

(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
2013 年 7 月 4 日 (04.07.2013)



W O P O I P C T



(10) 国際公開番号

W O 2013/099770 A 1

- (51) 国際特許分類 :
C08L 67/00 (2006.01) C08L 1/08 (2006.01)
C08B 15/04 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
C08B 15/06 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/083 122
- (22) 国際出願日 : 2012 年 12 月 20 日 (20.12.2012)
- (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 2011-289170 2011 年 12 月 28 日 (28.12.2011) JP
特願 2012-152644 2012 年 7 月 6 日 (06.07.2012) JP
- (71) 出願人 : 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 森 雅弘 (MORI, Masahiro). 小西 基 (KONISHI, Motoi). 木村 彰克 (KIMURA, Akiyoshi). 藤岡 正洋 (FUJIOKA, Masahiro). 向井 健太 (MUKAI, Kenta). 熊本 吉晃 (KUMAMOTO, Yoshiaki).
- (74) 代理人 : 細田 芳徳 (HOSODEN, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番
- 31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ポリエステル樹脂組成物

(571) Abstract: Provided is a polyester resin composition comprising a fine cellulose fiber composite having a mean fiber diameter of 0.1-200 nm and formed by joining a hydrocarbon group to a polyester resin and a fine cellulose fiber by amide bonding. The polyester resin composition can be processed into a molded body by, for instance, thermofforming or injection molding, and can be favorably used in a variety of industrial applications, such as daily necessities, consumer electronics components, packaging materials for consumer electronics components, and automobile components. Moreover, the fine cellulose fiber composite has a high level of dispersibility in a wide variety of polar solvents and demonstrates a thickening effect, and therefore is favorable for use in thickening agents of various kinds and the like.

(57) 要約 : ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200 nmの微細セルロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物。本発明のポリエステル樹脂組成物は、例えば、熱成形や射出成形して成形体に加工することができ、日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品等の様々な工業用途に好適に使用することができる。また、微細セルロース繊維複合体は、幅広い極性の溶媒に対して高い分散性を有し、増粘効果を発現することより、各種粘度付与剤等として好適である。



WO 2013/099770 A1

明 細 書

発明の名称 : ポリエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、日用雑貨品、家電部品、自動車部品等として好適に使用し得るポリエステル樹脂組成物、該ポリエステル樹脂組成物からなる成形体、及び該成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、有限な資源である石油由来のプラスチック材料が多用されていたが、近年、環境に対する負荷の少ない技術が脚光を浴びるようになり、かかる技術背景の下、天然に多量に存在するバイオマスであるセルロース繊維を用いた材料が注目されている。

[0003] 例えば、非特許文献 1～3 には、セルロースナノウイスキーと呼ばれる針状の微細セルロース繊維を、トルエン、シクロヘキサン、クロロホルム等の有機溶媒中に分散させた分散液を用いて、ポリ乳酸とセルロースナノウイスキーとの複合材料を得ることが記載されている。このセルロースナノウイスキーは、原料セルロースを硫酸で加水分解した後、超音波処理することにより得られるが、そのままではアルコールや非水系溶媒などの有機溶媒中での分散性に劣るものである。よって、分散液を調製するにあたって、非特許文献 1～3 では、セルロースナノウイスキーにフェニル基含有リン酸エステル等の陰イオン性界面活性剤を作用させて、その表面を改質（疎水化）することで有機溶媒中での安定分散を可能にしている。

[0004] また、本件出願人は、先に、ナノサイズの繊維径をもった微細セルロース繊維として、平均繊維径 200 nm 以下且つカルボキシ基含有量 0.1～2 mmol/g のセルロース繊維を用いて、ポリ乳酸と混合することにより、高い弾性率、引張強度、及び透明性を有する複合材料が得られることを報告している（特許文献 1 参照）。この微細セルロース繊維は、木材パルプ等

の天然セルロース繊維を、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル (TEMPO) 触媒の下で酸化処理し、得られた酸化物の分散液をミキサー等で解繊処理することにより得られるもので、従来のナノファイバーと呼ばれる繊維よりも更に微小な繊維径を有する。

[0005] さらに、本件出願人は、前記微細セルロース繊維の有機溶媒や樹脂中での分散安定性が十分ではないことから、該微細セルロース繊維に、第1級〜3級アミン化合物、第4級アンモニウム化合物等の陽イオン界面活性剤を含む界面活性剤を吸着させて、微細セルロース繊維複合体を調製している。該微細セルロース繊維複合体は、有機溶媒や樹脂中での分散安定性に優れるため、ポリ乳酸等のプラスチック材料との複合に好適であり、高い機械的強度と透明性とを併せもつた環境負荷低減型の複合材料を提供することが可能となる (特許文献2参照)。

[0006] 一方、非特許文献4には、TEMPO触媒の下で酸化処理して得られた微細セルロース繊維を、オクタデシルアミン (ODA) で表面処理することにより疎水化した誘導体が開示されている。該誘導体のODAの結合量としては、電導度滴定の測定結果から1.58 mmol/gと算出される。また、非特許文献5には、同じくTEMPO処理して得られた微細セルロース繊維に、ヘキシルアミン (C₆) やドデシルアミン (C₁₂) で処理した誘導体が開示されている。結合量は、電導度測定の結果から、C₆誘導体が0.18 mmol/g、C₁₂誘導体が0.06 mmol/gと算出される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1 : 特開2011-140632号公報

特許文献2 : WO2011/071156号パンフレット

非特許文献

[0008] 非特許文献1 : L. Heux, et al. に, Langmuir, 16 (21), 2000

非特許文献2 : C. Bonini, et al. に, Langmuir, 18 (

8), 2002

非特許文献3: L. Petersson, et al., Composite Science and Technology, 67, 2007

非特許文献4: Richard K. Johnson, et al., Cellulose, 18, 1599-1609, 2011

非特許文献5: Elsa Lasseuguet, Cellulose, 15, 571-580, 2008

発明の概要

[0009] 本発明は、下記 (1) ~ (11) に関する。

(1) ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200nmの微細セルロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物。

(2) 前記 (1) 記載のポリエステル樹脂組成物からなる熱成形品。

(3) 前記 (1) 記載のポリエステル樹脂組成物からなる射出成形体。

(4) 下記工程 (1-1) ~ (1-3) を含む前記 (2) 記載の熱成形品の製造方法。

工程 (1-1) : 微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (1-2) : 工程 (1-1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形してシートを得る工程

工程 (1-3) : 工程 (1-2) で得られたシートを熱成形して熱成形品を得る工程

(5) 下記工程 (2-1) ~ (2-2) を含む前記 (3) 記載の射出成形体の製造方法。

工程 (2-1) : 微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200nmの微細セルロース繊維複合体

及びポリエステル樹脂を含有する原料を溶融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (2-2) : 工程 (2-1) で得られたポリエステル樹脂組成物を金型内に射出成形する工程

〔6〕 微細セルロース繊維に、炭素数が 1~16 の炭化水素基が平均結合量 0.3 mmol/g 以上でアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が 0.1~200 nm である微細セルロース繊維複合体。

〔7〕 下記工程 (1a) 及び工程 (1b) を含む、前記 〔6〕記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (1a) : 天然セルロース繊維を N-オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (1b) : 工程 (1a) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1~16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

〔8〕 下記工程 (2a) を含む、前記 〔6〕記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (2a) : カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1~16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

〔9〕 自動車用部品を製造するための、前記 〔1〕記載のポリエステル樹脂組成物の使用。

〔10〕 (1) 日用品、化粧品、及び家電製品から選ばれる製品のためのプリスターパックあるいはトレイ、(2) 食品容器、又は (3) 工業部品の輸送や保護に用いる工業用トレイを製造するための、前記 〔1〕記載のポリエステル樹脂組成物の使用。

〔11〕 情報・家電機器、日用品、文具、及び化粧品から選ばれる製品のための筐体あるいは部品を製造するための、前記 〔1〕記載のポリエステル樹脂組成物の使用。

図面の簡単な説明

[00 10] [図 1] 図 1 は、実施例の熱成形品を調製した際に用いた金型を示す図である。

発明の詳細な説明

[00 11] 近年、バイオマス製品を日用雑貨品、家電部品、自動車部品等のより広範な用途に使用することが期待されており、優れた透明性を有しながら、機械的強度に優れる、さらなるバイオマス製品が求められている。

[00 12] 本発明者らは鋭意検討した結果、特許文献 1 に記載の微細セルロース繊維に炭化水素基をアミド結合を介して連結させたものを、ポリエステル樹脂に配合することにより、透明性が良好で、かつ、機械的強度に加えて、熱安定性（高温での混練や成形における着色抑制など）にも優れる樹脂組成物が得られることを見出した。また、該樹脂組成物からなる熱成形品は透明性及び耐熱性に優れ、該樹脂組成物からなる射出成形体は機械的強度及び耐熱性に優れることを見出した。

[00 13] 本発明は、透明性が良好で、かつ、機械的強度に優れ、環境に対する負荷の少ないポリエステル樹脂組成物、該ポリエステル樹脂組成物からなる成形体、及び該成形体の製造方法に関する。また、該ポリエステル樹脂組成物に配合されるセルロース繊維の複合材料、及びその製造方法に関する。

[00 14] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、透明性が良好で、実用上十分な機械的強度を有し、かつ熱安定性に優れるという優れた効果を奏するものである。さらに、該樹脂組成物からなる熱成形品は透明性及び耐熱性に優れ、該樹脂組成物からなる射出成形体は機械的強度及び耐熱性に優れるという優れた効果を奏する。

[00 15] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂と平均繊維径が 0.1 ~ 200 nm の微細セルロース繊維複合体を含有するものであって、該微細セルロース繊維複合体が微細セルロース繊維の表面に炭化水素基がアミド結合を介して連結されたものであることに特徴を有する。なお、本明細書において、「炭化水素基がアミド結合を介して」とは、アミド基の炭素原子がセルロース表面に結合し、窒素原子に炭化水素基が共有結合で結合した状態を意味する。

[001 6] 一般的に、天然セルロースの生合成においては、ミクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化することで高次の固体構造が構築される。本発明で用いられる微細セルロース繊維は、後述するように、これを原理的に利用して得られるものであり、天然由来のセルロース固体原料におけるミクロフィブリル間の強い凝集をもたらす表面間の強固な水素結合を弱めるために、その一部を酸化してカルボキシ基に変換することによって得られる。よって、セルロース表面に存在するカルボキシ基量（カルボキシ基含有量）が多い方が、より微小な繊維径として安定に存在することができ、また水中では、電気的な反発力によりミクロフィブリルの凝集が抑制されて、ナノファイバーの分散安定性がより増大する。しかしながら、前記微細セルロース繊維は、親水性のカルボキシ基が表面に存在するために、疎水性の有機溶媒や樹脂中での分散安定性が十分ではない。そこで、前記微細セルロース繊維が微小な繊維径を有したまま、有機溶媒や樹脂中で安定に分散するように鋭意検討した結果、驚くべきことに、表面のカルボキシ基を、炭化水素基を有するアミド基に置換することにより、得られた表面処理後の微細セルロース繊維（微細セルロース繊維複合体又は表面改質微細セルロース繊維ともいう）が有機溶媒や樹脂中での分散性が良好となり、樹脂に配合した場合には、透明性が良好で、機械的強度に優れ、さらには耐熱性にも優れる樹脂組成物が得られることが判明した。また、かかる特性の樹脂組成物を射出成形体や熱成形品等に成形した場合には、これらの成形体も前記特性を有することが判明した。その詳細な理由は不明であるが、微細セルロース繊維表面を、炭化水素基を有するアミド基に置換することで、微細セルロース繊維表面が疎水的になり、樹脂中の分散性が向上するためであると推察される。なお、本明細書において、「機械的強度」は後述の「引張弾性率」、「曲げ強度」により評価される特性のことを意味する。また、「耐熱性」は後述の「熱変形温度」、「貯蔵弾性率」により評価される特性のことを意味する。

[001 7] ポリエステル樹脂組成物]

[ポリエステル樹脂]

ポリエステル樹脂としては、当該分野において公知のものであれば特に限定はないが、生分解性を有していることが好ましく、生分解性ポリエステル樹脂が好ましい。具体的には、ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート/アジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸樹脂、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリジオキサノン、ポリ(2-オキセタノン)等の脂肪族ポリエステル樹脂；ポリブチレンサクシネート/テレフタレート、ポリブチレンアジペート/テレフタレート、ポリテトラメチレンアジペート/テレフタレート等の脂肪族芳香族コポリエステル樹脂；デンプン、セルロース、キチン、キトサン、グルテン、ゼラチン、ゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン等の天然高分子と上記の脂肪族ポリエステル樹脂あるいは脂肪族芳香族コポリエステル樹脂との混合物等が挙げられる。これらのなかでも、加工性、経済性、入手性、及び物性に優れることから、ポリブチレンサクシネート及びポリ乳酸樹脂が好ましく、ポリ乳酸樹脂がより好ましい。なお、本明細書において「生分解性」とは、自然界において微生物によって低分子化合物に分解され得る性質のことであり、具体的には、JIS K 6953 (ISO 14855)「制御された好氣的コンポスト条件の好氣的かつ究極的な生分解度及び崩壊度試験」に基づいた生分解性のことを意味する。

[0018] ポリ乳酸樹脂としては、市販されているポリ乳酸樹脂（例えば、三井化学社製：商品名 レイシア H—100、H—280、H—400、H—440 等や、Nature Works 社製：商品名 Nature Works PLA/NW3001D、NW4032D、トヨタ自動車社製：商品名 エコプラスチック U'z S—09、S—12、S—17 等）の他、乳酸やラクチドから合成したポリ乳酸が挙げられる。強度や耐熱性の向上の観点から、光学純度 90% 以上のポリ乳酸樹脂が好ましく、例えば、比較的分子量が高く、また光学純度の高い Nature Works 社製ポリ乳酸樹脂 (N

W 4 0 3 2 D 等) が好ましい。

[001 9] また、本発明において、ポリ乳酸樹脂として、ポリエステル樹脂組成物の強度と可撓性の両立、耐熱性及び透明性の向上の観点から、異なる異性体を主成分とする乳酸成分を用いて得られた２種類のポリ乳酸からなるステレオコンプレックスポリ乳酸を用いてもよい。

[0020] ステレオコンプレックスポリ乳酸を構成する一方のポリ乳酸（以降、ポリ乳酸（A）と記載する）は、L体90～100モル％、D体を含むその他の成分0～10モル％を含有する。他方のポリ乳酸（以降、ポリ乳酸（B）と記載する）は、D体90～100モル％、L体を含むその他の成分0～10モル％を含有する。なお、L体及びD体以外のその他の成分としては、２個以上のエステル結合を形成可能な官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等が挙げられ、また、未反応の前記官能基を分子内に２つ以上有するポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート等であってもよい。

[0021] ステレオコンプレックスポリ乳酸における、ポリ乳酸（A）とポリ乳酸（B）の重量比（ポリ乳酸（A）／ポリ乳酸（B））は、10/90～90/10が好ましく、20/80～80/20がより好ましく、40/60～60/40がさらに好ましい。

[0022] また、本発明におけるポリ乳酸樹脂は、ポリ乳酸樹脂以外の生分解性ポリエステル樹脂やポリプロピレン等の非生分解性樹脂とポリ乳酸樹脂とのブレンドによるポリマーアロイとして含有されていてもよい。

[0023] ポリエステル樹脂における、ポリ乳酸樹脂の含有量は、好ましくは80重量％以上、より好ましくは90重量％以上、さらに好ましくは実質的に100重量％である。

[0024] また、ポリエステル樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリエステル樹脂組成物中、50重量％以上が好ましく、60重量％以上がより好ましく、70重量％以上がさらに好ましい。

[0025] [微細セルロース繊維複合体]

本発明で用いられる微細セルロース繊維複合体は、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミト結合を介して連結していることを1つの特徴とする。なお、以降、該微細セルロース繊維複合体のことを、微細セルロース繊維複合体Aと記載することもある。

[0026] < 微細セルロース繊維 >

(平均繊維径)

本発明で用いられる微細セルロース繊維複合体Aを構成する微細セルロース繊維は、平均繊維径が、均一な繊維径を持つ微細セルロース繊維複合体を製造する観点から、好ましくは0.1nm以上、より好ましくは0.2nm以上、さらに好ましくは0.5nm以上、さらに好ましくは0.8nm以上、よりさらに好ましくは1nm以上である。また、前記ポリエステル樹脂に含有させてポリエステル樹脂組成物(複合材料ともいう)とした時の機械的強度を十分に向上させる観点から、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下、さらに好ましくは20nm以下、よりさらに好ましくは10nm以下である。また、均一な繊維径を持つ微細セルロース繊維複合体を樹脂に含有させて得られる複合材料の機械的強度を向上させる観点から、平均繊維径は好ましくは0.1~200nm、より好ましくは0.2~100nm、さらに好ましくは0.5~50nm、さらに好ましくは0.8~20nm、よりさらに好ましくは1~10nmである。該平均繊維径が0.1nm以上であると、繊維径を揃えることが容易であり、また該平均繊維径が200nm以下であると、ポリエステル樹脂に配合した際の機械的強度の向上効果が良好である。なお、本明細書において、セルロース繊維の平均繊維径は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定することができ、具体的には後述の実施例に記載の方法により測定される。一般に、高等植物から調製されるセルロースナノファイバーの最小単位は6×6の分子鎖がほぼ正方形の形でパッキングされていることから、AFMによる画像で分析される高さを繊維の幅と見なすことができる。

[0027] (カルボキシ基含有量)

微細セルロース繊維のカルボキシ基含有量は、平均繊維径 1 ~ 200 nm という微小な繊維径のセルロース繊維を安定的に得る上で重要な要素である。本発明においては、前記カルボキシ基含有量は、安定な微細化の観点から、好ましくは 0.1 mmol/g 以上、より好ましくは 0.4 mmol/g 以上、さらに好ましくは 0.6 mmol/g 以上である。また、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは 3 mmol/g 以下、より好ましくは 2 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1.8 mmol/g 以下である。また、カルボキシ基含有量は、安定な微細化及び取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは 0.1 ~ 3 mmol/g、より好ましくは 0.1 ~ 2 mmol/g、さらに好ましくは 0.4 ~ 2 mmol/g、よりさらに好ましくは 0.6 ~ 1.8 mmol/g である。本発明で用いられる微細セルロース繊維に、カルボキシ基含有量がかかる範囲外である微細セルロース繊維が、意図せずに不純物として含まれることもあり得る。なお、「カルボキシ基含有量」とは、微細セルロース繊維を構成するセルロース中のカルボキシ基の総量を意味し、具体的には後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0028] (平均アスペクト比)

微細セルロース繊維の平均アスペクト比 (繊維長/繊維径) は、前記ポリエステル樹脂に含有させて複合材料とした時の機械的強度を十分に向上させる観点から、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上、さらに好ましくは 50 以上、よりさらに好ましくは 100 以上である。また、ポリエステル樹脂中の分散性低下に伴う機械的強度の低下を抑制する観点から、好ましくは 1000 以下、より好ましくは 500 以下、さらに好ましくは 400 以下、よりさらに好ましくは 350 以下である。また、平均アスペクト比は、好ましくは 10 ~ 1000、より好ましくは 20 ~ 500、さらに好ましくは 50 ~ 400、よりさらに好ましくは 100 ~ 350 である。平均アスペクト比が上記範囲にある微細セルロース繊維は、ポリエステル樹脂に配合した際に該樹脂中での分散性に優れ、機械的強度が高く、脆性破壊し難い樹脂組成物が得られる。なお、本明細書において、平均アスペクト比は、分散液

中のセルロース繊維濃度と分散液の水に対する比粘度との関係から、下記式 (1) によりセルロース繊維のアスペクト比を逆算して求める。なお、下記式 (1) は、The Theory of Polymer Dynamics, M. DOI and D. F. EDWARDS, CLARENDON PRESS - OXFORD, 1986, P312 に記載の剛直棒状分子の粘度式 (8.138) と、 $Lb^2 \times p = M / N_A$ の関係式 式中、L は繊維長、b は繊維幅 (セルロース繊維断面は正方形とする)、p はセルロース繊維の濃度 (kg / m^3)、M は分子量、 N_A はアボガドロ数を表す) から導き出されるものである。また、上記の粘度式 (8.138) において、剛直棒状分子をセルロース繊維とする。下記式 (1) 中、 η_{sp} は比粘度、 π は円周率、 $\ln$ は自然対数、P はアスペクト比 (L / b)、 $r = 0.8$ 、 p_s は分散媒の密度 (kg / m^3)、 p_0 はセルロース結晶の密度 (kg / m^3)、C はセルロースの質量濃度 ($C = p / p_s$) を表す。

