(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
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/108234 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 13/00 (2006.01) *C08L 1/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050842

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012)

(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 2011-027909 2011 年 2 月 10 日(10.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM Corporation**) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布２丁目２６番３０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): 野副　寛 (**NOZOE Yutaka**).

(74) 代理人: 高松　猛, 外(**TAKAMATSU Takeshi** 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９階　航栄特許事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, RS, 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)）

(54) **Title**: CELLULOSE DERIVATIVE, RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND HOUSING FOR ELECTRIC/ELECTRONIC DEVICES

(54) 発明の名称 : セルロース誘導体、樹脂組成物、成形体及びその製造方法並びに電気電子機器用筐体

(57) **Abstract**: Provided are a cellulose derivative and a resin composition, both of which have good thermoplasticity, strength, moldability, toughness and rigidity and are suitable for molding processing. A cellulose derivative having: A) a hydrocarbon group: $-R_1$ (wherein R_1 represents a methyl group); B) a hydrocarbon group: $-R_2$ (wherein R_2 represents a hydrocarbon group having 2-8 carbon atoms); C) a group containing both an acyl group: $-CO-R_3$ and an alkyleneoxy group: $-R_4-O-$ (wherein R_3 represents a hydrocarbon group; and R_4 represents a hydrocarbon group having 2-4 carbon atoms); and D) an acyl group: $-CO-R_5$ (wherein R_5 represents a hydrocarbon group).

(57) 要約:　良好な熱可塑性、強度及び成形性、靭性、剛性を有し、成形加工に適したセルロース誘導体及び樹脂組成物を提供する。　Ａ）炭化水素基：－Ｒ１（Ｒ１はメチル基を表す。）　Ｂ）炭化水素基：－Ｒ２（Ｒ２は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）　Ｃ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ３とアルキレンオキシ基：－Ｒ４－Ｏ－とを含む基（Ｒ３は炭化水素基を表す。Ｒ４は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）、及び　Ｄ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ５（Ｒ５は炭化水素基を表す。）を有するセルロース誘導体。

WO 2012/108234 A1

明　細　書

発明の名称 ：

セルロース誘導体、樹脂組成物、成形体及びその製造方法並びに電気電子機器用筐体

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース誘導体、樹脂組成物、成形体及びその製造方法並びに電気電子機器用筐体に関する。

背景技術

[0002] コピー機、プリンター等の電気電子機器を構成する部材には、その部材に求められる特性、機能等を考慮して、各種の素材が使用されている。例えば、電気電子機器の駆動機等を収納し、当該駆動機を保護する役割を果たす部材（筐体）にはＰＣ（Ｐｏｌｙｃａｒｂｏｎａｔｅ）、ＡＢＳ（Ａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ－ｂｕｔａｄｉｅｎｅ－ｓｔｙｒｅｎｅ）樹脂、ＰＣ／ＡＢＳ等が一般的に多量に使用されている（特許文献１）。これらの樹脂は、石油を原料として得られる化合物を反応させて製造されている。

[0003] ところで、石油、石炭、天然ガス等の化石資源は、長年月の間、地中に固定されてきた炭素を主成分とするものである。このような化石資源、又は化石資源を原料とする製品を燃焼させて、二酸化炭素が大気中に放出された場合には、本来、大気中に存在せずに地中深くに固定されていた炭素を二酸化炭素として急激に放出することになり、大気中の二酸化炭素が大きく増加し、これが地球温暖化の原因となっている。したがって、化石資源である石油を原料とするＡＢＳ、ＰＣ等のポリマーは、電気電子機器用部材の素材としては、優れた特性を有するものであるものの、化石資源である石油を原料とするものであるため、地球温暖化の防止の観点からは、その使用量の低減が望ましい。

[0004] 一方、植物由来の樹脂は、元々、植物が大気中の二酸化炭素と水とを原料として光合成反応によって生成したものである。そのため、植物由来の樹脂

を焼却して二酸化炭素が発生しても、その二酸化炭素は元々、大気中にあった二酸化炭素に相当するものであるから、大気中の二酸化炭素の収支はプラスマイナスゼロとなり、結局、大気中のCO_2の総量を増加させない、という考え方がある。このような考えから、植物由来の樹脂は、いわゆる「カーボンニュートラル」な材料と称されている。石油由来の樹脂に代わって、カーボンニュートラルな材料を用いることは、近年の地球温暖化を防止する上で急務となっている。

[0005] このため、ＰＣポリマーにおいて、石油由来の原料の一部としてデンプン等の植物由来資源を使用することにより石油由来資源を低減する方法が提案されている。例えば、特許文献２には、エーテル基及びエステル基各々の平均炭素数、並びにグルコース単位あたりの平均の水酸基置換度を特定の範囲に規定したセルロースエーテルエステル及びそれを用いた光学フィルムが記載されている。また、特許文献３には、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が炭素数１～７の炭化水素基及び炭素数４～１１の脂肪族アシル基に置換されたセルロース誘導体が記載されており、該セルロース誘導体によれば成形性、靭性、耐熱性に優れる成形材料が得られることが開示されている。

しかし、剛性、及び靭性についてより高い性能が求められており、さらなる改良が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開昭５６－５５４２５号公報

特許文献2：日本国特開２００７－９９８７６号公報

特許文献3：日本国特開２０１０－０３１２２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、カーボンニュートラルな樹脂として、セルロースを使用することに初めて着目した。しかし、セルロースは一般的に熱可塑性を持たな

いため、加熱等により成形することが困難であるため、成形加工に適さない。また、たとえ熱可塑性を付与できたとしても、靭性、剛性に問題がある。更には、成形性の点でも改良の余地がある。

本発明の目的は、良好な成形性、靭性、剛性を有し、折り曲げ耐性に優れたセルロース誘導体及び樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、セルロースの分子構造に着目し、当該セルロースを特定構造のセルロース誘導体にすることにより、低温で成形可能であるという良好な成形性、靭性、及び剛性を発現することを見出した。更に該セルロース誘導体によれば、折り曲げた際に割れ難いという特異的な物性を有する成形体を形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は以下の手段により達成することができる。

[0009] 〔１〕

Ａ）炭化水素基：－R_1（R_1はメチル基を表す。）

Ｂ）炭化水素基：－R_2（R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）

Ｃ）アシル基：－ＣＯ－R_3とアルキレンオキシ基：－R_4－Ｏ－とを含む基（R_3は炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）、及び

Ｄ）アシル基：－ＣＯ－R_5（R_5は炭化水素基を表す。）を有するセルロース誘導体。

〔２〕

前記Ｂ）におけるR_2がエチル基又はｎ－プロピル基である〔１〕記載のセルロース誘導体。

〔３〕

前記Ｃ）におけるR_4がエチレン基又はｎ－プロピレン基である〔１〕又は〔２〕に記載のセルロース誘導体。

〔４〕

前記R_3及びR_5が表す炭化水素基が、脂肪族炭化水素基である、〔１〕～

〔３〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体。

〔５〕

前記R_3及びR_5が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はｎ－プロピル基である、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体。

〔６〕

〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体の製造方法であって、

炭化水素基：－R_1、炭化水素基：－R_2、及びヒドロキシアルキル基：－R_4－ＯＨ（R_1はメチル基を表す。R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）を有するセルロースエーテルをエステル化する工程を含む、セルロース誘導体の製造方法。

〔７〕

〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体を含有する樹脂組成物。

〔８〕

〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体又は〔７〕に記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。

〔９〕

〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のセルロース誘導体又は〔７〕に記載の樹脂組成物を加熱し、成形する工程を備えた、成形体の製造方法。

〔１０〕

〔８〕に記載の成形体から構成される電気電子機器筐体。

発明の効果

[0010] 本発明のセルロース誘導体及び樹脂組成物は、優れた熱可塑性を有するため、成形体とすることができる。また、本発明のセルロース誘導体又は樹脂組成物によって形成された成形体は、良好な耐衝撃性、高弾性率等を有しており、自動車、家電、電気電子機器等の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料等として好適に使用することができる。また、植物由来の樹脂であるた

め、温暖化防止に貢献できる素材として、従来の石油由来の樹脂に代替できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１２及び比較例３の曲げ試験時の応力－歪み曲線である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

１．セルロース誘導体

本発明のセルロース誘導体は、

Ａ）炭化水素基：－Ｒ$_1$（Ｒ$_1$はメチル基を表す。）

Ｂ）炭化水素基：－Ｒ$_2$（Ｒ$_2$は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）

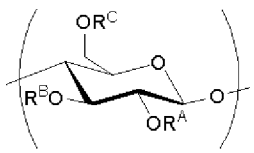
Ｃ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ$_3$とアルキレンオキシ基：－Ｒ$_4$－Ｏ－とを含む基（Ｒ$_3$は炭化水素基を表す。Ｒ$_4$は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）、及び

Ｄ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ$_5$（Ｒ$_5$は炭化水素基を表す。）を有する。

すなわち、本発明におけるセルロース誘導体は、セルロース｛（Ｃ$_6$Ｈ$_{10}$Ｏ$_5$）$_n$｝に含まれる水酸基の水素原子の少なくとも一部が、前記Ａ）炭化水素基：－Ｒ$_1$、Ｂ）炭化水素基：－Ｒ$_2$、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基、及び前記Ｄ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）により置換されている。

より詳細には、本発明におけるセルロース誘導体は、下記一般式（２）で表される繰り返し単位を有する。

[0013] [化1]



(2)

[0014] 上記一般式（２）において、Ｒ^A、Ｒ^{B}及びＲ^{C}は、それぞれ独立に、水素原子、Ａ）炭化水素基（メチル基）、Ｂ）炭化水素基（Ｒ$_2$）、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基、又はＤ）

アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）を表す。Ｒ$_4$は炭素数２～４の炭化水素基を表す。Ｒ$_5$は炭化水素基を表す。但し、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の少なくとも一部が、Ａ）炭化水素基（メチル基）を表し、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の少なくとも一部がＢ）炭化水素基（Ｒ$_2$）を表し、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の少なくとも一部がアシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基を表し、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の少なくとも一部がアシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）を表す。

[0015] 本発明のセルロース誘導体は、新規化合物であって、上記のようにβ－グルコース環の水酸基の少なくとも一部が、Ａ）炭化水素基（メチル基）、Ｂ）炭化水素基（Ｒ$_2$）、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基、及びＤ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）によってエーテル化及びエステル化されている。少なくとも４成分以上の上記Ａ）～Ｄ）の特定置換基で化学修飾したことにより、一般的に熱可塑性に劣るセルロース誘導体が汎用成形樹脂と比較して同等若しくはそれ以上の熱可塑性付与が可能となる。更に、特定の炭化水素基及びアルキレンオキシ基とアシル基の組合せにより非常に高いレベルでの剛性と靭性のバランス付与が可能となり、特に２種類以上の炭化水素基を組み合わせることで非常に高い靭性、すなわち折り曲げ耐性という効果を奏する。そのため、本発明のセルロース誘導体は、成形性、剛性、靭性に優れる成形材料とすることができ、折り曲げた際に割れ難い成形体を形成することができる。

また、このセルロース誘導体は、成形体としても優れた剛性及び靭性を発現することができ、特に熱成形材料として有用である。更には、セルロースは完全な植物由来成分であるため、カーボンニュートラルであり、環境に対する負荷を大幅に低減することができる。

[0016] なお、本発明にいう「セルロース」とは、多数のグルコースがβ－１，４－グリコシド結合によって結合した高分子化合物であって、セルロースのグルコース環における２位、３位、６位の炭素原子に結合している水酸基が無置換であるものを意味する。また、「セルロースに含まれる水酸基」とは、セルロースのグルコース環における２位、３位、６位の炭素原子に結合して

いる水酸基を指す。

[0017] 本発明のセルロース誘導体は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、

前記Ａ）炭化水素基：－Ｒ$_1$（Ｒ$_1$はメチル基を表す。）で置換された基を少なくとも１つ、

前記Ｂ）炭化水素基：－Ｒ$_2$（Ｒ$_2$は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）で置換された基を少なくとも１つ、

前記Ｃ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ$_3$とアルキレンオキシ基：－Ｒ$_4$－Ｏ－とを含む基（Ｒ$_3$は炭化水素基を表す。Ｒ$_4$は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）とを含む基で置換された基を少なくとも１つ、及び

前記Ｄ）アシル基：－ＣＯ－Ｒ$_5$（Ｒ$_5$は炭化水素基を表す。）で置換された基を少なくとも１つ含む。

本発明のセルロース誘導体は、前記Ａ）～Ｄ）として異なる２種以上の基を有していてもよい。

[0018] 前記セルロース誘導体は、その全体のいずれかの部分にＡ）炭化水素基（メチル基）、Ｂ）炭化水素基（Ｒ$_2$）、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基、及びＤ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）を含んでいればよく、同一の繰り返し単位からなるものであってもよいし、複数の種類の繰り返し単位からなるものであってもよい。また、前記セルロース誘導体は、ひとつの繰り返し単位において前記Ａ）～Ｄ）の置換基をすべて含有する必要はない。

より具体的な態様としては、例えば以下の態様が挙げられる。（１）Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の一部が、Ａ）炭化水素基（メチル基）で置換されている繰り返し単位と、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の一部が、Ｂ）炭化水素基（Ｒ$_2$）で置換されている繰り返し単位と、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の一部が、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_3$）とアルキレンオキシ基（－Ｒ$_4$－Ｏ－）とを含む基で置換されている繰り返し単位と、Ｒ^A、Ｒ^B、及びＲ^{C}の一部が、Ｄ）アシル基（－ＣＯ－Ｒ$_5$）で置換されている繰り返し単位と、から構成されるセルロース誘導体。（

２）置換位置や置換基の種類が異なる繰り返し単位が、ランダムに結合しているセルロース誘導体。

また、セルロース誘導体の一部には、無置換の繰り返し単位（すなわち、前記一般式（１）において、R^A、R^B、及びR^Cすべてが水素原子である繰り返し単位）を含んでいてもよい。

また、セルロース誘導体は、Ａ）炭化水素基、Ｂ）炭化水素基、Ｃ）アシル基及びＤ）アシル基以外のその他の置換基を有していても良い。

[0019] Ａ）炭化水素基はメチル基である。

Ｂ）炭化水素基（R_2）は、炭素数２～８であれば脂肪族基及び芳香族基のいずれでもよい。

脂肪族基である場合は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよく、不飽和結合を持っていてもよい。脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

芳香族基である場合は、単環、及び縮環のいずれでもよい。R_2が芳香族基である場合の好ましい炭素数は６～８であり、より好ましくは６である。芳香族基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

Ｂ）炭化水素基（R_2）は、得られる成形材料（以下「樹脂組成物」と称する場合がある。）の耐衝撃性が優れることから、脂肪族基であることが好ましく、メルトフローレート等の成形加工性が優れることから、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは炭素数２～４のアルキル基（低級アルキル基）である。具体的には、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｉ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｉ－ヘプチル基、ベンジル基等が挙げられ、エチル基又はｎ－プロピル基が特に好ましい。

[0020] Ｃ）アシル基：－ＣＯ－R_3において、R_3は炭化水素基を表す。R_3は、脂肪族基、及び芳香族基のいずれでもよいが、特に、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

R_3が脂肪族基である場合は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよく、不飽和結合を持っていてもよい。脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

R_3が芳香族基である場合は、単環、及び縮環のいずれでもよい。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。

R_3は、好ましくはアルキル基又はアリール基である。R_3は、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは炭素数１～１２のアルキル基であり、より更に好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数１～３のアルキル基であり、最も好ましくは炭素数１又は２のアルキル基である。

また、R_3は、炭素数３～１０の分岐構造を有する炭化水素基であることも好ましく、炭素数３～１０の分岐構造を有するアルキル基であることがより好ましく、炭素数３～８の分岐構造を有するアルキル基であることが更に好ましい。

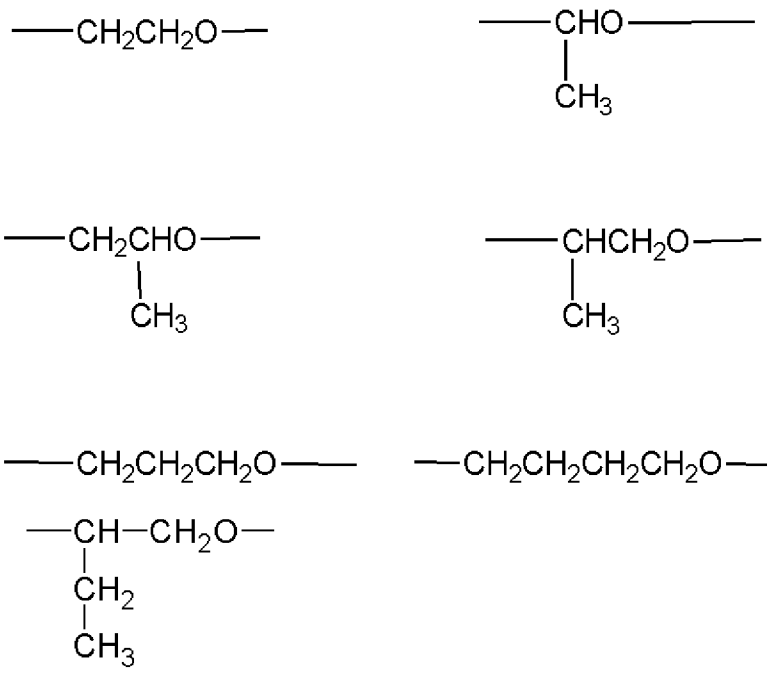
R_3としては、具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｉ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、及びｉ－プヘプチル基等が挙げられる。好ましくは、R_3はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、又は２－エチルヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、又はｎ－プロピル基である。

[0021] 前記Ｃ）に含まれるアルキレンオキシ基（－R_4－Ｏ－）において、R_4は炭素数が２～４の炭化水素基を表し、炭素数が２～４のアルキレン基が好ましく、炭素数が２又は３のアルキレン基がより好ましい。すなわち、Ｃ）に含まれるアルキレンオキシ基としてはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基が好ましい。R_4は、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれでもよいが、直鎖状、又は分岐状が好ましく、直鎖状がより好ましい。

アルキレンオキシ基（－R_4－Ｏ－）としては、具体的には下記構造が挙げ

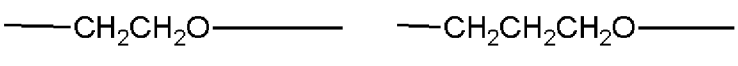
られる。

[0022] [化2]



[0023] 上記の中でも、得られる樹脂組成物の靭性が優れることから、－R_4－O－が直鎖状である下記式（１）又は（２）で表される基が好ましい。

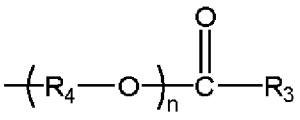
[0024] [化3]



(1) (2)

[0025] 前記Ｃ）の基は、アルキレンオキシ基を複数含んでいてもよいし、１つだけ含むものであってもよい。好ましくは、前記Ｃ）の基は、下記一般式（３）で表すことができる。

[0026] [化4]



(3)

[0027] 一般式（３）中、R_3は炭化水素基を表し、R_4は炭素数が２～４のアルキレン基を表す。R_3及びR_4の好ましい範囲は、前記したものと同様である。ｎは１以上の整数である。ｎの上限は特に限定されず、アルキレンオキシ基の導入量等により変わるが、例えば１０程度である。ｎは好ましくは１～５

