げられる。上記オキセタン樹脂前駆体中のオキセタン環の数は、1分子あたり1個以上、4個以下が好ましい。分子中に1個のオキセタンを有する化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-

エチルヘキシロキシメチル) オキシタン、3-エチル { [-3-(トリエトキシリル) プロポキシ] メチル} オキシタン、3-エチル-3-メタクリロキシメチルオキシタンなどが挙げられる。分子中に2個のオキシタンを有する化合物としては、ジ [1-エチル (3-オキシタニル)] メチルエーテル、1, 4-ビス { [(3-エチル-3-オキシタニル) メトキシ] メチル} ベンゼン、4, 4'-ビス [(3-エチル-3-オキシタニル) メトキシメチル] ビフェニル等が挙げられる。3~4個のオキシタン環を有する化合物としては、分枝状のポリアルキレンオキシ基やポリシロキシ基と3-アルキル-3-メチルオキシタンの反応物などが挙げられる。

[0161] 上記オキシタン樹脂前駆体の硬化反応に用いられる硬化剤としては、特に限定されず、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。特に光硬化剤はエネルギーの有効活用の面から好適に利用される。ここで光硬化剤とは活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物であり、例えば、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0162] フェノール樹脂前駆体としては、フェノール、クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒド等を反応させノボラック等を合成し、これをヘキサメチレンテトラミン等で硬化させたもの等が挙げられる。

[0163] ユリア樹脂前駆体としては、尿素等とホルムアルデヒド等の重合反応物が挙げられる。

メラミン樹脂前駆体としては、メラミン等とホルムアルデヒド等の重合反応物が挙げられる。

[0164] 不飽和ポリエステル樹脂としては、不飽和多塩基酸等と多価アルコール等より得られる不飽和ポリエステルを、これと重合する単量体に溶解し硬化し

た樹脂等が挙げられる。

[0165] 珪素樹脂前駆体としては、オルガノポリシロキサン類を主骨格とするものが挙げられる。

[0166] ポリウレタン樹脂前駆体としては、グリコール等のジオール類と、ジイソシアネートからなる重合反応物等が挙げられる。

[0167] ジアリルフタレート樹脂前駆体としては、ジアリルフタレートモノマー類とジアリルフタレートプレポリマー類からなる反応物が挙げられる。

[0168] これら熱硬化性樹脂の硬化剤、硬化触媒としては特に限定はないが、例えば、硬化剤としては多官能アミン、ポリアミド、酸無水物、フェノール樹脂等が挙げられ、硬化触媒としてはイミダゾール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0169] <<光硬化性樹脂>>

本発明における光硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、上述の熱硬化性樹脂の説明において例示したエポキシ樹脂、アクリル樹脂、オキセタン樹脂等の前駆体が挙げられる。

これら光硬化性樹脂の硬化剤としては特に限定はないが、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0170] <<その他の成分>>

今まで述べた熱硬化性樹脂及び光硬化性樹脂は、適宜、連鎖移動剤、紫外線吸収剤、充填剤、シランカップリング剤等と配合した硬化性組成物として用いられる。

[0171] (連鎖移動剤)

反応を均一に進行させる目的等で硬化性組成物は連鎖移動剤を含んでも良い。例えば、分子内に2個以上のチオール基を有する多官能メルカプタン化合物を用いることができ、これにより硬化物に適度な靱性を付与する事が出来る。メルカプタン化合物としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、トリス[2-(β-チオプロピオニルオキシエトキシ)]

エチル] トリイソシアヌレートなどの1種又は2種以上を用いるのが好ましい。メルカプタン化合物を入れる場合は、ラジカル重合な可能化合物の合計に対して、通常30重量%以下の割合で含有させる。

[0172] (紫外線吸収剤)

着色防止目的で硬化性組成物は紫外線吸収剤を含んでも良い。例えば、紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤から選ばれるものであり、その紫外線吸収剤は1種類を用いてもよいし、2種類以上を併用しても良い。紫外線吸収剤を入れる場合は、ラジカル重合な可能化合物の合計100重量部に対して、通常0.01~1重量部の割合で含有させる。

[0173] (セルロース以外の充填剤)

また、セルロース繊維以外の充填剤を含んでも良い。充填剤としては、例えば、無機粒子や有機高分子などが挙げられる。具体的には、シリカ粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子などの無機粒子、ゼオネックス(日本ゼオン社)やアトロン(JSR社)などの透明シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネートやPMMAなどの汎用熱可塑性ポリマーなどが挙げられる。中でも、ナノサイズのシリカ粒子を用いると透明性を維持することができ好適である。また、紫外線硬化性モノマーと構造の似たポリマーを用いると高濃度までポリマーを溶解させることが可能であり、好適である。

[0174] (シランカップリング剤)

また、シランカップリング剤を添加しても良い。シランカップリング剤としては、例えば、 γ -((メタ)アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -((メタ)アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、 γ -((メタ)アクリロキシプロピル)メチルジエトキシシラン、 γ -((メタ)アクリロキシプロピル)トリエトキシシラン、 γ -((メタ)アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン等は分子中に(メタ)アクリル基を有しており、他のモノマーと共重合することができるので好ましい。シランカップリング剤は、ラジカル重合な可能化合物の合計に対して通常0.1~50重量%、好

ましくは1～20重量%となるように含有させる。この配合量が少な過ぎると、これを含有させる効果が十分に得られず、また、多過ぎると、硬化物の透明性などの光学特性が損なわれる恐れがある。

[0175] <<硬化工程>>

本発明のセルロース繊維複合体を形成するための硬化性組成物は、公知の方法で重合硬化させることができる。

例えば、熱硬化、又は放射線硬化等が挙げられる。好ましくは放射線硬化である。放射線としては、赤外線、可視光線、紫外線、電子線等が挙げられるが、好ましくは光である。更に好ましくは波長が200nm～450nm程度の光であり、更に好ましくは波長が300～400nmの紫外線である。