[0029] [数 1]

$$\eta_{sp} = \frac{2\pi P^2}{45(\ln P - \gamma)} \times \frac{\rho_s}{\rho_0} \times C \quad (1)$$

[0030] (結晶化度)

微細セルロース繊維の結晶化度は、前記ポリエステル樹脂に含有させて複合材料とした時の機械的強度を向上させる観点から、好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上、さらに好ましくは40%以上、よりさらに好ましくは45%以上である。また、アミド化反応の反応効率を向上させる観点から、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、さらに好ましくは85%以下、よりさらに好ましくは80%以下である。また、結晶化度は、ポリエステル樹脂組成物の機械的強度とアミド化反応の反応効率を向上させる観点から、好ましくは30~95%、より好ましくは35~90%、さらに好ましくは40~85%、よりさらに好ましくは45~80%である。なお、本明細書において、セルロースの結晶化度は、X線回折法による回

折強度値からSegal法により算出したセルロースⅠ型結晶化度であり、下記計算式 (A) により定義される。

$$\text{セルロースⅠ型結晶化度 (\%)} = [(122.6 - 118.5) / 122.6] \times 100 \quad (A)$$

式中、122.6 は、X線回折における格子面 (002面) (回折角 $2\theta = 22.6^\circ$) の回折強度、118.5 は、アモルファス部 (回折角 $2\theta = 18.5^\circ$) の回折強度を示す)

なお、セルロースⅠ型とは天然セルロースの結晶形のことであり、セルロースⅠ型結晶化度とは、セルロース全体のうち結晶領域量の占める割合のことを意味する。

[0031] <炭化水素基>

本発明における微細セルロース繊維複合体は、上記の微細セルロース繊維に、炭化水素基がアミド結合を介して連結されている。微細セルロース繊維を炭化水素基により表面修飾、即ち、微細セルロース繊維表面に既に存在するカルボキシ基を選択して、炭化水素基を有するアミド基に置換することで、ポリエステル樹脂と配合した時に該樹脂中での分散性に優れるものとなり、得られるポリエステル樹脂組成物が本来有する透明性を維持しながら、機械的強度及び耐熱性を向上させることができる。また、該炭化水素基を導入する際にアミド結合を介することで微細セルロース繊維の耐熱性が向上し、高温での混練に十分耐えることが可能になり、樹脂中での分散性が向上することで、ポリエステル樹脂組成物の機械的強度及び耐熱性が向上するものと考えられ、ひいては、該ポリエステル樹脂組成物からなる成形体の機械的強度及び耐熱性も向上すると推定される。

[0032] 前記炭化水素基は、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれでもよいが、副反応を抑制する観点及び安定性の観点から、飽和炭化水素基であることが好ましい。また、該炭化水素基は、直鎖状又は分岐状の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、取り扱い性の観点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましい。また、入

手容易性の観点から、30以下が好ましく、18以下がより好ましく、12以下がさらに好ましく、8以下がよりさらに好ましい。また、炭化水素基の炭素数は、1~30が好ましく、2~18がより好ましく、2~12がさらに好ましく、3~8がよりさらに好ましい。即ち、好適な炭化水素基としては、炭素数が1の炭化水素基、あるいは、炭素数が好ましくは2~30、より好ましくは2~18、さらに好ましくは2~12、よりさらに好ましくは3~8の、飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基が挙げられる。

[0033] 炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、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、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれアミト結合を介して連結されていてもよい。

[0034] 微細セルロース繊維複合体における炭化水素基の平均結合量は、前記微細セルロース繊維に対して、炭化水素基の結合量の制御が容易であることから、好ましくは0.001mmol/g以上、より好ましくは0.005mmol/g以上、さらに好ましくは0.01mmol/g以上である。また、炭化水素基をアミト結合を介して連結させる際の反応性の観点から、好ましくは3mmol/g以下、より好ましくは2mmol/g以下、さらに好ましくは1mmol/g以下である。また、炭化水素基の平均結合量は、0.001~3mmol/gが好ましく、0.005~2mmol/gがより好ましく、0.01~1mmol/gがさらに好ましい。

[0035] また、炭化水素基の導入率は、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的強度の観点から、1~100%が好ましく、3~95%がより好ましく、5~95%がさらに好ましい。なお、本発明において、炭化水素基の平均結合量 (mmol/g) 及び導入率 (%) は、具体的には後述の実施例に記載の方法で求められる。

[0036] < 微細セル ロース繊維複合体の製造方法 >

微細セル ロース繊維複合体 A は、微細セル ロース繊維にアミド基を介して炭化水素基を導入できるのであれば、特に限定なく公知の方法に従って製造することができる。例えば、予め調製された微細セル ロース繊維に、アミド基を介して炭化水素基を導入する反応を行ってもよいし、微細セル ロース繊維を調製する際に続けて、アミド基を介して炭化水素基を導入する反応を行ってもよい。なお、微細セル ロース繊維は、公知の方法、例えば、特開 2011-140632 号公報に記載の方法により製造することができる。

[0037] 好適な製造方法としては、例えば、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含む製造方法が挙げられる。

工程 (A) :天然セル ロース繊維を N—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セル ロース繊維を得る工程

工程 (B) :カルボキシ基含有セル ロース繊維と、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

なお、前記好適な製造方法としては、工程 (A) の後に後述する微細化工程を行い、カルボキシ基含有微細セル ロース繊維とした後に工程 (B) を行う方法 (第 1 の製造形態)、及び、工程 (A) の後に工程 (B) を行い、その後に微細化工程を行う方法 (第 2 の製造形態) が挙げられる。

[0038] 以下、前記「第 1 の製造形態」に基づいて、微細セル ロース繊維複合体の製造方法を説明する。

[0039] < 工程 (A) >

工程 (A) は、天然セル ロース繊維を N—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セル ロース繊維を得る工程である。

[0040] 工程 (A) では、まず、水中に天然セル ロース繊維を分散させたスラリーを調製する。スラリーは、原料となる天然セル ロース繊維 (絶対乾燥基準 : 150℃にて30分間加熱乾燥させた後の天然セル ロース繊維の質量) に対して約 10 ~ 1000 倍量 (質量基準) の水を加え、ミキサー等で処理することにより得られる。天然セル ロース繊維としては、例えば、針葉樹系パル

プ、広葉樹系パルプ等の木材パルプ ; コットンリントー、コットンリントのような綿系パルプ ; 麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ ; パクテリアセルロース等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。天然セルロース繊維は、叩解等の表面積を高める処理が施されていてもよい。また、前記市販のパルプのセルロースI型結晶化度は、通常80%以上である。

[0041] (酸化処理工程)

次に、上記天然セルロース繊維を、N—オキシル化合物の存在下で酸化処理して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る(以下、単に「酸化処理」と称する場合がある)。

[0042] N—オキシル化合物としては、炭素数1又は2のアルキル基を有するピペリジンオキシル化合物、ピロリジンオキシル化合物、イミダゾリンオキシル化合物、及びアザアダマンタン化合物から選ばれる1種以上の複素環式のN—オキシル化合物が好ましい。これらの中では、反応性の観点から、炭素数1又は2のアルキル基を有するピペリジンオキシル化合物が好ましく、2, 2, 6, 6—テトラアルキルピペリジン—1—オキシル(TEMPO)、4—ヒドロキシ—2, 2, 6, 6—テトラアルキルピペリジン—1—オキシル、4—アルコキシ—2, 2, 6, 6—テトラアルキルピペリジン—1—オキシル、4—ベンゾイルオキシ—2, 2, 6, 6—テトラアルキルピペリジン—1—オキシル、4—アミノ—2, 2, 6, 6—テトラアルキルピペリジン—1—オキシル等のジ—tert—アルキルニトロキシル化合物、4—アセトアミド—TEMPO、4—カルボキシ—TEMPO、4—ホスフォノキシ—TEMPO等が挙げられる。これらのピペリジンオキシル化合物の中では、2, 2, 6, 6—テトラメチルピペリジン—1—オキシル(TEMPO)、4—ヒドロキシ—2, 2, 6, 6—テトラメチルピペリジン—1—オキシル、4—メトキシ—2, 2, 6, 6—テトラメチルピペリジン—1—オキシルがより好ましく、2, 2, 6, 6—テトラメチルピペリジン—1—オキシル(TEMPO)がさらに好ましい。

- [0043] N—オキシル化合物の量は、触媒量であればよく、天然セルロース繊維（絶対乾燥基準）に対して、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～9質量%、さらに好ましくは0.1～8質量%、よりさらに好ましくは0.5～5質量%である。
- [0044] 天然セルロース繊維の酸化処理においては、酸化剤を使用することができる。酸化剤としては、溶媒をアルカリ性域に調整した場合の溶解度や反応速度等の観点から、酸素又は空気、過酸化物、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸及びそれらのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、ハロゲン酸化物、窒素酸化物等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましく、具体的には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜臭素酸ナトリウムが例示される。酸化剤の使用量は、天然セルロース繊維のカルボキシ基置換度（酸化度）に応じて選択すればよく、また反応条件によって酸化反応収率が異なるため一概には決められないが、原料である天然セルロース繊維（絶対乾燥基準）に対し、約1～100質量%となる範囲である。
- [0045] また、酸化反応をより一層効率よく行うため、助触媒として、臭化ナトリウム、臭化カリウム等の臭化物や、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のヨウ化物等を用いることができる。助触媒の量は、その機能を発揮できる有効量であればよく、特に制限はない。
- [0046] 酸化処理における反応温度は、反応の選択性、副反応の抑制の観点から、好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下、更に好ましくは20℃以下であり、その下限は、好ましくは－5℃以上である。
- [0047] また、反応系のpHは酸化剤の性質に合わせることが好ましく、例えば、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いる場合、反応系のpHはアルカリ側とすることが好ましく、pH7～13が好ましく、pH10～13がより好ましい。また、反応時間は1～240分間が望ましい。
- [0048] 上記酸化処理を行うことにより、カルボキシ基含有量が好ましくは0.1～3mmol/gの範囲の、カルボキシ基含有セルロース繊維が得られる。

[0049] (精製工程)

前記酸化反応で得られるカルボキシ基含有セルロース繊維は、触媒として用いるTEMPO等のN-オキシ化合物や副生塩を含む。そのまま次工程を行ってもよいが、精製を行って純度の高いカルボキシ基含有セルロース繊維を得ることもできる。精製方法としては、酸化反応における溶媒の種類、生成物の酸化の程度、精製の程度により最適な方法を採用することができる。例えば、良溶媒として水、貧溶媒としてメタノール、エタノール、アセトン等を用いた再沈殿、ヘキサン等の水と相分離する溶媒へのTEMPO等の抽出、及び塩のイオン交換、透析等による精製等が挙げられる。

[0050] (微細化工程)

第1の製造形態では、前記精製工程後、工程(A)で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維を微細化する工程を行う。微細化工程では、前記精製工程を経たカルボキシ基含有セルロース繊維を溶媒中に分散させ、微細化処理を行うことが好ましい。この微細化工程を行うことにより、平均繊維径及び平均アスペクト比がそれぞれ前記範囲にある微細セルロース繊維が得られる。

[0051] 分散媒としての溶媒は、水その他、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1~6、好ましくは炭素数1~3のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の炭素数3~6のケトン、直鎖又は分岐状の炭素数1~6の飽和炭化水素又は不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、炭素数2~5の低級アルキルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、コハク酸~~西~~メチルトリグリコールジェステル等の極性溶媒等が例示される。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、微細化処理の操作性の観点から、水、炭素数1~6のアルコール、炭素数3~6のケトン、炭素数2~5の低級アルキルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、コハク酸~~西~~メチルトリグリ

コールジェステル等の極性溶媒が好ましく、環境負荷低減の観点から、水がより好ましい。溶媒の使用量は、カルボキシ基含有セルロース繊維を分散できる有効量であればよく、特に制限はないが、カルボキシ基含有セルロース繊維に対して、好ましくは 1.0 ~ 500 重量倍、より好ましくは 2.0 ~ 100 重量倍使用することがより好ましい。

[0052] また、微細化処理で使用する装置としては公知の分散機が好適に使用される。例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グライNDER、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。また、微細化処理における反応物繊維の固形分濃度は 50 質量%以下が好ましい。

[0053] 微細化工程後に得られるカルボキシ基含有微細セルロース繊維の形態としては、必要に応じ、固形分濃度を調整した懸濁液状（目視的に無色透明又は不透明な液）、あるいは乾燥処理した粉末状（但し、微細セルロース繊維が凝集した粉末状であり、セルロース粒子を意味するものではない）とすることもできる。なお、懸濁液状にする場合、分散媒として水のみを使用してもよく、水と他の有機溶媒（例えば、エタノール等のアルコール類）や界面活性剤、酸、塩基等との混合溶媒を使用してもよい。

[0054] このような天然セルロース繊維の酸化処理及び微細化処理により、セルロース構成単位の C6 位の水酸基がアルデヒド基を経由してカルボキシ基へと選択的に酸化され、前記カルボキシ基含有量が好ましくは 0.1 ~ 3 mmol / g のセルロースからなる、平均繊維径 0.1 ~ 200 nm の微細化された、好ましくは 30 % 以上の結晶化度を有するセルロース繊維を得ることができる。前記微細セルロース繊維は、セルロース I 型結晶構造を有している。これは、本発明で用いる微細セルロース繊維が、I 型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料が表面酸化され微細化された繊維であることを意味する。なお、工程 (A) において、天然セルロース繊維の酸化処理後に、さらに酸（例えば、塩酸）を反応させてカルボキシ基含有量を調整するこ

とができ、該反応は微細化処理前、微細化処理後のいずれに行ってもよい。

[0055] < 工程 (B) >

第 1 の製造形態において、工程 (B) は、前記微細化工程を経て得られたカルボキシ基含有微細セルロース繊維に、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンを反応させて、微細セルロース繊維複合体を得る工程である。具体的には、カルボキシ基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシ基と、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンのアミノ基とを縮合反応させてアミト結合を形成し、炭化水素基がアミト結合を介して連結された微細セルロース繊維複合体を得る。

[0056] 工程 (B) で用いられる、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとしては、微細セルロース繊維複合体において前記した炭化水素基と同様の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンを用いることができる。

[0057] 前記第 1 級アミンとしては、炭素数 1 ~ 18 の第 1 級アミンを用いることができる。具体的にはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、オクタデシルアミン等が挙げられる。得られる樹脂組成物の透明性及び機械的強度の観点から、炭素数 1 ~ 12 の第 1 級アミンが好ましく、具体的にはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミンが挙げられる。より好ましくは炭素数 1 ~ 8 の第 1 級アミンであり、具体的にはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミンが挙げられ、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6 の第 1 級アミンであり、具体的にはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミンが挙げられる。

[0058] 前記第 2 級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソブ

ロピルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジオクタデシルアミン等が挙げられる。

[0059] 前記炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、カルボキシ基との反応性の観点から、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは炭素数1～8、さらに好ましくは炭素数1～6の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を有する第1級アミンが好ましい。

[0060] 前記アミンの使用量は、反応性の観点から、カルボキシ基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシ基1molに対して、好ましくは0.01～50molであり、より好ましくは0.05～40molであり、さらに好ましくは0.1～20molである。該アミン量が0.1mol以上であれば、カルボキシ基との反応性が良好でかつ反応制御が容易であり、20mol以下であれば、製品純度の観点から好ましい。なお、前記範囲に含まれる量のアミンを一度に反応に供しても、分割して反応に供してもよい。

[0061] 前記カルボキシ基含有微細セルロース繊維と、前記アミンとの反応（以下、縮合反応）又は「アミド結合形成反応」と称する場合がある）においては、公知の縮合剤を用いることもできる。

[0062] 縮合剤としては、特に限定されないが、合成化学シリーズ ペプチド合成（丸善社）P116記載、又はTetrahedron, 57, 1551（2001）記載の縮合剤などが挙げられ、例えば、4-（4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロライド（以下、「DMT-MM」と称する場合がある）等が挙げられる。

[0063] 上記縮合反応においては、前記微細化工程における溶媒と同様のものを用いることができる。

[0064] 前記縮合反応における反応時間及び反応温度は、用いるアミン及び溶媒の種類等に応じて適宜選択することができるが、反応率の観点から、好ましくは1～24時間である。また、反応温度は、微細セルロース繊維の劣化を抑制する観点から、好ましくは0～200℃である。

- [0065] 前記縮合反応後、未反応のアミンや縮合剤等を除去するために、適宜後処理を行ってもよい。該後処理の方法としては、例えば、ろ過、遠心分離、透析等を用いることができる。
- [0066] 第2の製造形態では、前記した各工程を、工程(A)、工程(B)、微細化工程の順で行うこと以外は、第1の製造形態と同様の方法で行うことができる。
- [0067] かくしてカルボキシ基含有セルロース繊維と炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとの反応生成物である微細セルロース繊維複合体が得られる。得られた微細セルロース繊維複合体は、上記後処理を行った後の分散液の状態で使用することもできるし、あるいは乾燥処理等により該分散液から溶媒を除去して、乾燥した粉末状の微細セルロース繊維複合体を得て、これを使用することもできる。ここで「粉末状」とは、微細セルロース繊維複合体が凝集した粉末状であり、セルロース粒子を意味するものではない。
- [0068] 粉末状の微細セルロース繊維複合体としては、例えば、前記微細セルロース繊維複合体の分散液をそのまま乾燥させた乾燥物；該乾燥物を機械処理で粉末化したもの；前記微細セルロース繊維複合体の分散液を公知のスプレードライ法により粉末化したもの；前記微細セルロース繊維複合体の分散液を公知のフリーズドライ法により粉末化したもの等が挙げられる。前記スプレードライ法は、前記微細セルロース繊維複合体の分散液を大気中で噴霧し、乾燥させる方法である。
- [0069] 得られた微細セルロース繊維複合体Aは、カルボキシ基含有量が、引張弾性率及び透明性の観点から、好ましくは0.10 mmol/g以上、より好ましくは0.20 mmol/g以上、さらに好ましくは0.30 mmol/g以上である。また、耐熱性（成型時の着色の少なさ）の観点から、好ましくは3 mmol/g以下、より好ましくは2 mmol/g以下、さらに好ましくは1.5 mmol/g以下である。また、カルボキシ基含有量は、引張弾性率及び透明性と耐熱性のいずれも優れる観点から、好ましくは0.10 ~ 3 mmol/g、より好ましくは0.20 ~ 2 mmol/g、さらに好ま

しくは0.30～1.5 mmol/gである。

[0070] また、微細セルロース繊維複合体Aは、平均繊維径が、耐熱性（成型時の着色の少なさ）の観点から、好ましくは0.1 nm以上、より好ましくは0.2 nm以上、さらに好ましくは0.5 nm以上、さらに好ましくは0.8 nm以上、よりさらに好ましくは1 nm以上である。また、引張弾性率及び透明性の観点から、好ましくは200 nm以下、より好ましくは100 nm以下、さらに好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは20 nm以下、よりさらに好ましくは10 nm以下である。また、平均繊維径は、引張弾性率及び透明性と耐熱性のいずれも優れる観点から、好ましくは0.1～200 nm、より好ましくは0.2～100 nm、さらに好ましくは0.5～50 nm、さらに好ましくは0.8～20 nm、よりさらに好ましくは1～10 nmである。

[0071] なお、微細セルロース繊維複合体Aは、工程（B）の反応により結晶性が低下することがないことから、前記微細セルロース繊維の結晶化度と同程度の結晶化度を有することが好ましい。