であり、より好ましくは１～３であり、更に好ましくは２又は３である。

本発明のセルロース誘導体において、アルキレンオキシ基を１つだけ含む前記Ｃ）の基（上記式一般式（３）においてｎが１である基）と、アルキレンオキシ基を２以上含む前記Ｃ）の基（上記式一般式（３）においてｎが２以上である基）とを含んでいてもよい。

[0028] Ｄ）アシル基（－ＣＯ－R_5）において、R_5は炭化水素基を表す。R_5が表す炭化水素基としては、前記R_3で挙げたものと同様のものを適用することができる。R_5の好ましい範囲も前記R_3と同様である。

[0029] 前記R_2が表す炭素数２～８の炭化水素基、及び前記R_4が表す炭素数２～４の炭化水素基、前記R_3及び前記R_5が表す炭化水素基は、さらなる置換基を有していてもよいし無置換でもよいが、無置換であることが好ましい。

[0030] 前記R_3～R_5がさらなる置換基を有する場合、さらなる置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（アルキル基部分の炭素数は好ましくは１～５）、アルケニル基等が挙げられる。なお、前記Ｒがアルキル基以外である場合は、アルキル基（好ましくは炭素数１～５）を置換基として有することもできる。

[0031] 特に、R_3及びR_5がさらなる置換基を有する場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないことが好ましい。セルロース誘導体がカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないことにより、本発明の成形材料を水不溶性とすることができ、成形性を更に向上させることができる。また、セルロース誘導体がカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を有する場合、化合物安定性を悪化させることが知られており、特に熱分解を促進することがあるため、これらの基を含まないことが好ましい。

なお、「カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さない」とは、本発明におけるセルロース誘導体が全くカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を有さない場合のみならず、本発明におけるセル

ロース誘導体が水に不溶な範囲で微量のカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を有する場合を包含するものとする。例えば、原料であるセルロースにカルボキシル基が含まれる場合があり、これを用いて前記Ａ）～Ｄ）の置換基を導入したセルロース誘導体はカルボキシル基が含まれる場合があるが、これは「カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないセルロース誘導体」に含まれるものとする。

この場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩の好ましい含有量としては、セルロース誘導体に対して１質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下である。

[0032] また、本発明におけるセルロース誘導体は、水に不溶であることが好ましい。ここで、「水に不溶である」とは、２５℃の水１００質量部への溶解度が５質量部以下であることとする。

[0033] 本発明におけるセルロース誘導体の具体例としては、

[0034] アセトキシエチルメチルエチルアセチルセルロース、アセトキシエチルメチルプロピルアセチルセルロース、アセトキシエチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、アセトキシエチルメチルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシエチルメチルベンジルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルメチルベンジルアセチルセルロース

[0035] ブチリルオキシエチルメチルエチルアセチルセルロース、ブチリルオキシエチルメチルプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシエチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシエチルメチルヘキシルアセチルセルロース、ブチリルオキシエチルメチルベンジルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシエチルメチルエチルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシエチルメチルプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシエチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシエチルメチ

ルヘキシルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシエチルメチルベンジルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシエチルメチルエチルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシエチルメチルプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシエチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシエチルメチルヘキシルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシエチルメチルベンジルアセチルセルロース

[0036] アセトキシプロピルメチルエチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルメチルプロピルアセチルセルロース、アセトキシプロピルメチルイソプロピルアセチルセルロース、アセトキシプロピルメチルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシプロピルメチルベンジルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルメチルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルメチルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルメチルイソプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルメチルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルメチルベンジルアセチルセルロース

[0037] ブチリルオキシプロピルメチルエチルアセチルセルロース、ブチリルオキシプロピルメチルプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシプロピルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシプロピルメチルヘキシルアセチルセルロース、ブチリルオキシプロピルメチルベンジルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシプロピルメチルエチルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシプロピルメチルプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシプロピルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシプロピルメチルヘキシルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシプロピルメチルベンジルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルエチルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルヘキシルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシプロピルメチルベンジルアセチルセルロース

[0038] アセトキシブチルメチルエチルアセチルセルロース、アセトキシブチルメチルプロピルアセチルセルロース、アセトキシブチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、アセトキシブチルメチルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシブチルメチルベンジルアセチルセルロース、プロピオニルオキシブチルメチルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシブチルメチルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシブチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシブチルメチルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシブチルメチルベンジルアセチルセルロース

[0039] ブチリルオキシブチルメチルエチルアセチルセルロース、ブチリルオキシブチルメチルプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシブチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ブチリルオキシブチルメチルヘキシルアセチルセルロース、ブチリルオキシブチルメチルベンジルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシブチルメチルエチルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシブチルメチルプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシブチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシブチルメチルヘキシルアセチルセルロース、ヘキサノイルオキシブチルメチルベンジルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシブチルメチルエチルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシブチルメチルプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシブチルメチルイソプロピルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシブチルメチルヘキシルアセチルセルロース、ベンゾイルオキシブチルメチルベンジルアセチルセルロース

[0040] セルロース誘導体中のＡ）炭化水素基（メチル基）、Ｂ）炭化水素基（R_2）、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－R_3）とアルキレンオキシ基（－R_4－Ｏ－）とを含む基、及びＤ）アシル基（－ＣＯ－R_5）の置換位置、並びにβ－グルコース環単位当たりの各置換基の数（置換度）は特に限定されない。

[0041] 例えば、Ａ）炭化水素基（メチル基）の置換度ＤＳａ（繰り返し単位中、β－グルコース環の２位、３位及び６位の水酸基に対するＡ）炭化水素基（メチル基）の数）は、０．５＜ＤＳａであることが好ましく、０．５＜ＤＳ

ａ＜２．５がより好ましい。

Ｂ）炭化水素基（R_2）の置換度ＤＳｂ（繰り返し単位中、βーグルコース環の２位、３位及び６位の水酸基に対するＢ）炭化水素基（R_2）の数）は、０．５＜ＤＳｂであることが好ましく、０．５＜ＤＳｂ＜２．５がより好ましい。

Ｃ）アシル基（－ＣＯ－R_3）とアルキレンオキシ基（－R_4－Ｏ－）とを含む基の置換度ＤＳｃ（繰り返し単位中、βーグルコース環のセルロース構造の２位、３位及び６位の水酸基に対するＢ）アシル基とアルキレンオキシ基を含む基の数）は、０＜ＤＳｃであることが好ましい。０＜ＤＳｃであることにより、溶融開始温度を低くできるので、熱成形をより容易に行うことができる。

Ｄ）アシル基（－ＣＯ－R_5）の置換度ＤＳｄ（繰り返し単位中、βーグルコース環のセルロース構造の２位、３位及び６位の水酸基に対するＣ）アシル基の数）は、０．１＜ＤＳｄであることが好ましく、０．１＜ＤＳｄ＜２．０であることがより好ましい。

[0042] また、セルロース誘導体中に存在する無置換の水酸基の数も特に限定されない。水素原子の置換度ＤＳｈ（繰り返し単位中、２位、３位及び６位の水酸基が無置換である割合）は０～１．５の範囲とすることができ、好ましくは０～０．６とすればよい。ＤＳｈを０．６以下とすることにより、熱成形材料の流動性を向上させたり、熱分解の加速・成形時の熱成形材料の吸水による発泡等を抑制させたりできる。

[0043] また、本発明におけるセルロース誘導体は、前記Ａ）炭化水素基（メチル基）、Ｂ）炭化水素基（R_2）、Ｃ）アシル基（－ＣＯ－R_3）とアルキレンオキシ基（－R_4－Ｏ－）とを含む基、及びＤ）アシル基（－ＣＯ－R_5）以外の置換基を有しても良い。有してもよい置換基の例としては、例えばヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロポキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロポキシプロポキシプロピル基が挙げられる。よって、セルロー

ス誘導体が有するすべての置換基の各置換度の総和は３であるが、（ＤＳａ＋ＤＳｂ＋ＤＳｃ＋ＤＳｄ＋ＤＳｈ）は３以下である。

[0044] また、前記Ｃ）の基におけるアルキレンオキシ基の導入量はモル置換度（ＭＳ：グルコース残基あたりの置換基の導入モル数）で表される（セルロース学会編集、セルロース辞典Ｐ１４２）。アルキレンオキシ基のモル置換度ＭＳは、０＜ＭＳであることが好ましく、０＜ＭＳ≦３．０であることがより好ましく、１．０≦ＭＳ＜３．０であることが更に好ましい。ＭＳが１．０以上（１．０≦ＭＳ）であることにより、靭性・成形性等を向上させることができ、熱成形材料に好適なセルロース誘導体が得られる。

[0045] セルロース誘導体の分子量は、数平均分子量（Ｍｎ）が１００×１０^3～１００００×１０^{3}の範囲が好ましく、２００×１０^3～１０００×１０^{3}の範囲が更に好ましく、５００×１０^3～９００×１０^{3}の範囲が最も好ましい。また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、１０００×１０^3～１００００×１０^{3}の範囲が好ましく、２０００×１０^3～１００００×１０^{3}の範囲が更に好ましく、５０００×１０^3～７０００×１０^{3}の範囲が最も好ましい。この範囲の平均分子量とすることにより、成形体の成形性、力学強度等を向上させることができる。

分子量分布（ＭＷＤ）は１．１～１２．０の範囲が好ましく、５．０～１１．０の範囲が更に好ましい。この範囲の分子量分布とすることにより、成形性等を向上させることができる。

本発明における、数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布（ＭＷＤ）の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて行うことができる。具体的には、Ｎ－メチルピロリドンを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から予め求められた換算分子量較正曲線を用いて求めることができる。