[0176] 具体的には、予め硬化性組成物に加熱によりラジカルを発生する熱重合開始剤を添加しておき、加熱して重合させる方法（以下「熱重合」という場合がある）、予め硬化性組成物に紫外線等の放射線によりラジカルを発生する光重合開始剤を添加しておき、放射線を照射して重合させる方法（以下「光重合」という場合がある）等、及び熱重合開始剤と光重合開始剤を併用して予め添加しておき、熱と光の組み合わせにより重合させる方法が挙げられ、本発明においては光重合がより好ましい。

[0177] 光重合開始剤としては、通常、光ラジカル発生剤が用いられる。光ラジカル発生剤としては、この用途に用い得ることが知られている公知の化合物を用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが好ましい。これらの光重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0178] 光重合開始剤の成分量は、硬化性組成物中のラジカル重合可能な化合物の

合計を100重量部としたとき、0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.05重量部以上である。その上限は、通常1重量部以下、好ましくは0.5重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し、得られる硬化物の複屈折を大きくするだけでなく色相も悪化する。例えば、開始剤の量を5重量部とした場合、開始剤の吸収により、紫外線の照射と反対側に光が到達できずに未硬化の部分が生ずる。また、黄色く着色し色相の劣化が著しい。一方、少なすぎると紫外線照射を行っても重合が十分に進行しないおそれがある。

[0179] また、熱重合開始剤を同時に含んでも良い。例えば、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキシド、パーオキシカーボネート、パーオキシケタール、ケトンパーオキシド等が挙げられる。具体的にはベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)ジクミルパーオキシド、ジ*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等を用いることができる。光照射時に熱重合が開始されると、重合を制御することが難しくなるので、これらの熱重合開始剤は好ましくは1分半減期温度が120℃以上であることがよい。これらの重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0180] 硬化に際して照射する放射線の量は、光重合開始剤がラジカルを発生させる範囲であれば任意であるが、極端に少ない場合は重合が不完全となるため硬化物の耐熱性、機械特性が十分に発現されず、逆に極端に過剰な場合は硬化物の黄変等の光による劣化を生じるので、モノマーの組成及び光重合開始剤の種類、量に合わせて、波長300~450nmの紫外線を、好ましくは0.1J/cm²以上200J/cm²以下の範囲で照射する。更に好ましくは1J/cm²以上20J/cm²以下の範囲で照射する。放射線を複数回に

分割して照射すると、より好ましい。すなわち1回目に全照射量の1/20～1/3程度を照射し、2回目以降に必要な残量を照射すると、複屈折のより小さな硬化物が得られる。使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ、紫外線LEDランプ等を挙げることができる。

[0181] 重合をすみやかに完了させる目的で、光重合と熱重合を同時に行ってもよい。この場合には、放射線照射と同時に硬化性組成物を30℃以上300℃以下の範囲で加熱して硬化を行う。この場合、硬化性組成物には、重合を完結するために熱重合開始剤を添加してもよいが、大量に添加すると硬化物の複屈折の増大と色相の悪化をもたらすので、熱重合開始剤は、モノマー量の合計に対して通常0.1重量%以上2重量%以下、より好ましくは0.3重量%以上1重量%以下となるように用いる。

[0182] {積層構造体}

本発明で得られるセルロース繊維複合体は、本発明で得られるセルロースシートの層と、前述したセルロース以外的高分子よりなる平面構造体層との積層構造体であっても良く、また、本発明で得られるセルロースシートの層と、本発明で得られる高分子セルロース複合体の層との積層構造であっても良く、その積層数や積層構成には特に制限はない。

[0183] {無機膜}

本発明で得られるセルロース繊維複合体は、その用途に応じて、高分子セルロース複合体層に更に無機膜が積層されたものであっても良く、上述の積層構造体に更に無機膜が積層されたものであっても良い。

ここで用いられる無機膜は、セルロース繊維複合体の用途に応じて適宜決定され、例えば、白金、銀、アルミニウム、金、銅等の金属、シリコン、ITO、SiO₂、SiN、SiO_xN_y、ZnO等、TFT等が挙げられ、その組み合わせや膜厚は任意に設計することができる。

[0184] {セルロース繊維複合体の特性ないし物性}

以下に本発明で得られるセルロース繊維複合体の好適な特性ないし物性に

ついて説明する。

<セルロース含有量>

本発明のセルロース繊維複合体中のセルロースの含有量は通常1重量%以上99重量%以下であり、セルロース以外の高分子の含有量が1重量%以上99重量%以下である。低線膨張性を発現するには、セルロースの含有量が1重量%以上、セルロース以外の高分子の含有量が99重量%以下であること必要である。透明性を発現するにはセルロースの含有量が99重量%以下、セルロース以外の高分子の含有量が1重量%以上であることが必要である。好ましい範囲はセルロースが5重量%以上90重量%以下であり、セルロース以外の高分子が10重量%以上95重量%以下であり、さらに好ましい範囲はセルロースが10重量%以上80重量%以下であり、セルロース以外の高分子が20重量%以上90重量%以下である。特に、セルロースの含有量が30重量%以上70重量%以下で、セルロース以外の高分子の含有量が30重量%以上70重量%以下であることが好ましい。

[0185] セルロース繊維複合体中のセルロース及びセルロース以外の高分子の含有量は、例えば、複合化前のセルロースの重量と複合化後のセルロースの重量より求めることができる。また、高分子が可溶性溶媒にセルロース複合体を浸漬して高分子のみを取り除き、残ったセルロースの重量から求めることもできる。その他、樹脂の比重から求める方法や、NMR、IRを用いて樹脂やセルロースの官能基を定量して求めることもできる。