[0072] 本発明のポリエステル樹脂組成物に含有される微細セルロース繊維複合体としては、前記のように微細セルロース繊維に炭化水素基がアミト結合を介して連結したものであって、平均繊維径が0.1～200 nmであればよいが、本発明ではまた、新規な微細セルロース繊維複合体として以下のものを提供する。即ち、本発明は、微細セルロース繊維に炭素数1～16の炭化水素基が平均結合量0.3 mmol/g以上でアミト結合を介して連結し、平均繊維径が0.1～200 nmである微細セルロース繊維複合体（以降、微細セルロース繊維複合体aともいう）を提供する。

[0073] 微細セルロース繊維複合体aにおける微細セルロース繊維としては、前記微細セルロース繊維複合体Aにて用いられる微細セルロース繊維と同様のものが挙げられる。

[0074] また、微細セルロース繊維複合体aにおける炭化水素基は炭素数が1～16であり、より詳しくは、炭素数が1の炭化水素基、あるいは、炭素数が2

～ 16 の飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基が挙げられる。
なかでも、例えば、該複合体からなる膜を調製した場合、膜強度が得られる観点から、炭素数は 16 以下であり、14 以下が好ましく、12 以下がより好ましい。また、耐黄変性及び疎水性媒体中での分散性の観点から、1 以上であり、2 以上が好ましく、3 以上がより好ましい。また、微細セルロース繊維複合体 a における炭化水素基の炭素数は、1～16 であり、2～14 が好ましく、3～12 がより好ましい。

[0075] 炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、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、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれアミト結合を介して連結されていてもよい。

[0076] 微細セルロース繊維複合体 a における炭化水素基の結合量は耐黄変性及び疎水性媒体中での分散性の観点から、平均結合量としては 0.3 mmol/g 以上であり、好ましくは 0.4 mmol/g 以上であり、より好ましくは 0.5 mmol/g 以上である。また、該複合体からなる膜を調製した場合、膜強度が得られる観点から、好ましくは 3 mmol/g 以下、より好ましくは 2 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1 mmol/g 以下である。また、炭化水素基の平均結合量は、0.3～3 mmol/g が好ましく、0.4～2 mmol/g がより好ましく、0.5～1 mmol/g がさらに好ましい。

[0077] 微細セルロース繊維複合体 a は、結合する炭化水素基が 1～16 の炭素数を有するものとなる以外は、微細セルロース繊維複合体 A と同様にして製造することができる。

[0078] 具体的には、例えば、下記工程 (1a) 及び工程 (1b) を含む製造方法が挙げられる。

工程 (1a) :天然セルロース繊維をN-オキシル化合物存在下で酸化して

、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (1 b) :カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

なお、前記製造方法としては、工程 (1 a) の後に微細セルロース繊維複合体 A の製造方法と同様の微細化工程を行い、カルボキシ基含有微細セルロース繊維とした後に工程 (1 b) を行う方法 (第 1 の製造形態)、及び、工程 (1 a) の後に工程 (1 b) を行い、その後に微細化工程を行う方法 (第 2 の製造形態) が挙げられる。

[0079] 工程 (1 a) は、前記微細セルロース繊維複合体 A の製造方法における工程 (A) と同様に行なうことができる。また、工程 (1 b) は、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンが炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンに特定される以外は、前記微細セルロース繊維複合体 A の製造方法における工程 (B) と同様に行なうことができる。なお、精製工程や微細化工程など同様に参照することができる。

[0080] また、もう一つの製造方法としては、下記工程 (2 a) を含む製造方法が挙げられる。

工程 (2 a) :カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

なお、ここでいう、カルボキシ基含有セルロース繊維とは、例えば、前記製造方法における工程 (1 a) のようにして天然セルロース繊維に処理を行って得られたものを意味するのではなく、予めカルボキシ基を含有するセルロース繊維であれば特に限定されない。

[0081] 工程 (2 a) は、カルボキシ基含有セルロース繊維が工程 (1 a) を経て調製されたものではなく、予めカルボキシ基を含有するセルロース繊維を用い、炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンが炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンに特定される以外は、前記微細セルロース繊維複合体 A の製造方法における工程 (B) と同様に行なうことができる。なお、精製工程や微細化工程など同様に参照することができる。

- [0082] かくして、カルボキシ基含有セルロース繊維と炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとの反応生成物である、微細セルロース繊維複合体 a が得られる。
- [0083] 得られた微細セルロース繊維複合体 a におけるカルボキシ基含有量が、引張弾性率の観点から、好ましくは 0.01 mmol/g 以上、より好ましくは 0.1 mmol/g 以上、さらに好ましくは 0.2 mmol/g 以上である。また、耐黄変性（加熱時の着色の少なさ）の観点から、好ましくは 2.8 mmol/g 以下、より好ましくは 2.0 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1.5 mmol/g 以下である。また、カルボキシ基含有量は、引張弾性率と耐黄変性のいずれも優れる観点から、好ましくは 0.01 ~ 2.8 mmol/g、より好ましくは 0.1 ~ 2.0 mmol/g、さらに好ましくは 0.2 ~ 1.5 mmol/g である。
- [0084] また、微細セルロース繊維複合体 a は、平均繊維径が、耐熱性（成型時の着色の少なさ）や膜強度の観点から、好ましくは 0.1 nm 以上、より好ましくは 0.2 nm 以上、さらに好ましくは 0.5 nm 以上、さらに好ましくは 0.8 nm 以上、よりさらに好ましくは 1 nm 以上である。また、引張弾性率及び透明性の観点から、好ましくは 200 nm 以下、より好ましくは 100 nm 以下、さらに好ましくは 50 nm 以下、さらに好ましくは 20 nm 以下、よりさらに好ましくは 10 nm 以下である。また、平均繊維径は、引張弾性率及び透明性と耐黄変性のいずれも優れる観点から、好ましくは 0.1 ~ 200 nm、より好ましくは 0.2 ~ 100 nm、さらに好ましくは 0.5 ~ 50 nm、さらに好ましくは 0.8 ~ 20 nm、よりさらに好ましくは 1 ~ 10 nm である。
- [0085] 微細セルロース繊維複合体 A の含有量（微細セルロース繊維複合体 a を含む場合は該複合体 a とそれ以外を含む総含有量）は、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的強度の観点から、好ましくは 0.01 重量部以上、より好ましくは 0.05 重量部以上、さらに好ましくは 0.1 重量部以上である。また、得られるポリエステル樹脂

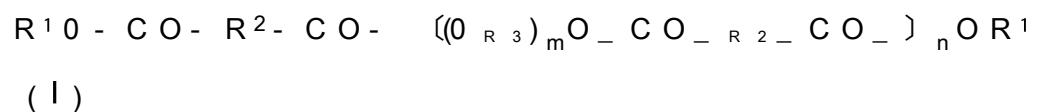
脂組成物の機械的強度の観点から、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。また、好適な含有量範囲としては、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である。

[0086] 本発明のポリエステル樹脂組成物には、前記ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体以外に、さらに、可塑剤、結晶核剤、加水分解抑制剤を含有することができる。即ち、本発明の別の態様として、前記ポリエステル樹脂、微細セルロース繊維複合体、並びに、可塑剤、結晶核剤、及び加水分解抑制剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するポリエステル樹脂組成物を挙げるができる。

[0087] [可塑剤]

可塑剤としては、特に限定はなく、従来からの可塑剤であるフタル酸エステルやコハク酸エステル、アジピン酸エステルといった多価カルボン酸エステル、グリセリン等脂肪族ポリオールの脂肪酸エステル等が挙げられる。なかでも、分子内に2個以上のエステル基を有するエステル化合物であって、該エステル化合物を構成するアルコール成分の少なくとも1種が水酸基1個当たり炭素数2~3のアルキレンオキサイドを平均0.5~5モル付加したアルコールであるエステル化合物が好ましく、具体的には、特開2008-174718号公報及び特開2008-115372号公報に記載の可塑剤が例示される。なお、本発明では、微細セルロース繊維複合体を良好に分散させる観点から、微細セルロース繊維複合体の分散媒として予め両者を混合させて含有させてもよい。

[0088] また、本発明では、耐揮発性の観点から、下記式(1)で表されるポリエステル系可塑剤(オリゴエステルともいう)が好ましい。



(式中、 R^1 は炭素数が1~4のアルキル基、 R^2 は炭素数が2~4のアルキレン基、 R^3 は炭素数が2~6のアルキレン基であり、 m は1~6の数、 n は1

～ 1 2 の数 を示 し、但 し、全 ての R^2 は同 一でも異 なって いて もよ く、全 ての R^3 は同 一でも異 なって いて もよ い)

[0089] 式 (1) にお ける R^1 は、炭 素 数 が 1 ～ 4 、好 まし くは 1 ～ 2 のアルキル基を示し、1 分子中に 2 個存在して、分子の両末端に存在する。 R^1 は炭素数が 1 ～ 4 であれば、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられ、なかでも、ポリエステル樹脂との相溶性を向上させ可塑化効果を発現させる観点から、メチル基が好ましい。

[0090] 式 (1) にお ける R^2 は、炭 素 数 が 2 ～ 4 のアルキレン基を示し、直鎖のアルキレン基が好適例として挙げられる。具体的には、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基が挙げられ、なかでも、ポリエステル樹脂との相溶性を向上させ可撓性を発現させる観点から、エチレン基、1, 3-プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましく、可撓性を発現させる観点及び経済性の観点から、エチレン基、1, 4-ブチレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。但し、全ての R^2 は同一でも異なっていてもよい。

[0091] 式 (1) にお ける R^3 は、炭 素 数 が 2 ～ 6 、好 まし くは 2 ～ 3 のアルキレン基を示し、 $O R^3$ はオキシアリキレン基を示す。 R^3 は炭素数が 2 ～ 6 であれば、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。具体的には、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 3-プロピレン基、1, 2-ペンチレン基、1, 4-ペンチレン基、1, 5-ペンチレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン基、1, 2-ヘキシレン基、1, 5-ヘキシレン基、1, 6-ヘキシレン基、2, 5-ヘキシレン基、3-メチル-1, 5-ペンチレン基が挙げられ、なかでも、ポリエステル樹脂との相溶性を向上させ可塑化効果を発現させる観点から、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基が好ましい。但し、全ての R^3 は同一でも異なっていてもよい。

- [0092] m はオキシアルキレン基の平均の繰り返し数を示し、1～6の数である。
 m が大きくなると、式(1)で表されるエステル化合物のエーテル基価が上がり、酸化されやすくなり安定性が低下する傾向がある。ポリエステル樹脂との相溶性を向上させる観点から、1～4の数が好ましく、1～3の数がより好ましい。
- [0093] n は平均重合度を示し、1～12の数である。ポリエステル樹脂との相溶性を向上させ、ポリエステル樹脂の可撓性を向上させる観点から、1～4の数が好ましい。
- [0094] かかる構造のうちでも、耐揮発性を向上させる観点から、コハク酸、ダルトル酸、及びアジピン酸から選ばれる少なくとも1つの二塩基酸と、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、及び1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1つの2価アルコールのオリゴエステル 式(1)中、 $n = 1, 2 \sim 3$ が好ましい。
- [0095] 式(1)で表される化合物は、市販品であっても公知の製造方法に従って合成したものを用いてもよく、例えば特開2012—62467号公報に開示されているような方法に従って製造することができる。
- [0096] 可塑剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物からなる成形体の耐熱性、透明性、成形性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部以上、より好ましくは5重量部であり、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。また、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30重量部である。
- [0097] [結晶核剤]
- 結晶核剤としては、天然又は合成珪酸塩化合物、酸化チタン、硫酸バリウム、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸ソーダ等の金属塩やカオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト、バーミキュライト、マイカ等の無機系結晶核剤の他、エチレンビス脂肪酸アミドやプロピレンビス脂肪酸アミド、ブチレンビス脂肪酸アミド等や、フェニルホスホン酸金属塩等の有機系結晶核剤が挙げられる。これらのなかでも、透明性向上の観点から

、有機系結晶核剤が好ましく、エチレンビスステアリン酸アミドやエチレンビスオレイン酸アミド等のエチレンビス脂肪酸アミド、プロピレンビス脂肪酸アミド、ブチレンビス脂肪酸アミド等のアルキレンビス脂肪酸アミドがより好ましく、エチレンビス12-ヒドロキシステアリン酸アミド等のアルキレンビスヒドロキシ脂肪酸アミドがさらに好ましい。また、強度向上の観点から、フェニルホスホン酸金属塩も好ましい。

[0098] 結晶核剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物やポリエステル樹脂組成物からなる成形体の透明性向上の観点から、ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、1.0重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましい。また、0.1～1.0重量部が好ましく、0.1～0.5重量部がより好ましい。

[0099] [加水分解抑制剤]

加水分解抑制剤としては、ポリカルボジイミド化合物やモノカルボジイミド化合物等のカルボジイミド化合物が挙げられ、ポリエステル樹脂組成物の耐久性、耐衝撃性を向上させる観点からポリカルボジイミド化合物が好ましく、ポリエステル樹脂組成物の耐久性、成形性（流動性）を向上させる観点から、モノカルボジイミド化合物が好ましい。また、ポリエステル樹脂組成物からなる成形品の耐久性、耐衝撃性、成形性をより向上させる観点から、モノカルボジイミドとポリカルボジイミドを併用することが好ましい。

[0100] ポリカルボジイミド化合物としては、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン及び1,3-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド等が挙げられ、モノカルボジイミド化合物としては、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド等が挙げられる。

[0101] 前記カルボジイミド化合物は、ポリエステル樹脂組成物からなる成形品の耐久性、耐衝撃性及び成形性を満たすために、単独で又は2種以上組み合わ

せて用いてもよい。また、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)はカルボジライトLA-1(日清紡ケミカル社製)を、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド及びポリ(1,3,5-トリイソプロピルベンゼン及び1,3-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミドは、スタバクゾールP及びスタバクゾールP-100(Rhein Chemie社製)を、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドはスタバクゾールI(Rhein Chemie社製)をそれぞれ購入して使用することができる。

[01 02] 加水分解抑制剤の含有量は、ポリエステル樹脂組成物からなる成形品の耐熱性、成形性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.05重量部以上が好ましく、0.10重量部以上がより好ましく、3重量部以下が好ましく、2重量部以下がより好ましい。また、0.05~3重量部が好ましく、0.10~2重量部がより好ましい。

[01 03] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記以外の他の成分として、充填剤(無機充填剤、有機充填剤)、難燃剤、酸化防止剤、炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤である滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、顔料、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。また同様に、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の高分子材料や他の樹脂組成物を添加することも可能である。

[01 04] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体を含有するものであれば特に限定なく調製することができ、例えば、ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体、さらに必要により各種添加剤を含有する原料(ポリエステル樹脂組成物用原料)を、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて熔融混練して調製することができる。原料は、予めヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等を用いて均一に混合した後に、熔融混練に供することも可能である。なお、ポリエステル樹脂組成物を調製する際にポリエステル樹脂の可塑性を促進させるため、超臨界ガスを存在させて熔融混合

させてもよい。

[01 05] 溶融混練温度は、ポリエステル樹脂組成物の成形性及び劣化防止を向上する観点から、ポリエステルの融点 (T_m) 以上であり、好ましくは $T_m \sim T_m + 100^\circ\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $T_m \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ の範囲である。例えば、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、好ましくは $170 \sim 240^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $170 \sim 220^\circ\text{C}$ である。溶融混練時間は、溶融混練温度、混練機の種類によって一概には決定できないが、 $15 \sim 900$ 秒間が好ましい。なお、本明細書において、ポリエステルの融点は、JIS-K7121に基づく示差走査熱量測定の変温法による結晶融解吸熱ピーク温度より求められ、例えば、変温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 20°C から 250°C まで変温して測定することができる。

[01 06] 得られた溶融混練物は、結晶化速度をより向上させる観点から、溶融混練後に、溶融混練物を冷却してもよい。冷却温度は、溶融混練温度より、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 70°C 以上低い温度であり、具体的には、 $20 \sim 120^\circ\text{C}$ が好ましく、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ がより好ましい。冷却時間は、 $2 \sim 90$ 秒間が好ましく、 $5 \sim 60$ 秒間がより好ましい。なお、該冷却に際して、溶融混練物を公知の方法に従って成形してから冷却してもよい。

[01 07] またさらに、冷却後には、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ で、好ましくは $30 \sim 180$ 秒、より好ましくは $30 \sim 120$ 秒、さらに好ましくは $30 \sim 60$ 秒保持してもよい。なお、保持温度は、冷却温度と同一であっても異なってもよい。

[01 08] かくして得られた本発明のポリエステル樹脂組成物は、加工性が良好で、かつ、高温での着色が抑制されているため、高温条件での使用が可能となり、各種用途、なかでも、自動車用途に好適に用いることができる。

[01 09] (ポリエステル樹脂成形体)

本発明のポリエステル樹脂成形体は、本発明のポリエステル樹脂組成物を押出成形、射出成形、又はプレス成形することによって調製することができる。

- [01 10] 押出成形では、例えば、加熱した押出機に充填された本発明のポリエステル樹脂組成物を熔融させた後に π ダイから押出し、シート状成形体を得ることができる。このシート状成形体を直ぐに冷却ロールに接触させ、シートをポリエステル樹脂組成物の T_g 以下に冷却することでシートの結晶性を調整し、その後、冷却ロールから引き離し、それらを巻き取りロールにて巻き取り、シート状成形体を得ることもできる。なお、押出機に充填する際に、本発明のポリエステル樹脂組成物を構成する原料、例えば、ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体、さらに必要により各種添加剤を含有する原料を充填して熔融混練後、押出し成形してもよい。
- [01 11] 押出機の温度は、ポリエステル樹脂組成物を均一に混合し、且つポリエステルの劣化を防止する観点から、 $170 \sim 240^\circ\text{C}$ が好ましく、 $175 \sim 220^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。また冷却ロールの温度は、成形体の結晶性を調整する観点から、 40°C 以下が好ましく、 30°C 以下がより好ましく、 10°C 以下がさらに好ましい。
- [01 12] また押出速度は、成形体の結晶性を調整する観点から、 $1 \sim 200 \text{ m/分}$ が好ましく、 $5 \sim 150 \text{ m/分}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m/分}$ がさらに好ましい。
- [01 13] 射出成形では、例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物を、シリンダー温度を好ましくはポリエステルの融点 (T_m) + $5 \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_m + 10 \sim T_m + 30^\circ\text{C}$ 、具体的には、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、好ましくは $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $180 \sim 210^\circ\text{C}$ に設定した射出成形機を用いて、所望の形状の金型内に充填し、成形することができる。
- [01 14] 金型温度は、結晶化速度向上及び作業性向上の観点から、 150°C 以下が好ましく、 130°C 以下がより好ましく、 110°C 以下がさらに好ましい。また 30°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、 80°C 以上がさらに好ましい。かかる観点から、金型温度は $30 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $80 \sim 110^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。また、ポリ

エステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、金型温度は、結晶化速度向上及び作業性向上の観点から、 110°C 以下が好ましく、 90°C 以下がより好ましく、 80°C 以下がさらに好ましい。また 30°C 以上が好ましく、 40°C 以上がより好ましく、 60°C 以上がさらに好ましい。かかる観点から、金型温度は $30\sim 110^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

[01 15] 金型内での保持時間は、特に限定されないが、ポリエステル樹脂組成物からなる成形体の生産性の観点から、例えば 90°C の金型において、 $2\sim 60$ 秒が好ましく、 $3\sim 30$ 秒がより好ましく、 $5\sim 20$ 秒がさらに好ましい。

[01 16] プレス成形で、例えば、シート状成形体を成形する場合は、シート形状を有する枠で本発明のポリエステル樹脂組成物を囲みプレス成形して調製することができる。

[01 17] プレス成形の温度と圧力としては、例えば、好ましくは $170\sim 240^{\circ}\text{C}$ の温度、 $5\sim 30\text{MPa}$ の圧力の条件下、より好ましくは $175\sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度、 $10\sim 25\text{MPa}$ の圧力の条件下、さらに好ましくは $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ の温度、 $10\sim 20\text{MPa}$ の圧力の条件下でプレスすることができる。プレス時間は、プレスの温度と圧力によって一概には決定することができないが、 $1\sim 10$ 分が好ましく、 $1\sim 7$ 分がより好ましく、 $1\sim 5$ 分がさらに好ましい。

