

(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
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164135 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 191/00 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008618
- (22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)
- (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 2017-043304 2017年3月7日(07.03.2017) 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: 大崎 浩二(OHSAKI, Kouji). 長谷川 嘉則(HASEGAWA, Yoshinori). 坪井 拓磨(TSUBOI, Takuma).
- (74) 代理人: 細田 芳徳(HOSODA, Yoshinori);
〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番31号 OMMビル5階 私書箱26号
細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2018/164135 A1

(54) Title: FILM COMPRISING HYDROPHOBIZED CELLULOSE FIBERS AND OIL

(54) 発明の名称: 疎水変性セルロース繊維及び油を有する膜

(57) Abstract: The present invention relates to a film that comprises an oil which has an SP value of 10 or less and hydrophobized cellulose fibers, each of which is obtained by bonding a modification group to one or more groups selected from among an anionic group and a hydroxyl group of a cellulose fiber. A film according to the present invention is able to be used in the field of materials for packaging containers for cosmetic preparations or food.

(57) 要約: 本発明は、セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜に関する。本発明の膜は化粧料や食品の包装容器の素材分野に利用することができる。

明 細 書

発明の名称：疎水変性セルロース繊維及び油を有する膜

技術分野

[0001] 本発明は疎水変性セルロース繊維及び油を有する膜に関する。

背景技術

[0002] 従来より、化粧品や食品等の包装容器等の分野において、対象物や汚れの付着を防止する表面膜が開発されてきた。最近では、繊維状の高分子が三次元方向に相互に絡み合った網目構造の骨格を形成し、その空隙として連続細孔構造を有する多孔質高分子膜と、前記多孔質高分子膜の孔内部に含浸された滑剤液とを有することを特徴とする滑水・滑油性膜が知られており（特許文献1）、特許文献1では、滑剤液としてフッ素系油又はシリコン油が例示されている（請求項7）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-011375号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、下記〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕 セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜。

〔2〕 前記〔1〕に記載の膜を有する成形体。

〔3〕 疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する分散体を調製する工程1、及び工程1で調製された分散体を成形体に塗布する工程2、を有する、成形体への膜の形成方法。

〔4〕 セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜用分散体。

発明の詳細な説明

[0005] 特許文献1の技術では、表面膜を構成する油が対象物に移行してしまい、結果的に表面膜の汚れ等の付着防止効果が損なわれる可能性があった。かかる現象は、対象物（流動物）に油性成分が含まれている場合に特に顕著に生じ得る。

[0006] 本発明は、表面膜を構成する油の流動物への移行性が小さく、流動物の付着防止効果を長期間維持できる膜に関する。更に本発明は、流動物の高い付着防止効果を長期間維持できる成形体に関する。更に本発明は、かかる膜を成形体に形成する方法に関する。更に本発明は、かかる膜用の分散体に関する。

[0007] 本発明の膜は、表面膜を構成する油の流動物への移行性が小さく、流動物の付着防止効果を長期間維持できる。更に本発明の成形体は、本発明の膜を有するので、流動物の高い付着防止効果を長期間維持できる。更に本発明の成形体への膜の形成方法により、このような膜を成形体に形成することができる。

[0008] [膜]

本発明の膜は、特定の疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する。ここで膜とは、室温で流動せずに形状を保持する膜をいう。膜の表面硬度としては、例えば、微小硬度計で測定した場合、下記式により算出されるマルテンス硬さ(HM)が0.1(N/mm²)以上の膜が好ましい。具体的には、後述の実施例に記載の方法により膜のマルテンス硬さが測定される。

$$HM = F / (26.43 \times h_{max}^2)$$

F : 試験力 (N)

h_{max} : 押し込み深さの最大値 (mm)

[0009] 本発明の膜が、表面膜を構成する油の流動物への移行性が小さく、流動物の付着防止効果を長期間維持できるという効果を発揮するというメカニズムは定かではないが、以下のように推定される。SP値が10以下の油は、S

P値が10を超える油よりも疎水性が高いため、SP値が10以下の油は疎水変性セルロース繊維との親和性が強くなると考えられる。その結果、SP値が10以下の油は、疎水変性セルロース繊維から容易に離れることがないため、流動物に油性成分が含まれている場合でも流動物に移行しにくくなるものと推定される。

[0010] 本発明の膜は、より平滑性が高いほど、滑液表面性が高くなるため好ましい。具体的には、膜の算術平均粗さとして、費用対効果の観点から、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上であり、一方、滑液表面性の観点から、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。なお、膜の算術平均粗さは、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。

[0011] 本発明の膜の厚みは特に制限はなく、膜の耐久性の観点から、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、経済性の観点から、好ましくは $2000\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1200\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。なお、膜の厚みは、アプリケーション等の塗布用具による塗膜厚の設定や、分散体中の溶媒の割合を調整することにより、所望の値とすることができる。

[0012] <滑液表面膜>

本発明の膜は、文献（超撥水・超撥油・滑液性表面の技術／発行者：元木浩／発行所：サイエンス&テクノロジー株式会社／2016年1月28日発行）に示される滑液表面性を示すことが好ましい。本明細書において、かかる滑液表面性を発揮する膜を「滑液表面膜」とも称する。

[0013] 滑液表面性は、例えば、論文（Nature 2011年、vol 477, p 443-447）記載の方法により測定することができる。具体的には、室温 20°C にて、滑液表面性は、滑液表面に対して $2\mu\text{L}$ の液滴（ 20°C ）を滴下し、10秒静置した後に $1^{\circ}/\text{s}$ の速さで表面を傾け、液滴が流

れ始める角度（以下、滑落角ともいう。）を測定することにより評価できる。例えば、上記の測定方法で液滴としてドデカンを用いた場合、滑液表面膜における滑落角は、滑液表面性を発現する観点から、好ましくは 80° 以下、より好ましくは 50° 以下、更に好ましくは 40° 以下である。

[0014] 本発明の膜は流動物の付着抑制効果が高いため、例えば、固体表面を滑液表面に改質するための滑液表面膜として使用することができる。

[0015] 本発明の膜の用途としては、例えば、化粧品や食品等の包装容器の内装材、輸送用パイプ、船底、電線等の被覆材等が挙げられる。

[0016] 本発明の膜は流動物の付着抑制効果が高いことが一つの特徴である。具体的には、滑落速度は、好ましくは $1.5\text{ cm}/\text{分}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ cm}/\text{分}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5\text{ cm}/\text{分}$ 以上である。さらに、流動物の付着抑制効果の耐久性の観点から、5回目の測定時の滑落速度が、好ましくは $1.5\text{ cm}/\text{分}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ cm}/\text{分}$ 以上であり、更に好ましくは $2.5\text{ cm}/\text{分}$ 以上である。なお、滑落速度は、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。

[0017] 本発明の膜は、SP値が10以下の油の流動物への移行性が小さいことが一つの特徴である。移行性が小さいことにより、膜をより長期間維持することができ、その結果、付着抑制効果もより長期間発揮される。具体的には、潤滑油移行率は、好ましくは 10.0% 以下、より好ましくは 7.5% 以下、更に好ましくは 5.0% 以下、更に好ましくは 0% である。なお、潤滑油移行率は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0018] <流動物>

本発明における流動物とは、例えば化粧品や食品そのものといった、包装対象又は被覆対象の物である。本発明の膜において付着を抑制できる流動物は特に限定されないが、本発明の効果が発現し易い観点から、流動物の粘度は、好ましくは $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、更に好ましくは $0.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、同様の観点から、好ましくは $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $80,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$

s以下、更に好ましくは50,000 mPa・s以下である。なお、流動物の粘度は、E型粘度計（25℃、1 rpm、1分後、標準コーンロータ、ロータコード：01）により測定することができる。

また、本発明の効果が発現し易い観点から、流動物の表面張力は、好ましくは15 mN/m以上、より好ましくは18 mN/m以上、更に好ましくは20 mN/m以上であり、同様の観点から、好ましくは75 mN/m以下である。なお、流動物の表面張力は、プレート法（Wilhelmy法）により測定することができる。

[0019] <疎水変性セルロース繊維>

本発明における疎水変性セルロース繊維とは、セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなるものであり、SP値10以下の油に分散性を示すものであればよい。SP値10以下の油に対して分散性を有するとは、例えば、油と対象の疎水変性セルロース繊維との混合液の粘度をE型粘度計（25℃、1 rpm、1分後、標準コーンロータ、ロータコード：01）を用いて測定した場合、増粘が観測されることをいう。例えば、本発明における疎水変性セルロースとしては、SP値10以下の油の代表例としてスクアラン中にセルロース繊維の濃度を0.5質量%になるように調製した液の微細化処理後の分散液粘度が50 mPa・s以上になるものが好ましい。なお、微細化処理は、後述の方法により行うことができる。

[0020] 疎水変性セルロース繊維の結晶化度は、滑液表面性発現の観点から、好ましくは10%以上である。また、原料入手性の観点から、好ましくは90%以下である。なお、本明細書において、セルロースの結晶化度は、X線回折法による回折強度値から算出したセルロースI型結晶化度であり、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。なお、セルロースI型とは天然セルロースの結晶形のことであり、セルロースI型結晶化度とは、セルロース全体のうち結晶領域量の占める割合のことを意味する。セルロースI型結晶構造の有無は、X線回折測定において、 $2\theta = 22.6^\circ$ にピーク

があることで判定することができる。

[0021] 疎水変性セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長及び平均アスペクト比の好ましい範囲は、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、後述の微細セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長及び平均アスペクト比の好ましい範囲と同じである。また、後述の実施例に記載の測定方法により求めることができる。

[0022] 本発明の膜中の疎水変性セルロース繊維の量としては、特に限定されないが、膜の滑液表面性及び耐久性の観点から、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上であり、更に好ましくは4質量%以上であり、同様の観点から、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは35質量%以下であり、更に好ましくは30質量%以下である。

[0023] 疎水変性セルロース繊維としては、例えば、アニオン性を有するセルロース繊維（以下、「アニオン変性セルロース繊維」とも言う。）のアニオン性に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維（A）や、セルロース繊維表面の水酸基に修飾基がエーテル結合されてなる疎水変性セルロース繊維（B）（以下、「エーテル化セルロース繊維」とも言う。）が挙げられ、本発明の効果がより発揮できる観点から、好ましくは、疎水変性セルロース繊維（A）である。

[0024] （セルロース繊維）

疎水変性セルロース繊維の原料のセルロース繊維としては、環境面から好ましくは天然セルロース繊維であり、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；バ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用いることができる。

[0025] 原料のセルロース繊維の平均繊維径は特に限定されないが、取扱い性及びコストの観点から、好ましくは1 μ m以上であり、より好ましくは5 μ m以上であり、更に好ましくは15 μ m以上であり、一方、好ましくは300 μ

m以下であり、より好ましくは100 μ m以下、更に好ましくは60 μ m以下である。

[0026] また、原料のセルロース繊維の平均繊維長は特に限定されないが、入手性及びコストの観点から、好ましくは100 μ m以上であり、より好ましくは500 μ m以上であり、更に好ましくは1,000 μ m以上であり、好ましくは5,000 μ m以下であり、より好ましくは4,000 μ m以下であり、更に好ましくは3,000 μ m以下である。原料のセルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、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。

[0027] <疎水変性セルロース繊維 (A)>

本発明における疎水変性セルロース繊維 (A) とは、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基に、修飾基を導入するための化合物が結合してなるセルロース繊維である。

[0028] (アニオン変性セルロース繊維)

アニオン変性セルロース繊維中に含まれるアニオン性基は、例えばカルボキシ基、スルホン酸基及びリン酸基等が挙げられ、セルロース繊維への導入効率の観点から、カルボキシ基であることが好ましい。アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基の対となるイオン (カウンターイオン) としては、例えば、製造時のアルカリ存在下で生じるナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン及びアルミニウムイオン等の金属イオンや、これらの金属イオンを酸で置換して生じるプロトン等が挙げられる。

[0029] (アニオン性基含有量)

本発明で用いられるアニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基含有量は、修飾基導入の観点から、好ましくは0.1mmol/g以上であり、より好ましくは0.4mmol/g以上であり、更に好ましくは0.6mmol/g以上であり、更に好ましくは0.8mmol/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3mmol/g以下であり、より好ましくは2mmol/g以下であり、更に好ましくは1.8mmol/g以下である。

○ l / g 以下である。なお、「アニオン性基含有量」とは、セルロース繊維を構成するセルロース中のアニオン性基の総量を意味し、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。

[0030] また、アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長及び平均アスペクト比の好適な範囲は、前述の疎水変性セルロース繊維と同様、後述の微細セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の好ましい範囲と同じである。また、後述の実施例に記載の測定方法により求めることができる。

[0031] (アニオン性基を導入する工程)

本発明で用いられるアニオン変性セルロース繊維は、対象のセルロース繊維に酸化処理又はアニオン性基の付加処理を施して、少なくとも1つ以上のアニオン性基を導入してアニオン変性させることによって得ることができる。

アニオン変性の対象となるセルロース繊維としては、原料のセルロース繊維が挙げられる。分散性の観点から、原料のセルロース繊維を、アルカリ加水分解処理や酸加水分解処理等で短繊維化処理した平均繊維長が1 μm以上であり、1,000 μm以下であるセルロース繊維を用いることが好ましい。

[0032] 以下、(i)セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する場合と、(ii)セルロース繊維にアニオン性基としてスルホン酸基又はリン酸基を導入する場合とに分けてより具体的に説明する。

[0033] (i)セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する場合

セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する方法としては、例えばセルロースの水酸基を酸化してカルボキシ基に変換する方法や、セルロースの水酸基にカルボキシ基を有する化合物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を反応させる方法が挙げられる。

[0034] (酸化セルロース繊維)

本明細書において、カルボキシ基を有するセルロース繊維を「酸化セルロ

ース繊維」と称する。酸化セルロース繊維は、例えば、触媒として2, 2, 6, 6, -テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル (TEMPO) を使用し、更に次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤、臭化ナトリウム等の臭化物を併用して、セルロース繊維の水酸基をカルボキシ基に酸化する方法を適用することにより、製造することができる。より詳細には、特開2011-140632号公報に記載の方法を参照することができ、更に、追酸化処理又は還元処理を行うことで、アルデヒドを除去した酸化セルロース繊維として調製することができる。酸化セルロース繊維は、それ以外のアニオン変性セルロース繊維と比べて、油の流動物への移行抑制の観点から好ましい。

[0035] (ii)セルロース繊維にアニオン性基としてスルホン酸基又はリン酸基を導入する場合

セルロース繊維にアニオン性基としてスルホン酸基を導入する方法としては、セルロース繊維に硫酸を添加し加熱する方法等が挙げられる。

[0036] セルロース繊維にアニオン性基としてリン酸基を導入する方法としては、乾燥状態又は湿潤状態のセルロース繊維に、リン酸又はリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合する方法や、セルロース繊維の分散液にリン酸又はリン酸誘導体の水溶液を添加する方法等が挙げられる。これらの方法を採用した場合、一般的に、リン酸又はリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合または添加した後に、脱水処理及び加熱処理等を行う。

[0037] (修飾基)

本明細書において、疎水変性セルロース繊維(A)における修飾基の結合とは、セルロース繊維表面のアニオン性基に、好ましくはカルボキシ基に、修飾基がイオン結合及び/又は共有結合している状態のことを意味する。アニオン性基への結合様式としては、イオン結合、共有結合が挙げられる。ここでの共有結合としては、例えば、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合が挙げられ、なかでも、油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはアミド結合である。油の流動物への移行抑制の観点から、本発明における疎水変性セルロース繊維(A)としては、セルロース繊維表面に既に存在する

カルボキシ基に、修飾基を導入するための化合物をイオン結合及び／又はアミド結合させることにより得られるものが好ましい。

[0038] (修飾基を導入するための化合物)