[0046] ２．セルロース誘導体の製造方法

本発明におけるセルロース誘導体の製造方法は特に限定されず、セルロースを原料とし、セルロースに対しエーテル化及びエステル化することにより

本発明のセルロース誘導体を製造することができる。セルロースエーテルに対しエーテル化及びエステル化する工程あるいはセルロースエーテルに対しエステル化する工程を含むことが更に好ましく、最も好ましくは、本発明のセルロース誘導体の製造方法は、炭化水素基：－R_1、炭化水素基：－R_2、及びヒドロキシアルキル基：－R_4－ＯＨ（R_1はメチル基を表す。R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）を有するセルロースエーテルを更にエステル化する工程を含むものである。セルロースの原料としては限定的でなく、例えば、綿、リンター、パルプ等が挙げられる。

[0047] 前記Ａ）炭化水素基：－R_1（R_1はメチル基を表す。）、Ｂ）炭化水素基：－R_2（R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）、Ｃ）アシル基：－ＣＯ－R_3とアルキレンオキシ基：－R_4－Ｏ－とを含む基（R_3は炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）、及びＤ）アシル基：－ＣＯ－R_5（R_5は炭化水素基を表す。）を有するセルロース誘導体の好ましい製造方法の態様は、セルロースエーテルに、塩基存在下、アルキルハライド又はアルキレンオキシド等を反応させることにより、更にエーテル化する工程、及び、得られたセルロースエーテル誘導体に、塩基存在下、酸クロリド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化する工程を含むものである。

アルキルハライド又はアルキレンオキシド等を反応させる方法としては、例えば、「セルロースの事典」１３１頁～１６４頁（朝倉書店、２０００年）等に記載の方法を参考に行うことができる。また、酸クロライドを反応させる方法としては、例えばＣｅｌｌｕｌｏｓｅ　１０；２８３－２９６，２００３に記載の方法を用いることができる。

前記セルロースエーテルとしては、例えば、セルロースに含まれるβ－グルコース環の２位、３位、及び６位の水酸基の水素原子の少なくとも一部が、炭化水素基に置換されたものを用いることができ、具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース、ア

リルセルロース、ベンジルセルロース等が挙げられる。

[0048] 炭化水素基とヒドロキシエチル基を有するセルロースエーテルとしては、具体的には、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルプロピルセルロース、メチルエチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルアリルセルロース、ヒドロキシエチルベンジルセルロース等が挙げられる。好ましくは、メチルエチルヒドロキシエチルセルロースである。

炭化水素基とヒドロキシプロピル基を有するセルロースエーテルとしては、具体的には、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルアリルセルロース、ヒドロキシプロピルベンジルセルロース等が挙げられる。好ましくは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロースである。

[0049] 炭化水素基とヒドロキシブチル基を有するセルロースエーテルとしては、具体的には、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルエチルセルロース、ヒドロキシブチルプロピルセルロース、メチルエチルヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシブチルアリルセルロース、ヒドロキシエチルベンジルセルロース等が挙げられる。好ましくは、メチルエチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロースである。

[0050] メチルエチルヒドロキシエチルセルロースの場合、市販されているものを用いても良い。市販品には複数の粘度タイプがあり、約１０００～８，０００の粘度値である。一般的に高粘度グレードは低粘度のグレードに対して、分子量（Ｍｎ、Ｍｗ）が大きい。使用する粘度グレードを変えることにより、生成するセルロース誘導体の分子量を調整しても良い。

[0051] 酸クロリドとしては、前記Ｃ）に含まれるアシル基及びＤ）アシル基に対応したカルボン酸クロライドを使用することができる。カルボン酸クロリドとしては、例えば、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ブチリ

ルクロリド、イソブチリルクロリド、ペンタノイルクロリド、２－メチルブタノイルクロリド、３－メチルブタノイルクロリド、ピバロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、２－メチルペンタノイルクロリド、３－メチルペンタノイルクロリド、４－メチルペンタノイルクロリド、２，２－ジメチルブタノイルクロリド、２，３－ジメチルブタノイルクロリド、３，３－ジメチルブタノイルクロリド、２－エチルブタノイルクロリド、ヘプタノイルクロリド、２－メチルヘキサノイルクロリド、３－メチルヘキサノイルクロリド、４－メチルヘキサノイルクロリド、５－メチルヘキサノイルクロリド、２，２－ジメチルペンタノイルクロリド、２，３－ジメチルペンタノイルクロリド、３，３－ジメチルペンタノイルクロリド、２－エチルペンタノイルクロリド、シクロヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、２－メチルヘプタノイルクロリド、３－メチルヘプタノイルクロリド、４－メチルヘプタノイルクロリド、５－メチルヘプタノイルクロリド、６－メチルヘプタノイルクロリド、２，２－ジメチルヘキサノイルクロリド、２，３－ジメチルヘキサノイルクロリド、３，３－ジメチルヘキサノイルクロリド、２－エチルヘキサノイルクロリド、２－プロピルペンタノイルクロリド、ノナノイルクロリド、２－メチルオクタノイルクロリド、３－メチルオクタノイルクロリド、４－メチルオクタノイルクロリド、５－メチルオクタノイルクロリド、６－メチルオクタノイルクロリド、２，２－ジメチルヘプタノイルクロリド、２，３－ジメチルヘプタノイルクロリド、３，３－ジメチルヘプタノイルクロリド、２－エチルヘプタノイルクロリド、２－プロピルヘキサノイルクロリド、２－ブチルペンタノイルクロリド、デカノイルクロリド、２－メチルノナノイルクロリド、３－メチルノナノイルクロリド、４－メチルノナノイルクロリド、５－メチルノナノイルクロリド、６－メチルノナノイルクロリド、７－メチルノナノイルクロリド、２，２－ジメチルオクタノイルクロリド、２，３－ジメチルオクタノイルクロリド、３，３－ジメチルオクタノイルクロリド、２－エチルオクタノイルクロリド、２－プロピルヘプタノイルクロリド、２－ブチルヘキサノイルクロリド等が挙げられる。

[0052] 酸無水物としては、例えば前記Ｃ）に含まれるアシル基及びＤ）アシル基に対応したカルボン酸無水物を使用することができる。このようなカルボン酸無水物としては、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、オクタン酸無水物、２－エチルヘキサン酸無水物、ノナン酸無水物等が挙げられる。

なお、前述したとおり、本発明におけるセルロース誘導体は置換基としてカルボン酸を有さないことが好ましいため、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸等、セルロースと反応させてカルボキシル基が生じる化合物を用いないことが好ましい。

[0053] 触媒として、酸を用いても良い。好ましい酸としては、例えば硫酸、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、過塩素酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等がある。更に好ましくは硫酸とメタンスルホン酸である。また、重硫酸塩も用いても良く、例えば、重硫酸リチウム、重硫酸ナトリウム、重硫酸カリウムが挙げられる。また、固体酸触媒も用いても良く、例えばイオン交換樹脂等の高分子固体酸触媒、ゼオライトに代表される無機酸化物固体酸触媒、特開２００９－６７７３０号公報で用いられるようなカーボン形の固体酸触媒が挙げられる。また、ルイス酸触媒も用いても良く、米国特許２，９７６，２７７号明細書で用いられるようなチタン酸エステル触媒、塩化亜鉛などが挙げられる。

[0054] 触媒としては、塩基を用いても良い。例えば、ピリジン類、酢酸ナトリウムなどの酢酸のアルカリ金属塩、ジメチルアミノピリジン、アニリン類が挙げられる。

[0055] 触媒を用いなくてもエステル化反応が進行する反応系もある。例えば、溶媒としてＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、アセチル化剤としてアセチルクロライド或いはプロピオニルクロライドを使用する反応系が挙げられる。

[0056] 溶剤としては、一般的な有機溶剤を使用することができる。中でも、カルボン酸やカルボキサミド系の溶剤が好ましい。カルボン酸としては、例えば前記Ｂ）に含まれるアシル基及びＣ）に含まれるアシル基に対応したカルボ

ン酸を用いることができる。カルボン酸を用いる場合には、酢酸エチルやアセトニトリルを併用しても良い。カルボキサミド系の溶剤としては、特表１０－５１１７１２９号や米国特許第２７０５７１０号明細書で用いられるようなものがあり、例えばＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが挙げられる。また、特開２００３－４１０５２号公報で用いられるような塩化リチウムを含むジメチルスルホキサイドを用いても良い。又はロゲン化溶剤を使用しても良く、好ましくはジクロロメタンである。また塩基として用いることが可能なピリジンを溶剤として用いても良い。また特開平９－１５７３０１号公報で用いられるように、エステル化剤として用いる酸クロリドを溶剤として用いても良い。

[0057] 原料として用いるセルロース誘導体（セルロースを含む）は、綿花リンタ及び木材パルプ等のバイオマス資源から作られる。セルロース誘導体以外の原料についてもバイオマス資源から作られたものを用いても良い。例えば、セルロース系バイオマス又はデンプン系バイオマスから生成されたエタノールから発酵法により生成された酢酸や無水酢酸を挙げることができる。

[0058] 前処理として、特許２７５４０６６号公報にあるように、カルボン酸又は少量の酸触媒を含んだ酢酸を、原料のセルロース誘導体に添加して、混合しても良い。

[0059] 原料のセルロース誘導体を使用前に乾燥して、含有水分を低減しても良い。含有水分は、無水酢酸と反応する副反応の原因となるため、含有水分を減らすことで、使用する無水酢酸量の低減が可能である。

[0060] 特許第２７５４０６６号公報にあるように、触媒を分割して添加する、或いは添加速度をかえること、又はそれらを組み合わせることで、エステル化反応の速度を制御しても良い。エステル化反応は激しい発熱反応であり、かつ反応液が高粘となるため、除熱が困難となる場合には、有効である。