[01 18] また前記条件でプレスした後直ぐに、好ましくは $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ の温度、 $5\sim 30\text{MPa}$ の圧力の条件下、より好ましくは $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度、 $10\sim 25\text{MPa}$ の圧力の条件下、さらに好ましくは $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度、 $10\sim 20\text{MPa}$ の圧力の条件下でプレスして冷却してもよい。この温度条件によるプレスにより、本発明のポリエステル樹脂組成物をその T_g 以下に冷却して結晶性を調整するため、プレス時間は、プレスの温度と圧力によって一概には決定することができないが、 $1\sim 10$ 分が好ましく、 $1\sim 7$ 分がより好ましく、 $1\sim 5$ 分がさらに好ましい。

[01 19] シート状の成形体を調製する場合、加工性の観点から、その厚みは 0.1

～ 1.5 mm が好ましく、0.2 ～ 1.4 mm がより好ましく、0.3 ～ 1.2 mm がさらに好ましい。

[01 20] かくして得られた本発明のポリエステル樹脂組成物の成形体は、機械的強度及び耐熱性に優れ、各種用途に好適に用いることができる。

[01 21] また、本発明では、本発明のポリエステル樹脂成形体（本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体）として、以下の態様の成形体を提供する。

態様 1 : ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が 0.1 ～ 200 nm の微細セル

ロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物からなる熱成形品

態様 2 : ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が 0.1 ～ 200 nm の微細セル

ロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物からなる射出成形体

[01 22] 態様 1 の熱成形品及び態様 2 の射出成形体は、ポリエステル樹脂と微細セルロース繊維複合体を含有する本発明のポリエステル樹脂組成物を成形したものであればよく、それぞれの成形方法は公知の方法に従って行なうことができ、該微細セルロース繊維複合体が微細セルロース繊維の表面に炭化水素基がアミド結合を介して連結されたものであることに特徴を有する。

[01 23] 態様 1 及び態様 2 の成形体におけるポリエステル樹脂は、前記と同様のものを用いることができる。

[01 24] また、態様 1 及び態様 2 の成形体における微細セルロース繊維複合体も、前記と同様のものを用いることができ、炭化水素基の種類、平均結合量、平均繊維径等も成形体の種類によって一概には決定されない。態様 1 の成形体における微細セルロース繊維複合体の含有量は、引張り弾性率や耐熱性の観点から、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 重量部以上、より好ましくは 0.05 重量部以上、さらに好ましくは 0.1 重量部以上である。また、熱成形品の透明性の観点から、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 1 重量部以下、さらに好ましくは 0.5 重量部以下であ

る。また、好適な含有量範囲としては、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である。態様2の成形体における微細セルロース繊維複合体の含有量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上である。また、射出成形体の機械的強度の観点から、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。また、好適な含有量範囲としては、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である。

[0125] 態様1におけるポリエステル樹脂組成物としては、前記ポリエステル樹脂、微細セルロース繊維複合体以外に、可塑剤、結晶核剤、その他の成分などを、本発明のポリエステル樹脂組成物と同様に含有することができるが、その種類も特に限定されず、前記同様のものを用いることができる。可塑剤、結晶核剤の含有量も前記同様である。

[0126] 態様2におけるポリエステル樹脂組成物としては、前記ポリエステル樹脂、微細セルロース繊維複合体以外に、可塑剤、結晶核剤、加水分解抑制剤、その他の成分などを、本発明のポリエステル樹脂組成物と同様に含有することができるが、その種類も特に限定されず、前記同様のものを用いることができる。可塑剤、結晶核剤、加水分解抑制剤の含有量も前記同様である。

[0127] 態様1の熱成形品は、前記本発明のポリエステル樹脂組成物を、特に限定なく公知の方法に従って熱成形することにより得られ、例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物を用いてシートを調製した後、該シートを熱成形することにより調製することができる。

[0128] 熱成形品の成形に用いるシート（熱成形品用のシートともいう）は、前記ポリエステル樹脂組成物を押出成形やプレス成形することによって調製することができる。

[0129] 押出成形では、加熱した押出機に充填された前記ポリエステル樹脂組成物

を熔融させた後に π ダイから押出すことにより、熱成形品用のシートを得ることができる。なお、押出機に充填する際に、本発明のポリエステル樹脂組成物を構成する原料をそのまま充填して熔融混練後、押出し成形してもよい。

[0130] また、本発明では、Tダイから押出して得られたシート状の一次加工品を、直ぐに冷却ロールに接触させてポリエステル樹脂組成物の T_g 未満に冷却することで、非晶状態又は半結晶状態にし、その後、冷却ロールから引き離し、それらを巻き取りロールにて巻き取って熱成形品用のシートとしてもよい。なお、本明細書において、非晶状態及び半結晶状態とは、以下の式により求めた相対結晶化度が60%未満となる場合を非晶状態、相対結晶化度が60%以上、80%未満となる場合を半結晶状態とする。よって、非晶状態又は半結晶状態の成形品とは、相対結晶化度が80%未満の成形品を意味する。

$$\text{相対結晶化度 (\%)} = \{ (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m \} \times 100$$

具体的には、相対結晶化度は、DSC装置（パーキンエルマー社製ダイヤモンドDSC）を用い、1st RUNとして、昇温速度20℃/分で20℃から200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、降温速度20℃/分で200℃から20℃まで降温し、20℃で1分間保持した後、さらに2nd RUNとして、昇温速度20℃/分で20℃から200℃まで昇温し、1st RUNに観測されるポリエステルの冷結晶化エンタルピーの絶対値 ΔH_{cc} 、及び2nd RUNに観測される結晶融解エンタルピー ΔH_m を用いて求めることができる。

[0131] 押出機の温度は、ポリエステル樹脂組成物を均一に混合し、且つポリエステルの劣化を防止する観点から、好ましくは170℃以上、より好ましくは175℃以上、さらに好ましくは180℃以上であり、そして、好ましくは240℃以下、より好ましくは220℃以下、さらに好ましくは210℃以下である。また、170～240℃が好ましく、175～220℃がより好ましく、180～210℃がさらに好ましい。なお、本発明において、

押出機の温度とは押出機のパレル設定温度を意味する。

[01 32] 押出速度は特に限定されないが、非晶状態又は半結晶状態の成形品を得る観点から、1～100m/分が好ましく、5～80m/分がより好ましく、10～50m/分がさらに好ましい。

[01 33] また、冷却ロールの温度は、非晶状態又は半結晶状態の熱成形品用のシートを得る観点から、ポリエステル樹脂組成物のT_g未満に設定することが好ましく、具体的には、40℃未満が好ましく、30℃以下がより好ましく、20℃以下がさらに好ましい。冷却ロールに接する時間としては、非晶状態又は半結晶状態の成形品を得る観点から、0.1～50秒が好ましく、0.5～10秒がより好ましく、0.8～5秒がさらに好ましい。

[01 34] プレス成形で熱成形品用のシートを成形する場合は、シート形状を有する枠で本発明のポリエステル樹脂組成物を囲みプレス成形して得られたシート状の一次加工品を、直ぐに冷却して調製することができる。

[01 35] プレス成形の温度と圧力としては、好ましくは170～240℃の温度、5～30MPaの圧力の条件下、より好ましくは175～220℃の温度、10～25MPaの圧力の条件下、さらに好ましくは180～210℃の温度、10～20MPaの圧力の条件下でプレスすることが好ましい。プレス時間は、プレスの温度と圧力によって一概には決定することができないが、1～10分が好ましく、1～7分がより好ましく、1～5分がさらに好ましい。

[01 36] 前記条件でプレスした後直ぐに、好ましくは0～40℃の温度、5～30MPaの圧力の条件下、より好ましくは10～30℃の温度、10～25MPaの圧力の条件下、さらに好ましくは10～20℃の温度、10～20MPaの圧力の条件下でプレスして冷却することが好ましい。この温度条件によるプレスにより、本発明のポリエステル樹脂組成物をそのT_g未満に冷却して、非晶状態又は半結晶状態を維持することができる。プレス時間は、プレスの温度と圧力によって一概には決定することができないが、1～10分が好ましく、1～7分がより好ましく、1～5分がさらに好ましい。

[01 37] 非晶状態又は半結晶状態の熱成形品用のシートを調製する場合、その厚みは均一な熱成形品（二次加工品）を得る観点から、0.1～1.5 mmが好ましく、0.1～1.4 mmがより好ましく、0.15～1.2 mmがさらに好ましい。

[01 38] 次に、得られた熱成形品用のシートを熱成形する。熱成形の方法としては、加熱した状態で真空成形又は圧空成形する方法であれば、特に限定なく公知の方法が用いられる。例えば、前記シート、好ましくは非晶状態又は半結晶状態のシートを、加熱した真空圧空成形機中の金型内に設置して、加圧又は無加圧状態に保ち成型することにより調製することができる。

[01 39] 真空圧空成形機としては、公知の真空圧空成形機を用いることができる。例えば、脇坂製作所製の単発真空圧空成形機が挙げられる。

[0140] 金型温度は、熱成形品用のシートを金型内に追従できる温度であれば特に限定はないが、ポリエステル樹脂組成物の結晶化速度向上及び作業性向上の観点から、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）以上、融点（ T_m ）未満の温度が好ましい。具体的には、120℃以下が好ましく、115℃以下がより好ましく、110℃以下がさらに好ましい。また、70℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましく、80℃以上がさらに好ましい。かかる観点から、金型温度は70～120℃が好ましく、75～115℃がより好ましく、80～110℃がさらに好ましい。金型内を前記温度範囲内に加熱することによって、ポリエステル樹脂組成物の結晶化が進行して、例えば、前記方法により求めた相対結晶化度が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上となるよう結晶化させた熱成形品とすることができる。

[0141] 金型内での保持時間は、ポリエステル樹脂組成物からなる熱成形品の耐熱性及び生産性の向上の観点から、例えば90℃の金型において、2～60秒が好ましく、3～30秒がより好ましく、5～20秒がさらに好ましい。

[0142] かくして得られた本発明の熱成形品の厚みは、特に限定されないが、均一な成形体（二次加工品）を得る観点から、0.1～1.5 mmが好ましく、0.15～1.4 mmがより好ましく、0.2～1.2 mmがさらに好まし

い。

[0143] 本発明の熱成形品は、前記ポリエステル樹脂組成物が透明性及び熱安定性に優れることから、透明性及び耐熱性が優れるものとなり、該樹脂組成物からなるシート状の一次加工品が熱成形性が良好であることから、嵌合性に優れるものである。嵌合性とは、例えばプラスチック容器の蓋と本体を嵌め合わせる際のかみ合わせ性のことである。よって、本発明の熱成形品は、80℃における貯蔵弾性率（単に、貯蔵弾性率ともいう）が、好ましくは200 MPa以上、より好ましくは250 MPa以上、さらに好ましくは300 MPa以上であり、上限は特に制限されないが、勘合性の観点から、好ましくは1000 MPa以下、より好ましくは800 MPa以下、さらに好ましくは500 MPa以下である。また、本発明の熱成形品は、好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下、さらに好ましくは20%以下のHaze（%）を有する。また、発明の熱成形品としては、貯蔵弾性率が200 MPa以上、かつ、Haze（%）が30%以下であるものが好ましく、貯蔵弾性率が250 MPa以上、かつ、Haze（%）が25%以下であるものがより好ましく、貯蔵弾性率が300 MPa以上、かつ、Haze（%）が20%以下であるものがさらに好ましい。なお、本明細書において、80℃における貯蔵弾性率及びHaze（%）は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0144] また、態様2の射出成形体は、前記本発明のポリエステル樹脂組成物を、特に限定なく公知の方法に従って射出成形することにより得られ、例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形機に充填して、金型内に注入して成型することにより調製することができる。

[0145] 射出成形としては、公知の射出成形機を用いることができる。例えば、シリンダーとその内部に挿通されたスクリューを主な構成要素として有するもの（J 110 A D - 180 H（日本製鋼所社製）等）が挙げられる。なお、前記ポリエステル樹脂組成物の原料をシリンダーに供給してそのまま熔融混練してもよいが、予め熔融混練したものを射出成形機に充填することが好まし

い。

[0146] シリンダーの設定温度は、ポリエステル樹脂の融点 (T_m) + 5 ~ T_m + 50℃が好ましく、 T_m + 10 ~ T_m + 30℃がより好ましく、例えば、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、180 ~ 220℃が好ましく、180 ~ 210℃がより好ましい。熔融混練機を使用する場合には、熔融混練する際の混練機のシリンダーの設定温度を意味する。なお、シリンダーはヒーターを具備しており、それにより温度調整が行なわれる。ヒーターの個数は機種によって異なり一概には決定されないが、前記設定温度に調整されるヒーターは、熔融混練物排出口側（ノズル先端側）に存在する温度である。

[0147] 金型温度としては、ポリエステル樹脂組成物の結晶化速度向上及び作業性向上の観点から、30 ~ 150℃が好ましく、60 ~ 130℃がより好ましく、80 ~ 110℃がさらに好ましい。また、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、金型温度は30 ~ 110℃が好ましく、40 ~ 90℃がより好ましく、60 ~ 80℃がさらに好ましい。

[0148] 金型内での保持時間は、金型の温度によって一概には決定できないが、10 ~ 120秒が好ましく、30 ~ 90秒がより好ましい。

[0149] 本発明の射出成形体は、前記ポリエステル樹脂組成物が機械的強度及び耐熱性に優れることから、強度、耐熱性が良好である。よって、本発明の射出成形体は、好ましくは40 MPa以上、より好ましくは45 MPa以上の曲げ強度を有し、上限は特に制限されないが、成形性の観点から、好ましくは200 MPa以下、より好ましくは150 MPa以下、さらに好ましくは100 MPa以下である。また、本発明の射出成形体は、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上の熱変形温度を示し、上限は特に制限されないが、成形性の観点から、好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下である。また、発明の射出成形体としては、曲げ強度が40 MPa以上、かつ、熱変形温度が70℃以上であるものが好ましく、曲げ強度が45 MPa以上、かつ、熱変形温度が75℃以上であるものがより好ましい。なお、本明細書において、曲げ強度及び熱変形温度は、後述の実施例に記載の

方法に従って測定することができる。

[01 50] 本発明はまた、本発明の熱成形品の製造方法及び射出成形体の製造方法を提供する。

[01 51] 熱成形品の製造方法としては、前記ポリエステル樹脂と微細セルロース繊維複合体を含有するポリエステル樹脂組成物を熱成形する工程を含む方法であれば特に限定はなく、得られる成形品の種類に応じて、適宜、工程を追加することができる。

[01 52] 具体的には、以下の工程を含む態様が挙げられる。

工程 (1 _ 1) :微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1 ~ 200 nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (1 _ 2) :工程 (1 _ 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形してシートを得る工程

工程 (1 — 3) :工程 (1 — 2) で得られたシートを熱成形して熱成形品を得る工程

[01 53] 工程 (1 — 1) は、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程であり、本発明のポリエステル樹脂組成物を調製する方法と同様に行なうことができる。例えば、ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体、さらに必要により可塑剤、結晶核剤等の各種添加剤を含有する原料を公知の混練機を用いて熔融混練して調製することができる。熔融混練の装置、条件などは前記の通りである。なお、微細セルロース繊維複合体は、公知の方法に従って製造することができるが、前記微細セルロース繊維複合体の製造方法における工程 (A) 及び (B) を含む製造方法により製造されたものを用いることが好ましい。

[01 54] 工程 (1 — 2) では、工程 (1 _ 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形してシート (熱成形品用のシート) を得る。この際、該シートを非晶状態又は半結晶状態のシートに調製してもよいことから

、工程（１－２）は、例えば、工程（１－１）で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形法によりダイから押出してシートを調製後、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）未満に冷却して相対結晶化度８０％未満のシートを得る工程であってもよい。押出成形、プレス成形は前記と同様に行なうことができる。また、シート状に成形後、冷却する場合も前記と同様である。

[0155] 工程（１－３）では、工程（１－２）で得られたシートを熱成形して熱成形品を得る。熱成形の方法は前記と同様の方法であればよく、例えば、前記工程（１－２）で調製した熱成形品用のシート、好ましくは非晶状態又は半結晶状態のシートを、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）以上、融点（ T_m ）未満の温度領域中で熱成形することにより結晶化を行って、例えば、前記方法により求めた相対結晶化度が好ましくは８０％以上、より好ましくは９０％以上となるよう結晶化させた熱成形品とすることができる。よって、工程（１－３）は、工程（１－２）で得られたシートを、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）以上、融点（ T_m ）未満の温度領域中で熱成形して相対結晶化度８０％以上に結晶化させた熱成形品を得る工程であってもよい。

[0156] 射出成形体の製造方法としては、前記ポリエステル樹脂と微細セルロース繊維複合体を含有するポリエステル樹脂組成物を射出成形する工程を含む方法であれば特に限定はなく、得られる成形品の種類に応じて、適宜、工程を追加することができる。

[0157] 具体的には、以下の工程を含む態様が挙げられる。

工程（２－１）：微細セルロース繊維に炭化水素基がアミト結合を介して連結してなる、平均繊維径が０．１～２００ｎｍの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程（２－２）：工程（２－１）で得られたポリエステル樹脂組成物を金型内に射出成形する工程

[01 58] 工程 (2 _ 1) は、工程 (1 _ 1) と同様に、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程であり、本発明のポリエステル樹脂組成物を調製する方法と同様に行なうことができる。熔融混練の装置、条件などは前記の通りである。なお、微細セルロース繊維複合体は、公知の方法に従って製造することができるが、前記微細セルロース繊維複合体の製造方法における工程 (A) 及び (B) を含む製造方法により製造されたものを用いることが好ましい。

[01 59] 工程 (2 — 2) は、ポリエステル樹脂組成物を射出成形する工程である。具体的には、工程 (2 — 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を、ポリエステル樹脂の融点 (T_m) + 5 ~ $T_m + 50$ °C、より好ましくは $T_m + 10$ ~ $T_m + 30$ °C、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合は、好ましくは $180 \sim 220$ °C、より好ましくは $180 \sim 210$ °C に加熱したシリンダーを装備した射出成形機に充填し、好ましくは $30 \sim 150$ °C、より好ましくは $60 \sim 130$ °C、さらに好ましくは $80 \sim 110$ °C、また、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、好ましくは $30 \sim 110$ °C、より好ましくは $40 \sim 90$ °C、さらに好ましくは $60 \sim 80$ °C の金型内に射出して成形することができる。

[01 60] かくして得られた本発明の熱成形品は、透明性が良好で、耐熱性に優れ、相対結晶化度が好ましくは 80% 以上、より好ましくは 90% 以上と結晶性の高いものであることから、各種用途、なかでも、日用品、化粧品、家電製品などのプリスターパックやトレイ、お弁当の蓋等の食品容器、工業部品の輸送や保護に用いる工業用トレイに好適に用いることができる。

[01 61] また、本発明の射出成形体は、微細セルロース複合体が良分散されているために、強度及び耐熱性に優れることから、情報・家電機器や、日用品、文具、化粧品等の筐体、部品等に好適に用いることができる。

[01 62] 本発明は、下記のいずれかに関し得る；

< 1 >

ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミト結合を介して連結してなる、平均繊維径が好ましくは 0.1 nm 以上、より好ま

しくは0.2 nm以上、さらに好ましくは0.5 nm以上、さらに好ましくは0.8 nm以上、よりさらに好ましくは1 nm以上であり、好ましくは200 nm以下、より好ましくは100 nm以下、さらに好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは20 nm以下、よりさらに好ましくは10 nm以下であり、また、好ましくは0.1~200 nm、より好ましくは0.2~100 nm、さらに好ましくは0.5~50 nm、さらに好ましくは0.8~20 nm、よりさらに好ましくは1~10 nmである微細セルロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物。

[0163] < 2 >

炭化水素基が、炭素数が好ましくは1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上であり、好ましくは30以下、より好ましくは18以下、さらに好ましくは12以下、よりさらに好ましくは8以下、の飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基である、< 1 > 記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 >

炭化水素基が、炭素数が1の炭化水素基、あるいは、炭素数が好ましくは2~30、より好ましくは2~18、さらに好ましくは2~12、よりさらに好ましくは3~8の飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基である、< 1 > 記載のポリエステル樹脂組成物。

< 4 >

炭化水素基が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、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、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、< 1 >~< 3 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 5 >