修飾基を導入するための化合物としては、後述の修飾基を導入可能なものであればよく、結合様式によって、例えば、以下のものを用いることができる。イオン結合の場合は、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物のいずれでもよい。これらの中では、分散性の観点から、好ましくは、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム化合物である。また、前記のアンモニウム化合物やホスホニウム化合物の陰イオン成分としては、反応性の観点から、好ましくは、塩素イオンや臭素イオンなどのハロゲンイオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロフォスフェイトイオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヒドロキシイオンが挙げられ、より好ましくは、ヒドロキシイオンが挙げられる。共有結合の場合は置換される官能基によって以下のものを用いることができる。

[0039] カルボキシ基への修飾においては、アミド結合の場合は、第1級アミン、第2級アミンのいずれでもよい。エステル結合の場合は、アルコールがよく、例えば、ブタノール、オクタノール、ドデカノールが例示される。ウレタン結合の場合は、イソシアネート化合物がよい。

[0040] 疎水変性セルロース繊維(A)における修飾基としては、炭化水素基等を用いることができる。これらは単独で又は2種以上が組み合わさって、セルロース繊維に結合(導入)されてもよい。

[0041] (炭化水素基)

炭化水素基としては、例えば、鎖式飽和炭化水素基、鎖式不飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が挙げられ、副反応を抑制する観点及び安定性の観点から、鎖式飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基、及び芳香族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、滑液表面性の観点から、好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上であ

り、更に好ましくは3以上であり、同様の観点から、好ましくは30以下であり、より好ましくは24以下であり、更に好ましくは18以下である。

[0042] 鎖式飽和炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってもよい。鎖式飽和炭化水素基の炭素数は、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、一つの修飾基における炭素数が好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、更に好ましくは6以上、更に好ましくは8以上である。また、同様の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは24以下、更に好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。なお、以降において炭化水素基の炭素数とは、一つの修飾基における炭素数のことを意味する。

[0043] 鎖式飽和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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、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、ドコシル基、オクタコサニル基等が挙げられ、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはプロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、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、ドコシル基、オクタコサニル基である。これらは、単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれ導入されていてもよい。

[0044] 鎖式不飽和炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってもよい。鎖式不飽和炭化水素基の炭素数は、取り扱い性の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上である。また、入手容易性の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である。

- [0045] 鎖式不飽和炭化水素基の具体例としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブテン基、イソブテン基、イソプレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ドデセン基、トリデセン基、テトラデセン基、オクタデセン基が挙げられ、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブテン基、イソブテン基、イソプレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ドデセン基である。これらは、単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれ導入されていてもよい。
- [0046] 環式飽和炭化水素基の炭素数は、取り扱い性の観点から、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上である。また、入手容易性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である。
- [0047] 環式飽和炭化水素基の具体例としては、例えば、シクロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられ、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはシクロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基である。これらは、単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれ導入されていてもよい。
- [0048] 芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基及びアラルキル基からなる群より選ばれる。アリール基及びアラルキル基としては、芳香族環そのものが置換されたものでも非置換のものであってもよい。
- [0049] 前記アリール基の総炭素数は6以上であればよく、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは24以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。

- [0050] 前記アラルキル基の総炭素数は7以上であり、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは8以上であり、また、同様の観点から、好ましくは24以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは13以下、更に好ましくは11以下である。
- [0051] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ターフェニル基、及びこれらの基が後述する置換基で置換された基が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれ導入されていてもよい。なかでも、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基が好ましい。
- [0052] アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、及びこれらの基の芳香族基が後述する置換基で置換された基などが挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上が任意の割合でそれぞれ導入されていてもよい。なかでも、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基が好ましい。
- [0053] 前記炭化水素基を導入するための第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、酸無水物、イソシアネート化合物は、市販品を用いるか、公知の方法に従って調製することができる。
- [0054] 第1～3級アミンとしては、滑液表面性の観点から、炭素数が好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上であり、更に好ましくは3以上であり、同様の観点から、炭素数が好ましくは20以下であり、より好ましくは18以下であり、更に好ましくは16以下である（ただし、アミノ変性シリコン化合物を除く。）。第1～3級アミンの具体例としては、例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルア

ミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン、ステアリルアミン、ジステアリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリン、及びベンジルアミン、並びにアミノ変性シリコーン化合物等が挙げられる。第4級アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、テトラブチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。これらの中では、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン、ジステアリルアミン、アミノ変性シリコーン化合物、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、アニリン、より好ましくはプロピルアミン、ドデシルアミン、アミノ変性シリコーン化合物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、アニリンであり、更に好ましくはアミノ変性シリコーン化合物である。

[0055] これらの化合物の中で、とりわけアミノ変性シリコーン化合物を用いて得られた疎水変性セルロース繊維が、膜、とりわけ滑液表面膜の原料として有用である。従って、本発明の一態様として、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基にアミノ変性シリコーン化合物が結合されてなる疎水変性セルロース繊維が提供される。かかる疎水変性セルロース繊維を滑液表面膜とし

た場合、優れた滑液表面性及び油の流動物への移行抑制性という効果を発揮することができる。

[0056] (アミノ変性シリコン化合物)

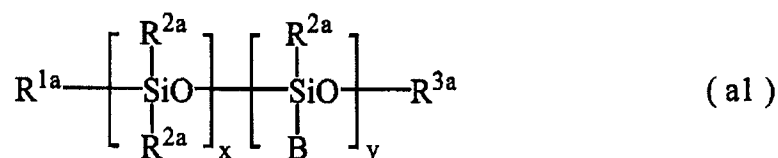
アミノ変性シリコン化合物としては、25℃での動粘度が10~20,000 mm²/s、アミノ当量400~8,000 g/molのアミノ変性シリコン化合物が好ましいものとして挙げられる。

[0057] 25℃での動粘度はオストワルト型粘度計で求めることができ、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、より好ましくは200~10,000 mm²/s、更に好ましくは500~5,000 mm²/sである。

[0058] また、アミノ当量は、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは400~8,000 g/mol、より好ましくは600~5,000 g/mol、更に好ましくは800~3,000 g/molである。なお、アミノ当量は、窒素原子1個当りの分子量であり、アミノ当量 (g/mol) = 質量平均分子量 / 1分子あたりの窒素原子数で求められる。ここで質量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレンを標準物質として求めた値であり、窒素原子数は元素分析法により求めることができる。

[0059] アミノ変性シリコン化合物の具体例として、一般式(a1)で表される化合物が挙げられる。

[0060] [化1]



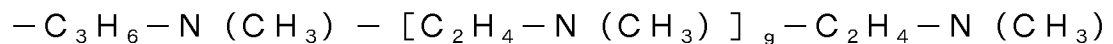
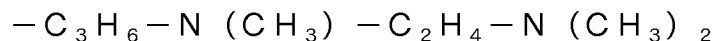
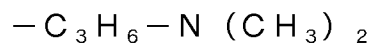
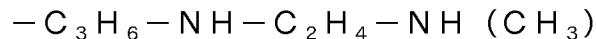
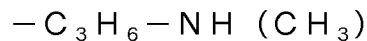
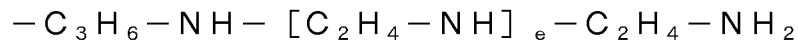
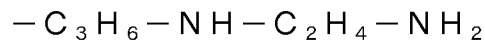
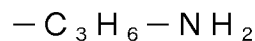
[0061] [式中、R^{1a}は炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1~3のアルコキシ基又は水素原子から選ばれる基を示し、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。R^{2a}は炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシ基又は水素原子から選ばれる

基であり、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。Bは少なくとも一つのアミノ基を有する側鎖を示し、R^{3a}は炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を示す。x及びyはそれぞれ平均重合度を示し、該化合物の25℃の動粘度及びアミノ当量が上記範囲になるように選ばれる。尚、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}はそれぞれ同一でも異なっても良く、また複数個のR^{2a}は同一でも異なっても良い。

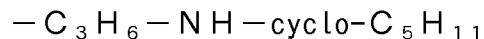
]

[0062] 一般式(a1)の化合物において、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、xは好ましくは10～10,000の数、より好ましくは20～5,000の数、更に好ましくは30～3,000の数である。yは好ましくは1～1,000の数、より好ましくは1～500の数、更に好ましくは1～200の数である。一般式(a1)の化合物の質量平均分子量は、好ましくは2,000～1,000,000、より好ましくは5,000～100,000、更に好ましくは8,000～50,000である。

[0063] 一般式(a1)において、アミノ基を有する側鎖Bとしては、下記のことを挙げる事ができる。

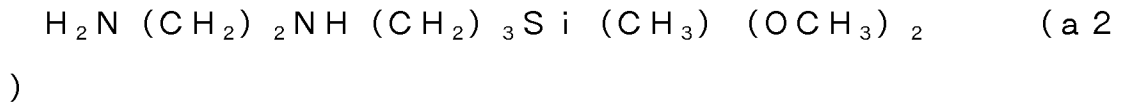


2



(ここで、e、f、gは、それぞれ1～30の数である。)

[0064] 本発明で用いるアミノ変性シリコン化合物は、例えば、一般式 (a 2) で表されるオルガノアルコキシシランを過剰の水で加水分解して得られた加水分解物と、ジメチルシクロポリシロキサンとを水酸化ナトリウムのような塩基性触媒を用いて、80～110℃に加熱して平衡反応させ、反応混合物が所望の粘度に達した時点で酸を用いて塩基性触媒を中和することにより製造することができる（特開昭53-98499号参照）。



[0065] また、アミノ変性シリコン化合物としては、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは側鎖Bの1個の中にアミノ基が1個有するモノアミノ変性シリコン及び側鎖Bの1個の中にアミノ基が2個有するジアミノ変性シリコンからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはアミノ基を有する側鎖Bが $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$ で表される化合物〔以下、(a 1-1)成分という〕及びアミノ基を有する側鎖Bが $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ で表される化合物〔以下、(a 1-2)成分という〕からなる群から選ばれる1種以上である。

[0066] 本発明におけるアミノ変性シリコン化合物としては、性能の点から、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のTSF4703（動粘度：1000、アミノ当量：1600）、TSF4708（動粘度：1000、アミノ当量：2800）、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製のSF8457C（動粘度：1200、アミノ当量：1800）、SF8417（動粘度：1200、アミノ当量：1700）、BY16-209（動粘度：500、アミノ当量：1800）、BY16-892（動粘度：1500、アミノ当量：2000）、BY16-898（動粘度：2000、アミノ当量：2900）、FZ-3760（動粘度：220、アミノ当量：1600）、信越化学工業（株）製のKF8002（動粘度：1100、アミノ当量：1700）、KF867（動粘度：1300、アミノ当量：1700）、KF-864（動粘度：1700、アミノ当量：3800）、BY16

− 2 1 3（動粘度：55、アミノ当量：2700）、BY16−853U（動粘度：14、アミノ当量：450）が好ましい。（ ）内において、動粘度は25℃での測定値（単位： mm^2/s ）を示し、アミノ当量の単位は g/mol である。

[0067] (a1−1)成分としては、BY16−213（動粘度：55、アミノ当量：2700）、BY16−853U（動粘度：14、アミノ当量：450）がより好ましい。

(a1−2)成分としては、SF8417（動粘度：1200、アミノ当量：1700）、BY16−209（動粘度：500、アミノ当量：1800）、FZ−3760（動粘度：220、アミノ当量：1600）がより好ましい。

[0068] 疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の平均結合量は、セルロース繊維あたり、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは $0.01\text{mmol}/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.05\text{mmol}/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.1\text{mmol}/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.3\text{mmol}/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.5\text{mmol}/\text{g}$ 以上である。また、反応性の観点から、好ましくは $3\text{mmol}/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $2.5\text{mmol}/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $2\text{mmol}/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $1.8\text{mmol}/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $1.5\text{mmol}/\text{g}$ 以下である。ここで、修飾基として任意の2種以上の修飾基が同時にセルロース繊維に導入されている場合、修飾基の平均結合量は、導入されている修飾基の合計量が前記範囲内であることが好ましい。

[0069] 疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の導入率は、いずれの修飾基についても、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは10%以上であり、より好ましくは30%以上であり、更に好ましくは50%以上であり、更に好ましくは60%以上であり、更に好ましくは70%以上であり、反応性の観点から、好ましくは99%以下であり、より好ま

しくは97%以下であり、更に好ましくは95%以下であり、更に好ましくは90%以下である。ここで、修飾基として任意の2種以上の修飾基が同時にセルロース繊維に導入されている場合、導入率の合計は、上限の100%を超えない範囲において、前記範囲内であることが好ましい。

[0070] なお、前記修飾基は更に置換基を有するものであってもよく、例えば、炭化水素基の場合、置換基を含めた修飾基全体の総炭素数が前記範囲内となるものが好ましい。置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基等のアルコキシ基の炭素数が1~6のアルコキシカルボニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；アセチル基、プロピオニル基等の炭素数1~6のアシル基；アラルキル基；アラルキルオキシ基；炭素数1~6のアルキルアミノ基；アルキル基の炭素数が1~6のジアルキルアミノ基が挙げられる。なお、前記した炭化水素基そのものが置換基として結合していてもよい。

[0071] 本明細書において、疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の平均結合量及び導入率は、修飾基を導入するための化合物の添加量や種類、反応温度、反応時間、溶媒などによって調整することができる。修飾基の平均結合量（mmol/g）及び導入率（%）とは、疎水変性セルロース繊維（A）の表面のアニオン性基に修飾基が導入された量及び割合のことである。疎水変性セルロース繊維（A）のアニオン性基含有量は公知の方法（例えば、滴定、IR測定等）に従って測定することで算出できる。疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の平均結合量及び導入率は、例えば、実施例に記載された方法で算出される。

[0072] [疎水変性セルロース繊維（A）の製造方法]

本発明で用いられる疎水変性セルロース繊維（A）は、前記したアニオン変性セルロース繊維に修飾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。なお、ここでいうアニオン変性セルロース繊維は、公知の方法、例えば、特開2011-140632号公報に記載の方法を参照にし、更に、前述の追酸化処理又は還元処理を行うことで、アルデヒドを除去した酸化セルロース繊維として調製することができる。

[0073] 具体的な製造方法としては、修飾基の酸化セルロース繊維への導入態様によって、以下の2態様が挙げられる。即ち、修飾基をイオン結合によって酸化セルロース繊維に結合させる態様（態様A）、修飾基を共有結合によって酸化セルロース繊維に結合させる態様（態様B）が挙げられる。なお、共有結合として、アミド結合の場合を以下に示す。

[態様A]

工程（1）：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、酸化セルロース繊維を得る工程

工程（2A）：工程（1）で得られた酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とを混合する工程

[態様B]

工程（1）：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、酸化セルロース繊維を得る工程

工程（2B）：工程（1）で得られた酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とをアミド化反応させる工程

[0074] 修飾基の導入方法は、例えば、態様Aは特開2015-143336号公報に記載の方法を、態様Bは特開2015-143337号公報に記載の方法を参照して行うことができる。また、本発明においては、工程（1）の後に後述する微細化工程を行い、微細セルロース繊維とした後に工程（2A又は2B）を行う方法（第1の製造形態）、及び、工程（1）から順に工程（

2 A又は2 B)を行い、その後に微細化工程を行って微細セルロース繊維を得る方法(第2の製造形態)を行ってもよい。なお、微細化処理後のセルロース繊維を、特に、「微細セルロース繊維」という場合がある。

[0075] 以下、態様Aの第1の製造形態に基づいて、微細セルロース繊維の製造方法を説明する。

[0076] [工程(1)]

工程(1)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、酸化セルロース繊維を得る工程である。具体的には、天然セルロース繊維に対して、特開2015-143336号又は特開2015-143337号に記載の、酸化処理工程(例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)を用いた酸化処理)及び精製工程(必要により)を行うことで、カルボキシ基含有量が好ましくは0.1 mmol/g以上の酸化セルロース繊維が得られる。TEMPOを触媒としてセルロース繊維の酸化処理を行うことによって、セルロース構成単位のC6位のヒドロキシメチル基(-CH₂OH)が選択的にカルボキシ基に変換される。特にこの方法は、原料のセルロース繊維表面の酸化対象となるC6位の水酸基の選択性に優れており、且つ反応条件も穏やかである点で有利である。