[0186] <厚み>

本発明により得られるセルロース繊維複合体の厚みは、好ましくは10 μ m以上10cm以下であり、このような厚みとすることにより、構造材としての強度を保つことができる。セルロース繊維複合体の厚さはより好ましくは50 μ m以上1cm以下であり、さらに好ましくは80 μ m以上250 μ m以下である。

[0187] なお、本発明により得られるセルロース繊維複合体は、例えば、このような厚さの膜状（フィルム状）又は板状であるが、平膜又は平板に限らず、曲

面を有する膜状又は板状とすることもできる。また、その他の異形状であっても良い。また、厚さは必ずしも均一である必要はなく、部分的に異なっているても良い。

<着色>

本発明により得られるセルロース繊維複合体は、着色が小さい。

[0188] セルロースは、特に木質由来の原料を用いることで黄色味がつく場合がある。これは、セルロース自身の着色の場合と、精製度合いによって残ったセルロース以外の物質が着色する場合がある。一般的に、セルロースのみの段階では着色しないが、高分子と複合化する際の加熱によって着色することがある。本発明により得られるセルロース繊維及び高分子セルロース複合体は、加熱の工程が入っても着色が小さい。本発明により得られる高分子セルロース複合体の着色を示す YI は20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。 YI は例えば、スガ試験機製カラーコンピューターを用いて測定することができる。

[0189] <ヘーズ>

本発明により得られるセルロース繊維複合体は、透明性の高い、すなわちヘーズの小さい高分子セルロース複合体とすることができる。各種透明材料として用いる場合、この高分子セルロース複合体のヘーズ値は、好ましくは20以下、より好ましくは10以下であり、特にこの値は3以下、中でも1以下であることが好ましい。

[0190] <全光線透過率>

本発明により得られるセルロース繊維複合体は、透明性の高い、すなわちヘーズの小さいセルロース繊維複合体とすることができる。各種透明材料として用いる場合、このセルロース繊維複合体は、JIS規格K7105に準拠してその厚み方向に測定された全光線透過率が60%以上、更には70%以上、特に80%以上、とりわけ90%以上であることが好ましい。この全光線透過率が60%未満であると半透明又は不透明となり、透明性が要求される用途への使用が困難となる場合がある。全光線透過率は例えば、厚み1

0～100 μm のセルロース複合体について、スガ試験機製ヘーズメータを用いて測定することができ、C光の値を用いる。

[0191] <線膨張係数>

本発明により得られるセルロース繊維複合体は、線膨張係数（1 Kあたりの伸び率）の低いセルロース繊維を用いることにより線膨張係数の低いセルロース繊維複合体とすることができる。このセルロース複合体の線膨張係数は1～50 ppm/Kであることが好ましく、1～30 ppm/Kであることがより好ましく、1～20 ppm/Kであることが特に好ましい。

[0192] 即ち、例えば、基板用途においては、無機の薄膜トランジスタの線膨張係数が15 ppm/K程度であるため、セルロース繊維複合体の線膨張係数が50 ppm/Kを超えると無機膜との積層複合化の際に、二層の線膨張率差が大きくなり、クラック等が発生する。従って、セルロース複合体の線膨張係数は、特に1～20 ppm/Kであることが好ましい。

[0193] なお、線膨張係数は、後述の実施例の項に記載される方法により測定される。

<引張強度>

本発明により得られるセルロース繊維複合体の引張強度は、好ましくは40 MPa以上であり、より好ましくは100 MPa以上である。引張強度が40 MPaより低いと、十分な強度が得られず、構造材料等、力の加わる用途への使用に影響を与えることがある。

[0194] <引張弾性率>

本発明により得られるセルロース繊維複合体の引張弾性率は、好ましくは0.2～100 GPaであり、より好ましくは1～50 GPa、さらに好ましくは5.0～30 GPaである。引張弾性率が0.2 GPaより低いと、十分な強度が得られず、構造材料等、力の加わる用途への使用に影響を与えることがある。

[0195] <セルロースの結晶性>

本発明により得られるセルロース繊維複合体に含まれる修飾セルロース繊

維は、セルロース I 型結晶構造を有する。

修飾セルロース繊維が I 型結晶構造であることは、その広角 X 線回折像測定により得られる回折プロファイル（広角 X 線回折像）において、走査角 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の二つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

[0196] 一方、セルロース I 型結晶構造が壊れた場合、 $2\theta = 18 \sim 19^\circ$ 付近に非晶質に由来するハローが観測されるようになる。I 型以外の結晶構造を有する場合にもこの近傍にピークを示すようになる。

本発明のセルロース繊維複合体に含まれるセルロースは、「走査角 $20 \sim 24$ 度におけるセルロース I 型結晶構造由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角 $18 \sim 19$ 度における平均回折強度」（非晶質等の I 型以外の構造を反映）の比が 0.8 以下である。好ましくは 0.7 以下、特に 0.6 以下、中でも 0.5 以下である。該強度比は低いほどよいが、実用的には 0.01 以上程度である。

セルロース繊維複合体の場合、用いるマトリクス材料によっては、マトリクス由来の信号が上記に重なることも考えられるが、マトリクス材料単体のプロファイルによりバックグラウンド差し引きを行う、等の方法でセルロースシート同様の評価が可能である。

[0197] [用途]

本発明により得られるセルロース繊維複合体は、透明性が高く、高強度、低吸水性、高透明性、低着色およびヘーズが小さく光学特性に優れるため、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイや基板やパネルとして好適である。また、シリコン系太陽電池、色素増感太陽電池などの太陽電池用基板に好適である。基板としては、バリア膜、ITO、TFT 等と積層してもよい。また、自動車用の窓材、鉄道車両用の窓材、住宅用の窓材、オフィスや工場などの窓材などに好適に使われる。窓材としては、必要に応じてフッ素皮膜、ハードコート膜等の膜や耐衝撃性、