微細セルロース繊維複合体における炭化水素基の平均結合量が、好ましくは0.001 mmol/g以上、より好ましくは0.005 mmol/g以

上、さらに好ましくは0.01 mmol/g以上であり、好ましくは3 mmol/g以下、より好ましくは2 mmol/g以下、さらに好ましくは1 mmol/g以下である、< 1>~< 4> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 6 >

微細セルロース繊維複合体における炭化水素基の平均結合量が、好ましくは0.001~3 mmol/g、より好ましくは0.005~2 mmol/g、さらに好ましくは0.01~1 mmol/gである、< 1>~< 4> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 7 >

微細セルロース繊維の平均繊維径が、好ましくは0.1~200 nm、より好ましくは0.2~100 nm、さらに好ましくは0.5~50 nm、さらに好ましくは0.8~20 nm、よりさらに好ましくは1~10 nmである、< 1>~< 6> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 8 >

微細セルロース繊維のカルボキシ基含有量が、好ましくは0.1 mmol/g以上、より好ましくは0.4 mmol/g以上、さらに好ましくは0.6 mmol/gであり、好ましくは3 mmol/g以下、より好ましくは2 mmol/g以下、さらに好ましくは1.8 mmol/g以下である、< 1>~< 7> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 9 >

微細セルロース繊維のカルボキシ基含有量が、好ましくは0.1~3 mmol/g、より好ましくは0.1~2 mmol/g、さらに好ましくは0.4~2 mmol/g、よりさらに好ましくは0.6~1.8 mmol/gである、< 1>~< 7> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 10 >

微細セルロース繊維の平均アスペクト比が、好ましくは10~1000、

より好ましくは20～500、さらに好ましくは50～400、よりさらに好ましくは100～350である、< 1>～< 9> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 11 >

微細セルロース繊維の結晶化度が、好ましくは30～95%、より好ましくは35～90%、さらに好ましくは40～85%、よりさらに好ましくは45～80%である、< 1>～< 10> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 12 >

微細セルロース繊維複合体のカルボキシ基含有量が、好ましくは0.10 mmol/g以上、より好ましくは0.20 mmol/g以上、さらに好ましくは0.30 mmol/g以上であり、好ましくは3 mmol/g以下、より好ましくは2 mmol/g以下、さらに好ましくは1.5 mmol/g以下である、< 1>～< 11> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 13 >

微細セルロース繊維複合体のカルボキシ基含有量が、好ましくは0.10～3 mmol/g、より好ましくは0.20～2 mmol/g、さらに好ましくは0.30～1.5 mmol/gである、< 1>～< 11> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 14 >

微細セルロース繊維複合体の含有量が、ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である、< 1>～< 13> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 15 >

微細セルロース繊維複合体の含有量が、ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～1重量

部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である、< 1>~< 13> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 16 >

微細セルロース繊維複合体が、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含む製造方法により得られるものである、< 1>~< 15> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

工程 (A) :天然セルロース繊維をN-オキシ化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (B) :工程 (A) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

< 17 >

N-オキシ化合物が、炭素数1又は2のアルキル基を有するピペリジンオキシ化合物、ピロリジンオキシ化合物、イミダゾリンオキシ化合物、及びアザアダマンタン化合物から選ばれる1種以上の複素環式のN-オキシ化合物である、< 16 > 記載のポリエステル樹脂組成物

< 18 >

N-オキシ化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ (TEMPO)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、及び4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシからなる群より選ばれる少なくとも1種である、< 16 > 記載のポリエステル樹脂組成物。

< 19 >

炭化水素基を有する第1級アミンが、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、オクタデシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、< 16>~< 18> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 0 >

炭化水素基を有する第 2 級アミンが、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジオクタデシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、< 1 6 >~< 1 8 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 1 >

炭化水素基を有する第 1 級アミンが、好ましくは炭素数 1 ~ 1 8、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 2、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を有する第 1 級アミンである、< 1 6 >~< 1 8 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 2 >

炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンの使用量が、カルボキシ基含有微細セルロース繊維に含有されるカルボキシ基 1 m o l に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 0 m o l であり、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 4 0 m o l であり、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 m o l である、< 1 6 >~< 2 1 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 3 >

微細セルロース繊維複合体が、カルボキシ基含有セルロース繊維と炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとの反応生成物である、< 1 6 >~< 2 2 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 4 >

ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂である、< 1 >~< 2 3 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 5 >

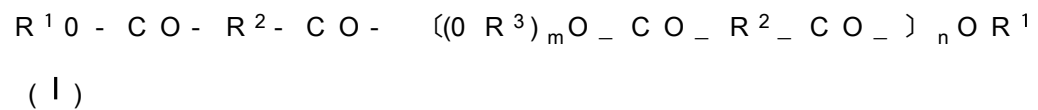
さらに、可塑剤を含有してなる、< 1 >~< 2 4 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 2 6 >

可塑剤が、分子内に２個以上のエステル基を有するエステル化合物であつて、該エステル化合物を構成するアルコール成分の少なくとも１種が水酸基１個当たり炭素数２～３のアルキレンオキサイドを平均０．５～５モル付加したアルコールであるエステル化合物を含む、＜２５＞記載のポリエステル樹脂組成物。

< 27 >

可塑剤が、下記式（１）で表されるポリエステル系可塑剤（オリゴエステルともいう）を含む、＜２５＞記載のポリエステル樹脂組成物。



（式中、 R^1 は炭素数が１～４のアルキル基、 R^2 は炭素数が２～４のアルキレン基、 R^3 は炭素数が２～６のアルキレン基であり、 m は１～６の数、 n は１～１２の数を示し、但し、全ての R^2 は同一でも異なってもよく、全ての R^3 は同一でも異なってもよい）

< 28 >

可塑剤の含有量は、ポリエステル樹脂１００重量部に対して、好ましくは１重量部以上、より好ましくは５重量部であり、好ましくは５０重量部以下、より好ましくは３０重量部以下である、＜２５＞～＜２８＞いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 29 >

さらに、結晶核剤を含有してなる、＜１＞～＜２８＞いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 30 >

結晶核剤が、エチレンビスステアリン酸アミドやエチレンビスオレイン酸アミド等のエチレンビス脂肪酸アミド、プロピレンビス脂肪酸アミド、プチレンビス脂肪酸アミド等のアルキレンビス脂肪酸アミド、フェニルホスホン酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、＜２８＞記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 1 >

可塑剤の含有量は、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 1 重量部以上、より好ましくは 5 重量部であり、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下である、< 29 > 又は < 30 > 記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 2 >

さらに、加水分解抑制剤を含有してなる、< 1 >~< 3 1 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 3 >

加水分解抑制剤の含有量は、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、0.05 重量部以上が好ましく、0.10 重量部以上がより好ましく、3 重量部以下が好ましく、2 重量部以下である、< 32 > 記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 4 >

ポリエステル樹脂及び微細セルロース繊維複合体を含有する原料を熔融混練してなる、< 1 >~< 3 3 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

< 3 5 >

< 1 >~< 3 4 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物からなる熱成形品。
□
□P。

< 3 6 >

微細セルロース繊維複合体の含有量が、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 重量部以上、より好ましくは 0.05 重量部以上、さらに好ましくは 0.1 重量部以上であり、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 1 重量部以下、さらに好ましくは 0.5 重量部以下であり、また、好ましくは 0.01~5 重量部、より好ましくは 0.05~1 重量部、さらに好ましくは 0.1~0.5 重量部である、< 35 > 記載の熱成形品。

< 3 7 >

< 1>~< 34> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物からなるシートを、加熱した真空圧空成形機中の金型内に設置して、加圧又は無加圧状態に保ち成型してなる、< 35> 又は< 36> 記載の熱成形品。

< 38>

シートが、< 1>~< 34> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形によって調製される、< 37> 記載の熱成形品。

< 39>

押出成形が、加熱した押出機に充填された< 1>~< 34> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物を溶融させた後にTダイから押出す、< 38> 記載の熱成形品。

< 40>

押出機の温度が、好ましくは170℃以上、より好ましくは175℃以上、さらに好ましくは180℃以上であり、好ましくは240℃以下、より好ましくは220℃以下、さらに好ましくは210℃以下であり、また、170~240℃が好ましく、175~220℃がより好ましく、180~210℃がさらに好ましい、< 39> 記載の熱成形品。

< 41>

Tダイから押出して得られたシート状の一次加工品を、直ぐに冷却ロールに接触させてポリエステル樹脂組成物のT_g未満に冷却する、< 39> 又は< 40> 記載の熱成形品。

< 42>

冷却ロールの温度が、40℃未満が好ましく、30℃以下がより好ましく、20℃以下がさらに好ましい、< 41> 記載の熱成形品。

< 43>

プレス成形が、シート形状を有する枠で< 1>~< 34> いずれか記載のポリエステル樹脂組成物を囲みプレス成形する、< 38> 記載の熱成形品。

< 44>

プレス成形の温度と圧力としては、好ましくは170~240℃の温度、

5 ~ 3 O M P a の圧力の条件下、より好ましくは 1 7 5 ~ 2 2 0 ° C の温度、
1 0 ~ 2 5 M P a の圧力の条件下、さらに好ましくは 1 8 0 ~ 2 1 0 ° C の温
度、1 0 ~ 2 O M P a の圧力の条件下である、< 4 3 > 記載の熱成形品。

< 4 5 >

< 4 4 > 記載の条件でプレスした後直ぐに、好ましくは 0 ~ 4 0 ° C の温度
、5 ~ 3 O M P a の圧力の条件下、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 ° C の温度、1
0 ~ 2 5 M P a の圧力の条件下、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 0 ° C の温度、1
0 ~ 2 O M P a の圧力の条件下でプレスして冷却する、< 4 4 > 記載の熱成
形品。

< 4 6 >

シートが非晶状態又は半結晶状態である、< 4 1 > 、< 4 2 > 又は< 4 5
> 記載の熱成形品。

< 4 7 >

非晶状態又は半結晶状態のシートの厚みが 0 . 1 ~ 1 . 5 m m が好ましく
、0 . 1 ~ 1 . 4 m m がより好ましく、0 . 1 5 ~ 1 . 2 m m がさらに好ま
しい、< 4 6 > 記載の熱成形品。

< 4 8 >

金型温度が、1 2 0 ° C 以下が好ましく、1 1 5 ° C 以下がより好ましく、1
1 0 ° C 以下がさらに好ましく、7 0 ° C 以上が好ましく、7 5 ° C 以上がより好
ましく、8 0 ° C 以上がさらに好ましく、また、7 0 ~ 1 2 0 ° C が好ましく、
7 5 ~ 1 1 5 ° C がより好ましく、8 0 ~ 1 1 0 ° C がさらに好ましい、< 3 7
> ~ < 4 7 > いずれか記載の熱成形品。

< 4 9 >

熱成形品の厚みが、0 . 1 ~ 1 . 5 m m が好ましく、0 . 1 5 ~ 1 . 4 m
m がより好ましく、0 . 2 ~ 1 . 2 m m がさらに好ましい、< 3 5 > ~ < 4
8 > いずれか記載の熱成形品。

< 5 0 >

熱成形品の 8 0 ° C における貯蔵弾性率が、好ましくは 2 0 0 M P a 以上、

より好ましくは250MPa以上、さらに好ましくは300MPa以上であり、好ましくは1000MPa以下、より好ましくは800MPa以下、さらに好ましくは500MPa以下である、< 35>~< 49> いずれか記載の熱成形品。

< 51>

熱成形品のHaze (%) が、好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下、さらに好ましくは20%以下である、< 35>~< 50> いずれか記載の熱成形品。

< 52>

熱成形品が、80℃における貯蔵弾性率が200MPa以上、かつ、Haze (%) が30%以下であるものが好ましく、80℃における貯蔵弾性率が250MPa以上、かつ、Haze (%) が25%以下であるものがより好ましく、80℃における貯蔵弾性率が300MPa以上、かつ、Haze (%) が20%以下であるものがさらに好ましい、< 35>~< 51> いずれか記載の熱成形品。

< 53>

下記工程 (1_1) ~ (1_3) を含む、< 35>~< 52> いずれか記載の熱成形品の製造方法。

工程 (1_1) : 微細セルロース繊維に炭化水素基がアミト結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (1_2) : 工程 (1_1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形してシートを得る工程

工程 (1_3) : 工程 (1_2) で得られたシートを熱成形して熱成形品を得る工程

< 54>

微細セルロース繊維複合体が、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含む製造

方法により得られるものである、< 5 3 > 記載の熱成形品の製造方法。

工程 (A) :天然セルロース繊維をN—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (B) :工程 (A) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

< 5 5 >

工程 (1—2) が、工程 (1—1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形法によりダイから押出してシートを調製後、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) 未満に冷却して相対結晶化度80%未満のシートを得る工程である、< 5 3 > 又は< 5 4 > 記載の熱成形品の製造方法。

< 5 6 >

工程 (1—3) が、工程 (1—2) で得られたシートを、ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g) 以上、融点 (T_m) 未満の温度領域中で熱成形して相対結晶化度80%以上に結晶化させた熱成形品を得る工程である、< 5 3 >~< 5 5 > いずれか記載の熱成形品の製造方法。

< 5 7 >

< 1 >~< 3 4 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物からなる射出成形体。

< 5 8 >

微細セルロース繊維複合体の含有量が、ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下であり、また、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である、< 5 7 > 記載の射出成形体。

< 5 9 >

< 1 >~< 3 4 > いずれか記載のポリエステル樹脂組成物を射出成形機に

充填して、金型内に注入して成型してなる、< 57 > 又は< 58 > 記載の射出成形体。

< 60 >

射出成形機が、シリンダーとその内部に挿通されたスクリューを主な構成要素として有するものである、< 59 > 記載の射出成形体。

< 61 >

シリンダーの設定温度は、ポリエステル樹脂の融点 (T_m) + 5 ~ T_m + 50℃が好ましく、 T_m + 10 ~ T_m + 30℃がより好ましく、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、180 ~ 220℃が好ましく、180 ~ 210℃がより好ましい、< 60 > 記載の射出成形体。

< 62 >

金型温度は、30 ~ 150℃が好ましく、60 ~ 130℃がより好ましく、80 ~ 110℃がさらに好ましく、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合、30 ~ 110℃が好ましく、40 ~ 90℃がより好ましく、60 ~ 80℃がさらに好ましい、< 59 > ~ < 61 > いずれか記載の射出成形体。

< 63 >

射出成形体が、好ましくは40 MPa以上、より好ましくは45 MPa以上であり、好ましくは200 MPa以下、より好ましくは150 MPa以下、さらに好ましくは100 MPa以下の曲げ強度を有する、< 59 > ~ < 62 > いずれか記載の射出成形体。

< 64 >

射出成形体が、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上であり、好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下の熱変形温度を有する、< 59 > ~ < 63 > いずれか記載の射出成形体。

< 65 >

射出成形体が、曲げ強度が40 MPa以上、かつ、熱変形温度が70℃以上であるものが好ましく、曲げ強度が45 MPa以上、かつ、熱変形温度が75℃以上であるものがより好ましい、< 59 > ~ < 64 > いずれか記載の

射出成形体。

< 6 6 >

下記工程 (2 — 1) ~ (2 - 2) を含む、< 5 9 >~< 6 5 > いずれが記載の射出成形体の製造方法。

工程 (2 _ 1) :微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1~200nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (2 — 2) :工程 (2 — 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を金型内に射出成形する工程

< 6 7 >

微細セルロース繊維複合体が、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含む製造方法により得られるものである、< 6 6 > 記載の射出成形体の製造方法。

工程 (A) :天然セルロース繊維をN—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (B) :工程 (A) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

< 6 8 >

工程 (2 — 2) が、工程 (2 — 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を、好ましくはポリエステル樹脂の融点 (T_m) + 5 ~ $T_m + 50$ °C、より好ましくは $T_m + 10$ ~ $T_m + 30$ °C、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合は、好ましくは180 ~ 220 °C、より好ましくは180 ~ 210 °Cに加熱したシリンダーを装備した射出成形機に充填し、好ましくは30 ~ 150 °C、より好ましくは60 ~ 130 °C、さらに好ましくは80 ~ 110 °C、ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂の場合は、好ましくは30 ~ 110 °C、より好ましくは40 ~ 90 °C、さらに好ましくは60 ~ 80 °Cの金型内に射出して成形する工程である、< 6 6 > 又は< 6 7 > 記載の射出成形体の製造方法。

< 6 9 >

日用品、化粧品、家電製品などのプリスターパックやトレイ、お弁当の蓋等の食品容器、工業部品の輸送や保護に用いる工業用トレイに用いられる、
< 3 5 > ~ < 5 2 > いずれか記載の熱成形品。

< 7 0 >

情報・家電機器や、日用品、文具、化粧品等の筐体、部品に用いられる、
< 5 9 > ~ < 6 5 > いずれか記載の射出成形体。

< 7 1 >

微細セルロース繊維に、炭素数が 1 ~ 16 の炭化水素基が平均結合量 0 . 3 m m o l / g 以上でアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が 0 . 1 ~ 2 0 0 n m である微細セルロース繊維複合体。

< 7 2 >

炭化水素基は、炭素数が 1 の炭化水素基、あるいは、炭素数が 2 ~ 16 の飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基である、< 7 1 > 記載の微細セルロース繊維複合体。

< 7 3 >

炭化水素基の炭素数は 16 以下であり、14 以下が好ましく、12 以下がより好ましく、1 以上であり、2 以上が好ましく、3 以上がより好ましく、また、1 ~ 16 であり、2 ~ 14 が好ましく、3 ~ 12 がより好ましい、< 7 1 > 又は < 7 2 > 記載の微細セルロース繊維複合体。

< 7 4 >

炭化水素基が、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、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、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基から選ばれる少なくとも 1 種である、< 7 1 > ~ < 7 3 > いずれか記載の微細セルロース繊維複合体。

< 7 5 >

炭化水素基の結合量が、0 . 3 m m o l / g 以上であり、好ましくは 0 .