[0077] (微細化工程)

次に、(必要により行われてもよい)精製工程後に工程(1)で得られた酸化セルロース繊維を微細化する工程を行って、微細な酸化セルロース繊維を得る。微細化工程では、精製工程を経た酸化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。

[0078] 分散媒としての溶媒は、水の外、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、コハク酸メチルトリグリコールジエ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、酸化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、酸化セルロース繊維に対して、好ましくは1～500質量倍、より好ましくは2～200質量倍使用することがより好ましい。

[0079] 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、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、ラボプラスチックミル、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含有量は50質量%以下が好ましい。

[0080] かくして、セルロース繊維構成単位の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たセルロース繊維を得ることができる。

[0081] [工程(2A)]

第1の製造形態において、工程(2A)は、前記工程を経て得られた酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とを混合して、疎水変性セルロース繊維(A)を得る工程である。具体的には、酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とを溶媒中で混合すればよく、例えば、特開2015-143336号に記載の方法に従って製造することができる。

[0082] 工程(2A)で用いられる、修飾基を導入するための化合物としては、前

述のものが挙げられる。

[0083] 前記化合物の使用量は、疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の所望結合量により決めることができるが、反応性の観点から、酸化セルロース繊維に含有されるカルボキシ基 1 mol に対して、アミノ基が、好ましくは 0.01 mol 以上、より好ましくは 0.1 mol 以上であり、製品純度の観点から、好ましくは 50 mol 以下、より好ましくは 20 mol 以下、更に好ましくは 10 mol 以下となる量用いる。なお、前記範囲に含まれる量の化合物を一度に反応に供しても、分割して反応に供してもよい。化合物が、モノアミンの場合は、上記のアミノ基とアミンとは同じである。

[0084] 溶媒としては、用いる化合物が溶解する溶媒を選択することが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N，N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン（THF）、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、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、酢酸、水等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの極性溶媒の中でも、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、エタノール、DMF、水が好ましい。

[0085] 混合時の温度は、化合物の反応性の観点から、好ましくは 0°C 以上、より好ましくは 5°C 以上、更に好ましくは 10°C 以上である。また、着色等の製品品質の観点から、好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 40°C 以下、更に好ましくは 30°C 以下である。混合時間は、用いる化合物及び溶媒の種類に応じて適宜設定することができるが、化合物の反応性の観点から、好ましくは 0.01 時間以上、より好ましくは 0.1 時間以上、更に好ましくは 1 時間以上であり、生産性の観点から、好ましくは 48 時間以下、より好ましくは 24 時間以下である。

[0086] 疎水変性セルロース繊維（A）が生成した後、未反応の化合物等を除去す

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。

[0087] また、態様Bの製造方法については、工程(1)は態様Aと同様に行うことができるので、以下に第1の製造形態における工程(2B)について記載する。また、例えば、特開2013-151661号公報に記載の方法により製造することができる。

[0088] [工程(2B)]

第1の製造形態において、工程(2B)は、前記工程を経て得られた酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とをアミド化反応させて、セルロース繊維を得る工程である。前記混合方法としては、原料が反応する程度のものであれば特に問題なく、具体的には、前記原料を縮合剤の存在下で混合し、酸化セルロース繊維に含有されるカルボキシ基と、修飾基を導入するための化合物のアミノ基とを縮合反応させてアミド結合を形成する。

[0089] 工程(2B)で用いられる、修飾基を導入するための化合物としては、前述のものが挙げられる。

[0090] 工程(2B)では、酸化セルロース繊維と、修飾基を導入するための化合物とを縮合剤の存在下でアミド化させる。

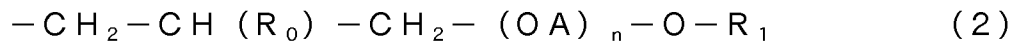
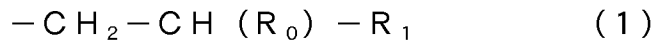
[0091] 前記修飾基を導入するための化合物の使用量は、反応性の観点から、酸化セルロース繊維に含有されるカルボキシ基1molに対して、アミノ基が、好ましくは0.1mol以上、より好ましくは0.5mol以上であり、製品純度の観点から、好ましくは50mol以下、より好ましくは20mol以下、更に好ましくは10mol以下となる量用いる。なお、前記範囲に含まれる量の化合物を一度に反応に供しても、分割して反応に供してもよい。

[0092] 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。

- [0093] 上記アミド化反応においては、前記微細化工程における溶媒が挙げられ、用いる化合物が溶解する溶媒を選択することが好ましい。
- [0094] 前記アミド化反応における反応時間及び反応温度は、用いる化合物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、より好ましくは10～20時間である。また、反応温度は、反応性の観点から、好ましくは0℃以上、より好ましくは5℃以上、更に好ましくは10℃以上である。また、着色等の製品品質の観点から、好ましくは200℃以下、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは30℃以下である。
- [0095] 前記反応後、未反応の化合物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。
- [0096] なお、態様A及び態様Bのいずれにおいても、第2の製造形態では、前記した各工程を、工程(1)、工程(2A)又は工程(2B)、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。
- [0097] また、態様A及び態様Bを組み合わせて得られる疎水変性セルロース繊維であってもよく、即ち、イオン結合を介して連結した修飾基とアミド結合を介して連結した修飾基を有する疎水変性セルロース繊維であってもよい。この場合、工程(2A)と工程(2B)のいずれを先に行ってもよい。
- [0098] かくして、セルロース繊維に修飾基がイオン結合及び／又は共有結合を介して連結した、疎水変性セルロース繊維を得ることができる。
- [0099] <疎水変性セルロース繊維(B) (エーテル化セルロース繊維)>
- 本発明における疎水変性セルロース繊維(B) (エーテル化セルロース繊維とも言う)は、セルロース繊維表面に修飾基がエーテル結合を介して結合していることを特徴とし、好ましくはセルロースI型結晶構造を有するものである。なお、本明細書において、「エーテル結合を介して結合」とは、セルロース繊維表面の水酸基に修飾基が反応して、エーテル結合した状態を意味する。

[0100] エーテル化セルロース繊維における修飾基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭化水素基である。ここで、置換基を有してもよい炭化水素基において、炭化水素基としては、飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基等の芳香族炭化水素基、又はシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基が挙げられる。また、本発明における置換基を有してもよい炭化水素基において、置換基としては、ハロゲン原子、オキシエチレン基等のオキシアルキレン基及び水酸基等が挙げられる。

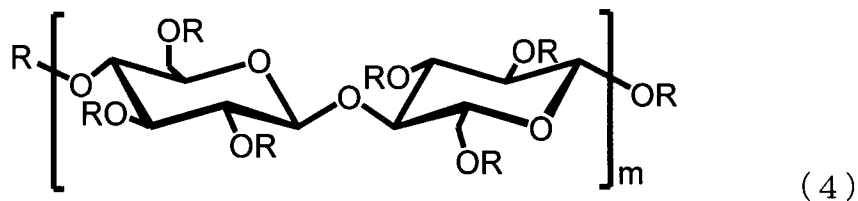
[0101] このようなエーテル化セルロース繊維の好適な態様（「態様1」とする）として、例えば、下記一般式（1）で表される置換基及び下記一般式（2）で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基がエーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースI型結晶構造を有するものが挙げられる。



〔式中、一般式（1）及び一般式（2）における R_0 は水素原子又は水酸基を示し、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数3以上30以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキルを示し、一般式（2）における n は0以上50以下の数、 A は炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示す。〕

[0102] 態様1の具体例としては、例えば、下記一般式（4）で表されるエーテル化セルロース繊維が例示される。

[0103] [化2]



[0104] 〔式中、 R は同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式（1）で表される置換基及び前記一般式（2）で表される置換基から選ばれる置換基を示し

、 m は20以上3000以下の整数が好ましく、但し、全ての R が同時に水素である場合を除く]

[0105] 一般式(4)で表されるエーテル化セルロース繊維は、前記置換基が導入されたセルロースユニットの繰り返し構造を有するものである。繰り返し構造の繰り返し数として、一般式(4)における m は、滑液表面性の観点から20以上3000以下の整数が好ましい。

[0106] (置換基を有していてもよい炭化水素基)

態様1のエーテル化セルロース繊維は、前記の一般式(1)及び下記一般式(2)で表される置換基から選ばれる1種又は2種以上の置換基を単独で又は任意の組み合わせで導入される。なお、導入される置換基が前記置換基群のいずれか一方の場合であっても、各置換基群においては同一の置換基であっても2種以上が組み合わさって導入されてもよい。

[0107] 滑液表面性の観点から、一般式(1)及び一般式(2)における R_0 は水酸基が好ましい。

[0108] 一般式(1)における R_1 の炭素数は、滑液表面性の観点から、好ましくは25以下である。具体的には、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、イコシル基、トリアコンチル基等が例示される。

[0109] 一般式(2)における R_1 の炭素数は、滑液表面性の観点から、好ましくは4以上であり、滑液表面性、入手性及び反応性向上の観点から、好ましくは27以下である。具体的には、前記した一般式(1)における R_1 と同じものが挙げられる。

[0110] 一般式(2)における A は、隣接する酸素原子とオキシアルキレン基を形成する。 A の炭素数は、滑液表面性、入手性及びコストの観点から、好ましくは2以上であり、同様の観点から、好ましくは4以下である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が例示される。

- [0111] 一般式(2)におけるnは、アルキレンオキサイドの付加モル数を示す。
nは、滑液表面性、入手性及びコストの観点から、好ましくは3以上であり、同様の観点から、好ましくは40以下である。
- [0112] 一般式(2)におけるAとnの組み合わせとしては、滑液表面性の観点から、好ましくはAが炭素数2以上3以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基で、nが0以上20以下の数の組み合わせである。
- [0113] 一般式(1)で表される置換基の具体例としては、例えば、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、イコシル基、プロピルヒドロキシエチル基、ブチルヒドロキシエチル基、ペンチルヒドロキシエチル基、ヘキシルヒドロキシエチル基、ヘプチルヒドロキシエチル基、オクチルヒドロキシエチル基、2-エチルヘキシルヒドロキシエチル基、ノニルヒドロキシエチル基、デシルヒドロキシエチル基、ウンデシルヒドロキシエチル基、ドデシルヒドロキシエチル基、ヘキサデシルヒドロキシエチル基、オクタデシルヒドロキシエチル基、イソオクタデシルヒドロキシエチル基、イコシルヒドロキシエチル基、トリアコンチルヒドロキシエチル基等が挙げられる。
- [0114] 一般式(2)で表される置換基の具体例としては、例えば、3-ブトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-オクトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、6-エチル-3-ヘキトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-デトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ウンデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ウンデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシエチレンオキシド-2-ヒドロキシープロピル基、3-ドデトキシ-2-ヒドロキシープロピル基、3-

ーヘキサデトキシエチレンオキシドー2ーヒドロキシープロピル基、3ーヘキサデトキシー2ーヒドロキシープロピル基、3ーオクタデトキシエチレンオキシドー2ーヒドロキシープロピル基、3ーオクタデトキシー2ーヒドロキシープロピル基等が挙げられる。なお、アルキレンオキサイドの付加モル数は0以上50以下であればよく、例えば、前記したエチレンオキシド等のオキシアルキレン基を有する置換基において付加モル数が10、12、13、20モルの置換基が例示される。

[0115] (導入率)

エーテル化セルロース繊維において、セルロースの無水グルコースユニット1モルに対する修飾基の導入率は、修飾基の種類により一概には限定できないが、滑液表面性の観点から、好ましくは0.0001モル以上であり、また、セルロースI型結晶構造を有し、滑液表面性の観点から、好ましくは1.5モル以下である。ここで、修飾基として、一般式(1)で表される置換基と一般式(2)で表される置換基のいずれもが導入されている場合は、合計した導入モル率のことである。なお、本明細書において、エーテル化セルロース繊維における修飾基の導入率は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0116] (平均繊維径)

本発明におけるエーテル化セルロース繊維としては、置換基の種類に関係なく、平均繊維径に特に限定はない。例えば、平均繊維径がマイクロオーダーの態様、平均繊維径がナノオーダーの態様が例示される。

[0117] マイクロオーダーの態様のエーテル化セルロース繊維は、滑液表面性、取扱い性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは5 μ m以上である。また、上限は特に設定されないが、滑液表面性、取扱い性の観点から、好ましくは100 μ m以下である。なお、本明細書において、マイクロオーダーのセルロース繊維の平均繊維径は、原料のセルロース繊維の平均繊維径と同じ方法で測定することができる。

[0118] ナノオーダーの態様のエーテル化セルロース繊維は、滑液表面性、取扱い

性、入手性、及びコストの観点から、好ましくは1 nm以上であり、滑液表面性及び取扱い性の観点から、好ましくは500 nm以下である。なお、本明細書において、ナノオーダーのセルロース繊維の平均繊維径は、アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径と同じ方法で測定することができる。

[0119] [エーテル化セルロース繊維の製造方法]

本発明におけるエーテル化セルロース繊維は、上記したようにセルロース繊維表面に、修飾基、好ましくは前記の置換基を有していてもよい炭化水素基がエーテル結合を介して結合しているが、修飾基の導入は、特に限定なく公知の方法に従って行うことができる。以下、態様1のエーテル化セルロース繊維を製造する方法の具体的な例を説明する。

[0120] 態様1のエーテル化セルロース繊維の製造方法の具体例として、上記の原料のセルロース繊維に対し、塩基存在下、特定の化合物を反応させる態様が挙げられる。

[0121] また、製造工程数低減の観点から、あらかじめ微細化されたセルロース繊維を原料のセルロース繊維として用いてよく、その場合の平均繊維径は、入手性およびコストの観点から、好ましくは1 nm以上である。また、上限は特に設定されないが、取扱い性の観点から、好ましくは500 nm以下である。

[0122] (塩基)

本製造方法においては、前記原料のセルロース繊維に塩基を混合する。

塩基としては、特に制限はないが、エーテル化反応を進行させる観点から、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1～3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール及びその誘導体、ピリジン及びその誘導体、並びにアルコキシドからなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

[0123] アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。

- [0124] 1～3級アミンとは、1級アミン、2級アミン、及び3級アミンのことであり、具体例としては、エチレンジアミン、ジエチルアミン、プロリン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。
- [0125] 4級アンモニウム塩としては、水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。
- [0126] イミダゾール及びその誘導体としては、1-メチルイミダゾール、3-アミノプロピルイミダゾール、カルボニルジイミダゾール等が挙げられる。
- [0127] ピリジン及びその誘導体としては、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピコリン等が挙げられる。
- [0128] アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシド等が挙げられる。
- [0129] 塩基の量は、原料のセルロース繊維の無水グルコースユニットに対して、エーテル化反応を進行させる観点から、好ましくは0.01当量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは10当量以下である。
- [0130] なお、前記原料のセルロース繊維と塩基の混合は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、特に制限はなく、例えば、水、イソプロパノール、*t*-ブタノール、ジメチルホルムアミド、トルエン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサン、1, 4-ジオキサン、及