耐光性の素材を積層してもよい。

- [0198] また、低線膨張係数、高弾性、高強度等の特性を生かして透明材料用途以外の構造体としても用いることができる。特に、内装材、外板、バンパー等の自動車材料やパソコンの筐体、家電部品、包装用資材、建築資材、土木資材、水産資材、その他、工業用資材等として好適に用いられる。

実施例

- [0199] 以下、製造例、実施例および比較例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

尚、本発明により得られるセルロース繊維の熱分解温度、セルロース繊維複合体のセルロース含量、Y I、ヘーズ、線膨張係数及び弾性率の測定方法は以下の通りである。

〔修飾セルロース繊維の化学修飾率〕

乾燥した修飾セルロース繊維 0.05 g を精秤しこれにメタノール 6 ml、蒸留水 2 ml を添加し、60～70℃で30分攪拌した後、0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液 10 ml を添加し、60～70℃で15分攪拌しさらに室温で一日攪拌した。これをフェノールフタレインを用いて 0.02 N 塩酸水溶液で滴定し、下記式より化学修飾率を計算した。

- [0200] ここで、滴定に要した 0.02 N 塩酸水溶液の量 Z (ml) から、化学修飾により導入された置換基のモル数 Q は、下記式で求められる。

$$Q \text{ (mol)} = 0.05 \text{ (N)} \times 10 \text{ (ml)} / 1000 - 0.02 \text{ (N)} \times Z \text{ (ml)} / 1000$$

この置換基のモル数 Q と、化学修飾率 X (mol%) との関係は、以下の式で算出される (セルロース = $(C_6O_5H_{10})_n = (162.14)_n$, 繰り返し単位 1 個当たりの水酸基数 = 3, OH の分子量 = 17)。なお、以下において、T は置換基の分子量である。

- [0201]

[数3]

$$\frac{\text{サンプル量}}{162.14 + (T-17) \times \frac{3X}{100}} = \frac{Q}{\frac{3X}{100}}$$

[0202] これを解いていくと、以下の通りである。

[0203] [数4]

$$X = \frac{100}{3} \times \frac{162.14 \times Q}{\{\text{サンプル量} - Q \times (T-17)\}}$$

[0204] [セルロース繊維の熱分解温度]

セルロースシートを温度23℃、湿度50%に48時間以上調湿し、これをTG-DTA（示差熱重量同時測定装置）を用いて窒素下、室温から600℃まで10℃/分で昇温していったときのTGから求めた接線の交点を熱分解温度とした。

[平均繊維径]

セルロース繊維の繊維径は、光学顕微鏡または、SEMやTEM等で観察することにより計測して求めた。ランダムに抽出した12点中最大と最小を除いた10点の平均を平均繊維径とした。

[0205] [セルロースの広角X線回折像測定]

セルロースシートをX線発生装置（PANalytical社製「PW1700」）を用い、ターゲットCu/Kα線、モノクロメーター、電圧40kV、電流30mA、走査角（2θ）3.0～50.0°、ステップ角0.05°の測定条件で測定を行った。

[0206] (結晶性評価)

「走査角20～24度におけるセルロースI型結晶構造由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18～19度における平均回折強度」（非晶

質等の I 型以外の構造を反映) の比を求めた。

[0207] [セルロースシートの加熱後の Y I 値]

セルロースシートを 190°C の真空オーブン中で 4 時間加熱した後、スガ試験機製カラーコンピュータを用いて反射モードで Y I 値を測定した。

[0208] [セルロースシートの弾性率と加熱前後の強度比]

セルロースシートを幅 8 mm × 長さ 50 mm にカットした。これを、オリエンテック社製引張試験機 S T A - 1 2 2 5 を用いて引張試験を行った。チャック間距離は 25 mm、試験速度は 2 mm/min. で行い、歪-応力曲線から最大強度を算出した。また、同様のセルロースシートを 190°C の真空オーブン中で 4 時間加熱した後、同様に引張試験を実施し、弾性率と最大強度を算出した。引張強度の元に対する加熱後の比率を求めた。測定に用いるセルロースシートは空隙のあるものであるが、算出は単純にサンプルの厚みと幅を用いて行い、空隙率による補正等を行っていない。

[セルロース繊維複合体中のセルロース含量]

複合化に用いたセルロースシートの重量と、セルロース複合体の重量からセルロース含量 (重量%) を求めた。

[0209] [セルロース繊維複合体の厚み]

膜厚計 (PEACOK 製の PDN-20) を用いて、セルロース繊維複合体の種々な位置について 10 点の測定を行い、その平均値を採用した。

[セルロース繊維複合体の Y I 値]

スガ試験機製カラーコンピュータを用いて Y I 値を測定した。

[0210] [セルロース繊維複合体のヘーズ]

スガ試験機製ヘーズメータを用いて C 光によるヘーズ値を測定した。

[セルロース繊維複合体の全光線透過率]

得られた複合体について、JIS 規格 K 7 1 0 5 に準拠し、スガ試験機製ヘーズメータを用いて C 光による全光線透過率を測定した。

[0211] [セルロース繊維複合体の線膨張係数]

セルロース繊維複合体をレーザーカッターにより、3 mm 幅 × 40 mm 長

にカットした。これをS I I製TMA6100を用いて引張モードでチャック間20mm、荷重10g、窒素雰囲気下、室温から180℃まで5℃/min. で昇温し、次いで180℃から25℃まで5℃/min. で降温し、更に25℃から180℃まで5℃/min. で昇温した際の2度目の昇温時の60℃から100℃の測定値から線膨張係数を求めた。

[0212] [セルロース繊維複合体中の引張弾性率]

セルロース繊維複合体をレーザーカッターにより、10mm幅×40mm長にカットした。これを、S I I社製DMS6100を用いて引張モードでDMA（動的粘弾性）測定を行い、周波数10Hz、23℃における貯蔵弾性率E'（単位；GPa）を測定した。