[0061] 特開昭６０－１３９７０１号公報にあるように、エステル化反応の全期間或いは初期を含む一部の期間、反応系内を減圧にし、発生する蒸気を凝縮させ、反応系害に流出させることにより反応生成物の濃縮を行っても良い。こ

の方法では、エステル化反応によって発生する反応熱を揮発性溶媒の蒸発潜熱で奪うことにより除熱をすることができる。

[0062] 特表２０００－５１１５８８号公報にあるように多段階でエステル化反応を行っても良い。例えば、第１段階として、塩基触媒の存在下でセルロースを第１アセチル化剤と反応させた後で、第２段階として、酸触媒の存在下で第２アセチル化剤と反応するなどである。

[0063] エステル化反応の温度は、高ければエステル化反応速度が早まり、反応時間短縮が可能となるが、解重合反応による分子量低下が起き易くなる。温度が低ければエステル化反応が遅くなる。目的のセルロース誘導体の構造、目標の分子量（Ｍｎ、Ｍｗ）により、反応温度及び時間の調整することが好ましい。

[0064] エステル化反応を行う際に、国際公開第０１／０７０８２０号にあるように、超音波を照射して反応しても良い。

[0065] エステル化反応では、反応の進行に伴って、反応器内の混合物は固液状態から次第にドープ状を呈するようになり、反応系内のドープ粘度が非常に高くなる。特公平２－５７６１号公報に記載されているように、反応系の気相成分を反応系外に留去しつつ、減圧条件でエステル化反応する方法では、更にドープ粘度が高くなる。これらのようにドープ粘度が非常に高くなる場合には、エステル化反応器として二軸のニーダーを用いるのが望ましい。ただし、溶媒のカルボン酸を増量する、或いは他の有機溶媒を併用することにより、反応液の濃度を下げることにより、ドープ粘度を下げることで、汎用のグラスライニング製反応釜　等を使用することもできる。

[0066] エステル化工程が終了した後、塩基（通常は水溶液の形態）、又は水（アルコールでも良い）を加えて、未反応の無水酢酸を分解して反応を停止する。塩基を加える場合には、酸触媒が中和され、水を加える場合には酸触媒は中和されない。一般的には中和した方が良いが、中和しなくても良い。中和した方が良い場合は、例えばセルロース誘導体に結合した結合硫酸の影響により、合成したポリマーの熱安定性が低下する場合である。また、結合硫酸

量を低減させるための方法として、特開２００６－８９５７４号公報にあるように、塩基を連続的に添加するなどの方法により、一度に中和せずに、結合硫酸が分解しやすい液性を保ちつつ、段階的に中和する方法をとることができる。中和剤として用いられるものとしては、塩基であれば特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられ、具体的には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどである。

[0067] 目的のセルロース誘導体の分離方法としては、特に限定されず、例えば沈殿、濾過、洗浄、乾燥、抽出、濃縮、カラムクロマトグラフィーなどの方法を単独で、又は２以上を適宜組み合わせて使用できるが、操作性、精製効率等の観点で、沈殿（再沈殿）操作により該セルロース誘導体を分離する方法が好ましい。沈殿操作は、該セルロース誘導体を含む反応液を該セルロース誘導体の貧溶媒中に投入する、又は該セルロース誘導体を含む溶液に貧溶媒を投入するなど、該セルロース誘導体を含む溶液を該貧溶媒と混合することにより行われる。

[0068] 目的のセルロース誘導体の貧溶媒としては、該セルロース誘導体の溶解度の低い溶媒であれば良く、例えば、希酢酸、水、アルコール類などが挙げられる。好ましくは、希酢酸或いは水である。

[0069] 得られた沈殿の固液分離方法としては、特に限定されず、濾過、沈降などの方法が使用できる。好ましくは濾過であり、減圧、加圧、重力、圧搾、遠心などを用いる各種脱水機を使用することができる。例えば、真空脱水機、加圧脱水機、ベルトプレス、遠心濾過脱水機、振動スクリーン、ローラープレス、ベルトスクリーンなどが挙げられる。

[0070] 分離された沈殿物は、水洗などの洗浄により酢酸、酸触媒として使用した酸、溶媒、遊離の金属成分を除去する場合が多い。特に酢酸、酸触媒として使用した酸は、成形時における樹脂の分子量低下とそれによる物理性能の低下の原因となるため、除くことが好ましい。

[0071] 洗浄の際に中和剤を加えても良い。中和剤として用いられるものとしては

、塩基であれば特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられ、具体的には酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどである。また、特公平６－６７９６１号公報にあるように、緩衝液を洗浄に用いても良い。

[0072] 乾燥方法は特に限定されず、送風や減圧などの条件下乾燥を行う、各種乾燥機を使用することができる。

[0073] そのほかの具体的な製造条件等は、常法に従うことができる。例えば、「セルロースの事典」１３１頁～１６４頁（朝倉書店、２０００年）等に記載の方法を参考にすることができる。

[0074] ３．樹脂組成物及び成型体

本発明の樹脂組成物は、上記で説明したセルロース誘導体を含有しており、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。

熱成形材料に含まれる成分の含有割合は、特に限定されない。好ましくはセルロース誘導体を７５質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、更に好ましくは８０～１００質量％含有する。

本発明の熱成形材料は、本発明のセルロース誘導体のほか、必要に応じて、フィラー、難燃剤等の種々の添加剤を含有していてもよい。

[0075] 本発明の樹脂組成物は、フィラー（強化材）を含有してもよい。フィラーを含有することにより、形成される成形体の機械的特性を強化することができる。

[0076] フィラーとしては、公知のものを使用できる。フィラーの形状は、繊維状、板状、粒状、粉末状等いずれでもよい。また、無機物でも有機物でもよい。

具体的には、無機フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、マグネシウム系ウイスカー、珪素系ウイスカー、ワラステナイト、セピオライト、スラグ繊維、ゾノライト、エレスタダイト、石膏繊維、シリ

カ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維及び硼素繊維等の繊維状の無機フィラーや；ガラスフレーク、非膨潤性雲母、カーボンブラック、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、石膏、ノバキュライト、ドーソナイト、白土等の板状や粒状の無機フィラーが挙げられる。

[0077] 有機フィラーとしては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維等の合成繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、マニラ麻、亜麻、リネン、絹、ウール等の天然繊維、微結晶セルロース、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙等から得られる繊維状の有機フィラーや、有機顔料等の粒状の有機フィラーが挙げられる。

[0078] 樹脂組成物がフィラーを含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体１００質量部に対して、通常３０質量部以下、好ましくは５～１０質量部とすればよい。

[0079] 本発明の樹脂組成物は、難燃剤を含有してもよい。これによって、その燃焼速度の低下又は抑制といった難燃効果を向上させることができる。

難燃剤は、特に限定されず、常用のものを用いることができる。例えば、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、窒素化合物系難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。これらの中でも、樹脂との複合時や成形加工時に熱分解してハロゲン化水素が発生して加工機械や金型を腐食させたり、作業環境を悪化させたりすることがなく、また、焼却廃棄時にハロゲンが気散したり、分解してダイオキシン類等の有害物質の発生等によって環境に悪影響を与える可能性が少ないことから、リン含有難燃剤及びケイ素含有難燃剤が好ましい。

[0080] リン含有難燃剤としては、特に限定されることはなく、常用のものを用いることができる。例えば、リン酸エステル、リン酸縮合エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物が挙げられる。

[0081] リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、２－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどを挙げることができる。

[0082] リン酸縮合エステルとしては、例えば、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ（ジー２，６－キシリル）ホスフェート、ビスフェノールＡポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ（２，６－キシリル）ホスフェート並びにこれらの縮合物などの芳香族リン酸縮合エステル等を挙げることができる。

[0083] また、リン酸、ポリリン酸と周期律表１族～１４族の金属、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミンとの塩からなるポリリン酸塩を挙げることもできる。ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄（ＩＩ）塩、鉄（ＩＩＩ）塩、アルミニウム塩など、脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、

ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エチレンジアミン塩、ピペラジン塩などがあり、芳香族アミン塩としてはピリジン塩、トリアジン等が挙げられる。

[0084] また、前記以外にも、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（βークロロプロピル）ホスフェート）などの含ハロゲンリン酸エステル、また、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有するホスファゼン化合物、リン酸エステルアミドを挙げることができる。

これらのリン含有難燃剤は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0085] ケイ素含有難燃剤としては、二次元又は三次元構造の有機ケイ素化合物、ポリジメチルシロキサン、又はポリジメチルシロキサンの側鎖又は末端のメチル基が、水素原子、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基で置換又は修飾されたもの、いわゆるシリコーンオイル、又は変性シリコーンオイルが挙げられる。

[0086] 置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、又はトリフロロメチル基等が挙げられる。

これらのケイ素含有難燃剤は１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] また、前記リン含有難燃剤又はケイ素含有難燃剤以外の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二スズ、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステ

ンとメタロイドとの複合酸化物、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、ジルコニウム系化合物、グアニジン系化合物、フッ素系化合物、黒鉛、膨潤性黒鉛等の無機系難燃剤を用いることができる。これらの他の難燃剤は、１種単独で用いても、２種以上を併用して用いてもよい。

[0088] 本発明の樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体１００質量部に対して、通常３０質量部以下、好ましくは２～１０質量部とすればよい。この範囲とすることにより、耐衝撃性・脆性等を改良させたり、ペレットブロッキングの発生を抑制できる。

[0089] 本発明の樹脂組成物は、前記のセルロース誘導体、フィラー及び難燃剤以外にも、本発明の目的を阻害しない範囲で、成形性・難燃性等の各種特性をより一層改善する目的で他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、例えば、前記セルロース誘導体以外のポリマー、可塑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、離型剤（脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹸化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコーン）、帯電防止剤、難燃助剤、加工助剤、ドリップ防止剤、抗菌剤、防カビ剤等が挙げられる。更に、染料や顔料を含む着色剤などを添加することもできる。