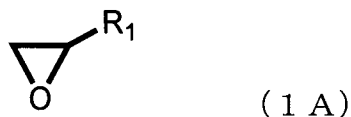
びこれらの混合物が挙げられる。

[0131] 原料のセルロース繊維と塩基の混合は、均一に混合できるのであれば、温度や時間は特に制限はない。

[0132] 次に、前記で得られた原料のセルロース繊維と塩基の混合物に、修飾基を導入するための化合物、好ましくは置換基を有していてもよい炭化水素基を導入するための化合物を添加して、原料のセルロース繊維とかかる化合物とを反応させる。かかる化合物としては、原料のセルロース繊維と反応する際に、好ましくは前記一般式（１）で表される置換基及び一般式（２）で表される置換基から選ばれる１種又は２種以上の置換基をエーテル結合を介して結合させることができるものであれば特に制限はなく、本発明においては、反応性及び非ハロゲン含有化合物の観点から、反応性を有する環状構造基を有する化合物を用いることが好ましく、エポキシ基を有する化合物を用いることがより好ましい。以下に、それぞれの化合物を例示する。

[0133] 一般式（１）で表される置換基をエーテル結合を介して結合させることができる化合物としては、例えば、下記一般式（１Ａ）で示される酸化アルキレン化合物及び一般式（１Ｂ）で示されるアルキルハライドが好ましい。かかる化合物は公知技術に従って調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該化合物の総炭素数としては、滑液表面性の観点から、好ましくは３以上であり、滑液表面性の観点から、好ましくは３２以下である。

[0134] [化3]



[0135] [式中、 R_1 は炭素数３以上３０以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す。]

[0136] $X - (CH_2)_2 - R_1$ (1 B)

[式中、 R_1 は炭素数３以上３０以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、

Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれるハロゲン原子である。]

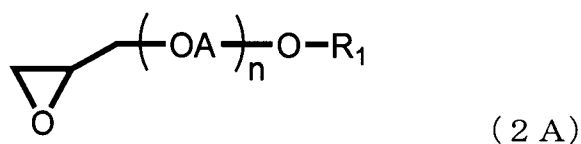
[0137] 一般式(1A)及び(1B)における R_1 の炭素数は、滑液表面性の観点から、好ましくは4以上であり、滑液表面性の観点から、好ましくは25以下である。具体的には、一般式(1)で表される置換基における R_1 の項に記載のものを挙げるができる。

[0138] 一般式(1A)で示される化合物の具体例としては、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシオクタデカンが挙げられる。

一般式(1B)で示される化合物の具体例としては、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロオクタン、1-クロロデカン、1-クロロドデカン、1-クロロヘキサデカン、1-クロロオクタデカン、1-ブromoペンタン、1-ブromoヘキサン、1-ブromoオクタン、1-ブromoデカン、1-ブromoドデカン、1-ブromoヘキサデカン、1-ブromoオクタデカン、1-ヨードペンタン、1-ヨードヘキサン、1-ヨードオクタン、1-ヨードデカン、1-ヨードドデカン、1-ヨードヘキサデカン、1-ヨードオクタデカンが挙げられる。

[0139] 一般式(2)で表される置換基をエーテル結合を介して結合させることができる化合物としては、例えば、下記一般式(2A)で示されるグリシジルエーテル化合物が好ましい。かかる化合物は公知技術に従って調製したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該化合物の総炭素数としては、滑液表面性の観点から、5以上が好ましく、滑液表面性の観点から、100以下が好ましい。

[0140] [化4]



[0141] [式中、 R_1 は炭素数3以上30以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、Aは炭

素数 1 以上 6 以下の直鎖又は分岐鎖の 2 価の飽和炭化水素基、 n は 0 以上 5 0 以下の数を示す]

[0142] 一般式 (2 A) における R_1 の炭素数は、滑液表面性の観点から、好ましくは 4 以上であり、滑液表面性の観点から、好ましくは 27 以下である。具体的には、一般式 (2) で表される置換基における R_1 の項に記載のものを挙げることができる。

[0143] 一般式 (2 A) における A は隣接する酸素原子とオキシアルキレン基を形成する。A の炭素数は、入手性及びコストの観点から、好ましくは 2 以上であり、同様の観点から、好ましくは 4 以下である。具体的には、一般式 (2) で表される置換基における A の項に記載のものが例示され、なかでも、エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

[0144] 一般式 (2 A) における n は、アルキレンオキサイドの付加モル数を示す。 n は、入手性及びコストの観点から、好ましくは 3 以上、であり、同様の観点から、好ましくは 40 以下である。

[0145] 一般式 (2 A) で示される化合物の具体例としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、イソステアリルグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが挙げられる。

[0146] 修飾基を導入するための化合物の量は、得られるエーテル化セルロース繊維における修飾基の所望の導入率により決めることができるが、反応性の観点から、原料のセルロース繊維の無水グルコースユニットに対して、好ましくは 0.01 当量以上であり、製造コストの観点から、好ましくは 10 当量以下である。

[0147] (エーテル化反応)

前記化合物と原料のセルロース繊維とのエーテル化反応は、溶媒の存在下で、両者を混合することにより行うことができる。溶媒としては、特に制限はなく、前記塩基を存在させる際に使用できると例示した溶媒を用いることができる。

- [0148] 溶媒の使用量としては、原料のセルロース繊維や修飾基を導入するための化合物の種類によって一概には決定されないが、原料のセルロース繊維100質量部に対して、反応性の観点から、好ましくは30質量部以上、であり、生産性の観点から、好ましくは10,000質量部以下である。
- [0149] 混合条件としては、原料のセルロース繊維や修飾基を導入するための化合物が均一に混合され、十分に反応が進行できるのであれば特に制限はなく、連続的な混合処理は行っても行わなくてもよい。1Lを超えるような比較的大きな反応容器を用いる場合には、反応温度を制御する観点から、適宜攪拌を行ってもよい。
- [0150] 反応温度としては、原料のセルロース繊維や修飾基を導入するための化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性を向上させる観点から、好ましくは40℃以上であり、熱分解を抑制する観点から、好ましくは120℃以下である。
- [0151] 反応時間としては、原料のセルロース繊維や修飾基を導入するための化合物の種類及び目標とする導入率によって一概には決定されないが、反応性の観点から、好ましくは0.5時間以上であり、生産性の観点から、好ましくは60時間以下である。
- [0152] 反応後は、未反応の化合物や塩基等を除去するために、適宜後処理を行うことができる。所望により、更に乾燥（真空乾燥など）を行ってもよい。
かくして、エーテル化セルロース繊維が得られる。
- [0153] 上記の疎水変性セルロース繊維（A）及び（B）のいずれに関しても、得られた疎水変性セルロース繊維は、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、乾燥した粉末状の疎水変性セルロース繊維を得て、これを使用することもできる。ここで「粉末状」とは、疎水変性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。
- [0154] 粉末状の疎水変性セルロース繊維としては、例えば、前記セルロース繊維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；前記セルロース繊維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；前記セルロース繊維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、前記セルロース繊維の分散液を大気中で噴霧し、乾燥させる方法である。

[0155] 得られた微細セルロース繊維の平均繊維径は、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは0.1 nm以上、より好ましくは0.5 nm以上、更に好ましくは1 nm以上、更に好ましくは2 nm以上、より更に好ましくは3 nm以上である。また、同様の観点から、好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下、更に好ましくは20 nm以下、更に好ましくは10 nm以下、更に好ましくは6 nm以下、より更に好ましくは5 nm以下である。

[0156] 得られた微細セルロース繊維の長さ（平均繊維長）としては、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは150 nm以上、より好ましくは200 nm以上である。また、同様の観点から、好ましくは1000 nm以下、より好ましくは750 nm以下、更に好ましくは500 nm以下、更に好ましくは400 nm以下である。

[0157] なお、本発明において、セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、前記の範囲に限定されるものではなく、例えばマイクロメートルのオーダーのものであっても使用することができる。

[0158] また、得られた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、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上、更に好ましくは40以上、更に好ましくは50以上であり、同様の観点から、好ましくは150以下、より好ましくは140以下、更に好ましくは130以下、更に好ましくは100以下、更に好ましくは95以下、更に好ましくは90以下である。また、平均アスペクト比が上記範囲内にある場合、アスペクト比の標準偏差としては、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは45以下であり、

下限は特に設定されないが、経済性の観点から、好ましくは4以上である。前記低アスペクト比の微細セルローズ繊維は、耐熱性に優れるだけでなく、樹脂組成物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。

[0159] <SP値が10以下の油>

本発明においては、前記のようにして定義されるSP値が10以下の油を、膜を構成する潤滑油として使用する。

[0160] 本明細書におけるSP値とは、Fedors法で計算される溶解度パラメーター（単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）を示し、例えば、参考文献「SP値基礎・応用と計算方法」（情報機構社、2005年）、*Polymer handbook Third edition* (A Wiley-Interscience publication, 1989)等に記載されている。

[0161] SP値が10以下の油の質量平均分子量には特に制限はないが、好ましくは100以上であり、また、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは20,000以下である。

[0162] 本発明の膜中のSP値が10以下の油の量としては、特に限定されないが、該油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは55質量%以上であり、更に好ましくは60質量%以上である。また、同様の観点から、好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは97質量%以下であり、更に好ましくは96質量%以下である。SP値が10以下の油が2種以上の場合、SP値が10以下の油の量は各油の合計量である。

[0163] 本発明の膜における疎水変性セルローズ繊維中のセルローズ繊維とSP値が10以下の油との質量比（セルローズ繊維：SP値が10以下の油）は特に制限されないが、下記の滑液表面性を発揮させる観点から、好ましくは1：1以上、より好ましくは1：2以上、更に好ましくは1：3以上である。また、膜の耐久性の観点から、好ましくは1：100以下、より好ましくは

1 : 50 以下、更に好ましくは 1 : 20 以下である。なお、疎水変性セルロース繊維中のセルロース繊維の量は、換算量として、後述の実施例に記載の方法に従って求めることができる。

[0164] 本発明で使用されるSP値が10以下の油としては、例えば、オレイン酸（SP値：9.2）、D-リモネン（SP値：9.4）、PEG400（SP値：9.4）、コハク酸ジメチル（SP値：9.9）、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール（SP値：8.9）、ラウリン酸ヘキシル（SP値：8.6）、ラウリン酸イソプロピル（SP値8.5）、ミリスチン酸イソプロピル（SP値8.5）、パルミチン酸イソプロピル（SP値8.5）、オレイン酸イソプロピル（SP値：8.6）、ヘキサデカン（SP値：8.0）、オリーブ油（SP値：9.3）、ホホバ油（SP値：8.6）、スクアラン（SP値：7.9）、流動パラフィン（SP値：7.9）、フロリナートFC-40（3M社製、SP値：6.1）、フロリナートFC-43（3M社製、SP値：6.1）、フロリナートFC-72（3M社製、SP値：6.1）、フロリナートFC-770（3M社製、SP値：6.1）、KF96-1cs（信越化学社製、SP値：7.3）、KF-96-10cs（信越化学社製、SP値：7.3）、KF-96-50cs（信越化学社製、SP値：7.3）、KF-96-100cs（信越化学社製、SP値：7.3）、KF-96-1000cs（信越化学社製、SP値：7.3）等が挙げられる。これらの中では、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、油のSP値は、好ましくは9.5以下、より好ましくは9.0以下、更に好ましくは8.5以下である。

[0165] <高分子化合物>

本発明の膜は、前述の成分に加えて、SP値が10以下の油の流動物への移行抑制及び膜の耐久性の観点から、高分子化合物を含んでいることが好ましい。

本発明の膜を構成する高分子化合物は、下記の(X)及び(Y)からなる群より選択される1種以上の高分子化合物であり、SP値が10以下の油の流動物

への移行抑制及び膜の耐久性の観点から、(X)の高分子化合物が好ましい。

(X)エステル基、アミド基、ウレタン基、イミノ基、エーテル基又はカーボネート基を有する縮重合系高分子

(Y)側鎖にエステル基若しくはアミド基を有するメタクリル系又はアクリル系高分子

[0166] 前記高分子化合物は、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、分子量10万以上の高分子成分を含有するものが好ましい。高分子化合物中のこのような高分子成分の成分量としては、同様の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、同様の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。高分子化合物の質量平均分子量や高分子化合物中の分子量10万以上の高分子成分の成分量は、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。

[0167] 前記高分子化合物の質量平均分子量としては、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは1000以上であり、同様の観点から、好ましくは50万以下である。

[0168] エステル基を有する縮重合系高分子(X)としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、及びアルケニルコハク酸等のジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のジオールとの縮合物等が挙げられる。

[0169] アミド基を有する縮重合系高分子(X)としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、及びアルケニルコハク酸等のジカルボン酸と、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族ジアミン等のジアミンとの縮合物等が挙げられる。

[0170] ウレタン基を有する縮重合系高分子(X)としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメ

チレンジイソシアネート等のジイソシアネートと、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のジオールとの縮合物等が挙げられる。

[0171] イミノ基を有する縮重合系高分子(X)としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、ブチレンイミン、ジメチルエチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン等のアルキルイミンの縮合物やメラミン・ホルムアミド縮合物等が挙げられる。

[0172] エーテル基を有する縮重合系高分子(X)としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドの縮合物、エピクロロヒドリンとビスフェノールAの縮合物、ホルムアルデヒドの縮合物等が挙げられる。

[0173] カーボネート基を有する縮重合系高分子(X)としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのポリオールとホスゲンとの縮合物等が挙げられる。

[0174] 縮重合系高分子(X)は、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、3官能性以上のモノマーを構成単位としてさらに含むものが好ましい。

[0175] 3官能性以上のモノマーとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ(メチルエチレン)トリアミン、ジブチレントリアミン、トリブチレントetraミン、ペンタペンチレンヘキサミン等の3官能性以上のアミン、トリメチロール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン等の3官能性以上のアルコール、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の3官能性以上のカルボン酸が挙げられ

、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（メチルエチレン）トリアミン、ジブチレントリアミン、トリブチレンテトラミン、ペンタペンチレンヘキサミン等の3官能性以上のアミンである。

[0176] 縮重合系高分子(X)は、3官能性以上のモノマーを構成単位としてさらに含むことにより架橋点が形成され、架橋点が形成されることによって、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性が向上すると考えられる。

[0177] 縮重合系高分子(X)における、3官能性以上のモノマーの含有率は、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは0.2モル%以上であり、より好ましくは0.5モル%以上であり、更に好ましくは2.5モル%以上であり、SP値が10以下の油の移行性の観点から、好ましくは25モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下であり、更に好ましくは15モル%以下である。

[0178] 縮重合系高分子(X)は、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは下記の(a)及び(b)からなる群より選択される1種以上の高分子化合物であり、SP値が10以下の油の流動物への移行抑制及び膜の耐久性の観点から、(a)のポリアミド化合物がより好ましい。

(a)ポリアミド化合物

(b)ポリアルキレンイミン化合物

[0179] (a)ポリアミド化合物

ポリアミド化合物としては、セルロース構造を有さず、かつ、アミド結合(—CONH—)を有する高分子化合物であれば、いかなる化学構造を有するポリアミド化合物を使用することもできる。ポリアミド化合物は、例えば、主として脂肪族骨格からなるナイロンであってもよいし、主として芳香族骨格をもつアラミドであってもよい。更にはこの両者以外の骨格構造を有するものでもよい。一方で好適に用いられる構造体としては、ジアミンと、モノカルボン酸、ジカルボン酸及び重合脂肪酸からなる群より選択される1種

以上のカルボン酸とからなるポリアミドが挙げられる。

[0180] ポリアミド化合物の質量平均分子量としては、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは5000以上、より好ましくは1万以上、更に好ましくは2万以上、更に好ましくは3万以上であり、同様の観点から、好ましくは50万以下、より好ましくは25万以下、更に好ましくは10万以下、更に好ましくは5万以下である。

[0181] ポリアミド化合物は、通常、環状ラクタムの開環重合反応や、アミノ酸やその誘導体の自己縮合反応、カルボン酸とアミン化合物との縮重合反応などにより得られる。カルボン酸とアミン化合物との縮重合反応によるポリアミド化合物は、例えば、カルボン酸とアミン化合物とを縮合（縮重合）反応させて得ることができる。