4 mmol/g 以上であり、より好ましくは 0.5 mmol/g 以上であり、好ましくは 3 mmol/g 以下、より好ましくは 2 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1 mmol/g 以下であり、また、0.3 ~ 3 mmol/g が好ましく、0.4 ~ 2 mmol/g がより好ましく、0.5 ~ 1 mmol/g がさらに好ましい、< 71 > ~ < 74 > いずれか記載の微細セルロース繊維複合体。

< 76 >

下記工程 (1a) 及び工程 (1b) を含む、< 71 > ~ < 75 > いずれか記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (1a) : 天然セルロース繊維を N-オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (1b) : カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

< , >

下記工程 (2a) を含む、< 71 > ~ < 75 > いずれか記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (2a) : カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとを反応させる工程

< 78 >

カルボキシ基含有セルロース繊維と炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基を有する第 1 級又は第 2 級アミンとの反応生成物である、< 76 > 又は < 77 > 記載の製造方法により得られる微細セルロース繊維複合体。

< 79 >

カルボキシ基含有量が、好ましくは 0.01 mmol/g 以上、より好ましくは 0.1 mmol/g 以上、さらに好ましくは 0.2 mmol/g 以上であり、好ましくは 2.8 mmol/g 以下、より好ましくは 2.0 mmol/g 以下、さらに好ましくは 1.5 mmol/g 以下であり、また、好ましくは 0.01 ~ 2.8 mmol/g、より好ましくは 0.1 ~ 2.0 mmol/g

0.1/g、さらに好ましくは0.2~1.5 mmol/gである、< 71> ~ < 75> いずれか記載の微細セルロース繊維複合体。

< 80>

平均繊維径が、好ましくは0.1 nm以上、より好ましくは0.2 nm以上、さらに好ましくは0.5 nm以上、さらに好ましくは0.8 nm以上、よりさらに好ましくは1 nm以上であり、好ましくは200 nm以下、より好ましくは100 nm以下、さらに好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは20 nm以下、よりさらに好ましくは10 nm以下であり、また、好ましくは0.1~200 nm、より好ましくは0.2~100 nm、さらに好ましくは0.5~50 nm、さらに好ましくは0.8~20 nm、よりさらに好ましくは1~10 nmである、< 71>~< 75>、< 79> いずれか記載の微細セルロース繊維複合体。

実施例

[0164] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

[0165] 微細セルロース繊維及び微細セルロース繊維複合体の平均繊維径]

微細セルロース繊維又は微細セルロース繊維複合体に水を加えて、その濃度が0.0001質量%の分散液を調製し、該分散液をマイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（AFM、NanoScope III Tapping mode AFM、Digital Instrument社製、プローブはナノセンサーズ社製Point Probe（NCH）を使用）を用いて、該観察試料中のセルロース繊維の繊維高さを測定する。その際、該セルロース繊維が確認できる顕微鏡画像において、微細セルロース繊維又は微細セルロース繊維複合体を5本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を算出する。

[0166] 微細セルロース繊維及び微細セルロース繊維複合体のカルボキシ基含有量]

乾燥質量0.5 gの微細セルロース繊維又は微細セルロース繊維複合体を

100 mL ビーカーにとり、(イオン交換水もしくはメタノール) / 水 = 2 / 1 の混合溶媒を加えて全体で 55 mL とし、そこに 0.01 M 塩化ナトリウム水溶液 5 mL を加えて分散液を調製し、微細セルロース繊維又は微細セルロース繊維複合体が十分に分散するまで該分散液を攪拌する。この分散液に 0.1 M 塩酸を加えて pH を 2.5 ~ 3 に調整し、自動滴定装置 (東亜ディーケーケー社製、商品名「AUT_50」) を用い、0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液を待ち時間 60 秒の条件で該分散液に滴下し、1 分ごとの電導度及び pH の値を測定し、pH 11 程度になるまで測定を続け、電導度曲線を得る。この電導度曲線から、水酸化ナトリウム滴定量を求め、次式により、微細セルロース繊維又は微細セルロース繊維複合体のカルボキシ基含有量を算出する。

$$\text{カルボキシ基含有量 (mmol/g)} = \text{水酸化ナトリウム滴定量} \times \text{水酸化ナトリウム水溶液濃度 (0.05 M)} / \text{セルロース繊維の質量 (0.5 g)}$$

[0167] 微細セルロース繊維複合体の炭化水素基の平均結合量及び導入率]

微細セルロース繊維複合体中の炭化水素基の平均結合量を下記式により算出する。

$$\text{炭化水素基の結合量 (mmol/g)} = \text{炭化水素導入前の微細セルロース繊維中のカルボキシ基含有量 (mmol/g)} - \text{炭化水素導入後の微細セルロース繊維中のカルボキシ基含有量 (mmol/g)}$$

$$\text{炭化水素基の導入率 (\%)} = \{ \text{炭化水素基の結合量 (mmol/g)} / \text{炭化水素導入前の微細セルロース繊維中のカルボキシ基含有量 (mmol/g)} \} \times 100$$

[0168] 微細セルロース繊維の調製例 1 (天然セルロースに N-オキシル化合物を作用させて得られるカルボキシ基含有微細セルロース繊維の分散液)

針葉樹の漂白クラフトパルプ (フレッチャー チャレンジ カナダ社製、商品名「Machenzie」、CSF650 ml) を天然セルロース繊維として用いた。TEMPO としては、市販品 (ALDRICH 社製、Fre

e r a d i c a l、98 質量%)を用いた。次亜塩素酸ナトリウムとしては、市販品 (和光純薬工業社製)を用いた。臭化ナトリウムとしては、市販品 (和光純薬工業社製)を用いた。

[0169] まず、針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維 100 g を 9900 g のイオン交換水で十分に攪拌した後、該パルプ質量 100 g に対し、TEMPO 1.25 質量%、臭化ナトリウム 12.5 質量%、次亜塩素酸ナトリウム 28.4 質量%をこの順で添加した。pH スタッドを用い、0.5 M 水酸化ナトリウムを滴下して pH を 10.5 に保持した。反応を 120 分行った後、水酸化ナトリウムの滴下を停止し、酸化パルプを得た。イオン交換水を用いて得られた酸化パルプを十分に洗浄し、次いで脱水処理を行った。その後、酸化パルプ 3.9 g とイオン交換水 296.1 g を高圧ホモジナイザー (スギノマシン社製、スターバーストラボ HJP-2 5005) を用いて 245 MPa で微細化処理を 2 回行い、カルボキシ基含有微細セルロース繊維分散液 (固形分濃度 1.3 質量%)を得た。この微細セルロース繊維の平均繊維径は 3.3 nm、カルボキシ基含有量は 1.2 mmol/g であった。

[0170] 微細セルロース繊維の調製例 2 (酸型処理して得られるカルボキシ基含有微細セルロース繊維分散液)

ビーカーに、調製例 1 で得られたカルボキシ基含有微細セルロース繊維分散液 4088.75 g (固形分濃度 1.3 質量%) にイオン交換水 4085 g を加えて 0.5 質量%の水溶液とし、メカニカルスターラーにて室温下、3 時間攪拌した。続いて 1 M 塩酸水溶液を 245 g 仕込み室温下、1 晩反応させた。反応終了後、アセトンで再沈し、ろ過、その後、アセトン/イオン交換水にて洗浄を行い、塩酸及び塩を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、アセトンにカルボキシ基含有微細セルロース繊維が膨潤した状態のアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 (固形分濃度 5.0 質量%)を得た。この微細セルロース繊維の平均繊維径は 3.3 nm、カルボキシ基含有量は 1.4 mmol/g であった。

[0171] 微細セルロース繊維複合体の調製例 1

マグネティックスターラー、攪拌子、還流管を備えた3口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例1で得られたカルボキシ基含有微細セルロース繊維分散液400g（固形分濃度1.3質量%）を仕込んだ。続いてプロピルアミン1.42g（微細セルロース繊維のカルボキシ基1molに対してアミン基4molに相当）、縮合剤である4-（4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロライド（DMT-MM）9.96gを仕込んで溶解させた。反応液をpH7.0、温度60℃に保持し、窒素雰囲気下で8時間反応させた。反応終了後の反応液の透析を行うことにより、未反応のプロピルアミン及びDMT-MMを除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にプロピル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるプロピル基の平均結合量は0.20mmol/gであり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は3.07nmであった。

[0172] 微細セルロース繊維複合体の調製例2

プロピルアミンの量を0.284g（微細セルロース繊維のカルボキシ基1molに対してアミン基1molに相当）、DMT-MMの量を1.999に変更したこと以外は、調製例1と同様の方法で、微細セルロース繊維にプロピル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるプロピル基の平均結合量は0.06mmol/gであり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は3.07nmであった。

[0173] 微細セルロース繊維複合体の調製例3

プロピルアミン1.42gをヘキシルアミン2.43g（微細セルロース繊維のカルボキシ基1molに対してアミン基4molに相当）に変更したこと以外は、調製例1と同様の方法で、微細セルロース繊維にヘキシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は0.53mmol/gであり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は3.17nmであった。

。

[01 74] 微細セルロース繊維複合体の調製例 4

プロピルアミン 1.42 g をヘキシルアミン 0.486 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mmol に対してアミン基 1 mmol に相当) に、DMT-MM を 1.99 g に変更したこと以外は、調製例 1 と同様の方法で、微細セルロース繊維にヘキシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は 0.02 mmol / g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.17 nm であった。

[01 75] 微細セルロース繊維複合体の調製例 5

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 509.16 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 4.4 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 5000 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、マグネティックスターラーにて室温下、1 時間攪拌した。続いて、プロピルアミン 5.45 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mmol に対してアミン基 3 mmol に相当)、DMT-MM 26.38 g を仕込んで溶解させた後、室温下で 1 晩反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、メタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のプロピルアミン及び DMT-MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にプロピル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるプロピル基の平均結合量は 0.79 mmol / g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.17 nm であった。

[01 76] 微細セルロース繊維複合体の調製例 6

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 93.02 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 4.4 質量% に調整したもの) を

仕込み、 t -ブチルアルコール 800 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、ヘキシルアミン 1.46 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 3 mol に相当)、DMT—MM 4.12 g を仕込んで溶解させた後、60℃、4 時間反応を行った。その後、更にヘキシルアミン 1.46 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 3 mol に相当)、DMT—MM 4.12 g を仕込み、60℃、4 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、エタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のヘキシルアミン及び DMT—MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にヘキシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は 0.81 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.07 nm であった。

[01 77] 微細セルロース繊維複合体の調製例 7

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 (固形分濃度を 5.0 質量% から 4.4 質量% に調整したもの) 488.80 g を仕込み、 t -ブチルアルコール 4800 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、室温下、1 時間攪拌した。続いて、オクタデシルアミン 17.50 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 2 mol に相当)、DMT—MM 17.97 g を仕込み溶解を確認し、55℃、6 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、メタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応オクタデシルアミン、DMT—MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にオクタデシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるオクタデシル基の平均結合量は 0.64 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.94 nm であった。

[01 78] 微細セルロース繊維複合体の調製例 8

微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液（固形分濃度 5.0 質量％）を、攪拌羽根を備えたビーカーに入れイオン交換水で固形分濃度 1.0 質量％に希釈し、分散液を調製した。この分散液をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド 10％水溶液（和光純薬）で pH 8.0 付近に調整し有機オニウム処理された微細セルロース（以下、「微細修飾セルロース」と称する）を得た。この微細修飾セルロースを凍結乾燥した。

[0179] 上記の微細修飾セルロース 1.0 質量部をビーカーに移し、ジメチルホルムアミド 100 質量部添加しホモジナイザーで 10 分間分散処理を行った。さらにアルキル化剤としてヨウ化プロピル 10.2 質量部を添加した後、反応温度を 25℃ に設定し約 48 時間反応させた。該反応物をメタノールで洗浄した後一昼夜減圧乾燥し、微細セルロース繊維にプロピル基がエステル結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるプロピル基の平均結合量は 0.73 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.02 nm であった。

[0180] 微細セルロース繊維複合体の調製例 9

ヨウ化プロピル 10.2 質量部をヨウ化ヘキシル 12.7 質量部に変更したこと以外は、調製例 8 と同様の方法で、微細セルロース繊維にヘキシル基がエステル結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は 0.67 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.28 nm であった。

[0181] 微細セルロース繊維複合体の調製例 10

ビーカーに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 159.00 g（固形分濃度を 5.0 質量％から 4.4 質量％に調整したもの）を仕込み、イオン交換水 1400 g を加えて 0.5 質量％水溶液とし、マグネティックスターラーにて室温下、1 時間攪拌した。続いて、プロピルアミン 2.86 g を仕込み、室温下で 6 時間反応を行

った。反応終了後、減圧濃縮を行って未反応のプロピルアミンを除去し、更に、イオン交換水にて希釈した後、透析を行った。その後、凍結乾燥を行い、微細セルロース繊維にプロピル基がイオン結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるプロピル基の平均結合量は 1.15 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 2.49 nm であった。

[01 82] 微細セルロース繊維複合体の調製例 1 1

ビーカーに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 159.11 g (固形分濃度を $5.0 \text{ 質量\%}$ から $4.4 \text{ 質量\%}$ に調整したもの) を仕込み、イオン交換水 1400 g を加えて $0.5 \text{ 質量\%}$ 水溶液とし、マグネティックスターラーにて室温下、1 時間攪拌した。続いて、ヘキシルアミン 4.89 g を仕込み、室温下、6 時間反応を行った。反応終了後、反応液の透析を行い、未反応のヘキシルアミンを除去した。その後、凍結乾燥を行い、微細セルロース繊維にヘキシル基がイオン結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は 0.82 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 2.91 nm であった。

[01 83] 微細セルロース繊維複合体の調製例 1 2

ビーカーに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 22.72 g (固形分濃度を $5.0 \text{ 質量\%}$ から $4.4 \text{ 質量\%}$ に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 133 g 、イオン交換水 67 g を加えて $0.5 \text{ 質量\%}$ 溶液とし、マグネティックスターラーにて室温下、1 時間攪拌した。続いて、オクタデシルアミン 1.86 g を仕込み、溶解を確認後、室温下、12 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、エタノールにて洗浄を行い、未反応のオクタデシルアミンを除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にオクタデシル基がイオン結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるオクタデシル基の平均結合量は 0.75 mmol/g

l / g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.18 nm であった。

[01 84] 微細セルロース繊維複合体の調製例 13

マグネティックスターラー、攪拌子を備えた 1000 mL ビーカーに、微細セルロース繊維の調製例 1 で得られたカルボキシ基含有微細セルロース繊維分散液 400 g (固形分濃度 1.3 質量%) を仕込んだ。続いてテトラプチルアンモニウムヒドロキシド 6.22 g (有効分換算) を仕込んで溶解させ、室温で 8 時間反応させた。反応終了後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にテトラプチルアンモニウム基がイオン結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を得た。微細セルロース繊維複合体におけるテトラプチルアンモニウム基の平均結合量は 0.93 mmol / g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 2.58 nm であった。

[01 85] 微細セルロース繊維複合体の調製例 14

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 79.29 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 3.3 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 800 g を加えて 0.3 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、ドデシルアミン 1.19 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 2 mol に相当)、DMT-MM 1.78 g を仕込んで溶解させた後、50℃、4 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、エタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のドデシルアミン及び DMT-MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にドデシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるドデシル基の平均結合量は 0.75 mmol / g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 7.33 nm であった。

[01 86] 微細セルロース繊維複合体の調製例 15

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロ

—ス繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 51.55 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 3.5 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 400 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、2—エチルヘキシルアミン 0.62 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 2.0 mol に相当)、DMT—MM 1.33 g を仕込んで溶解させた後、50℃、6 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、メタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のドデシルアミン及び DMT—MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維に 2—エチルヘキシル基がアミド結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体における 2—エチルヘキシル基の平均結合量は 0.58 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 4.17 nm であった。

[0187] 可塑剤の調製例 1 (コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル)

攪拌機、温度計、脱水管を備えた 3 L フラスコに、無水コハク酸 500 g、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 2463 g、ノラトルエンスルホン酸一水和物 9.5 g を仕込み、空間部に窒素 (500 mL/分) を吹き込みながら、減圧下 (4 ~ 10.7 kPa)、110℃ で 15 時間反応させた。反応液の酸価は 1.6 (mg KOH/g) であった。反応液に吸着剤キヨーワード 500SH (協和化学工業社製) 27 g を添加して 80℃、2.7 kPa で 45 分間攪拌してろ過した後、液温 115 ~ 200℃、圧力 0.03 kPa でトリエチレングリコールモノメチルエーテルを留去し、80℃ に冷却後、残液を減圧ろ過して、ろ液として、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステルを得た。得られたジエステルは、酸価 0.2 (mg KOH/g)、鹼化価 276 (mg KOH/g)、水酸基価 1 以下 (mg KOH/g)、色相 A P H A 200 であった。

[0188] 可塑剤の調製例 2 (ジメチルコハク酸と 1,3 プロパンジオールとのオリゴエ

ステル化合物)

4 ッロフラスコ (攪拌機、温度計、滴下漏斗、蒸留管、窒素吹き込み管付き) に 1, 3 - プロパンジオール 52.1 g (6.84 モル) 及び触媒として 28 重量% ナトリウムメトキシド含有メタノール溶液 5.9 g (ナトリウムメトキシド 0.031 モル) を入れ、常圧、120℃で 0.5 時間攪拌しながらメタノールを留去した。その後、コハク酸ジメチル (和光純薬工業社製) 1500 g (10.26 モル) を 1 時間かけて滴下し、常圧、120℃で、反応により生じるメタノールを留去した。次に、60℃に冷却し、28 重量% ナトリウムメトキシド含有メタノール溶液 5.6 g (ナトリウムメトキシド 0.029 モル) を入れ、2 時間かけて 120℃に昇温した後、圧力を 1 時間かけて常圧から 3.7 kPa まで徐々に下げてメタノールを留去した。その後、80℃に冷却してキヨーワード 60 OS (協和化学工業社製) 18 g を添加し、圧力 4.0 kPa、80℃で 1 時間攪拌した後、減圧ろ過を行った。ろ液を圧力 0.1 kPa で、温度を 2.5 時間かけて 85℃から 194℃に上げて残存コハク酸ジメチルを留去し、常温黄色の液体を得た。なお、触媒の使用量は、ジカルボン酸エステル 100 モルに対して 0.58 モルであった。

[0189] 実施例 A - 1

微細セルロース繊維複合体の調製例 1 で得られた微細セルロース繊維複合体を固形分換算で 0.05 g と、分散媒としてのコハク酸メチルトリグリコールジエステル (可塑剤の調製例 1 にて合成) 5 g とを混合して、超音波攪拌機 (UP200H、h i e l s c h e r 社製) にて 3 分間攪拌した。こうして、微細セルロース繊維複合体及び可塑剤を含む、微細セルロース繊維複合体分散液 (微細セルロース繊維複合体濃度 1 質量%) を調製した。この微細セルロース繊維複合体分散液 5.05 g と、ポリ乳酸 (Nature works 製、商品名 : NW4032D) 50 g、結晶核剤 (日本化成社製、エチレンビス 12 - ヒドロキシステアリン酸アミド、商品名 : スリノックス H) 0.15 g を順次添加し、混練機 (東洋精機社製、商品名 : ラボプラス ト

ミル)を用いて、回転数50rpm、180℃で10分混練して均一混合物を得た。該均一混合物を、プレス機(東洋精機社製、商品名:ラボプレス)を用いて、180℃、5kg/cm² 2分、200kg/cm² 2分、15℃、5kg/cm² 1分、80℃、5kg/cm² 1分の条件で順次プレスし、厚み約0.4mmのシート状の複合材料を製造した。

[0190] 実施例A_2

微細セルロース繊維複合体を、調製例2で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例A_1と同様の方法で複合材料を製造した。

[0191] 実施例A_3

微細セルロース繊維複合体を、調製例5で得られた微細セルロース繊維複合体に変更し、使用量を固形分換算で0.025gに変更した以外は実施例A_1と同様の方法で複合材料を製造した。

[0192] 実施例A_4

微細セルロース繊維複合体を、調製例5で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例A_1と同様の方法で複合材料を製造した。

[0193] 実施例A_5

調製例5で得られたアセトン含有微細セルロース繊維複合体を固形分換算で0.10gとなる量用いることに変更したこと以外は実施例A_4と同様の方法で複合材料を製造した。

[0194] 実施例A_6

微細セルロース繊維複合体を、調製例3で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例A_1と同様の方法で複合材料を製造した。

[0195] 実施例A_7

微細セルロース繊維複合体を、調製例4で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例A_1と同様の方法で複合材料を製造した。

。

[01 96] 実施例 A _ 8

微細セルロース繊維複合体を、調製例 6 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

。

[01 97] 実施例 A _ 9

微細セルロース繊維複合体を、調製例 14 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[01 98] 実施例 A _ 10

微細セルロース繊維複合体を、調製例 7 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

。

[01 99] 実施例 A — 11

実施例 A _ 4 と同様にして調製した微細セルロース繊維複合体分散液 5 . 0 5 g (固形分換算) と、ポリエチレンテレフタレート (R P 東ブラ製、商品名 : N O A C R Y S T A L — V) 5 0 g を順次添加し、混練機 (ラボブラストミル) を用いて、回転数 5 0 r p m 、 2 6 0 ℃ で 1 0 分混練して均一混合物を得た。該均一混合物を、プレス機 (ラボプレス) を用いて、 2 6 0 ℃ 、 5 k g / c m ² 2 分、 2 0 0 k g / c m ² 2 分、 1 5 ℃ 、 5 k g / c m ² 1 分、 1 2 0 ℃ 、 5 k g / c m ² 2 分の条件で順次プレスし、厚み約 0 . 4 m m のシート状の複合材料を製造した。

[0200] 実施例 A — 12

微細セルロース繊維複合体を、調製例 15 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0201] 実施例 A _ 13

可塑剤の種類を M e S A _ 1 , 3 P D (可塑剤の調製例 2 にて合成) に変

更したことを以外は実施例A _ 4 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0202] 実施例A _ 14

可塑剤の種類をDAIFATTY—101（大八化学工業社製）に変更したことを以外は実施例A _ 4 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0203] 実施例A _ 15

結晶核剤（スリパックスH）を添加しなかったことを以外は実施例A —4 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0204] 比較例A —1

微細セルロース繊維複合体を、調製例8 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したことを以外は実施例A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0205] 比較例A _ 2