[0090] 前記セルロース誘導体以外のポリマーとしては、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれも用い得るが、成形性の点から熱可塑性ポリマーが好ましい。セルロース誘導体以外のポリマーの具体例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテンー１共重合体、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー（エチレンープロピレンブロックコポリマーなど）、ポリブテンー１及びポリー４ーメチルペンテンー１等のポリオレフィン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート及びその他の芳

香族ポリエステル等のポリエステル、ナイロン６、ナイロン４６、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン６Ｔ、ナイロン１２等のポリアミド、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリアセタール（ホモポリマー及び共重合体を含む）、ポリウレタン、芳香族及び脂肪族ポリケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性澱粉樹脂、ポリメタクリル酸メチルやメタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体などのアクリル樹脂、ＡＳ樹脂（アクリロニトリルースチレン共重合体）、ＡＢＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂（エチレン系ゴム強化ＡＳ樹脂）、ＡＣＳ樹脂（塩素化ポリエチレン強化ＡＳ樹脂）、ＡＳＡ樹脂（アクリル系ゴム強化ＡＳ樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ビニルエステル系樹脂、無水マレイン酸ースチレン共重合体、ＭＳ樹脂（メタクリル酸メチルースチレン共重合体）、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド等の熱可塑性ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素系ポリマー、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミドなどを挙げることができる。

また、各種アクリルゴム、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレンーアクリル酸アルキルエステル共重合体（例えば、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体）、ジエン系ゴム（例えば、１，４－ポリブタジエン、１，２－ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン）、ジエンとビニル単量体との共重合体（例えば、

スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合させたもの、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレン、イソブチレンとブタジエン又はイソプレンとの共重合体、ブチルゴム、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、その他ポリウレタン系やポリエステル系、ポリアミド系などの熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0091] 更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するもの、あるいは各種の平均粒径を有するものや、コア層とそれを覆う１以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェルゴムと呼ばれる多層構造重合体なども使用することができ、更にシリコーン化合物を含有したコアシェルゴムも使用することができる。

これらのポリマーは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0092] 本発明の樹脂組成物がセルロース誘導体以外のポリマーを含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体１００質量部に対して３０質量部以下が好ましく、２～１０質量部がより好ましい。

[0093] 本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有してもよい。これにより、難燃性及び成形性をより一層向上させることができる。可塑剤としては、ポリマーの成形に常用されるものを用いることができる。例えば、ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤及びエポキシ系可塑剤等が挙げられる。

[0094] ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ロジンなどの酸成分と、プロピレングリコール、１，３ーブタンジオー

ル、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルや、ポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸若しくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

[0095] グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート及びグリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

[0096] 多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ｎ－オクチル－ｎ－デシル、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコール、アジピン酸ベンジルメチルジグリコール、アジピン酸ベンジルブチルジグリコールなどのアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ－２－エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、及びセバシン酸ジ－２－エチルヘキシル等が挙げられる。

[0097] ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド）ブロック及び／又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物、及び末端エーテル変性化合物等が

挙げられる。

[0098] エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールＡとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

[0099] その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジー２ーエチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール等が挙げられる。

[0100] 本発明の樹脂組成物が可塑剤を含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体１００質量部に対して通常５質量部以下であり、０．００５～５質量部が好ましく、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0101] 本発明の成形体は、前記セルロース誘導体を含む樹脂組成物を成形することにより得られる。

より具体的には、前記セルロース誘導体、又は、前記セルロース誘導体及び必要に応じて各種添加剤等を含む樹脂組成物を加熱し、各種の成形方法により成形する工程を含む製造方法によって得られる。

成形方法としては、例えば、射出成形、押し出し成形、ブロー成形等が挙げられる。

加熱温度は、通常１６０～３００℃であり、好ましくは１８０～２６０℃である。

[0102] 本発明の成形体の用途は、とくに限定されるものではないが、例えば、電気電子機器（家電、ＯＡ・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）の内装又は外装部品、自動車、機械部品、住宅・建築用材料等が挙げられる。これらの中でも、優れた成形性、及び耐衝撃性を有しており、環境への負

荷が小さい観点から、例えば、コピー機、プリンター、パソコン、テレビ等といった電気電子機器用の外装部品（特に筐体）として好適に使用することができる。

実施例

[0103] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0104] ＜合成例１：セルロース誘導体Ｐ－１の合成＞

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた２Ｌの三ツ口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ９０ＭＰ４０００；松本油脂製）５０ｇ、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム９２ｇ／水６２ｍＬ）を量りとり、室温で１時間攪拌した。更に、トルエン６２ｍＬ、ベンジルクロリド２４８ｍＬを投入し、１２０℃で６時間反応させた。反応液を室温まで放冷し、室温で激しく攪拌しながらメタノール２Ｌを添加すると白色無定形固体が得られた。白色無定形固体を大量のヘキサンで洗浄、ろ過を繰り返すことで、白色粉体が得られた。得られた白色粉体を１００℃で６時間真空乾燥することで、目的のセルロース誘導体（Ｐ－１）の前駆体メチルベンジルヒドロキシプロピルセルロースを白色粉体として得た（６１ｇ）。

次に、メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた５Ｌの三ツ口フラスコに前記のメチルベンジルヒドロキシプロピルセルロース５０ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド２０００ｍＬを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド３００ｍＬをゆっくりと滴下し、系の温度を８０℃～９０℃に昇温した。このまま３時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水１０Ｌへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で３回洗浄を行った。得られた白色固体を１００℃で６時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（Ｐ－１）を白色粉体として得た（４８ｇ）。

[0105] ＜合成例２：セルロース誘導体Ｐ－２の合成＞

合成例１においてベンジルクロリドをプロピルブロミドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－２）を黄白色粉体として得た（収量４９ｇ）。

[0106] ＜合成例３：セルロース誘導体Ｐ－３の合成＞

オートクレーブ（耐圧硝子工業製、簡易型オートクレーブＴＥＭ－Ｄ３０００Ｍ）にヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名マーポローズ９０ＭＰ４０００；松本油脂製）１００ｇ、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム１４８ｇ／水１５０ｍＬ）を量り取り、窒素雰囲気下、４５℃で１時間攪拌した。放冷後、ドライアイス／メタノールバスで－４０℃に冷却し、更に、トルエン１５０ｍＬ、クロロエタン９３ｇを加えて、６０℃で１時間、９０℃で６時間攪拌した。室温に戻した後、系内の残存ガスを排気し、内容物を水６Ｌへ激しく攪拌しながら投入することで灰褐色固体を得た。得られた灰褐色固体を熱水６Ｌで洗浄する操作を３回、更にメタノール２Ｌ／水６Ｌ混合溶媒で洗浄する操作を３回繰り返すことで灰白色固体を得た。得られた灰白色固体を吸引濾過によりろ別し、１００℃で６時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（Ｐ－３）の前駆体メチルエチルヒドロキシプロピルセルロースを灰白色粉体として得た（収量１２５ｇ）。

次に、メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた５Ｌの三ツ口フラスコに前記のメチルエチルヒドロキシプロピルセルロース５０ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド２０００ｍＬを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド３００ｍＬをゆっくりと滴下し、系の温度を８０℃～９０℃に昇温した。このまま３時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水１０Ｌへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で３回洗浄を行った。得られた白色固体を１００℃で６時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（Ｐ－３）を白色粉体として得た（４５ｇ）。

[0107] ＜合成例４：セルロース誘導体Ｐ－４の合成＞

合成例３においてヒドロキシプロピルメチルセルロースをメチルセルロース（商品名ＳＭ－１５：信越化学製）に、クロロエタンをクロロエタン／１，２－ブチレンオキシドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－４）を白色粉体として得た（収量４３ｇ）。

[0108] ＜合成例５：セルロース誘導体Ｐ－５の合成＞

合成例１においてベンジルクロリドをヘキシルブロミドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－５）を白色粉体として得た（収量５１ｇ）。

[0109] ＜合成例６：セルロース誘導体Ｐ－６の合成＞

合成例１においてベンジルクロリドをイソプロピルブロミドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－６）を黄白色粉体として得た（収量４６ｇ）。

[0110] ＜合成例７：セルロース誘導体Ｐ－７の合成＞

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた５Ｌの三ツ口フラスコに前記のメチルエチルヒドロキシエチルセルロース（商品名Ｂｅｒｍｏｃｏｌ８０００：アクゾノーベル製）１００ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド４０００ｍＬを量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、プロピオニルクロリド３００ｍＬをゆっくりと滴下し、系の温度を８０℃～９０℃に昇温した。このまま３時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水１０Ｌへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で３回洗浄を行った。得られた白色固体を１００℃で６時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（Ｐ－７）を白色粉体として得た（１１０ｇ）。

[0111] ＜合成例８：セルロース誘導体Ｐ－８の合成＞

合成例７においてプロピオニルクロリドをヘキサノイルクロリドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－８）を黄白色粉体として

得た（収量１３０ｇ）。

[0112] ＜合成例９：セルロース誘導体Ｐ－９の合成＞

合成例７においてプロピオニルクロリドをベンゾイルクロリドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－９）を白色粉体として得た（収量１２１ｇ）。

[0113] ＜合成例１０：セルロース誘導体Ｐ－１０の合成＞

合成例７においてプロピオニルクロリドをアセチルクロリドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－１０）を白色粉体として得た（収量９７ｇ）。