[0182] 縮重合反応の一方の原料であるカルボン酸においては、モノカルボン酸、ジカルボン酸及び重合脂肪酸を好適に用いることができる。

[0183] モノカルボン酸としては、ポリアミド化合物が生成する反応における重合停止剤の役割を果たすことができるもの、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギジン酸、及びベヘニン酸などが挙げられる。また、不飽和脂肪酸モノカルボン酸としては、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エルシン酸、天然油脂より得られる混合脂肪酸（トール油脂肪酸、米ヌカ脂肪酸、大豆油脂肪酸、牛脂脂肪酸等）などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

本発明に用いられるモノカルボン酸は、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは炭素数8以上24以下のものであり、より好ましくは炭素数10以上22以下のものであり、更に好ましくは炭素数12以上18以下のものである。

[0184] ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、及びアルケニルコハク酸が挙げられる。アルケニルコハク酸としては、好ましくは、アルケニル

基が炭素数4～20のものが好ましい。

[0185] 重合脂肪酸とは、不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸を重合して得られる重合物、または不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸のエステル化物を重合して得られる重合物である。重合脂肪酸としては、植物油由来のダイマー酸の脱水縮合反応により得られる構造物が挙げられる。

[0186] 当該不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸としては、通常1～3の不飽和結合を有する総炭素数が8～24の不飽和脂肪酸が用いられる。これらの不飽和脂肪酸として、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、天然の乾性油脂肪酸、天然の半乾性油脂肪酸などが挙げられる。また、不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸のエステルとしては、前記不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸と脂肪族アルコール、好ましくは、炭素数1～3の脂肪族アルコールとのエステルが挙げられる。前記不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸を重合して得られる重合物、または不飽和結合を有する一塩基性脂肪酸のエステル化物を重合して得られる重合物である重合脂肪酸は、二量体を主成分とするものが好ましい。例えば、炭素数18の不飽和脂肪酸の重合物として、その組成が、炭素数18の一塩基酸（単量体）0～10質量%、炭素数36の二塩基酸（二量体）60～99質量%、炭素数54の三塩基酸以上の酸（三量体以上）30質量%以下のものが市販品として入手できる。

[0187] 更に、カルボン酸成分としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸及び重合脂肪酸のほか、膜の物性を阻害しない範囲で、その他のカルボン酸を加えてもよい。

[0188] これらカルボン酸においては、モノカルボン酸と重合脂肪酸の組み合わせが特に好適に用いられる。なお、カルボン酸は、炭素数1～3のアルコールとのエステルであってもよい。

[0189] また、縮重合反応の他方の原料であるアミン化合物としては、ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコールなどが挙げられる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テ

トラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（メチルエチレン）トリアミン、ジブチレントリアミン、トリブチレントトラミン、ペンタペンチレンヘキサミン等のポリアルキレンポリアミン、（オルト、パラ又はメタ）キシレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなどの芳香族ジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミンが挙げられる。アミノカルボン酸としては、メチルグリシン、トリメチルグリシン、6-アミノカプロン酸、 δ -アミノカプリル酸、 ϵ -カプロラクタムなどが挙げられる。アミノアルコールとしては、エタノールアミン、プロパノールアミンなどが挙げられる。

[0190] また、アミン化合物として、ポリアミド化合物が生成する反応における重合停止剤の役割として、モノアミンを使用することができる。

[0191] これら原料として使用される各化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

[0192] また、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、アミン化合物として、好ましくはポリアミンを含むアミン成分、より好ましくは、前記アミン化合物として、ジアミンと、トリアミン、テトラミン、ペンタミン及びヘキサテトラアミンからなる群から選ばれる1種以上とを併用するアミン成分（「アミン成分1」とする。）や、2種以上のジアミンを含むアミン成分（「アミン成分2」とする。）を用いることができる。滑落速度の観点から、アミン化合物としてはアミン成分1の方がより好ましい。アミン成分1における各成分の併用時の質量比としては、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、〔ジアミン：トリアミン、テトラミン、ペンタミン及びヘキサミンからなる群から選ばれる1種以上〕が、好ましくは99.5：0.5～50：50であり、より好ましくは99：1～60：40であり、更に好ましくは95：5～70：30である。アミン成分2における各成分の併用時の質量比としては、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、〔一方のジアミン：他方のジアミン〕が、好ましくは99.5：0.5～50：50であり、より好ましくは99：1～60：

40であり、更に好ましくは95：5～64：36である。一方のジアミンとしては、例えばエチレンジアミン等が挙げられ、他方のジアミンとしては、例えばメタキシレンジアミン等が挙げられる。

[0193] (b) ポリアルキレンイミン化合物

ポリアルキレンイミン化合物とは、主鎖がアルキレン基とアミノ基からなる繰返し単位であり、下記式(A)及び/又は式(B)の構造の繰返し単位を有する高分子化合物である。

[0194] [化5]



[0195] 前記式(A)及び式(B)中、Qはアルキレン基を示す。ここで、Qで示されるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。アルキレン基は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。これらのうち、アルキレン基がエチレン基であることが好ましい。すなわち、ポリアルキレンイミンはポリエチレンイミンであることが好ましい。

[0196] ポリアルキレンイミン化合物の質量平均分子量としては、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上、更に好ましくは5000以上、更に好ましくは1万以上であり、同様の観点から、好ましくは20万以下、より好ましくは10万以下、更に好ましくは5万以下、更に好ましくは2万以下である。

[0197] 高分子(Y)、即ち、側鎖にエステル基若しくはアミド基を有するメタクリル系又はアクリル系高分子としては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート等のポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリN-メチル(メタ)アクリルアミド、ポリN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ポリN-フェニル(メタ)アクリルアミド等のポリ(メタ)アク

リルアミド等が挙げられる。

[0198] 本発明の膜が高分子化合物を含む場合、膜中の高分子化合物の量としては、特に限定されないが、SP値が10以下の油の移行性及び膜の耐久性の観点から、好ましくは4質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、同様の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。高分子化合物が2種以上の場合、高分子化合物の量は各高分子化合物の合計量である。

[0199] 本発明の膜には本発明の効果を損なわない任意成分が含まれていてもよい。膜におけるこれらの任意成分の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上であり、更に好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。任意成分が2種以上の場合、任意成分の量は各任意成分の合計量である。

[0200] [成形体への膜の形成方法]

本発明の成形体への膜の形成方法とは、疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する分散体を調製する工程1、及び工程1で調製された分散体を成形体に塗布する工程2を有するものである。

[0201] <工程1>

疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する分散体は、これらの成分と溶媒とを混合することにより調製することができる。

[0202] 溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、エタノール、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0203] これらの成分の混合条件としては、例えば、15~35℃が好ましい。更に、混合時間としては、10~60分間が好ましい。

[0204] <工程2>

工程1で得られた分散体を、ガラス、樹脂等の固体表面を有する成形体に塗布する。塗布の方法としては、例えば、アプリケーション、バーコーダー、

スピンコーター等を使用して塗布する方法が挙げられる。成形体上の塗膜の厚みとしては、滑落速度、耐久性の観点から、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ であり、塗布性の観点から、好ましくは $2000\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1500\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1200\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0205] 次いで、塗膜を乾燥させて膜を得る。乾燥条件としては、減圧下でも常圧下でもよく、温度範囲としては $15\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、乾燥のための時間としては、 $1\sim 24$ 時間が好ましい。

[0206] このようにして、膜、好ましくは滑液表面膜が形成され、膜を有する成形体が得られる。

[0207] [成形体]

膜を有する成形体は前述のようにして製造することができ、前述の膜を有する成形体は、本発明に包含される。

[0208] 本発明の膜、好ましくは滑液表面膜を前述のように固体表面に適用することにより、固体表面を滑液表面に改質することができる。従って本発明は、固体表面を滑液表面に改質するための前述の膜を包含するものである。本発明の膜は油性成分の付着防止効果が高いだけでなく、その効果を長期間維持できることから、各種用途、例えば、日用品、化粧品、家電製品などの包装材として、ブリスターパックやトレイ、お弁当の蓋等の包装容器、食品容器、工業部品の輸送や保護に用いる工業用トレイ等に好適に用いることができる。

[0209] [膜用分散体]

本発明の一態様として、セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜用分散体が提供される。かかる膜用分散体は、膜、好ましくは滑液表面膜を形成させるための塗工液として提供され得る。かかる膜用分散体は、必要に応じて、前記[成形体への膜の形成方法]に列挙された溶媒やその他の成分を含有していてもよい。

- [0210] 膜用分散体における疎水変性セルロース繊維の含有量は、SP値が10以下の油の移行抑制及び耐久性の観点から、好ましくは0.2質量%以上であり、より好ましくは0.3質量%以上であり、更に好ましくは0.4質量%以上である。また、同様の観点から、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは5質量%以下である。
- [0211] 膜用分散体におけるSP値が10以下の油の含有量は、該油の移行抑制及び耐久性の観点から、好ましくは4.0質量%以上であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、更に好ましくは6.0質量%以上である。また、同様の観点から、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは15質量%以下である。
- [0212] 膜用分散体における溶媒の含有量は、疎水変性セルロース繊維等を十分に分散させる観点から、好ましくは80.0質量%以上であり、より好ましくは85.0質量%以上であり、更に好ましくは88.0質量%以上である。また、膜形成時間の短縮化の観点から、好ましくは92.8質量%以下であり、より好ましくは91.7質量%以下であり、更に好ましくは90.6質量%以下である。
- [0213] 膜用分散体が高分子化合物を含有する場合、該膜用分散体における高分子化合物の含有量は、SP値が10以下の油の移行抑制及び耐久性の観点から、好ましくは0.8質量%以上であり、より好ましくは1.0質量%以上であり、更に好ましくは1.2質量%以上である。また、同様の観点から、好ましくは3.0質量%以下であり、より好ましくは2.5質量%以下であり、更に好ましくは2.0質量%以下である。
- [0214] 前記分散体には本発明の効果を損なわない任意成分が含まれていてもよい。分散体におけるこれらの任意成分の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上であり、更に好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。任意成分が2種以上の場合、任意成分の量は各任意成分の合計量である。

[0215] 上述した実施形態に関し、本発明は、さらに以下の膜、該膜を有する成形体、成形体への膜の形成方法及び膜用分散体を開示する。

[0216] <1> セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜。

[0217] <2> 膜の好ましい表面硬度が、微小硬度計で測定した場合、マルテンス硬さ(HM)として0.1(N/mm²)以上である、<1>に記載の膜。

<3> 膜の算術平均粗さが、好ましくは0.3μm以上、より好ましくは0.5μm以上、更に好ましくは0.8μm以上であり、そして、好ましくは40μm以下、より好ましくは35μm以下、更に好ましくは30μm以下である、<1>又は<2>に記載の膜。

<4> 膜の厚みが、好ましくは1μm以上、より好ましくは3μm以上、更に好ましくは5μm以上であり、そして、好ましくは2000μm以下、より好ましくは1200μm以下、更に好ましくは500μm以下、更に好ましくは100μm以下である、<1>~<3>のいずれか一つに記載の膜。

<5> 膜の滑落角が、好ましくは80°以下、より好ましくは50°以下、更に好ましくは40°以下である、<1>~<4>のいずれか一つに記載の膜。

<6> 膜の滑落速度が、好ましくは1.5cm/分以上、より好ましくは2.0cm/分以上、更に好ましくは2.5cm/分以上であり、そして、5回目の測定時の滑落速度が、好ましくは1.5cm/分以上、より好ましくは2.0cm/分以上、更に好ましくは2.5cm/分以上である、<1>~<5>のいずれか一つに記載の膜。

<7> 膜の潤滑油移行率が、好ましくは10.0%以下、より好ましくは7.5%以下、更に好ましくは5.0%以下、更に好ましくは0%である、<1>~<6>のいずれか一つに記載の膜。

<8> 疎水変性セルロース繊維が、セルロース繊維のアニオン性基及び水

酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなるものであり、好ましくはセルロース繊維のアニオン性基に修飾基が結合されたものであり、より好ましくはアニオン性基がカルボキシ基であって、セルロース繊維のカルボキシ基に修飾基が結合されたものである、〈1〉~〈7〉のいずれか一つに記載の膜。

〈9〉 疎水変性セルロース繊維の結晶化度が、好ましくは10%以上であり、そして、好ましくは90%以下である、〈1〉~〈8〉のいずれか一つに記載の膜。

〈10〉 疎水変性セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の好ましい範囲が、微細セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の好ましい範囲と同じである、〈1〉~〈9〉のいずれか一つに記載の膜。

〈11〉 膜中の疎水変性セルロース繊維の量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である、〈1〉~〈10〉のいずれか一つに記載の膜。

〈12〉 疎水変性セルロース繊維が、好ましくは、疎水変性セルロース繊維(A)又は疎水変性セルロース繊維(B)、より好ましくは疎水変性セルロース繊維(A)、更に好ましくは酸化セルロース繊維に修飾基が結合されてなるものである、〈1〉~〈11〉のいずれか一つに記載の膜。

〈13〉 疎水変性セルロース繊維(A)における修飾基の平均結合量が、好ましくは0.01mmol/g以上、より好ましくは0.05mmol/g以上、更に好ましくは0.1mmol/g以上、更に好ましくは0.3mmol/g以上、更に好ましくは0.5mmol/g以上であり、そして、好ましくは3mmol/g以下、より好ましくは2.5mmol/g以下、更に好ましくは2mmol/g以下、更に好ましくは1.8mmol/g以下、更に好ましくは1.5mmol/g以下である、〈1〉~〈12〉のいずれか一つに記載の膜。

<14> 疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の導入率が、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上、更に好ましくは50%以上、更に好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であり、そして、好ましくは99%以下、より好ましくは97%以下、更に好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下である、<1>~<13>のいずれか一つに記載の膜。

<15> アニオン変性セルロース繊維中に含まれるアニオン性基が、好ましくはカルボキシ基、スルホン酸基及びリン酸基であり、より好ましくはカルボキシ基であり、そして、アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基のカウンターイオンが、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン及びプロトンである、<1>~<14>のいずれか一つに記載の膜。

<16> アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基含有量が、好ましくは0.1mmol/g以上、より好ましくは0.4mmol/g以上、更に好ましくは0.6mmol/g以上、更に好ましくは0.8mmol/g以上であり、そして、好ましくは3mmol/g以下、より好ましくは2mmol/g以下、更に好ましくは1.8mmol/g以下である、<1>~<15>のいずれか一つに記載の膜。

<17> アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の好適な範囲が、微細セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の好ましい範囲と同じである、<1>~<16>のいずれか一つに記載の膜。

<18> 疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基が、好ましくは、炭化水素基であり、より好ましくは、鎖式飽和炭化水素基、鎖式不飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基、及び芳香族炭化水素基等の炭化水素基であり、更に好ましくは、炭化水素基の炭素数が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは24以下、更に好ましくは18以下である、<1>~<17>のいずれか一つに記載の膜。

<19> 鎖式飽和炭化水素基の一つの修飾基における炭素数が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、更に好ましくは6以上、更に好ましくは8以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは24以下、更に好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である、<1>~<18>のいずれか一つに記載の膜。

<20> 鎖式飽和炭化水素基が、好ましくは、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、イソブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、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、ドコシル基、オクタコサニル基であり、より好ましくは、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、イソブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、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、ドコシル基、オクタコサニル基である、<1>~<19>のいずれか一つに記載の膜。

<21> 鎖式不飽和炭化水素基の炭素数が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である、<1>~<20>のいずれか一つに記載の膜。

<22> 鎖式不飽和炭化水素基が、好ましくは、エチレン基、プロピレン基、ブテン基、イソブテン基、イソプレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ドデセン基、トリデセン基、テトラデセン基、オクタデセン基であり、より好ましくは、エチレン基、プロピレン基、ブテン基、イソブテン基、イソプレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基、オクテン基、ノネン基、デセン基、ドデセン基である、<1>~<21>のいずれか一つに記載の膜。

<23> 環式飽和炭化水素基の炭素数が、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である、<1>~<22>のいずれか一つに記載の膜。