微細セルロース繊維複合体を、調製例9 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したことを以外は実施例A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0206] 比較例A _ 3

微細セルロース繊維複合体を、調製例10 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したことを以外は実施例A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0207] 比較例A _ 4

微細セルロース繊維複合体を、調製例11 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したことを以外は実施例A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0208] 比較例A _ 5

微細セルロース繊維複合体を、調製例12 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したことを以外は実施例A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[0209] 比較例A _ 6

微細セルロース繊維複合体を、調製例 13 で得られた微細セルロース繊維複合体に変更したこと以外は実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料を製造した。

[021 0] 比較例 A _ 7

製造例 1 で得られた微細セルロース繊維分散液をアセトンで再沈して得たアセトン含有微細セルロース繊維を、固形分換算で 0.05 g と、分散媒としてのコハク酸メチルトリグリコールジェステル（可塑剤の調製例 1 にて合成）5 g とを混合して、超音波攪拌機（UP200H, h i e l s c h e r 社製）にて 3 分間攪拌した。こうして、微細セルロース繊維複合体及び可塑剤を含む、微細セルロース繊維複合体分散液（微細セルロース繊維複合体濃度 1 質量 %）を調製した。この微細セルロース繊維複合体分散液 5.05 g と、ポリ乳酸（Nature works 製、商品名：NW4032D）50 g、結晶核剤（日本化成社製、エチレンビス 12-ヒドロキシステアリン酸アミド、商品名：スリパックス H）0.15 g を順次添加し、混練機（東洋精機社製、商品名：ラボプラスミル）を用いて、回転数 50 rpm、180℃で 10 分混練して均一混合物を得た。該均一混合物を、プレス機（東洋精機社製、商品名：ラボプレス）を用いて、180℃、5 kg / cm² 2 分、200 kg / cm² 2 分、15℃、5 kg / cm² 1 分、80℃、5 kg / cm² 1 分の条件で順次プレスし、厚み約 0.4 mm のシート状の複合材料を製造した。

[021 1] 比較例 A _ 8

微細セルロース繊維複合体分散液を、微細セルロース繊維複合体を含まなし、コハク酸メチルトリグリコールジェステル（可塑剤の調製例 1 にて合成）に変えて、実施例 A _ 1 と同様の方法で複合材料の製造を行った。

[021 2] 比較例 A _ 9

微細セルロース繊維複合体を添加しなかった以外は、実施例 — 11 と同様の方法で複合材料を製造した。

[021 3] なお、表 1 ~ 6 における原料は以下の通りである。

< ポリエステル樹脂 >

NW4032D :ポリ乳酸樹脂、ネイチャーワークスLLC社製、ポリ—L—乳酸、NatureWorks 4032D、光学純度98.5%、融点160℃、重量平均分子量141000

NOACRYSTAL-V :ポリエチレンテレフタレート樹脂、RP東ブラ社製、A_PET、融点250℃

< 結晶核剤 >

スリパックスH :エチレンビス12—ヒドロキシステアリン酸アミド、日本化成社製

< 可塑剤 >

(MeEO₃)₂SA :可塑剤の調製例1により調製されたコハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル

MeSA-1, 3PD :可塑剤の調製例2により調製されたジメチルコハク酸と1, 3プロパンジオールとのオリゴエステル化合物

DAIFATTY-101 :アジピン酸とメチルジグリコール／ベンジルエステル等量混合物とのジエステル化合物、大八化学工業製

[0214] 得られた成形体の特性を、下記の試験例A_1～A_3の方法に従って評価した。結果を表1～6に示す。

[0215] 試験例A—1(弾性率)

引張圧縮試験機 (SHIMADZU社製、商品名「Autograph AGS-X」)を用いて、JIS K7113に準拠して、成形体の引張弾性率及び引張降伏強度をそれぞれ引張試験によって測定した。2号ダンベルで打ち抜いたサンプルを支点間距離80mmでセットし、クロスヘッド速度50mm/minで測定した。弾性率が高い方が機械的強度に優れていることを示す。

[0216] 試験例A_2(透明性)

ヘイズメーター (HM-150型 村上色彩技術研究所社製)を用いて、Haze値を測定し、これを透明度の指標とした。数値が低いほど透明性に

優れることを示す。

[021 7] 試験例 A — 3 (熱安定性)

成形体の Y I (Y e l l o w I n d e x) 値を分光式色彩計 (日本電色工業社製 S E 2 0 0 0) を用いて測定した。数値が低いほど熱安定性に優れることを示す。

[021 8]

[表1]

表 1

			実施例				
			A - 1	A - 2	A - 3	A - 4	A - 5
部	ポリスチレン樹脂	NW4032D	100	100	100	100	100
	微細セロース複合体	微細セロース繊維複合体の調製例	1	2	5	5	5
		平均繊維径 (nm)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.2	1.2	1.4	1.4	1.4
		種類	プロピル基	プロピル基	プロピル基	プロピル基	プロピル基
		置換基	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
		平均結合量 (mmol/g)	0.20	0.06	0.79	0.79	0.79
		導入率 (%)	17	5	56	56	56
		複合体の平均繊維径 (nm)	3.07	3.07	3.17	3.17	3.17
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.00	1.14	0.61	0.61	0.61
特性	可塑剤	含有量	0.1	0.1	0.05	0.1	0.2
		(MeO) ₃ SA	10	10	10	10	10
	結晶核剤	スリパツクH	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		引張弾性率 (GPa)	2.0	1.9	2.0	2.3	2.4
		透明性 (Haze (%))	8.8	9.1	7.8	8.0	8.2
		熱安定性 (YI 値)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

0219] [表2]

表 2

		実施例				
		A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	100	100	100	100
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例	3	4	6	7
			3.3	3.3	3.3	3.3
		平均繊維径 (nm)	1.2	1.2	1.4	1.4
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	ヘキシル基	ヘキシル基	ドデシル基	オクタデシル基
		置換基	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
		平均結合量 (mmol/g)	0.53	0.02	0.81	0.64
		導入率 (%)	44	1.7	58	46
	複合体	複合体の平均繊維径 (nm)	3.17	3.17	3.07	3.94
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.67	1.18	0.59	0.65
		含有量	0.1	0.1	0.1	0.1
特性	可塑剤	(MeEO) ₂ SA	10	10	10	10
	結晶核剤	スリハックザH	0.3	0.3	0.3	0.3
	特性	引張弾性率 (GPa)	2.1	1.8	2.2	1.8
		透明性 (Haze (%))	9.3	10.0	8.8	11
		熱安定性 (YI値)	0.8	0.8	0.8	0.9

[0] [表]

表 3

		実施例				
		A-111	A-112	A-113	A-114	A-115
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	---	100	100	100	100
		100	---	---	---	---
	微細セルロース繊維複合体の調製例	5	15	5	5	5
	微細セルロース繊維	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	平均繊維径 (nm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	カルボキシ基含有量 (mmol/g)	プロピル基	2-エチルヘキシル基	プロピル基	プロピル基	プロピル基
	置換基	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
	結合様式	0.79	0.58	0.79	0.79	0.79
	平均結合量 (mmol/g)	56	41	56	56	56
	導入率 (%)	3.17	4.17	3.17	3.17	3.17
	複合体の平均繊維径 (nm)	0.61	1.18	0.61	0.61	0.61
	複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	含有量	10	10	---	---	10
可塑剤	(MeEO ₃) ₂ SA	---	---	10	---	---
	MeSA-1, 3PD	---	---	---	---	---
	DAIFATTY-101	---	---	---	10	---
	スリパツクSH	---	0.3	0.3	0.3	---
特性	結晶核剤	2.8	2.2	2.4	2.5	2.0
	引張弾性率 (GPa)	5.1	8.9	8.2	8.5	10.5
	透明性 (Haze (%))	0.5	0.8	0.6	0.8	0.8
	熱安定性 (VI値)					

0221 表

表 4

			比較例	
			A-1	A-2
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	100	100
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例	8	9
		平均繊維径 (nm)	3.3	3.3
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.4	1.4
		種類	プロピル基	ヘキシル基
		置換基	エステル結合	エステル結合
	微細セルロース繊維複合体	平均結合量 (mmol/g)	0.73	0.67
		導入率 (%)	52	48
		複合体の平均繊維径 (nm)	3.02	3.28
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.47	0.53
		含有量	0.1	0.1
	可塑剤	(MeEO ₃) ₂ SA	10	10
特性	結晶核剤	スリパックスH	0.3	0.3
	引張弾性率 (GPa)		1.3	1.3
	透明性 (Haze (%))		N.D.	N.D.
	熱安定性 (YI値)		2.0	2.1

[表5]

表 5

ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	比較例		
			A-3	A-4	A-5
微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維	微細セルロース繊維複合体の調製例	100	100	100
		平均繊維径 (nm)	10	11	12
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	3.3	3.3	3.3
		種類	1.4	1.4	1.4
		置換基	7°ピロリ基	ヘキシル基	オクチル基
	複合体	結合様式	イオン結合	イオン結合	イオン結合
		平均結合量 (mmol/g)	1.15	0.82	0.75
		導入率 (%)	82	59	54
		複合体の平均繊維径 (nm)	2.49	2.91	3.18
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.25	0.58	0.65
特性	可塑剤	含有量	0.1	0.1	0.1
	結晶核剤	(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10
		スリパツクSH	0.3	0.3	0.3
		引張弾性率 (GPa)	1.6	1.6	1.5
		透明性 (Haze (%))	13	14	17
		熱安定性 (YI値)	3.6	3.7	3.8

[0223]

[表6]

樹脂組成物の原料(重量部)	比較例	A-6	A-7	A-8	A-9
樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	100	100	---
		NOACRYSTAL-V	---	---	100
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例			
		平均繊維径 (nm)	3.3	---	---
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.4	1.2	---
		種類	TBAH基 ¹⁾	---	---
		置換基	イソ結合	---	---
		平均結合量 (mmol/g)	0.93	---	---
		導入率 (%)	66	---	---
		複合体の平均繊維径 (nm)	2.58	---	---
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.47	---	---
		含有量	0.1	0.1	---
可塑剤	(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10
結晶核剤	スリパックスH	0.3	0.3	0.3	---
特性	引張弾性率 (GPa)	1.7	1.5	1.3	2.1
	透明性 (Haze (%))	11.0	17.0	7.0	3.2
	熱安定性 (YI値)	2.8	1.2	0.7	0.5

1) TBAH基：テトラブチルアンモニウムヘプタフルボレート基

[0224] 表1～6の結果から明らかなように、アルキル基の同じ長さで比較した場合、本発明の微細セルロース繊維複合体は樹脂に添加した際に、樹脂組成物

の透明性を損なうことなく樹脂組成物の機械的強度を著しく向上させることが可能である。さらに、本発明の微細セルロース繊維複合体は他の微細セルロース繊維複合体と比較し、熱安定性に優れることから、樹脂組成物とした後の黄色度が低く、変色し難いことがわかる。

[0225] 実施例 B₁ ~ B₁₀ 及び比較例 B₁ ~ B₄

ポリエステル樹脂組成物の調製

表 7 ~ 9 に示す組成物原料を、2 軸押出機（池貝鉄工社製、PCM—45）の原料供給口から一括して添加し、回転数 100 r/min、熔融混練温度 190℃で熔融混練し、ストランドカットを行い、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットは、除湿乾燥機で 80℃で 5 時間乾燥し、水分量を 500 ppm 以下とした。なお、比較例 B—1 は、製造例 1 で得られた微細セルロース繊維分散液を固形分換算で表 9 に記載の含有量となるように用いて、実施例 B—1 と同様にしてペレットを調製した。

[0226] このペレットを T ダイ 2 軸押出機（日本製鋼所社製 TEX 44 α II）にて、回転数 120 r/min、熔融混練温度 200℃で熔融混練し、厚み 0.3 mm のシート状組成物（熱成形用シート）を T ダイから押出し、表面温度 20℃に制御した冷却ロールに 2 秒間接触させ、非晶シートを得た（厚み 0.3 mm）。

[0227] 熱成形品の調製

次いで、単発真空圧空成形機（協坂製作所社製、FVS—500 P WAK I T E C）を用いて、前記切り出したシートをガイドに取り付け、ヒーター温度を 400℃に設定したヒーター部中での保持時間を変えることで、シート表面の温度が 70 ~ 90℃となり、熱成形可能な状態までシートを加熱・軟化させた後、シートを表面温度 90℃に設定した上下金型を用いて真空成形を行い、金型内で 10 秒間保持した後に脱型し、熱成形品を得た。シート表面の温度は、加熱後のシート表面温度を直接表面温度計にて測定した。なお、使用した金型を図 1 に示す。

[0228] なお、表 7 ~ 9 における原料は以下の通りである。

< ポリエステル樹脂 >

NW4032D :ポリ乳酸樹脂、ネイチャーワークスLLC社製、ポリ—L—乳酸、NatureWorks 4032D、光学純度98.5%、融点160℃、重量平均分子量141000

< 可塑剤 >

(MeEO₃)₂SA :可塑剤の調製例1により調製されたコハク酸とトリエチレンダリコールモノメチルエーテルとのジエステル

< 結晶核剤 >

スリパックスH :エチレンビス12—ヒドロキシステアリン酸アミド、日本化成社製

[0229] 得られた成形体の特性を、下記の試験例B_1～B_3の方法に従って評価した。結果を表7～9に示す。

[0230] 試験例B-1 (耐熱性)

熱成形品天面の平坦部から幅1cm長さ4cmのサンプル片を切り取り、JIS-K7198に基づいて、動的粘弾性測定装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR6000) にて、周波数10Hz、昇温速度2℃/min、-20℃から80℃の温度領域における貯蔵弾性率 (E',) を測定し、80℃における貯蔵弾性率 (MPa) を求めた。数値が180以上であれば耐熱性に優れることを示す。

[0231] 試験例B-2 (透明性)

得られた成形品について、JIS 7105に基づいて、ヘイズメーター (HM-150型 村上色彩技術研究所社製) を用いて、Haze値を測定し、これを透明度の指標とした。数値が低いほど透明性に優れることを示す。

[0232] 試験例B-3 (相対結晶化度の測定)

前記非晶シートと熱成形品の一部を切り取り、相対結晶化度を求めた。具体的には、PerkinElmer社製 DSCを用いて、20℃から200℃まで20℃/minで昇温させ、観察された冷結晶化発熱ピークの絶対

値 ΔH_{cc} と結晶熔融ピークの絶対値 ΔH_m から下式より相対結晶化度を求めた。

$$\text{相対結晶化度 (\%)} = \{ (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m \} \times 100$$

[0233]

[表7]

		実施例						
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5		
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D						
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例						
		微細セルロース繊維	平均繊維径 (nm)					
			カルボキシ基含有量 (mmol/g)					
			種類					
			置換基					
	微細セルロース繊維複合体	結合様式						
		平均結合量 (mmol/g)						
		導入率 (%)						
		複合体の平均繊維径 (nm)						
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)						
	可塑剤	含有量						
(MeEO ₃) ₂ SA								
スリパツクシH								
結晶核剤	0.4							
非晶シートの相対結晶化度 (%)		41	40	42	42	41		
貯蔵弾性率 (MPa)		300	320	315	325	335		
透明性 (Haze (%))		20	15	15	14	12		
相対結晶化度 (%)		100	100	100	100	100		

[0] [表8]

表 8

		実施例				
		B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	100	100	100	100
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例	2	1	5	5
		平均繊維径 (nm)	3.3	3.3	3.3	3.3
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.2	1.2	1.4	1.4
		種類	プロピル基	プロピル基	プロピル基	プロピル基
		置換基	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
	微細セルロース繊維複合体	平均結合量 (mmol/g)	0.06	0.20	0.79	0.79
		導入率 (%)	5	17	56	56
		複合体の平均繊維径 (nm)	3.07	3.07	3.17	3.17
	微細セルロース繊維複合体	カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.14	1.00	0.61	0.61
含有量		0.1	0.1	0.05	0.1	
(MeEO ₃) ₂ SA		10	10	10	10	
可塑剤	スリパックSH	0.4	0.4	0.4	0.4	
結晶核剤						
非晶シート						
の相対結晶化度 (%)						
成形品特性	貯蔵弾性率 (MPa)	345	350	320	360	
	透明性 (Haze (%))	9	8	5	6	
	相対結晶化度 (%)	100	100	100	100	

[表9]

表 9	ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	比較例	B-1	B-2	B-3	B-4
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	NW4032D	100	100	100	100
	微細セルロース繊維複合体	微細セルロース繊維複合体の調製例	---	13	10	8
		平均繊維径 (nm)	3.3	3.3	3.3	3.3
		カルボキシ基含有量 (mmol/g)	1.2	1.4	1.4	1.4
		種類	---	TBAH基	プロピル基	プロピル基
		置換基	---	イソ結合	イソ結合	エステル結合
		平均結合量 (mmol/g)	---	0.93	1.15	0.73
		導入率 (%)	---	66	82	52
	複合体	複合体の平均繊維径 (nm)	---	2.58	2.49	3.02
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	---	0.47	0.25	0.47
		含有量	0.1	0.1	0.1	0.1
成形特性	可塑剤	(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10
	結晶核剤	スリパックスH	0.4	0.4	0.4	0.4
	非晶シートの相対結晶化度 (%)		40	40	41	42
	貯蔵弾性率 (MPa)		110	130	140	150
	透明性 (Haze (%))		50	45	43	40
成形特性	相対結晶化度 (%)		100	100	100	100

1) TBAH基 : テトラフルオロアンモニウムヒド P キシド 基

[0236] 表7～9の結果から明らかなように、本発明のポリエステル樹脂組成物の熱成品（実施例1）は、透明性に優れたものである。

ける貯蔵弾性率が大きく耐熱性に優れることが示唆される。

[0237] 実施例 C₁ ~ C₁₅ 及び比較例 C₁ ~ C₅

ポリエステル樹脂組成物の調製

表 10 ~ 13 に示す組成物原料を、2 軸押出機（池貝鉄工社製、PCM—45）の原料供給口から原料を一括して添加し、回転数 100 r/min、熔融混練温度 190℃で熔融混練し、ストランドカットを行い、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットは、除湿乾燥機で 80℃で 5 時間乾燥し、水分量を 500 ppm 以下とした。なお、比較例 C₁ は、製造例 1 で得られた微細セルロース繊維分散液を固形分換算で表 13 に記載の含有量となるように用いて、実施例 C₁ と同様にしてペレットを調製した。実施例 C₁₁ 及び比較例 C₅ は、熔融混練温度を 260℃に設定する以外は、実施例 C₁ と同様にしてペレットを調製した。

[0238] 実施例 C₁ ~ C₁₀、実施例 C₁₂ ~ C₁₅ 及び比較例 C₁ ~ C₄

射出成形体の調製

次いで、得られたペレットを、シリンダー温度を 200℃とした射出成形機（日本製鋼所社製 J11OAD—180H）を用いて射出成形し、金型温度 80℃、成形時間 60 秒で試験片（角柱状試験片（125 mm X 12 mm X 6 mm））を成形した。

[0239] 実施例 C₁₁ 及び比較例 C₅

射出成形体の調製

シリンダー温度を 260℃、金型温度を 120℃、成形時間を 120 秒に変更した以外は実施例 C₁ と同様の方法で射出成形を行い、試験片を得た。

[0240] なお、表 10 ~ 13 における原料は以下の通りである。

< ポリエステル樹脂 >

NW4032D : ポリ乳酸樹脂、ネイチャーワークス LLC 社製、ポリ—L—乳酸、NatureWorks 4032D、光学純度 98.5%、融点

160℃、重量平均分子量 141000

NOACRYSTAL-V :ポリエチレンテレフタレート樹脂、RP東ブラ
社製、A-PET、融点250℃

< 可塑剤 >

(MeEO₃)₂SA :可塑剤の調製例1により調製されたコハク酸とトリエチ
レンダリコールモノメチルエーテルとのジエステル

MeSA-1, 3PD :可塑剤の調製例2により調製されたジメチルコハク
酸と1, 3プロパンジオールとのオリゴエステル化合物

DAIFATTY-101 :アジピン酸とメチルジグリコール／ベンジルエ
ステル等量混合物とのジエステル化合物、大八化学工業製

< 結晶核剤 >

PPA-Zn :無置換のフェニルホスホン酸亜鉛塩、日産化学工業社製

< 加水分解抑制剤 >

カルボジライトLA-1 :ポリカルボジミド、日清紡ケミカル社製

[0241] 得られた成形体の特性を、下記の試験例C-1～C-2の方法に従って評
価した。結果を表10～13に示す。

[0242] 試験例C-1 (耐熱性)