[0114] ＜合成例１１：セルロース誘導体Ｐ－１１の合成＞

合成例７においてプロピオニルクロリドをブチリルクロリドに変更した以外は同様にして目的のセルロース誘導体（Ｐ－１１）を白色粉体として得た（収量１０５ｇ）。

[0115] ＜合成例１２：比較化合物Ｈ－３の合成＞

合成例７においてメチルエチルヒドロキシエチルセルロースをヒドロキシプロピルセルロース（東京化成試薬）に、プロピオニルクロリドをアセチルクロリド／プロピオニルクロリドに変更した以外は同様にして目的の比較化合物（Ｈ－３）を白色粉体として得た（収量１３０ｇ）。

[0116] ［セルロース誘導体の分子量測定］

得られたセルロース誘導体について、数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、を測定した。これらの測定方法は以下の通りである。

数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いた。具体的には、Ｎ－メチルピロリドンを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から予め求められた換算分子量較正曲線を用いて求めた。ＧＰＣ装置は、ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー社製）を使用した。数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）をまとめて表１に示す。

[0117] ［セルロース誘導体の熱分解開始温度測定］

得られたセルロース誘導体について、熱分解開始温度を測定した。これらの測定方法は以下のとおりである。

熱重量／示差熱分析装置（Ｓｅｉｋｏ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｉｎｃ．製）を用い、窒素雰囲気下にて１０℃／ｍｉｎで昇温したときのサンプルの２％重量減少温度を測定し、熱分解開始温度（Ｔｄ）とした。熱分解開始温度（Ｔｄ）をまとめて表１に示す。

[0118] [表1]

表１

	セルロース誘導体	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	Td ℃
合成例１	P-1	メチル	ベンジル	メチル	n-プロピレン	メチル	140	1350	304
合成例２	P-2	メチル	n-プロピル	メチル	n-プロピレン	メチル	233	2100	311
合成例３	P-3	メチル	エチル	メチル	n-プロピレン	メチル	240	2333	310
合成例４	P-4	メチル	エチル	メチル	n-ブチレン	メチル	190	1050	300
合成例５	P-5	メチル	ヘキシル	メチル	n-プロピレン	メチル	160	1050	301
合成例６	P-6	メチル	i-プロピル	メチル	n-プロピレン	メチル	120	1100	305
合成例７	P-7	メチル	エチル	エチル	エチレン	エチル	640	6240	314
合成例８	P-8	メチル	エチル	n-ペンチル	エチレン	n-ペンチル	550	5600	305
合成例９	P-9	メチル	エチル	フェニル	エチレン	フェニル	588	6320	315
合成例１０	P-10	メチル	エチル	メチル	エチレン	メチル	800	6450	330
合成例１１	P-11	メチル	エチル	n-プロピル	エチレン	n-プロピル	670	5980	318
-	H-1	メチル	エチル	-	エチレン	-	820	5555	208
-	H-2	メチル	-	-	n-プロピレン	-	640	5000	240
合成例１２	H-3			メチル/エチル	n-プロピレン	メチル/エチル	174	1100	294

[0119] ＜実施例１：セルロース誘導体からなる成形体の作製＞

［試験片作製］

上記で得られたセルロース誘導体（Ｐ－１）を射出成形機（（株）井元製作所製、半自動射出成形機）に供給して表２に記載の成形温度（シリンダー温度）、金型温度４０℃、射出圧力２．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}にて４×１０×８０ｍｍの多目的試験片（衝撃試験片及び折り曲げ試験片）を成形した。

[0120] ＜実施例２～１５、比較例１～４＞

実施例１と同様にして、セルロース誘導体（Ｐ－２）～（Ｐ－１１）、比較化合物としてセルロース誘導体（Ｈ－１）（アクゾノーベル社製：Ｂｅｒ

ｍｏｃｏｌｌ　ＥＢＭ８０００）、（Ｈ－２）（松本油脂製：マーポローズ９０ＭＰ－１０００００）、比較例（Ｈ－３）を用いて、表２の成形条件に従って成形し多目的試験片を作製した。

[0121] ［試験片の物性測定］

得られた試験片について、下記の方法にしたがってシャルピー衝撃強度、曲げ弾性率及び折り曲げ耐性を測定した。結果を表２に示す。

＜シャルピー衝撃強度＞

ＩＳＯ１７９に準拠して、射出成形にて成形した試験片に入射角４５±０．５°、先端０．２５±０．０５ｍｍのノッチを形成し、３０℃±２℃、５０％±５％ＲＨで４８時間以上調整した後、シャルピー衝撃試験機によってエッジワイズにて衝撃強度を測定した。

＜曲げ弾性率及び折り曲げ耐性＞

ＪＩＳＫ７１７１に準拠して曲げ試験機によって曲げ弾性率を測定した。また、曲げ弾性率試験において試験片の折り曲げ耐性を下記ランクに従い評価した。

◎：測定限界まで折り曲げても破壊されず、元の形状に戻る

○：測定限界まで折り曲げても破壊されないが、元の形状には戻らない

×：測定中に破壊される（破断する、若しくは亀裂を生じる）

[0122]

[表2]

表２

	セルロース誘導体	シリンダー温度 [℃]	金型温度 [℃]	シャルピー衝撃強度 [kJ/m2]	曲げ弾性率 [GPa]	折り曲げ耐性
実施例1	P-1	200	40	12	2.7	○
実施例2	P-2	200	40	15	2.5	◎
実施例3	P-3	200	40	18	2.5	◎
実施例4	P-4	200	40	19	1.9	◎
実施例5	P-5	200	40	18	1.8	◎
実施例6	P-6	200	40	12	2.7	○
実施例7	P-7	200	40	19	2.2	◎
実施例8	P-8	200	40	19	1.5	◎
実施例9	P-9	200	40	14	2.9	○
実施例10	P-10	200	40	17	2.5	◎
実施例11	P-11	200	40	19	2.0	◎
実施例12	P-10	180	40	21	3.2	◎
実施例13	P-8	180	40	20	2.7	◎
実施例14	P-11	180	40	20	2.4	○
実施例15	P-10	160	40	27	3.7	◎
比較例1	H-1	200	40	※1	※1	※1
比較例2	H-2	200	40	※1	※1	※1
比較例3	H-3	220	40	4	1.3	×
比較例4	H-3	200	40	※2	※2	※2

※1：熱分解の為、試験サンプルを作製できず評価に至らなかった
※2：成形時の流動性不足のため、定型の試験サンプルを作製できず評価に至らなかった

[0123] 表２の結果から明らかなように、原料のセルロース誘導体（Ｈ－１）、（Ｈ－２）が熱可塑性を発現しないのに対し、これらにアシル基を修飾した本実施例１～１１は好適な熱可塑性が付与され成形可能になった上、高い耐衝撃性及び曲げ弾性率を発現していることがわかる。また、比較例３～４のセルロース誘導体（Ｈ－３）は熱成形可能であったが、これらと比較しても本実施例１～１１のセルロース誘導体は、低い温度で成形できかつシャルピー衝撃強度、曲げ弾性率ともに同等若しくはそれ以上の結果を与えていることがわかる。更に、本実施例１２～１５においては、より低い温度で成形した際に、シャルピー衝撃強度及び曲げ弾性率が向上するという驚くべき結果が得られ、より低温で熱可塑性を発現するセルロース誘導体を用いることで成形材料として好ましい靭性及び剛性を発現することがわかった。また、本発明のセルロース誘導体を用いた成形体においては、いずれも折り曲げ耐性という異質な物性を発現することを見出した。

[0124] 図１に本実施例１２及び比較例３の曲げ弾性率試験時の応力－歪み曲線を示す。応力－歪み曲線は、弾性率試験時に試験片にかけた応力と、その際に

生じた試験片の歪み（ｍｍ）の関係を示すものである。図１から明らかなように、従来のセルロース誘導体（Ｈ－３）からなる試験サンプルが試験中に破壊されてしまう（比較例３）のに対し、本発明のセルロース誘導体（Ｐ－１０）からなる試験サンプル（実施例１２）は測定限界点まで破壊されることなく、ある一定の応力を示すことがわかる。

[0125] 折り曲げ時に破壊され難いという性質は電気電子機器等の構成部品をはじめ、様々な用途で有用と考えられる。本発明者が鋭意検討した結果によれば、比較的分極率の低いエーテル置換基を複数個導入することにより、良好な成形性、靭性をバランス良く発現し、かつ分極率の高いエステル置換基を組み合わせることによって、エーテルのみでは得られない剛性を発現していると推測される。更に、複数個導入したエーテル置換基により適度な自由体積が生じることにより、折り曲げ時に効率良く応力を緩和することができ、折り曲げ耐性という特異物性を発現したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明のセルロース誘導体及び樹脂組成物は、優れた熱可塑性を有するため、成形体とすることができる。また、本発明のセルロース誘導体又は樹脂組成物によって形成された成形体は、良好な耐衝撃性、高弾性率等を有しており、自動車、家電、電気電子機器等の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料等として好適に使用することができる。また、植物由来の樹脂であるため、温暖化防止に貢献できる素材として、従来の石油由来の樹脂に代替できる。

[0127] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１１年２月１０日出願の日本特許出願（特願２０１１－０２７９０９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] A）炭化水素基：－R_1（R_1はメチル基を表す。）

B）炭化水素基：－R_2（R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。）

C）アシル基：－ＣＯ－R_3とアルキレンオキシ基：－R_4－Ｏ－とを含む基（R_3は炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）、及び

D）アシル基：－ＣＯ－R_5（R_5は炭化水素基を表す。）を有するセルロース誘導体。

[請求項2] 前記Ｂ）におけるR_2がエチル基又はｎ－プロピル基である請求項１記載のセルロース誘導体。

[請求項3] 前記Ｃ）におけるR_4がエチレン基又はｎ－プロピレン基である請求項１又は２に記載のセルロース誘導体。

[請求項4] 前記R_3及びR_5が表す炭化水素基が、脂肪族炭化水素基である、請求項１～３のいずれか１項に記載のセルロース誘導体。

[請求項5] 前記R_3及びR_5が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又はｎ－プロピル基である、請求項１～４のいずれか１項に記載のセルロース誘導体。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のセルロース誘導体の製造方法であって、