<24> 環式飽和炭化水素基が、好ましくは、シクロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロオクタデシル基であり、より好ましくは、シクロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基である、<1>~<23>のいずれか一つに記載の膜。

<25> 芳香族炭化水素基が、好ましくはアリール基及びアラルキル基からなる群より選ばれるものであり、前記アリール基の総炭素数が好ましくは6以上であり、そして、好ましくは24以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは10以下であり、前記アラルキル基の総炭素数が、好ましくは7以上、より好ましくは8以上であり、そして、好ましくは24以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは14以下、更に好ましくは13以下、更に好ましくは11以下である、<1>~<24>のいずれか一つに記載の膜。

<26> アリール基が、好ましくはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ターフェニル基、及びこれらの基がさらに置換基で置換された基であり、より好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基であり、アラルキル基が、好ましくは、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、及びこれらの基の芳香族基がさらに置換基で置換された基であり、より好ましくはベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フ

エニルヘキシル基、フェニルヘプチル基である、＜1＞～＜25＞のいずれか一つに記載の膜。

＜27＞ 第1～3級アミンの炭素数が、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である（ただし、アミノ変性シリコン化合物を除く。）、＜1＞～＜26＞のいずれか一つに記載の膜。

＜28＞ 第1～3級アミンが、好ましくはエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン、ステアリルアミン、ジステアリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリン、及びベンジルアミン、並びにアミノ変性シリコン化合物等であり、第4級アンモニウム化合物が、好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）、テトラブチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドであり、より好ましくは、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン、ジステアリルアミン、アミノ変性シリコン化合物、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAH）、アニリンで

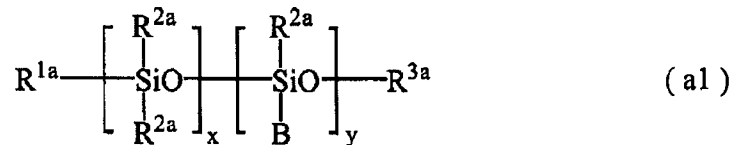
あり、更に好ましくはプロピルアミン、ドデシルアミン、アミノ変性シリコーン化合物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、アニリンであり、更に好ましくはアミノ変性シリコーン化合物である、<1>~<27>のいずれか一つに記載の膜。

<29> アミノ変性シリコーン化合物が、好ましくは、25℃での動粘度が10~20,000 mm²/s、より好ましくは200~10,000 mm²/s、更に好ましくは500~5,000 mm²/sである、<1>~<28>のいずれか一つに記載の膜。

<30> アミノ変性シリコーン化合物が、好ましくは、アミノ当量400~8,000 g/mol、より好ましくは400~8,000 g/mol、更に好ましくは600~5,000 g/mol、更に好ましくは800~3,000 g/molである、<1>~<29>のいずれか一つに記載の膜。

<31> アミノ変性シリコーン化合物が、好ましくは、一般式(a1)で表される化合物である、<1>~<30>のいずれか一つに記載の膜。

[0218] [化6]



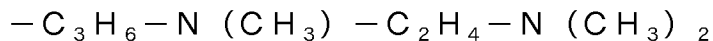
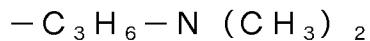
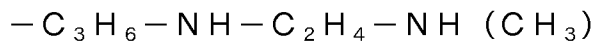
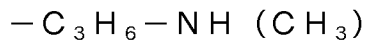
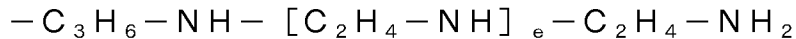
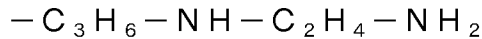
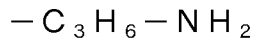
[0219] [式中、R^{1a}は炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1~3のアルコキシ基又は水素原子から選ばれる基を示し、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。R^{2a}は炭素数1~3のアルキル基、ヒドロキシ基又は水素原子から選ばれる基であり、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。Bは少なくとも一つのアミノ基を有する側鎖を示し、R^{3a}は炭素数1~3のアルキル基又は水素原子を示す。x及びyはそれぞれ平均重合度を示し、該化合物の25℃の動粘度及びアミノ当量が上記範囲になるように選ばれる。尚、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}はそれぞれ同一で

も異なっても良く、また複数個の R^{2a} は同一でも異なっても良い。

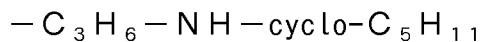
]

<32> 一般式 (a1) の化合物において、滑液表面性及び油の流動物への移行抑制の観点から、x は好ましくは 10~10,000 の数、より好ましくは 20~5,000 の数、更に好ましくは 30~3,000 の数であり、y は好ましくは 1~1,000 の数、より好ましくは 1~500 の数、更に好ましくは 1~200 の数であり、一般式 (a1) の化合物の質量平均分子量は、好ましくは 2,000~1,000,000、より好ましくは 5,000~100,000、更に好ましくは 8,000~50,000 である、<1>~<31> のいずれか一つに記載の膜。

<33> 一般式 (a1) におけるアミノ基を有する側鎖 B としては、下記のもの好ましい、<1>~<32> のいずれか一つに記載の膜。



2



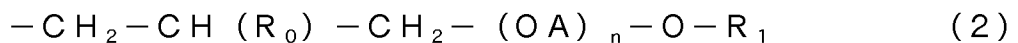
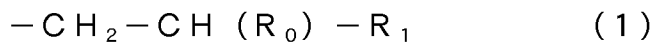
(ここで、e、f、g は、それぞれ 1~30 の数である。)

<34> アミノ変性シリコーン化合物の好ましい具体例としては、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の TSF4703、TSF4708、東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製の SF8457C、SF8417、BY16-209、BY16-892、BY16-898、FZ

−3760、信越化学工業（株）製のKF8002、KF867、KF−864、BY16−213、BY16−853Uである、〈1〉〜〈33〉のいずれか一つに記載の膜。

〈35〉 疎水変性セルロース繊維（B）における修飾基が、好ましくは置換基を有していてもよい炭化水素基であり、置換基を有してもよい炭化水素基において、好ましい炭化水素基が、飽和もしくは不飽和の直鎖もしくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基等の芳香族炭化水素基、又はシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基であり、置換基を有してもよい炭化水素基における好ましい置換基としては、ハロゲン原子、オキシエチレン基等のオキシアルキレン基及び水酸基等である、〈1〉〜〈34〉のいずれか一つに記載の膜。

〈36〉 疎水変性セルロース繊維（B）の好適な態様が、下記一般式（1）及び一般式（2）で表される置換基から選ばれる1種以上の置換基がエーテル結合を介してセルロース繊維に結合しており、セルロースⅠ型結晶構造を有するものである、〈1〉〜〈35〉のいずれか一つに記載の膜。

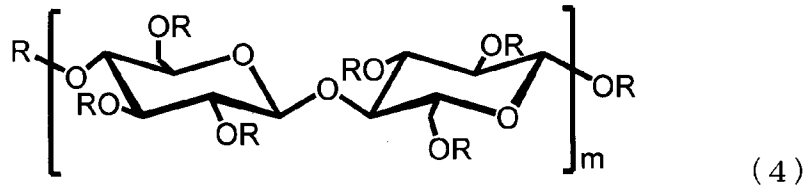


[式中、 R_0 は水素原子又は水酸基を示し、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数3以上30以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキルを示し、 n は0以上50以下の数であり、 A は炭素数1以上6以下の直鎖又は分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示す。]

〈37〉 疎水変性セルロース繊維（B）のより好適な態様が、下記一般式（4）で示されるエーテル化セルロース繊維である、〈1〉〜〈36〉のいずれか一つに記載の膜。

[0220]

[化7]



[0221] [式中、Rは同一又は異なって、水素、もしくは前記一般式(1)で表される置換基及び前記一般式(2)で表される置換基から選ばれる置換基を示し、mは20以上3000以下の整数が好ましく、但し、全てのRが同時に水素である場合を除く]

<38> 疎水変性セルロース繊維(B)の修飾基の導入率が、好ましくは0.0001モル以上であり、そして、好ましくは1.5モル以下である、<1>~<37>のいずれか一つに記載の膜。

<39> 微細セルロース繊維の平均繊維径が、好ましくは0.1nm以上、より好ましくは0.5nm以上、更に好ましくは1nm以上、更に好ましくは2nm以上、更に好ましくは3nm以上であり、そして、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、更に好ましくは20nm以下、更に好ましくは10nm以下、更に好ましくは6nm以下、更に好ましくは5nm以下である、<1>~<38>のいずれか一つに記載の膜。

<40> 微細セルロース繊維の長さ(平均繊維長)が、好ましくは150nm以上、より好ましくは200nm以上であり、そして、好ましくは1000nm以下、より好ましくは750nm以下、更に好ましくは500nm以下、更に好ましくは400nm以下である、<1>~<39>のいずれか一つに記載の膜。

<41> SP値が10以下の油の質量平均分子量が、好ましくは100以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは20,000以下である、<1>~<40>のいずれか一つに記載の膜。

<42> SP値が10以下の油の量が、好ましくは50質量%以上、より

好ましくは55質量%以上、更に好ましくは60質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは96質量%以下である、<1>~<41>のいずれか一つに記載の膜。

<43> 疎水変性セルロース繊維中のセルロース繊維とSP値が10以下の油との質量比（セルロース繊維：SP値が10以下の油）が、好ましくは1：1以上、より好ましくは1：2以上、更に好ましくは1：3以上であり、そして、好ましくは1：100以下、より好ましくは1：50以下、更に好ましくは1：20以下である、<1>~<42>のいずれか一つに記載の膜。

<44> SP値が10以下の油が、好ましくは、オレイン酸、D-リモネン、PEG400、コハク酸ジメチル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、ヘキサデカン、オリーブ油、ホホバ油、スクアラン、流動パラフィン、フロリナートFC-40、フロリナートFC-43、フロリナートFC-72、フロリナートFC-770、KF96-1cs、KF-96-10cs、KF-96-50cs、KF-96-100cs及びKF-96-1000csであり、油のSP値が、好ましくは9.5以下、より好ましくは9.0以下、更に好ましくは8.5以下である、<1>~<43>のいずれか一つに記載の膜。

<45> 高分子化合物をさらに含み、該高分子化合物が、下記の(X)及び(Y)からなる群より選択される1種以上の高分子化合物である、<1>~<44>のいずれか一つに記載の膜。

(X)エステル基、アミド基、ウレタン基、イミノ基、エーテル基又はカーボネート基を有する縮重合系高分子

(Y)側鎖にエステル基若しくはアミド基を有するメタクリル系又はアクリル系高分子

<46> 高分子化合物の質量平均分子量が、好ましくは1000以上であり、そして、好ましくは50万以下である、<1>~<45>のいずれか一

つに記載の膜。

<47> 高分子化合物の量が、好ましくは4質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である、<1>~<46>のいずれか一つに記載の膜。

<48> 任意成分の含有量が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である、<1>~<47>のいずれか一つに記載の膜。

<49> 前記<1>~<48>のいずれか一つに記載の膜を有する成形体。

<50> 疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する分散体を調製する工程1、及び工程1で調製された分散体を成形体に塗布する工程2、を有する、成形体への膜の形成方法であって、分散体が、好ましくは、疎水変性セルロース繊維、SP値が10以下の油、及び溶媒を混合することにより調製される、成形体への膜の形成方法。

<51> 溶媒が、好ましくはイソプロピルアルコール、エタノール又はメチルエチルケトンである、<50>に記載の成形体への膜の形成方法。

<52> 成形体上の分散体（塗膜）の厚みが、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、更に好ましくは30 μm であり、そして、好ましくは2000 μm 以下、より好ましくは1500 μm 以下、更に好ましくは1200 μm 以下である、<50>又は<51>に記載の成形体への膜の形成方法。

<53> セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜用分散体であって、膜用分散体における疎水変性セルロース繊維の含有量が、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.4質量%以上であり、そして、好ましくは15質

量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である、膜用分散体。

<54> SP値が10以下の油の含有量が、好ましくは4.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、更に好ましくは6.0質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である、<53>に記載の膜用分散体。

<55> 溶媒の含有量が、好ましくは80.0質量%以上、より好ましくは85.0質量%以上、更に好ましくは88.0質量%以上であり、そして、好ましくは92.8質量%以下、より好ましくは91.7質量%以下、更に好ましくは90.6質量%以下である、<53>又は<54>に記載の膜用分散体。

<56> 高分子化合物の含有量が、好ましくは0.8質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.2質量%以上であり、そして、好ましくは3.0質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下である、<53>~<55>のいずれか一つに記載の膜用分散体。

<57> 任意成分の含有量が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である、<53>~<56>のいずれか一つに記載の膜用分散体。

実施例

[0222] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、この実施例は、単なる本発明の例示であり、何ら限定を意味するものではない。例中の部は、特記しない限り質量部である。なお、「常圧」とは101.3kPaを、「室温」とは25℃を示す。

[0223] [アニオン変性セルロース繊維及び疎水変性セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比]

対象のセルロース繊維に水を加えて、その含有量が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、該観察試料中の対象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、セルロース繊維を100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。繊維方向の距離より、平均繊維長を算出する。平均アスペクト比は平均繊維長／平均繊維径より算出し、標準偏差も算出する。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みなすことができる。

[0224] [原料のセルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長]

測定対象のセルロース繊維にイオン交換水を加えて、その含有量が0.01質量%の分散液を調製する。該分散液を湿式分散タイプ画像解析粒度分布計（ジャスコインターナショナル社製、商品名：IF-3200）を用いて、フロントレンズ：2倍、テレセントリックズームレンズ：1倍、画像分解能：0.835 μm ／ピクセル、シリンジ内径：6515 μm 、スペーサー厚み：500 μm 、画像認識モード：ゴースト、閾値：8、分析サンプル量：1 mL、サンプリング：15%の条件で測定する。セルロース繊維を100本以上測定し、それらの平均ISO繊維径を平均繊維径として、平均ISO繊維長を平均繊維長として算出する。

[0225] [アニオン性基含有セルロース繊維及び疎水変性セルロース繊維（A）のアニオン性基含有量]

乾燥質量0.5 gの測定対象のセルロース繊維を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、測定対象のセルロース繊維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-710」）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、pH11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、測定対象のセルロース繊維のアニオン性基含有量を算出する。

$$\text{アニオン性基含有量 (mmol/g)} = \text{水酸化ナトリウム滴定量} \times \text{水酸化ナトリウム水溶液濃度 (0.05 M)} / \text{測定対象のセルロース繊維の質量 (0.5 g)}$$

[0226] [酸化セルロース繊維及び疎水変性セルロース繊維のアルデヒド基含有量]

ビーカーに、対象のセルロース繊維100.0 g（固形分含有量1.0質量%）、酢酸緩衝液（pH4.8）、2-メチル-2-ブテン0.33 g、亜塩素酸ナトリウム0.45 gを加え室温で16時間攪拌して、アルデヒド基の酸化処理を行う。反応終了後ろ過し、得られたケーキをイオン交換水にて洗浄し、アルデヒドを酸化処理した対象のセルロース繊維を得る。反応液を凍結乾燥処理し、得られた乾燥品のカルボキシ基含有量を上記のアニオン性基含有量の測定方法で測定し、酸化処理した対象のセルロース繊維のカルボキシ基含有量を算出する。続いて、式1にて酸化セルロース繊維又は疎水変性セルロース繊維のアルデヒド基含有量を算出する。

[0227] $\text{アルデヒド基含有量 (mmol/g)} = (\text{酸化処理した酸化セルロース繊維又は疎水変性セルロース繊維のカルボキシ基含有量}) - (\text{酸化セルロース繊維又は疎水変性セルロース繊維のカルボキシ基含有量}) \cdots \text{式1}$

[0228] [分散液中の固形分含有量]