角柱状試験片 (125mm×12mm×6mm) について、JIS K7
191に基づいて、熱変形温度測定機 (東洋精機製作所製、B-32) を使
用して、荷重1.80MPaにおいて0.25mmたわむときの温度を熱変
形温度 (℃) として測定した。熱変形温度が高い方が耐熱性に優れているこ
とを示す。

[0243] 試験例C-2 (曲げ強度)

角柱状試験片 (125mm×12mm×6mm) について、JIS K7
203に基づいて、テンシロン (オリエンテック社製、テンシロン万能試験
機 RTC-1210A) を用いて、クロスヘッド速度を3mm/minに
設定して曲げ試験を行い、曲げ強度を求めた。曲げ強度は、高いほうが強度
に優れていることを示す。

[表10]

		実施例				
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	100	100	100	100	100
	微細セルロース繊維複合体	7	14	4	3	6
		3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
		1.4	1.4	1.2	1.2	1.4
		オクタデシル基	ドデシル基	ヘキシル基	ヘキシル基	ヘキシル基
		アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
	微細セルロース繊維複合体	0.64	0.75	0.02	0.53	0.81
		平均結合力量 (mmol/g)				
		導入率 (%)	54	1.7	44	58
		複合体の平均繊維径 (nm)	7.33	3.17	3.17	3.07
特性	微細セルロース繊維複合体	0.76	0.65	1.18	0.67	0.59
		複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)				
		含有量	0.1	0.1	0.1	0.1
		(MeEO ₃) ₂ SA	10	10	10	10
		PPA-Zn	1	1	1	1
特性	加水分解抑制剤	カルボジレートLA-1	1	1	1	1
		熱変形温度 (°C)	75	77	75	79
		曲げ強度 (MPa)	48	58	56	66

[0 5] 表1

表11

		実施例				
		C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	100	100	10	100	100
	微細セルロース繊維複合体	NW4032D				
		平均繊維径(nm)				
	微細セルロース繊維複合体	カルボキシ基含有量(mmol/g)				
		種類				
		結合様式				
		平均結合量(mmol/g)				
	微細セルロース繊維複合体	導入率(%)				
		複合体の平均繊維径(nm)				
		複合体のカルボキシ基含有量(mmol/g)				
		含有量				
特性	可塑剤	10	10	10	10	10
	結晶核剤	1	1	1	1	1
	加水分解抑制剤	1	1	1	1	1
	熱変形温度(°C)	79	85	75	92	90
	曲げ強度(MPa)	69	70	65	75	80

[0] 表12

表 1 2

		実施例				
		C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	---	100	100	100	100
	NW4032D	100	---	---	---	---
	NOACRYSTAL-V	5	15	5	5	5
	微細セルロース繊維複合体の調製例	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	平均繊維径 (nm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	カルボキシ基含有量 (mmol/g)	プロピル基	2-エチルヘキシル基	プロピル基	プロピル基	プロピル基
	種類	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合	アミド結合
	置換基	0.79	0.58	0.79	0.79	0.79
	平均結合量 (mmol/g)	56	41	56	56	56
	導入率 (%)	3.17	4.17	3.17	3.17	3.17
可塑剤	複合体の平均繊維径 (nm)	0.61	1.18	0.61	0.61	0.61
	複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	含有量	10	10	---	---	10
	(MeEO ₃) ₂ SA	---	---	10	---	---
	MeSA-1, 3PD	---	---	---	10	---
	DAIFATTY-101	---	---	---	---	---
	PPA-Zn	---	1	1	1	---
	カルボジレートLA-1	---	1	1	1	1
	加水分解抑制剤	71	77	90	88	79
	熱変形温度 (°C)	103	59	71	70	72
特性						
曲げ強度 (MPa)						

[0] [表1]

表 1 3

		比較例				
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
ポリエステル樹脂組成物の原料(重量部)	ポリエステル樹脂	100	100	100	100	---
		---	---	---	---	100
		---	1 3	1 0	8	---
	微細セルロース繊維複合体の調製例	3.3	3.3	3.3	3.3	---
	平均繊維径 (nm)	1.2	1.4	1.4	1.4	---
	カルボキシ基含有量 (mmol/g)	---	TBAH基 ¹⁾	プロピル基	プロピル基	---
	種類	---	イオン結合	イオン結合	エステル結合	---
	置換基	---	0.93	1.15	0.73	---
	平均結合量 (mmol/g)	---	66	82	52	---
	導入率 (%)	---	2.58	2.49	3.02	---
	複合体の平均繊維径 (nm)	---	0.47	0.25	0.47	---
	複合体のカルボキシ基含有量 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	---
可塑性	含有量	10	10	10	10	10
	(MeEO ₃) ₂ SA	1	1	1	1	---
	PPA-Zn	1	1	1	1	---
	カルボジライトLA-1	1	1	1	1	---
加水分解抑制剤	熱変形温度 (°C)	55	60	62	65	41
	曲げ強度 (MPa)	28	35	38	39	90
特性						

1) TBAH 基 : テトラアチルアンモニウムヒドロキシド 基

[0248] 表 10 ~ 13 の結果から明らかなように、本発明のポリエステル樹脂組成物の射出成形体（実施例 O_1 ~ O_15）は、耐熱性に優れ、かつ、曲げ強度が高く、機械的強度に優れることが示唆される。

[0249] 試験例 D — 1

微細セルロース繊維複合体について、以下の特性を調べた。結果を表 14 に示す。なお、評価した微細セルロース繊維複合体は、前記調製例 6、12 で得られた微細セルロース繊維複合体と、以下の調製例で得られた複合体である。

[0250] （耐黄変性）

微細セルロース繊維複合体を 1 M 塩酸水溶液で洗浄後、更にイオン交換水にて洗浄を行った後、60℃、12 時間減圧乾燥を行った。得られた乾燥物を粉碎して、粒径を 53 ~ 130 μm に揃えたサンプルを色差計（コニカミノルタ社製、商品名「CR_200」）を用いて b 値を測定した。その後、150℃、1.5 時間の環境下で保存した後、再度 b 値を測定した。耐黄変性（ Δb ）は下記式より算出した。耐黄変性が低いほど優れていることを示す。

耐黄変性（ Δb ） = （150℃、1.5 時間保存時の b 値） - （保存前の b 値）

[0251] （貯蔵弾性率）

微細セルロース繊維複合体に、エタノール若しくはイオン交換水を添加し、0.5 wt % の溶液を調製し、超音波攪拌機にて 2 分間攪拌した。得られた分散体をシャーレに移し、室温で 1 昼夜乾燥後、60℃、6 時間減圧乾燥を行いフィルムを得た。これを粘弾性測定装置（SSI・ナノテクノロジー社製、商品名「EXSTAR DMS 6100」）を用いて 100℃における貯蔵弾性率の測定を行った。貯蔵弾性率が高い方が膜強度が優れていることを示す。

[0252] 微細セルロース繊維複合体の調製例 16

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロ

—ス繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 79.29 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 3.3 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 800 g を加えて 0.3 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、ドデシルアミン 1.19 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 2 mol に相当)、DMT-MM 1.78 g を仕込んで溶解させた後、50℃、4 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、エタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のドデシルアミン及び DMT-MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にドデシル基がアミト結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるドデシル基の平均結合量は 0.75 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 7.33 nm であった。

[0253] 微細セルロース繊維複合体の調製例 17

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロース繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 114.94 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 3.5 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 800 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、ヘキシルアミン 0.09 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 0.2 mol に相当)、DMT-MM 0.24 g を仕込んで溶解させた後、50℃、4 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、メタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のヘキシルアミン及び DMT-MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にヘキシル基がアミト結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるヘキシル基の平均結合量は 0.07 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 2.59 nm であった。

[0254] 微細セルロース繊維複合体の調製例 18

メカニカルスターラー、還流管を備えた 4 口丸底フラスコに、微細セルロ

—ス繊維の調製例 2 で得られたアセトン含有酸型セルロース繊維分散液 114.94 g (固形分濃度を 5.0 質量% から 3.5 質量% に調整したもの) を仕込み、イソプロピルアルコール 800 g を加えて 0.5 質量% 溶液とし、室温下で 1 時間攪拌した。続いて、ドデシルアミン 0.08 g (微細セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミン基 0.1 mol に相当)、DMT-MM 0.12 g を仕込んで溶解させた後、50℃、4 時間反応を行った。反応終了後、ろ過し、その後、メタノール/イオン交換水にて洗浄を行い、未反応のドデシルアミン及び DMT-MM を除去した。最後にアセトンを加えてろ過し、微細セルロース繊維にドデシル基がアミト結合を介して連結した微細セルロース繊維複合体を調製した。微細セルロース繊維複合体におけるドデシル基の平均結合量は 0.05 mmol/g であり、微細セルロース繊維複合体の平均繊維径は 3.76 nm であった。

[0255] [表 14]

表 14

微細セルロース繊維複合体の 調製例番号	6	16	17	18	12
炭化水素基の炭素数	6	12	6	12	18
平均結合量 (mmol/g)	0.81	0.75	0.07	0.05	0.75
耐黄変性 (Δb)	13	14	20	21	10
貯蔵弾性率 (Pa)	1.5×10^9	1.3×10^9	2.9×10^9	2.1×10^9	5.5×10^8

[0256] 微細セルロース繊維複合体における炭化水素基の炭素数が 6 で平均結合量が 0.81 mmol/g の複合体と炭化水素基の炭素数が 12 で平均結合量が 0.75 mmol/g の複合体は、耐黄変性と皮膜強度のいずれにも優れるものである。

産業上の利用可能性

[0257] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、日用雑貨品、家電部品、家電部品用梱包資材、自動車部品等の様々な工業用途に好適に使用することができる。

本発明の微細セルロース繊維複合体（表面改質微細セルロース繊維）は、幅広い極性の溶媒に対して高い分散性を有し、増粘効果を発現することより、各種粘度付与剤等として好適である。また、様々な樹脂に対しても高い分散性を有し、強度増強効果を発現させることができるものであり、各種充填剤等として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル樹脂、及び、微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1～200nmの微細セルロース繊維複合体を含有してなるポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] 炭化水素基が、炭素数が1の炭化水素基、あるいは、炭素数が2～30の飽和又は不飽和の、直鎖状又は分岐状の炭化水素基である、請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] 微細セルロース繊維複合体における炭化水素基の平均結合量が0.001～3mmol/gである、請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] 微細セルロース繊維複合体がカルボキシ基を0.10～3mmol/g含有してなる、請求項1～3いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 微細セルロース繊維複合体が、カルボキシ基含有セルロース繊維と炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとの反応生成物である、請求項1～4いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6] 微細セルロース繊維複合体が、下記工程(A)及び工程(B)を含む製造方法により得られるものである、請求項1～5いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。
- 工程(A) :天然セルロース繊維をN-オキシリ化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程
- 工程(B) :工程(A)で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程
- [請求項7] ポリエステル樹脂がポリ乳酸樹脂である、請求項1～6いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7いずれか記載のポリエステル樹脂組成物からなる熱成形品。

[請求項9] 請求項 1～7 いずれか記載のポリエステル樹脂組成物からなる射出成形体。

[請求項10] 下記工程 (1 _ 1) ～ (1 — 3) を含む請求項 8 記載の熱成形品の製造方法。

工程 (1 _ 1) :微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1～200nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (1 _ 2) :工程 (1 _ 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を押出成形又はプレス成形してシートを得る工程

工程 (1 — 3) :工程 (1 — 2) で得られたシートを熱成形して熱成形品を得る工程

[請求項11] 微細セルロース繊維複合体が、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含む製造方法により得られるものである、請求項 10 記載の熱成形品の製造方法。

工程 (A) :天然セルロース繊維をN—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (B) :工程 (A) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

[請求項12] 下記工程 (2 _ 1) ～ (2 - 2) を含む請求項 9 記載の射出成形体の製造方法。

工程 (2 _ 1) :微細セルロース繊維に炭化水素基がアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1～200nmの微細セルロース繊維複合体及びポリエステル樹脂を含有する原料を熔融混練して、ポリエステル樹脂組成物を調製する工程

工程 (2 — 2) :工程 (2 — 1) で得られたポリエステル樹脂組成物を金型内に射出成形する工程

[請求項13] 微細セルロース繊維複合体が、下記工程 (A) 及び工程 (B) を含

む製造方法により得られるものである、請求項 12 記載の射出成形体の製造方法。

工程 (A) :天然セルロース繊維をN—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (B) :工程 (A) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

[請求項14] 微細セルロース繊維に、炭素数が1～16の炭化水素基が平均結合量0.3 mmol/g以上でアミド結合を介して連結してなる、平均繊維径が0.1～200 nmである微細セルロース繊維複合体。

[請求項15] 微細セルロース繊維複合体におけるカルボキシ基含有量が0～2.8 mmol/gである、請求項14記載の微細セルロース繊維複合体。

[請求項16] 微細セルロース繊維複合体が、カルボキシ基含有セルロース繊維と炭素数1～16の炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとの反応生成物である、請求項14又は15記載の微細セルロース繊維複合体。

[請求項17] 下記工程 (1 a) 及び工程 (1 b) を含む、請求項14～16いずれか記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (1 a) :天然セルロース繊維をN—オキシル化合物存在下で酸化して、カルボキシ基含有セルロース繊維を得る工程

工程 (1 b) :工程 (1 a) で得られたカルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数1～16の炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

[請求項18] 下記工程 (2 a) を含む、請求項14～16いずれか記載の微細セルロース繊維複合体の製造方法。

工程 (2 a) :カルボキシ基含有セルロース繊維と、炭素数1～16の炭化水素基を有する第1級又は第2級アミンとを反応させる工程

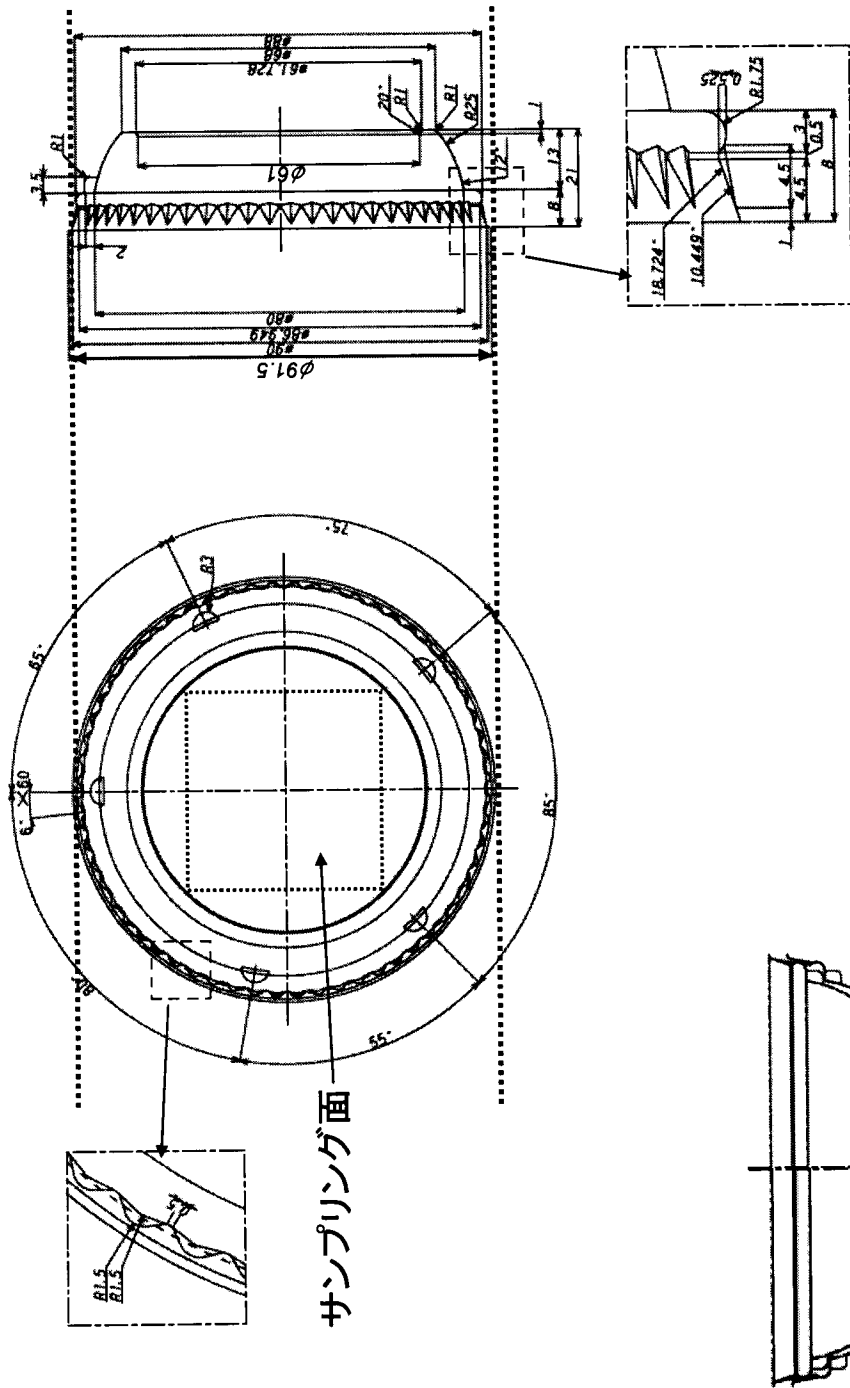
[請求項19] 自動車用部品を製造するための、請求項1～7いずれか記載のポリ

エステル樹脂組成物の使用。

[請求項20] (1) 日用品、化粧品、及び家電製品から選ばれる製品のためのプリスターパックあるいはトレイ、(2) 食品容器、又は(3) 工業部品の輸送や保護に用いる工業用トレイを製造するための、請求項1～7いずれか記載のポリエステル樹脂組成物の使用。

[請求項21] 情報・家電機器、日用品、文具、及び化粧品から選ばれる製品のための筐体あるいは部品を製造するための、請求項1～7いずれか記載のポリエステル樹脂組成物の使用。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 083122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 6/70 0 (2006.01)i, C08B1 5/0 4 (2006.01)i, C08B1 5/0 6 (2006.01)i, C08L1 / 08 (2006.01)i, C08L 6/704 (2006.01)i, C08L1 01/16 (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)

C08B1/00—37/18, C08K3/00—13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-152787 A (Kao Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text (Family: none)	1~21
A	WO 2009/078492 A1 (Teijin Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text & US 2011/0129505 A1 & EP 2236522 A1	1-21
E, X	JP 2013-14741 A (Kao Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0020], [0023] to [0024], [0039], [0050] (Family: none)	1-8, 14-18



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

26 March, 2013 (26.03.13)

Date of mailing of the international search report

16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/00 (2006. 01) i, C08B15/04 (2006. 01) i, C08B15/06 (2006. 01) i, C08L1/08 (2006. 01) i,
C08L67/04 (2006. 01) i, C08L101/16 (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 (I P C))

Int.Cl. C08B1/00-37/18, C08K3/00— 13/08, C08L1/00— 101/14

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

ヨ本 国実用新案公報 1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本 国公開実用新案公報 1 9 7 1 — 2 0 1 3 年
日本 国実用新案登録公報 1 9 9 6 — 2 0 1 3 年
日本 国登録実用新案公報 1 9 9 4 — 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-1 52787 A (花王株式会社) 2011. 08. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-2 1
A	WO 2009/078492 A1 (帝人株式会社) 2009. 06. 25, 全文 & US 2011/0 129505 A1 & EP 2236522 A1	1-2 1
E, X	JP 2013- 1474 1 A (花王株式会社) 2013. 01. 24, 請求項 1-4, [0020], [0023] — [0024], [0039], [0050] (ファミリーなし)	1—8, 14—18

Γ 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

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「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

け」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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

IX 「特に関連のある文献であつて、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つて、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

2 6 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

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)

鈴木 亨

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 5 5 6