炭化水素基：－R_1、炭化水素基：－R_2、及びヒドロキシアルキル基：－R_4－ＯＨ（R_1はメチル基を表す。R_2は炭素数２～８の炭化水素基を表す。R_4は炭素数２～４の炭化水素基を表す。）を有するセルロースエーテルをエステル化する工程を含む、セルロース誘導体の製造方法。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載のセルロース誘導体を含有する樹脂組成物。

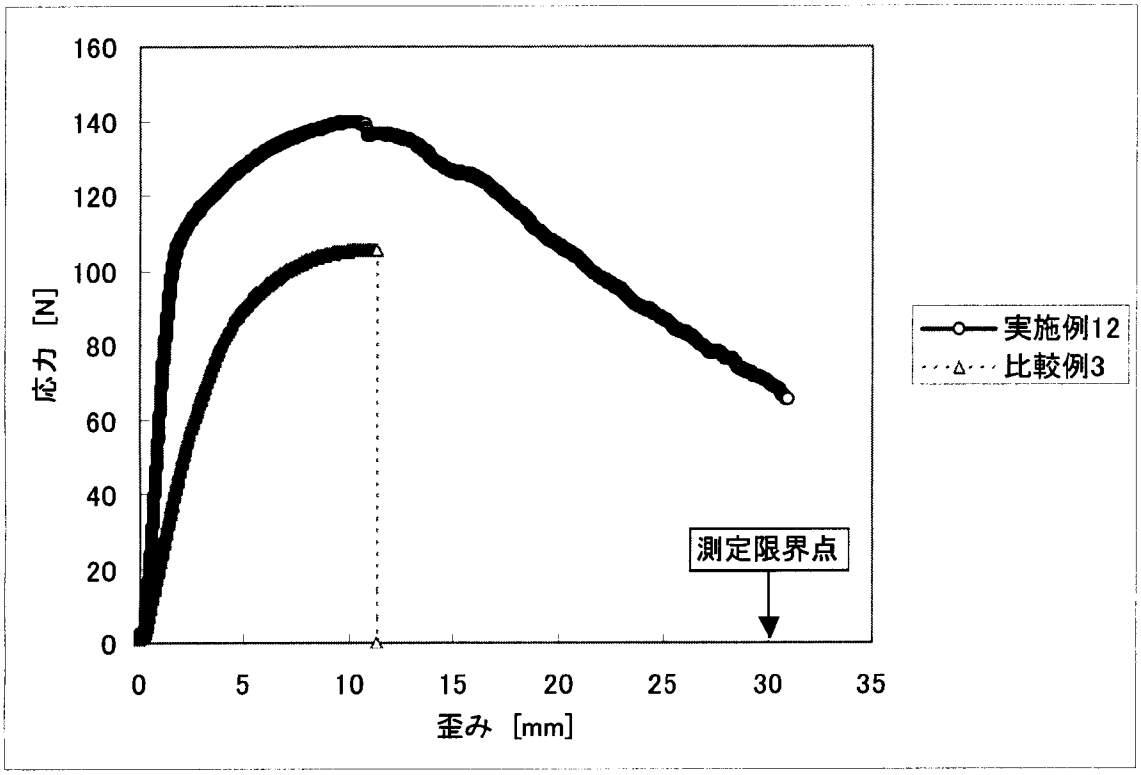
[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載のセルロース誘導体又は請求項

７に記載の樹脂組成物を成形して得られる成形体。

[請求項9] 請求項１～５のいずれか１項に記載のセルロース誘導体又は請求項７に記載の樹脂組成物を加熱し、成形する工程を備えた、成形体の製造方法。

[請求項10] 請求項８に記載の成形体から構成される電気電子機器筐体。

[図1]


160
140
120
100
80
60
40
20
0
応力 [N]
0
5
10
15
20
25
30
35
歪み [mm]
測定限界点
実施例12
比較例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08B13/00(2006.01)i, *C08L1/32*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08B13/00, C08L1/32

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-172501 A (The Dow Chemical Co.), 29 September 1984 (29.09.1984), entire text & US 4429120 A & EP 0114990 A2	1-10
Y	JP 2005-283997 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 2007-099876 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 February, 2012 (01.02.12)	14 February, 2012 (14.02.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 52-023186 A (Asahi Dow Kabushiki Kaisha), 21 February 1977 (21.02.1977), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 092294 C2 (E.G. Farbenindustry AG.), 08 April 1931 (08.04.1931), entire text (Family: none)	1-10
Y	WO 2010/001864 A1 (Fujifilm Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), entire text & US 2011/0098463 A1 & EP 2295470 A1 & WO 2010/001864 A1 & JP 2010-031228 A & JP 2010-241848 A	1-10
Y	JP 05-339301 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 December 1993 (21.12.1993), entire text (particularly, examples) (Family: none)	1-10
Y	US 3435027 A (Hercules Inc.), 25 March 1969 (25.03.1969), entire text (particularly, example 35) & GB 1126244 A & DE 1568804 A1 & NL 6617513 A	1-10

It is considered that the invention described in claim 1 relates to a cellulose derivative having four substituents represented by "A" to "D". However, it is not specified in this claim as to which parts in a cellulose skeleton are substituted by the substituents. Therefore, it is impossible to understand clearly as to what type of chemical structure the cellulose derivative, which is a subject matter of the invention, can have as a whole.

Further, those cellulose derivatives which are supported by and disclosed in the description of the present application as the cellulose derivative according to the invention of the present application are only compounds in each of which the substitution by each of the four substituents represented by "A" to "D" occurs at any position selected from "R^A" to "R^C" mentioned in paragraph [0013] in the description of the present application. Similar comments apply to claims 2-8 which refer to claim 1.

Such being the case, the search was carried out only on the scope which is supported by and disclosed in the description, i.e., compounds in each of which the substitution by each of the substituents represented by "A" to "D" occurs at any position selected from "R^A" to "R^C" mentioned in paragraph [0013] in the description of the present application.

In claim 1, the substituent represented by "C" is described as "a group comprising an acyl group: -CO-R_3 and an alkyleneoxy group: R_4-O-". However, this statement merely specifies the partial structures which the substituent "C" can have, and it is impossible to understand clearly as to what types of substituents having what types of chemical structures are included within the scope of the whole structure of the substituent "C".

Further, the substituents which are supported by and disclosed in the description of the present application as the substituent represented by "C" are only substituents having the chemical structures mentioned in paragraph [0026] in the description of the present application. Similar comments apply to claims 2-8 which refer to claim 1.

Such being the case, the search was carried out only on the scope which is supported by and disclosed in the description, i.e., a scope in which the substituent "C" has any chemical structure selected from those mentioned in paragraph [0026] in the description of the present application.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５０８４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B13/00(2006.01)i, C08L1/32(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B13/00, C08L1/32

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CA/REGISTRY(STN)

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
Y	JP 59-172501 A（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー）1984.09.29, 全文 & US 4429120 A & EP 0114990 A2	1-10
Y	JP 2005-283997 A（ダイセル化学工業株式会社）2005.10.13, 全文（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2007-099876 A（ダイセル化学工業株式会社）2007.04.19, 全文（ファミリーなし）	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．０２．２０１２	１４．０２．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｐ　４１５１
三木　寛
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９２

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
Y	JP 52-023186 A (旭ダウ株式会社) 1977.02.21, 全文（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 092294 C2（イー．ゲー．フアルベンインヅストリー．アクチエンゲゼルシヤフト）1931.04.08, 全文（ファミリーなし）	1-10
Y	WO 2010/001864 A1（富士フイルム株式会社）2010.01.07, 全文 & US 2011/0098463 A1 & EP 2295470 A1 & WO 2010/001864 A1 & JP 2010-031228 A & JP 2010-241848 A	1-10
Y	JP 05-339301 A（信越化学工業株式会社）1993.12.21, 全文（特に、実施例）（ファミリーなし）	1-10
Y	US 3435027 A (Hercules Inc.) 1969.03.25, 全文（特に、実施例35） & GB 1126244 A & DE 1568804 A1 & NL 6617513 A	1-10

請求項１は、「Ａ」～「Ｄ」で表される４種類の置換基を持つセルロース誘導体に係る発明であると認められるが、請求項において前記置換基が、セルロース骨格のどの部分に置換したものであるのかが特定されていないため、発明の対象となるセルロース誘導体が全体として如何なる化学構造を有しているのかが明確に把握できない。

また、本願発明に係るセルロース誘導体として本願明細書において裏付けられ、開示されているのは、上記「Ａ」～「Ｄ」で表される４種類の置換基が、本願明細書段落 0013 で示される「R^A」～「R^C」の何れかの位置で置換した化合物のみである。請求項１を引用する請求項２～８についても同様である。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、「Ａ」～「Ｄ」の置換基が、本願明細書段落 0013 で示される「R^A」～「R^C」で表される箇所に置換した化合物についてのみ行った。

請求項１は、「Ｃ」で表される置換基について、「アシル基：－ＣＯ－R_3とアルキレンオキシ基：R_4－Ｏ－とを含む基」とあるが、前記記載は、「Ｃ」が取り得る置換基の部分構造が特定されたに過ぎないため、「Ｃ」が全体として如何なる化学構造を有する置換基までを包含しているのかが明確に把握できない。

また、上記「Ｃ」で表される置換基として本願明細書において裏付けられ、開示されているのは、本願明細書段落 0026 で示される化学構造を有する置換基のみである。請求項１を引用する請求項２～８も同様である。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、「Ｃ」の置換基の化学構造が、本願明細書段落 0026 で示されるものについてのみ行った。