ハロゲン水分計MOC-120H（島津製作所社製）を用いて行う。サンプル1 gに対して150℃恒温で30秒ごとの測定を行い、質量減少が0.1%以下となった値を固形分含有量とする。

[0229] [疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の平均結合量及び導入率（イオン結合）]

修飾基の結合量を次のIR測定方法により求め、下記式によりその平均結合量及び導入率を算出する。IR測定は、具体的には、乾燥させた疎水変性セルロース繊維（A）を赤外吸収分光装置（IR）（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、商品名：Nicoret 6700）を用いATR法にて測定し、次式により、修飾基の平均結合量及び導入率を算出する。以下はアニオン性基がカルボキシ基の場合を示す。以下の「 1720 cm^{-1} のピーク強度」は、カルボニル基に由来するピーク強度である。なお、カルボキシ基以外のアニオン性基の場合はピーク強度の値を適宜変更し、修飾基の平均結合量及び導入率を算出すればよい。

修飾基の平均結合量（ mmol/g ）＝[修飾基導入前のセルロース繊維のカルボキシ基含有量（ mmol/g ）]×[（修飾基導入前のセルロース繊維の 1720 cm^{-1} のピーク強度－疎水変性セルロース繊維（A）の 1720 cm^{-1} のピーク強度）÷修飾基導入前のセルロース繊維の 1720 cm^{-1} のピーク強度]

1720 cm^{-1} のピーク強度：カルボン酸のカルボニル基に由来するピーク強度

修飾基の導入率（%）＝{修飾基の平均結合量（ mmol/g ）÷修飾基導入前のセルロース繊維中のカルボキシ基含有量（ mmol/g ）}×100

[0230] [疎水変性セルロース繊維（A）における修飾基の平均結合量及び導入率（アミド結合）]

修飾基の平均結合量を下記式により算出する。以下はアニオン性基がカルボキシ基の場合を示す。なお、カルボキシ基以外のアニオン性基の場合はカルボキシ基を当該アニオン性基に置き換えて、修飾基の平均結合量及び導入率を算出すればよい。

修飾基の平均結合量（ mmol/g ）＝修飾基導入前のセルロース繊維

中のカルボキシ基含有量 (mmol/g) - 修飾基導入後のセルロース繊維
中のカルボキシ基含有量 (mmol/g)

修飾基の導入率 (%) = {修飾基の平均結合量 (mmol/g) / 修飾
基導入前のセルロース繊維中のカルボキシ基含有量 (mmol/g)} × 1
00

[0231] [疎水変性セルロース繊維 (B) における修飾基の導入率]

得られたエーテル化セルロース繊維中に含有される修飾基の含有量% (質
量%) は、Analytical Chemistry, Vol. 51,
No. 13, 2172 (1979)、「第十五改正日本薬局方 (ヒドロ
キシプロピルセルロースの分析方法の項)」等に記載の、セルロースエー
テルのアルコキシ基の平均付加モル数を分析する手法として知られる Zeis
se l 法に準じて算出する。以下に手順を示す。

[0232] (i) 200 mL メスフラスコに n-オクタデカン 0.1 g を加え、ヘキサ
ンにて標線までメスアップを行い、内標溶液を調製する。

(ii) 精製、乾燥を行ったエーテル化セルロース繊維 100 mg、アジピ
ン酸 100 mg を 10 mL バイアル瓶に精秤し、ヨウ化水素酸 2 mL を加え
て密栓する。

(iii) 上記バイアル瓶中の混合物を、スターラーチップにより攪拌しな
がら、160°C のブロックヒーターにて 1 時間加熱する。

(iv) 加熱後、バイアルに内標溶液 3 mL、ジエチルエーテル 3 mL を順
次注入し、室温で 1 分間攪拌する。

(v) バイアル瓶中の 2 相に分離した混合物の上層 (ジエチルエーテル層)
をガスクロマトグラフィー (SHIMADZU 社製、「GC2010 Plus」) にて分析する。分析条件は以下のとおりとする。

カラム: アジレント・テクノロジー社製 DB-5 (12 m, 0.2 mm ×
0.33 μm)

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

インジェクター温度：300℃、検出器温度：300℃、打ち込み量：1
μL

[0233] 使用した、修飾基を導入するための化合物の検出量から、エーテル化セルロース繊維中の修飾基の含有量（質量％）を算出する。

得られた修飾基の含有量から、下記数式（1）を用いてモル置換度（MS）（無水グルコースユニット1モルに対する修飾基のモル量）を算出する。

[0234]（数式1）

$$MS = (W1 / Mw) / ((100 - W1) / 162.14)$$

W1：エーテル化セルロース繊維中の修飾基の含有量（質量％）

Mw：導入した、修飾基を導入するための化合物の分子量（g/mol）

[0235]〔疎水変性セルロース繊維における結晶構造の確認〕

疎水変性セルロース繊維の結晶構造は、X線回折計（リガク社製、「Rigaku RINT 2500VC X-RAY diffractometer」）を用いて以下の条件で測定することにより確認する。

測定条件は、X線源：Cu/K α -radiation、管電圧：40kV、管電流：120mA、測定範囲：回折角 $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ 、X線のスキャンスピード： $10^\circ / \text{min}$ とする。測定用サンプルは面積 $320 \text{ mm}^2 \times$ 厚さ1mmのペレットを圧縮し作製する。また、セルロースI型結晶構造の結晶化度は得られたX線回折強度を、以下の式（A）に基づいて算出する。

[0236] セルロースI型結晶化度(%) = $[(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100$
(A)

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

[0237] 一方、上記式（A）で得られる結晶化度が35%以下の場合には、算出精度の向上の観点から、「木質科学実験マニュアル」（日本木材学会編）のP199-200の記載に則り、以下の式（B）に基づいて算出することが好

ましい。

したがって、上記式（A）で得られる結晶化度が35%以下の場合には、以下の式（B）に基づいて算出した値を結晶化度として用いることができる。

$$\text{セルロース I 型結晶化度(\%)} = [A_c / (A_c + A_a)] \times 100 \quad (\text{B})$$

〔式中、 A_c は、X線回折における格子面（002面）（回折角 $2\theta = 22.6^\circ$ ）、（011面）（回折角 $2\theta = 15.1^\circ$ ）および（0-11面）（回折角 $2\theta = 16.2^\circ$ ）のピーク面積の総和、 A_a は、アモルファス部（回折角 $2\theta = 18.5^\circ$ ）のピーク面積を示し、各ピーク面積は得られたX線回折チャートをガウス関数でフィッティングすることで求める〕

[0238] 〔膜の算術平均粗さの測定〕

膜の算術平均粗さは次のようにして測定する。膜の算術平均粗さはレーザ一顕微鏡（キーエンス社製、商品名：「VK-9710」）を用いて以下の測定条件で測定する。測定条件は、対物レンズ：10倍、光量：3%、明るさ：1548、Zピッチ：0.5 μm とする。膜の算術平均粗さは、内蔵の画像処理ソフトを用いて5点測定し、その平均値を用いる。

[0239] 〔疎水変性セルロース繊維におけるセルロース繊維（換算量）〕

疎水変性セルロース繊維におけるセルロース繊維（換算量）は、以下の方法によって測定する。

（1）添加される「修飾基を導入するための化合物」が1種類の場合

セルロース繊維量（換算量）を下記式Aによって算出する。

<式A>

セルロース繊維量（換算量）（g）＝疎水変性セルロース繊維の質量（g）
 ／〔1＋修飾基を導入するための化合物の分子量（g/mol）×修飾基の
 結合量（mmol/g）×0.001〕

（2）添加される「修飾基を導入するための化合物」が2種類以上の場合

各化合物のモル比率（即ち、添加される化合物の合計モル量を1とした時

のモル比率)を考慮して、セルロース繊維量(換算量)を算出する。

なお、セルロース繊維と修飾基との結合様式がイオン結合の場合、上述の式Aにおいて、「修飾基を導入するための化合物の分子量」とは、「修飾基を導入するための化合物全体の分子量」を指す。一方、セルロース繊維と修飾基を導入するための化合物との結合様式がアミド結合の場合、上述の式Aにおいて、「修飾基を導入するための化合物の分子量」とは、「修飾基を導入するための化合物全体の分子量-18」である。

[0240] [セルロース繊維分散液の作製]

調製例1(天然セルロース繊維にN-オキシル化合物を作用させて得られる酸化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」、CSF650ml)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、Free radical、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。

[0241] まず、針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維100gを9900gのイオン交換水で十分に攪拌した後、該パルプ質量100gに対し、TEMPO1.25g、臭化ナトリウム12.5g、次亜塩素酸ナトリウム28.4gをこの順で添加した。pHスタッドを用い、0.5M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(20℃)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。得られた酸化パルプをイオン交換水で十分に洗浄し、次いで脱水処理を行った。その後、酸化パルプ3.9gとイオン交換水296.1g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245MPaで微細化処理を2回行い、酸化セルロース繊維分散液(固形分含有量1.3質量%)を得た。この酸化セルロース繊維の平均繊維径は3.3nm、カルボキシ基含有量は1.62mmol/gであった。

[0242] 調製例 2 (アルデヒド基を還元処理した酸化セルロース繊維の分散液)

ビーカーに調製例 1 で得られた酸化セルロース繊維分散液 3846.15 g (固形分含有量 1.3 質量%) を投入し、ここに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を加え pH 10 程度にした後、水素化ホウ素ナトリウム (和光純薬工業社製、純度 95 質量%) を 2.63 g 仕込み、室温下 3 時間反応させアルデヒド還元処理を行った。反応終了後、1 M 塩酸水溶液を 405 g、イオン交換水を 4286 g 加え 0.7 質量% の水溶液とし、室温下 1 時間反応させプロトン化を行った。反応終了後ろ過し、得られたケーキをイオン交換水にて洗浄し塩酸及び塩を除去した。最後にイソプロピルアルコールで溶媒置換し、アルデヒド基を還元処理した酸化セルロース繊維分散液を得た。得られたアルデヒド基を還元処理した酸化セルロース繊維分散液 (固形分含有量 2.0 質量%) の平均繊維径は 3.3 nm、カルボキシ基含有量は 1.62 mmol/g であった。

[0243] [疎水変性セルロース繊維の作製]

製造例 1

マグネティックスターラー、攪拌子を備えたビーカーに、調製例 2 で得られた酸化セルロース繊維分散液 300 g (固形分含有量 2.0 質量%) を仕込んだ。続いて、アミノ変性シリコーン (東レ・ダウコーニング株式会社製「BY16-209」; 「シリコーン 1」と略記する。) を、酸化セルロース繊維のカルボキシ基 1 mol に対してアミノ基 0.5 mol に相当する量を仕込み、イソプロピルアルコール 100 g を添加し、これらの混合物を室温 (25°C) で 14 時間反応させた。反応終了後ろ過し、得られたケーキをイソプロピルアルコールにて洗浄後、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所社製、US-300E) にて 2 分間攪拌し、高圧ホモジナイザー (スギノマシン社製、スターバストラボ HJP-25005) にて 100 MPa で 1 パス、150 MPa で 9 パス微細処理させることで、酸化セルロース繊維に、アミノ変性シリコーンがイオン結合を介して連結した疎水変性セルロース繊維を得た。修飾基の導入率は酸化セルロース繊維のカルボキシ基の

40%であった。この疎水変性セルロース繊維の平均繊維径は3.3nm、平均繊維長は578nmであった。

[0244] 製造例2～7

修飾基を導入するための化合物及び仕込み量を表1に示す通りに変更した点以外は製造例1と同様の方法で、疎水変性セルロース繊維を得た。なお、表1中の修飾基を導入するための化合物の詳細は次の通りである。

シリコーン2：東レ・ダウコーニング株式会社製、SF8417

シリコーン3：東レ・ダウコーニング株式会社製、FZ-3760

ドデシルアミン：和光純薬製

オレイルアミン：和光純薬製

[0245] 製造例8

マグネティックスターラー、攪拌子を備えたビーカーに、製造例1で得られた疎水変性セルロース繊維の分散液300g（固形分含有量1.2質量%）を仕込んだ。続いて、ドデシルアミン（和光純薬製）を、疎水変性セルロースのカルボキシ基1molに対してアミノ基0.5molに相当する量を仕込み、イソプロピルアルコール100gを添加し、これらの混合物を室温（25℃）で14時間反応させた。反応終了後は、製造例1と同様にしてアミノ変性シリコーンおよびドデシルアミンがイオン結合を介して連結した疎水変性セルロース繊維を得た。

[0246] [表1]

表1

	製造例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
修飾基を導入するための化合物	シリコーン1			シリコーン2	シリコーン3	ドデシルアミン	オレイルアミン	シリコーン1	ドデシルアミン
仕込み量	0.5	0.25	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
修飾基の導入率(%)	40	20	90	40	40	90	90	40	40

[0247] 表1中の仕込み量とはカルボキシ基1molに対するアミノ基の量（mol）である。

[0248] 〔滑液表面膜の作製〕

実施例 1

製造例 1 で得られた疎水変性セルロース繊維を用いて、次のようにして膜用分散体を調製し、滑液表面膜を作製した。疎水変性セルロース繊維のセルロース繊維：スクアラン（潤滑油）が 1 : 20 の質量比になるように、また、溶媒が分散体全体の 90 質量%になるように、疎水変性セルロース繊維、スクアラン及び溶媒（イソプロピルアルコール）を配合し、スクリュウ管中、室温で 30 分攪拌した。その後、自動公転式攪拌機（シンキー社製「あわとり練太郎」）を用いて 2200 rpm で 2 分攪拌して脱泡し、塗膜用の分散体を得た。得られた塗膜用サンプルをガラス基板（MAT SUNAMI 社製「Micro Slide Glass S2112」）上にアプリケーション（テスター産業株式会社製）を用いて厚みが 100 μm になるように塗膜し、50°C 真空下で 12 時間乾燥することによりイソプロピルアルコールを揮発させ、膜厚が 10 μm の滑液表面膜を得た。

[0249] 実施例 2 ~ 15

疎水変性セルロース繊維の種類、SP 値 10 以下の油（潤滑油）の種類、セルロース繊維と潤滑油との質量比、膜厚を表 3 及び表 4 に示す通りに変更した点以外は実施例 1 と同様の方法で滑液表面膜を得た。

[0250] 〔潤滑油を塗布した表面膜の作製〕

比較例 1

スクアラン（潤滑油）：イソプロピルアルコールを 10 : 90 の比率になるように配合したものをを用いた点以外は実施例 1 と同様の方法で膜厚が 10 μm の潤滑油膜を得た。結果を表 3 に示す。

[0251] 〔凹凸構造に潤滑油を被覆させた表面膜の作製〕

比較例 2

ガラス基板（MAT SUNAMI 社製「Micro Slide Glass S2112」）に、凹凸構造を有する撥水性シート（東洋アルミ社製「Toyal Ultra Lotus（登録商標）」）をセロハンテープ

で貼り付けた。撥水性シート 75 cm^2 に対して、潤滑油としてのスクアラン 0.064 g を塗布し、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の潤滑油被覆表面膜を作製した。結果を表 3 に示す。

[0252] [SP 値が 10 を超える油を用いた表面膜の作製]

比較例 3

潤滑油のスクアランの代わりにグリセリン (SP 値: 16.5) を使用した点以外は実施例 8 と同様の操作を行って、膜厚が $1000 \mu\text{m}$ の表面膜を作製した。結果を表 4 に示す。

[0253] [膜の性能試験]

以下の試験は室温下で実施した。試験で使用した流動物 A の詳細は以下の通りである。

コータミン E-80K (花王株式会社製) : 3 質量%

プロピレングリコール (和光純薬工業株式会社製) : 1 質量%

イオン交換水 : 残部

[0254] 試験例 1 (滑落速度測定試験)

実施例又は比較例で作製した膜上に流動物 A を 50 mg 置き、ガラス基板ごと膜を 90° 傾け、1 分間あたりに流動物 A が滑落する距離を測定した。

[0255] 試験例 2 (潤滑油移行率測定試験)