[0213] <製造例1>

木粉（（株）宮下木材、米松100）を炭酸ナトリウム2重量%水溶液で80℃にて6時間脱脂した。これを脱塩水で洗浄した後、亜塩素酸ナトリウムを用いて酢酸酸性下、80℃にて5.5時間脱リグニンした。脱塩水洗浄した後にさらに水酸化カリウム5重量%水溶液に16時間浸漬して脱ヘミセルロースした。脱塩水洗浄した。

[0214] <実施例1>

製造例1で得られたセルロースを固形分で10g分量りとり、水分を酢酸に置換した。これを酢酸300ml、酢酸ナトリウム10g、ベンゾイルクロリド21gを添加し攪拌しながら80℃5hr反応させた。その後、反応液を濾過し、アセトンで洗浄した後、さらに大量の水で中性になるまで洗浄した。

[0215] このベンゾイル化セルロースの化学修飾率は29mol%であった。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は354℃であった。

得られた修飾セルロースを、0.5重量%の水懸濁液とし、増幸産業株式会社の石臼式摩砕機スーパーマスコロイダーMKCA6-2を用い、GC6-80の石臼を用いて、ギャップ間を80μmにして回転数1500rpmにて、原料投入口から、投入した。摩砕機を通った処理済みセルロース分散

液を再び原料投入口に投入し、合計2回摩砕機を通した。その後、超高圧ホモジナイザー（スギノマシン製アルティマイザー）に245MPaで10回通した。

[0216] このセルロース繊維分散液を0.13重量%濃度に水で希釈し、孔径1 μ mのPTFEを用いた90mm径の濾過器に150g投入し、固形分が約5重量%になったところで2-プロパノールを投入して置換した。濾過終了まで38分であった。その後、120°C、0.14MPaで5分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た（秤量約40g/m²）。このセルロースシートの表面のSEM観察より算出した平均繊維径は、18nmであった。また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された。

[0217] このセルロースシートを、ビス（メタクリロイルオキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン96重量部、ペンタエリスリトールテトラキス（ β -チオプロピオネート）6重量部、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（BASF社製ルシリンTPO）0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を混合した溶液に含浸させ、減圧下一晩おいた。これを2枚のガラス板にはさみ、無電極水銀ランプ（フュージョンUVシステムズ社製「Dバルブ」）を用いて、放射照度400mW/cm²の下を、ライン速度7m/minで照射した。このときの放射照射量は0.12J/cm²であった。この操作をガラス面を反転して2回行った。紫外線照射後のガラス面の温度は25°Cであった。

[0218] 次いで、放射照度1900mW/cm²の下をライン速度2m/minで照射した。このときの放射照射量は2.7J/cm²であった。この操作をガラス面を反転して8回行った。紫外線照射後のガラス面の温度は44°Cであった。放射照射量は21.8J/cm²であった。紫外線照射終了後、ガラス板よりはらずし、190°Cの真空オーブン中で4時間加熱して複合材料を得た。なお、紫外線の放射照度は、オーク製作所製紫外線照度計「UV-M02」で、アタッチメント「UV-35」を用いて、320~390nmの紫外線

の照度を23°Cで測定した。

[0219] このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表1に示す。

[0220] <実施例2>

製造例1で得られたセルロースを固形分で10g分量りとり、水分を酢酸に置換した。これを酢酸300ml、酢酸ナトリウム12g、ベンゾイルクロリド25gを添加し攪拌しながら80°C5hr反応させた。その後、反応液を濾過し、アセトンで洗浄した後、さらに大量の水で中性になるまで洗浄した。

[0221] このベンゾイル化セルロースの化学修飾率は39mol%であった。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は350°Cであった。

得られた修飾セルロースを、0.5重量%の水懸濁液とし、増幸産業株式会社の石臼式摩砕機スーパーマスコロイダーMKCA6-2を用い、GC6-80の石臼を用いて、ギャップ間を80μmにして回転数1500rpmにて、原料投入口から、投入した。摩砕機を通った処理済みセルロース分散液を再び原料投入口に投入し、合計2回摩砕機を通した。その後、超高圧ホモジナイザー（スギノマシン製アルティマイザー）に245MPaで10回通した。

[0222] このセルロース繊維分散液を0.13重量%濃度に水で希釈し、孔径1μmのPTFEを用いた90mm径の濾過器に150g投入し、固形分が約5重量%になったところで2-プロパノールを投入して置換した。濾過終了まで20分であった。その後、120°C、0.14MPaで5分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た（秤量約40g/m²）。このセルロースシートの表面のSEM観察より算出した平均繊維径は、15nmであった。

また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された。

[0223] このセルロースシートを用いて実施例1と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共

に表 1 に示す。

[0224] <実施例 3>

実施例 1 で得られたセルロース分散液を、更に SMT 社製超音波ホモジナイザー UH-600S (周波数 20 kHz、実効出力密度 22 W/cm²) を用いて超音波処理を行った。

[0225] 36 mmφ のストレート型チップ (チタン合金製) を用い、アウトプットポリウム 8 でチューニングを行い、最適なチューニング位置で 30 分間超音波処理を行った。セルロース分散液は処理容器の外側から 5°C の冷水で冷却し、また、マグネティックスターラーにて攪拌しながら処理を行った。

この超音波処理分散液を、18000 rpm (38900 G) にて 10 分遠心分離を行い上澄みを得た。この上澄みのセルロース繊維分散液を用いて、実施例 1 と同様にして、セルロースシートを得た。濾過終了まで 53 分であった。その後、120°C、0.14 MPa で 5 分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た (秤量約 40 g/m²)。このセルロースシートの表面の SEM 観察より算出した平均繊維径は、14 nm であった。また、広角 X 線回折像から、セルロース I 型結晶構造であることが確認された。

[0226] このセルロースシートを用いて実施例 1 と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。

このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表 1 に示す。

[0227] <実施例 4>

実施例 2 で得られたセルロース分散液を用いて、実施例 3 と同様にして超音波処理を行った。この超音波処理分散液を、18000 rpm (38900 G) にて 10 分遠心分離を行い上澄みを得た。この上澄みのセルロース繊維分散液を用いて、実施例 1 と同様にして、セルロースシートを得た。濾過終了まで 51 分であった。その後、120°C、0.14 MPa で 5 分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た (秤量約 40 g/m²)。このセルロースシートの表面の SEM 観察より算出した平均繊維径は、12 nm であ

った。また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された。

[0228] このセルロースシートを用いて実施例1と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。

このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表1に示す。

[0229] <実施例5>

製造例1で得られたセルロースを固形分で10g分量りとり、水分を酢酸に置換した。これを酢酸300ml、酢酸ナトリウム5g、ベンゾイルクロリド12.5gを添加し攪拌しながら80°C5hr反応させた。その後、反応液を濾過し、アセトンで洗浄した後、さらに大量の水で中性になるまで洗浄した。

[0230] このベンゾイル化セルロースの化学修飾率は11mol%であった。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は339°Cであった。

得られた修飾セルロースを、0.5重量%の水懸濁液とし、増幸産業株式会社の石臼式摩砕機スーパーマスコロイダーMKCA6-2を用い、GC6-80の石臼を用いて、ギャップ間を80μmにして回転数1500rpmにて、原料投入口から、投入した。摩砕機を通った処理済みセルロース分散液を再び原料投入口に投入し、合計2回摩砕機を通した。その後、超高圧ホモジナイザー（スギノマシン製アルティマイザー）に245MPaで10回通した。

[0231] このセルロース分散液を0.13重量%濃度に水で希釈し、孔径1μmのPTFEを用いた90mm径の濾過器に150g投入し、固形分が約5重量%になったところで2-プロパノールを投入して置換した。濾過終了まで102分であった。その後、120°C、0.14MPaで5分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た（秤量約40g/m²）。このセルロースシートの表面のSEM観察より算出した平均繊維径は、18nmであった。また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された

。

[0232] このセルロースシートを用いて実施例 1 と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。

このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表 1 に示す。

[0233] <比較例 1 >

製造例 1 で得られたセルロースを、0.5 重量%の水懸濁液とし、増幸産業株式会社の石臼式摩砕機スーパーマスコロイダーMKCA6-2を用い、GC6-80の石臼を用いて、ギャップ間を80 μ mにして回転数1500 rpmにて、原料投入口から、投入した。摩砕機を通った処理済みセルロース分散液を再び原料投入口に投入し、合計2回摩砕機を通した。その後、超高压ホモジナイザー（スギノマシン製アルティマイザー）に245 MPaで10回通した。

[0234] TGA-DTAより算出した熱分解温度は296°Cであった。

このセルロース繊維分散液を0.13 重量%濃度に水で希釈し、孔径1 μ mのPTFEを用いた90mm径の濾過器に150g投入し、固形分が約5重量%になったところで2-プロパノールを投入して置換した。濾過終了まで149分であった。その後、120°C、0.14 MPaで5分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た（秤量約40 g/m²）。このセルロースシートの表面のSEM観察より算出した平均繊維径は、25 nmであった。また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された。

[0235] このセルロースシートを用いて実施例 1 と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。

このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表 1 に示す。

[0236] <比較例 2 >（日本国特開2007-51266号公報 実施例6の追試）

比較例 1 と同様にして、セルロースシートを得た。このセルロースシートを無水酢酸：酢酸＝9：1（体積比）の反応液の入ったシャーレに浸し、室温下、30分、デシケーター内で減圧下、反応液をシート内部まで含浸させた。常圧に戻し、窒素雰囲気下で5日間、室温、暗所に放置した。反応後、セルロースシートを取り出し、メタノール、脱塩水の順で洗浄し、最後に2-プロパノールで置換した後、120℃、0.14MPaで5分間プレス乾燥して白色のセルロースシートを得た。このセルロースシートの表面のSEM観察より算出した平均繊維径は、25nmであった。

[0237] このアセチル化セルロースの化学修飾率は7mol%であった。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は331℃であった。また、広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造であることが確認された。

このセルロースシートを用いて実施例1と同様にしてセルロース繊維複合体を得た。

このセルロース繊維複合体の物性をセルロースシートの物性と共に表1に示す。

[0238] <比較例3>（日本国特開2008-274461号公報 実施例11の追試）

製造例1で得られたセルロースを固形分で1.4g分測り取り、水分をエチルセルソルブに置換した。このセルロースとβ-ナフトエ酸25gをエチルセルソルブ400mlに溶解した溶液を混合し、攪拌しながら窒素下80℃4時間反応させた。冷却後濾過し、エチルセルソルブで洗浄した後、水で洗浄した。

このナフトイル化セルロースの化学修飾率は、1.3mol%であり、ほとんどナフトイル化は進行していなかった。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は319℃であった。結果を表1に示す。

[0239] <比較例4>（日本国特開2008-274461号公報 実施例1の4-ビフェニルイソシアネートをフェニルイソシアネートに替えて実施）

アバカを製造例1の方法で精製した。セルロースを固形分で0.63g分

測り取り、水分をジメチルホルムアミドに置換した。このセルロースとジメチルホルムアミド65mlとフェニルイソシアネート11.5gを混合し、攪拌しながら窒素下115℃2時間反応させた。冷却後濾過し、水とメタノールで洗浄した。広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造は維持されておらず、「走査角20～24度におけるセルロースI型結晶構造由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18～19度における平均回折強度」（非晶質等のI型以外の構造を反映）の比は1.11であり、非晶性になっていることが示唆された。また、TG-DTAより算出した熱分解温度は258℃であった。結果を表1に示す。

[0240]

[表1]