実施例又は比較例で作製した膜上に、膜中の潤滑油の質量に対して 100 倍量の流動物 A を塗布し、シャーレ中に室温で静置した。72 時間後に流動物 A のサンプリングを行い、膜から流動物 A への潤滑油の移行性を評価した。移行性は、潤滑油移行率として、元々膜中に含まれていた潤滑油の質量を 100 とした際の、サンプリングされた流動物 A (サンプル) 中に移行した潤滑油の量 (質量%) で評価した。サンプル中のスクアラン、パルミチン酸イソプロピル、ホホバ油、オレイン酸及びグリセリンは GC を、シリコーンオイルは NMR をそれぞれ用いて下記条件により測定した。

[0256] <GC 法>

下記測定メソッドにおいて、表 2 に示す時間に検出される各潤滑油由来の

ピーク面積より、移行率を測定した。

[0257] [表2]

表2

潤滑油種	スクアラン	パルミチン酸 イソプロピル	ホホバ油	オレイン酸	グリセリン
ピーク時間[分]	18.9	13.3	27.9	13.9	16.1

[0258] 装置：Agilent 6850 series II

カラム：DB-5 (Agilent)、12m×200 μ m×0.33 μ m

メソッド：100 $^{\circ}$ Cで3分保持→10 $^{\circ}$ C/分で100 $^{\circ}$ Cから320 $^{\circ}$ Cまで昇温→320 $^{\circ}$ Cで15分保持

ディテクター：330 $^{\circ}$ C (FID)、H₂:30mL/分、Air:400mL/分、He:30mL/分

キャリアガス：He

注入量：1 μ L

サンプル：サンプリング後イソプロピルアルコールで100倍希釈した溶液

[0259] <NMR法>

シリコンオイルに由来する0ppmのピーク強度と、内標の1,4-ジブロモベンゼンに由来する7.3ppmのピーク強度比を用い、シリコンオイルの移行率を求めた。

[0260] 装置：Agilent-NMR-vnmr400

サンプル：1%重クロロホルム溶液（内標として0.06wt%1,4-ジブロモベンゼン含有）

積算回数：16回

[0261] 試験例3（滑落角測定試験）

室温20 $^{\circ}$ Cにて、膜に対して2 μ Lのドデカンの液滴（20 $^{\circ}$ C）を滴下し、10秒静置した後に1 $^{\circ}$ /sの速さで表面を傾け、液滴が流れ始める角度を測定した。代表例として、実施例1の滑液表面膜の滑落角は7 $^{\circ}$ であった

。また、比較例1～2の表面膜の滑落角は測定不可能であった。

[0262] 結果を下記の表3及び表4に示す。

[0263] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
疎水変性 セルロース繊維	修飾基を導入 するための化合物	シリコン							
	修飾基の平均 結合量(mmol/g)	0.7	0.7	0.7	0.4	1.4	0.7	0.7	0.7
	修飾基の導入率(%)	40	40	40	20	90	40	40	40
	潤滑油	スクアラン							
膜の算術平均粗さ(μm)		1.0	1.1	1.5	1.6	1.3	1.2	1.0	2.3
膜厚(μm)		10	10	10	10	10	10	10	1000
質量比		1:20	1:10	1:3	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20
滑落速度(cm/min)		4.8	3.7	2.4	2.9	4.7	4.6	4.3	15
潤滑油移行率(%)		5.2	1.2	0	4.5	4	3.5	2.7	5
疎水変性 セルロース繊維	修飾基を導入 するための化合物	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2			
	修飾基の平均 結合量(mmol/g)	シリコン 100cs	ドデシル アミン	シリコン 100cs	ドデシル アミン	基材			
	修飾基の導入率(%)	40	90	40	40	潤滑油			
	潤滑油	シリコン 100cs	スクアラン			スクアラン			
膜の算術平均粗さ(μm)		3.3	30	1.5	測定不可	スクアラン			
膜厚(μm)		1000	1000	10	10	膜厚(μm)			
質量比		1:20	1:20	1:20	0:20	潤滑油移行率(%)			
滑落速度(cm/min)		11	12	6.2	測定不可	滑落速度(cm/min)			
潤滑油移行率(%)		5	4.5	1.3	測定不可	潤滑油移行率(%)			

[0264]

[表4]

		比較例3	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
疎水変性セルローズ繊維	修飾基を導入するための化合物	シリコーン	製造例9のセルローズ繊維	シリコーン		
	修飾基の平均結含量(mmol/g)	0.7		0.7		
	修飾基の導入率(%)	40		40		
	潤滑油	グリセリン		パルミチン酸イソプロピル	ホホバ油	オレイン酸
膜の算術平均粗さ(μm)	2.8	5.1	1.8	4.4	10.5	
膜厚(μm)	1000	10	10	10	1000	
質量比	1:20					
滑落速度(cm/min)	0	2.1	3.8	1.8	2.0	
潤滑油移行率(%)	5	5.5	0.9	2.0	10.7	

表4

[0265] 表3及び表4中、膜の粗さとは滑液表面膜の算術平均粗さである。

前記で使用した潤滑油の詳細は以下の通りである。

スクアラン（和光純薬製社製、SP値：7.9）

シリコーン100cs（信越シリコーン社製、商品名：KF96-100cs、SP値：7.3）

パルミチン酸イソプロピル（和光純薬社製、SP値：8.5）

ホホバ油（和光純薬社製、SP値：8.6）

オレイン酸（和光純薬社製、SP値：9.2）

グリセリン（和光純薬社製、SP値：16.5）

[0266] 上記の表から以下のことが分かった。

実施例の表面膜は、いずれも滑落速度が速く、潤滑油移行率が小さい優れた表面膜であることが分かった。

一方比較例1では滑液表面自体を作製できなかったため、滑落速度等を測定できなかった。

比較例2の表面膜、即ち従来の凹凸構造を有する膜にSP値が10以下の油を含有する表面膜では、滑落速度は実施例と同程度の良好な結果であったものの、潤滑油移行率が実施例と比べて桁違いに高いことが分かった。

比較例3の表面膜、即ちSP値が10を超える油であるグリセリンを用いて作製された膜は、滑落速度が0cm/分、即ち、流動物の付着抑制効果が劣悪であることが分かった。

[0267] [膜の作製]

実施例21～26、参考例1

実施例21、22、24～26及び参考例1では製造例1で得られた疎水変性セルロース繊維を使用し、実施例23では製造例2で得られた疎水変性セルロース繊維を使用して、次のようにして膜用分散体を調製し、膜を作製した。即ち、溶媒が分散体全体の90質量%になるように、かつ表6に示す質量比になるように、疎水変性セルロース繊維、高分子化合物、潤滑油（スクアラン）及び溶媒（イソプロパノール）をスクリュウ管内に配合した。次いで、スクリュウ管の内容物を、マグネチックスターラーの回転数：500rpm、室温（25℃）で12時間攪拌した。その後、自動公転式攪拌機（シンキー社製、あわとり練太郎）を用いて2200rpmで2分攪拌して脱泡し、塗膜用の分散体を得た。得られた塗膜用分散体を、モデル成形体としてのガラス基板（MATSUMAMI社製、Micro Slide Glass S2112）上にアプリケーター（テスター産業株式会社製）を用いて厚みが400μmになるように塗膜し、50℃真空下で12時間乾燥することによりイソプロパノールを揮発させ、膜厚が40μmの膜を得た。

[0268] 高分子化合物の分子量測定方法

質量平均分子量 (M_w) は、日立 L-6000 型高速液体クロマトグラフィーを使用し、ゲル・パーミッション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。溶離液流路ポンプは日立 L-6000、検出器はショーデックス RI SE-61 示差屈折率検出器、カラムは GMHHR-H をダブルに接続したものをを用いた。サンプルは、溶離液で 0.5 g / 100 mL の濃度に調整し、20 μ L を用いた。溶離液には、1 mmol / L のファーマイン DM20 (花王株式会社製) のクロロホルム溶液を使用した。カラム温度は 40°C で、流速は 1.0 mL / 分で行った。検量線の作成のための標準ポリマーとしては、ポリスチレン (東ソー株式会社製) を使用した。

[0269] GPC 測定により得られたチャートから、高分子化合物中の分子量 10 万以上の高分子成分の成分量を、下記式に従い算出した。

分子量 10 万以上の成分量 = (分子量 10 万以上の面積) / (全体の面積)

[0270] 前記で使用した潤滑油 (SP 値が 10 以下の油) の詳細は以下の通りである。

スクアラン (和光純薬製社製、SP 値 : 7.9)

前記で使用した高分子化合物の詳細は以下の通りである。

ポリアミド 1 ~ 3 : 原料を表 5 記載の割合で用いて合成されたポリアミド

ポリアルキレンイミン : エポミン P-1000 (日本触媒社製)

[0271] ポリアミド 1 の合成方法

ハリダイマー 250K : 450 g を 2 L セパラブルフラスコにとり、70°C に昇温した後に窒素置換を行った。その後、エチレンジアミン : 45 g、ジエチレントリアミン : 5 g を徐々に添加し、添加後に内温が 145°C になるまで昇温を行った。145°C で 1 時間攪拌した後に、内温が 210°C になるまで昇温を行い 6 時間攪拌を行った。その後、内温を 210°C に保ったまま、内圧を 45 kPa になるまで真空ポンプを用いて減圧を行い 0.5 時

間攪拌を行い、ポリアミド1を製造した。

[0272] ポリアミド2～3の合成方法

ポリアミド2～3についても、表5に示す原料を用いて、ポリアミド1と同様の方法で製造した。

[0273] [表5]

表5

	ポリアミド1		ポリアミド2		ポリアミド3		ポリアルケレン ミン
	原料	質量%	原料	質量%	原料	質量%	
カルボン酸	ハリダイマー 250K	90	ハリダイマー 250K	83	ツノダイム 205	90	-
アミン	エチレンジアミン	9	エチレンジアミン	11	エチレンジアミン	9	-
	ジエチレン トリアミン	1	メタキシレン ジアミン	6	メタキシレン ジアミン	1	-
質量平均 分子量	33,000		19,000		9,000		15,000
高分子成分 の量	30質量%		10質量%		0質量%		10質量%

[0274] 表5中、ポリアミド1におけるジエチレントリアミンの含有率は3.0モル%であった。さらに、表5中、高分子成分の量とは、高分子化合物に占める分子量10万以上の高分子成分の割合のことである。

[0275] 前記で使用した原料の組成は以下の通りである。

ハリダイマー 250K (ハリマ化成株式会社製) : Cas 番号 61788-89-4 : 100% (C36 Dimer acid)

ツノダイム 205 (築野食品工業株式会社製) : Cas 番号 61788-89-4 : 70% (C36 Dimer acid)、Cas 番号 68937-90-6 : 18% (TRILINOLEIC ACID) 及び Cas 番号 68955-98-6 : 12% (Fatty acids, c16-18 and c18-unsatd., branched and linear) の混合物

[0276] [膜の性能試験]

前述の流動物Aを使用して以下の試験を行った。

[0277] 試験例 A (滑落速度測定試験)

前述の試験例 1 と同じ方法で試験を実施した。この試験を 5 回実施した。

1 回目の滑落速度と 5 回目の滑落速度を表 6 に示す。

[0278] 試験例 B (潤滑油移行性試験)

前述の試験例 2 と同じ方法で試験を実施し、移行性を評価した。結果を表 6 に示す。

[0279] 試験例 C (滑落角測定試験)

前述の試験例 3 と同じ方法で試験を実施し、滑落角を測定した。代表例として、実施例 2 1 の膜の滑落角は 7° であった。

[0280] 試験例 D (硬度測定試験)

各膜に対して硬度試験測定器 (島津サイエンス社製、DUH-211) を用いて下記条件で表面硬度 (マルテンス硬度) の測定を行った。結果を表 6 に示す。

試験力 : 0.1 mN

負荷保持時間 : 5 (s)

除荷保持時間 : 1 (s)

[0281]

[表6]

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	参考例1
疎水変性セルローズ繊維	修飾基を導入するための化合物	シリコーン						
	仕込み量(mol)	0.5		0.25	0.5			
	修飾基の平均結合量(mmol/g)	0.7	0.7	0.35	0.7	0.7	0.7	0.7
	修飾基の導入率(%)	40	40	20	40	40	40	40
高分子化合物		ホリアミド ¹		ホリアミド ²			ホリアミド ³ 未添加	
潤滑油		スクアラン						
膜の算術平均粗さ(μm)		1	0.8	0.8	1.2	1.5	1	1
膜厚(μm)		40						
質量比		5:15:100		33:33:100			5:15:100	
滑落速度(cm/min)	1回目	12	18	15	8.5	6.8	5	5
	5回目	10	18	15	5	2	3.5	0
潤滑油移行率(%)		0	0	0	0	0	0	5
膜の表面硬度(N/mm ²)		4.3	13.6	6.1	3.8	2.3	2.4	2

[0282] 表6中、質量比とは、「疎水変性セルローズ繊維のセルローズ繊維：高分子化合物：潤滑油」の比率のことである。

[0283] 表6から以下のことが分かった。

高分子化合物を含まない参考例 1 の膜と比較して、各実施例の膜は、いずれも滑落速度の向上や、S P 値が 1 0 以下の油の移行率の低下や、耐久性の向上が確認できた。さらに、特定の高分子化合物の量が多いほど、膜の表面硬度の値が大きい傾向も確認できた。

産業上の利用可能性

[0284] 本発明の膜は高い滑液表面性を有するので、化粧品や食品の包装容器の素材分野に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜。
- [請求項2] 疎水変性セルロース繊維が、セルロース繊維のアニオン性基に修飾基が結合されたものである、請求項1に記載の膜。
- [請求項3] アニオン性基がカルボキシ基である、請求項1又は2に記載の膜。
- [請求項4] 疎水変性セルロース繊維中のセルロース繊維とSP値が10以下の油との質量比（セルロース繊維：SP値が10以下の油）が1：1～1：100である、請求項1～3のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項5] 包装容器用である請求項1～4のいずれか1項に記載の膜。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の膜を有する成形体。
- [請求項7] 疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを含有する分散体を調製する工程1、及び工程1で調製された分散体を成形体に塗布する工程2、を有する、成形体への膜の形成方法。
- [請求項8] セルロース繊維のアニオン性基及び水酸基から選ばれる1種以上に修飾基が結合されてなる疎水変性セルロース繊維とSP値が10以下の油とを有する膜用分散体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D191/00 (2006.01) i, C09D7/63 (2018.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D1/00-210/10, C10M101/00-177/00, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-014116 A (KAO CORPORATION) 19 January 2017, claims, paragraphs [0007], [0122], [0123], examples (Family: none)	1-4, 8
A	JP 2007-527861 A (L'OREAL) 04 October 2007, claims, examples & US 2005/0100518 A1, claims, examples & EP 1495748 A1	1-8

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
15.05.2018

Date of mailing of the international search report
22.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-059408 A (KAO CORPORATION) 18 March 2010, claims, examples (Family: none)	1-8
E, X	JP 2018-044095 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 22 March 2018, claims, examples (Family: none)	1-4, 6-8
P, A	JP 2017-057879 A (JTEKT CORPORATION) 23 March 2017, claims, examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D191/00(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D1/00-210/10, C10M101/00-177/00, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-014116 A（花王株式会社）2017.01.19, 特許請求の範囲, 段落[0007], [0122]-[0123], 実施例 （ファミリーなし）	1-4, 8
A	JP 2007-527861 A（ロレアル）2007.10.04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2005/0100518 A1, 請求の範囲, 実施例 & EP 1495748 A1	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 貴浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

5811

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-059408 A (花王株式会社) 2010. 03. 18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
E, X	JP 2018-044095 A (第一工業製薬株式会社) 2018. 03. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
P, A	JP 2017-057879 A (株式会社ジェイテクト) 2017. 03. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8