[0241] 本発明により得られる実施例 1～5 に示すような修飾セルロース繊維は、比較例 1 に示すような未修飾セルロース繊維、比較例 2 に示すような脂肪族含有置換基で修飾したアセチル化セルロース、比較例 3, 4 に示すような従来の方法を用いて芳香環含有置換基で修飾されたセルロースと比較して、熱分解温度が向上した。加熱後のセルロースシートの物性を対比すると、実施例 1～5 ではシート強度比が 99% 以上の高い確率で維持されると同時に、4 GPa 以上の高い引張弾性率を示している。一方、比較例 1 ではシート強度は維持されるものの引張弾性率は 3 GPa 強に留まり、比較例 2 では引張弾性率は 4 GPa 弱まで向上するものの、引張強度は大幅に低下している。この違いは複合材としたときの引張弾性率の違いとしても現れており、実施例 1～5 の複合材は比較例 1, 2 の複合材に比し、明らかな引張弾性率の向上が認められる。

[0242] また、同様な解繊工程で得られたセルロース水分散液からセルロースシートを得るのに必要な濾過時間を比較すると、実施例 1, 2, 5 及び比較例 1 より、芳香環含有置換基で修飾した実施例は、未変性より、濾過時間が早く、ヘーズ同等以上である。尚、濾過時間については、工業的生産時にはより重要である。より大量のセルロース分散液を、より小さな差圧の減圧又は加圧濾過で処理するので、濾過時間の差は非常に大きな差となる。

また、実施例 3, 4 より、超音波処理を行うことでより高透明な複合材料が得られた。

[0243] 日本国特開 2007-51266 号公報 実施例 6 の追試である比較例 2 は、セルロースシートを脂肪族であるアセチル基で修飾したものであるが、未変性のセルロースシートを作成してから修飾したものであるため、濾過時間の短縮効果が得られないばかりか、加熱後の着色の向上も見られず、透明性も悪化した。

比較例 3 では、本願とは異なるエステル化方法により、芳香族含有基で修飾したが、反応性が悪く、ほとんど進行しなかった。熱分解温度の上昇幅が比較例 2 にも及ばないことから、加熱後のシート強度維持率、引張弾性率、

等の諸物性についても本願実施例レベルは下回ることが予想される。従って、比較例 3 のセルロースをシート化してセルロース繊維複合体を得たとしても、引張弾性率等、複合材としての諸物性が本願実施例レベルに到達するとは思われない。

[0244] また、比較例 4 でも、本願と異なる方法で芳香族カルバマート基で修飾したが、セルロース I 型結晶が維持されなかった。I 型結晶構造の比率が少ない比較例 4 は比較例 1 ~ 3 に比べても強度が大幅に下がると予想され、加熱後のシート強度維持率、引張弾性率、等の諸物性が本願実施例レベルに到達するとは思われない。従って、比較例 4 のセルロースをシート化してセルロース繊維複合体を得たとしても、引張弾性率等、複合材としての諸物性が本願実施例レベルに到達するとは到底思われない。

本願実施例 1 ~ 5 はセルロース表面の水酸基が 10% を超える高い確率で芳香環含有基によって修飾されているにも関わらず、I 型結晶構造が維持されている。本願の製造方法は、セルロース I 型結晶が維持されつつ、芳香族含有基を効率よく導入する方法であるといえる。

セルロースシートの耐熱性、複合材としたときの YI、引張弾性率等を始めとする本発明の効果は、上記化学修飾率と I 型結晶構造の両立によって達成されていると考えられる。

表 1 において実施例 1, 2 および比較例 1 セルロースの平均繊維径を比べると、同じ解繊工程を経ているにもかかわらず実施例 1, 2 は比較例 1 より値が小さい。このことから、本願発明は、化学修飾時に有機酸を用いることによりセルロース繊維を効果的に膨潤させ、均一な化学修飾を実現し、上記化学修飾率と I 型結晶構造の両立を達成したものと推測する。

[0245] また、実施例にあげた修飾セルロースの反応は、有機酸である酢酸中で行っているが、いずれも、解繊性は良好であった。このことより、芳香環含有置換基で修飾したセルロースは易解繊性であり、かつ高生産性であるといえる。また、このセルロース繊維から得られたセルロースシートを用いたセルロース複合体の物性をみると、前述の通り、高透明性であり、かつ非着色性

、低線膨張係数、高弾性率が達成された。

[0246] 以上、本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお本出願は、2009年6月12日付で出願された日本特許出願（特願2009-140697）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0247] 本発明の製造方法により得られるセルロース繊維複合体は、透明性が高く、高強度、低吸水性、高透明性、低着色およびヘーズが小さく光学特性に優れるため、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイや基板やパネルとして好適である。また、シリコン系太陽電池、色素増感太陽電池などの太陽電池用基板に好適である。基板としては、バリア膜、ITO、TFT等と積層してもよい。また、自動車用の窓材、鉄道車両用の窓材、住宅用の窓材、オフィスや工場などの窓材などに好適に使われる。窓材としては、必要に応じてフッ素皮膜、ハードコート膜等の膜や耐衝撃性、耐光性の素材を積層してもよい。

[0248] また、低線膨張係数、高弾性、高強度等の特性を生かして透明材料用途以外の構造体としても用いることができる。特に、内装材、外板、バンパー等の自動車材料やパソコンの筐体、家電部品、包装用資材、建築資材、土木資材、水産資材、その他、工業用資材等として好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースを溶媒中で芳香族化合物と反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程を有する修飾セルロース繊維の製造方法であって、該修飾反応工程における該溶媒として有機酸を用いることを特徴とする修飾セルロース繊維の製造方法。
- [請求項2] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である請求項1に記載の修飾セルロース繊維の製造方法。
- [請求項3] セルロースの全水酸基に対する芳香環含有置換基の修飾率が10モル%以上である請求項1または2に記載の修飾セルロース繊維の製造方法。
- [請求項4] セルロースと有機酸とを含むセルロース分散液中でセルロースと芳香族化合物とを反応させることにより該セルロースを芳香環含有置換基で修飾する修飾反応工程と、抄紙工程とを有する修飾セルロース繊維シートの製造方法。
- [請求項5] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる1種以上の基である請求項4に記載の修飾セルロース繊維シートの製造方法。
- [請求項6] セルロースの全水酸基に対する芳香環含有置換基の修飾率が10モル%以上である請求項4または5に記載の修飾セルロース繊維シートの製造方法。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項に記載の方法で得られた修飾セルロース繊維または請求項4～6のいずれか1項に記載の方法で得られた修飾セルロース繊維シートと、マトリクスとを複合化する工程を有する、セルロース繊維複合体の製造方法。
- [請求項8] セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維の分散液であって、該セルロース繊維の広角X線回折像の「走査角20～24度に

におけるセルロース I 型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角 18 ~ 19 度における平均回折強度」の比が 0.8 以下である修飾セルロース繊維分散液。

[請求項9] セルロース繊維の平均繊維径が 100 nm 以下である請求項 8 に記載の修飾セルロース繊維分散液。

[請求項10] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる 1 種以上の基である請求項 8 または 9 に記載の修飾セルロース繊維分散液。

[請求項11] セルロースの全水酸基の 10 モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロース I 型結晶構造を有するセルロース繊維であって、該セルロース繊維の広角 X 線回折像の「走査角 20 ~ 24 度におけるセルロース I 型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角 18 ~ 19 度における平均回折強度」の比が 0.8 以下である修飾セルロース繊維。

[請求項12] セルロース繊維の平均繊維径が 100 nm 以下である請求項 11 に記載の修飾セルロース繊維。

[請求項13] 芳香環含有置換基が、芳香環含有エステル基、芳香環含有エーテル基、及び芳香環含有カルバマート基からなる群より選ばれる 1 種以上の基である請求項 11 または 12 に記載の修飾セルロース繊維。

[請求項14] 平均繊維径が 100 nm 以下であり、セルロースの全水酸基の 10 モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロース I 型結晶構造を有するセルロース繊維を含む修飾セルロース繊維シートであって、下記 (1) に示す複合材料としたときの C 光によるヘーズ値が 3 以下である修飾セルロース繊維シート。

(1) 秤量 40 g/m² となるように厚みを調整したセルロース繊維シートを、ビス (メタクリロイルオキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2. 6}] デカン 96 重量部、ペンタエリスリトールテトラキス (β-チオプロピオネート) 6 重量部、2, 4, 6-トリメチルペン

ゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を混合した溶液に含浸させ、減圧下に一晚置いた後、2枚のガラス板にはさみ、無電極水銀ランプを用いて硬化後、ガラス板よりはずして190°Cの真空オーブン中で4時間加熱して得た複合材料。

[請求項15] 請求項11～13のいずれか1項に記載の修飾セルロース繊維または請求項14に記載の修飾セルロース繊維シートと、マトリクスとを含むセルロース繊維複合体。

[請求項16] セルロースの全水酸基の10モル%以上が芳香環含有置換基で修飾されたセルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維と、マトリクスとを含むセルロース繊維複合体であって、該セルロース繊維の広角X線回折像の「走査角20～24度におけるセルロースI型結晶由来の回折ピークの強度」に対する、「同走査角18～19度における平均回折強度」の比が0.8以下であるセルロース繊維複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M13/152(2006.01)i, C08B11/16(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L1/08
(2006.01)i, D01F2/00(2006.01)i, D06M13/184(2006.01)i, D06M13/395
(2006.01)i, D06M101/08(2006.01)n

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)

D06M13/00-15/715, C08B1/00-37/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14,
D01F1/00-6/96

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-248441 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2008-174869 A (Toray Industries, Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 6-32801 A (Eastman Kodak Co.), 08 February 1994 (08.02.1994), entire text (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 August, 2010 (02.08.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-24788 A (Kyoto University), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text & US 2009/0264036 A & EP 2042655 A1 & WO 2008/010462 A1 & KR 10-2009-0040290 A & CN 101535567 A	1-16
P,X	JP 2009-299043 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0039] to [0044], [0046], [0062], [0064], [0070] to [0073], [0148] to [0159], [0161] to [0214] & WO 2009/081881 A1	1-16
P,X	JP 2009-167397 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims 1 to 9; paragraphs [0042] to [0048], [0071] to [0073], [0079] to [0166] & WO 2009/081881 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D06M13/152(2006.01)i, C08B11/16(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, D01F2/00(2006.01)i, D06M13/184(2006.01)i, D06M13/395(2006.01)i, D06M101/08(2006.01)n

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. D06M13/00-15/715, C08B1/00-37/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D01F1/00-6/96

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	JP 2008-248441 A (ダイセル化学工業株式会社) 2008. 10. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2008-174869 A (東レ株式会社) 2008. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 6-32801 A (イーストマン コダック カンパニー) 1994. 02. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-16

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、一般的な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

02.08.2010

国際調査報告の発送日

10.08.2010

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)

家城 雅美

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4170

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
A	JP 2008-24788 A (国立大学法人京都大学) 2008.02.07, 全文 & US 2009/0264036 A & EP 2042655 A1 & WO 2008/010462 A1 & KR 10-2009-0040290 A & CN 101535567 A	1-16
P, X	JP 2009-299043 A (三菱化学株式会社) 2009.12.24, 特許請求の範囲, 【0039】 - 【0044】, 【0046】, 【0062】, 【0064】, 【0070】 - 【0073】, 【0148】 - 【0159】, 【0161】 - 【0214】 & WO 2009/081881 A1	1-16
P, X	JP 2009-167397 A (三菱化学株式会社) 2009.07.30, 請求項 1 - 9, 【0042】 - 【0048】, 【0071】 - 【0073】, 【0079】 - 【0166】 & WO 2009/081881 A1	1-16