

(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/078281 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 1/32 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073236
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 22 日(22.12.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-295078 2009 年 12 月 25 日(25.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八幡 稔彦 (YAWATA Toshihiko). 芳谷 俊英 (YOSHITANI Toshihide). 上平 茂生 (UEHIRA Shigeki).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外 (TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: MOLDING MATERIAL, MOLDED ARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND HOUSING FOR ELECTRIC/ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 成形材料、成形体、及びその製造方法、並びに電気電子機器用筐体

(57) Abstract: Disclosed are: a molding material having high stiffness (bending elastic modulus), good bending strength and heat resistance, and also having good impact resistance (Charpy impact strength), excellent flame retardancy and scratch resistance; and a molded article. The molding material comprises: a cellulose derivative which contains at least one group that is produced by substituting a hydrogen atom in a hydroxy group contained in a cellulose by a group (A) and at least one group that is produced by substituting a hydrogen atom in a hydroxy group contained in the cellulose by a group (B); and a metal hydroxide. (A) A hydrocarbon group: -R_A. (B) An acyl group: -CO-R_B (wherein R_B represents a hydrocarbon group).

(57) 要約: 高い剛性 (曲げ弾性率)、良好な曲げ強度、及び耐熱性といった性能と、更に良好な耐衝撃性 (シャルピー衝撃強度)、優れた難燃性、及び耐傷性とを有する成形材料及び成形体を提供する。セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、下記 A) で置換された基を少なくとも 1 つ、及び下記 B) で置換された基を少なくとも 1 つ含むセルロース誘導体と、金属水酸化物とを含有する成形材料。A) 炭化水素基: -R_A B) アシル基: -CO-R_B (R_Bは炭化水素基を表す。)

WO 2011/078281 A1

明 細 書

発明の名称：

成形材料、成形体、及びその製造方法、並びに電気電子機器用筐体

技術分野

[0001] 本発明は、成形材料、成形体、及びその製造方法、並びに電気電子機器用筐体に関する。

背景技術

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

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

[0004] 一方、植物由来の樹脂は、元々、植物が大気中の二酸化炭素と水とを原料として光合成反応によって生成したものである。そのため、植物由来の樹脂を焼却して二酸化炭素が発生しても、その二酸化炭素は元々、大気中であっ

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

[0005] このため、PCポリマーにおいて、石油由来の原料の一部としてデンプン等の植物由来資源を使用することにより石油由来資源を低減する方法が提案されている（特許文献2）。

しかし、より完全なカーボンニュートラルな材料を目指す観点から、さらなる改良が求められている。

[0006] ここで、セルロースに代表される多糖類は、植物から得られる地球上で再生産可能なバイオマス材料として、また環境中にて生分解可能な材料として、昨今の大きな注目を集めつつある。セルロースは紙に用いられるばかりではなく、その誘導体であるセルロースエステルは、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート等が、フィルム材料等として多くの分野で用いられおり、商業的に流通している。

[0007] 公知のセルロース誘導体として、ヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースが特許文献3及び特許文献4に記載されている。特許文献3及び特許文献4では、このヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースは、揮発しやすい有機溶剤の蒸気圧を低減するための添加剤として有用であることが記載されている。また、特許文献3及び特許文献4に記載のヒドロキシプロピルメチルアセチルセルロースにおける各置換基の置換度は、例えばヒドロキシプロピル基のモル置換度（MS）が約2から8の範囲、メチル基の置換度が約0.1から1の範囲、アセチル基の置換度は約0.8から2.5の範囲であることが記載されている。

[0008] また、薬剤のコーティング等用途として、ヒドロキシプロピルメチルプロ

ピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルブチルセルロース等（特許文献5）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート等（特許文献6）が開示されている。更に特許文献7には、アセチルブチルセルロース、アセチルプロピルセルロース等のセルロース誘導体と、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物とを含む多孔質体の例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国特開昭56－55425号公報
特許文献2：日本国特開2008－24919号公報
特許文献3：米国特許第3979179号明細書
特許文献4：米国特許第3940384号明細書
特許文献5：国際公開第09／010837号
特許文献6：日本国特許第3017412号明細書
特許文献7：日本国特開2004－50123号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明者らは、カーボンニュートラルな樹脂として、セルロースを使用することに初めて着目した。しかし、セルロースは一般的に熱可塑性を持たないため、加熱等により成形することが困難であるため、成形加工に適さない。また、たとえ熱可塑性を付与できたとしても、耐衝撃性等の強度が大きく衰える問題がある。例えば、上記特許文献3、4、及び6に記載のセルロース誘導体は水可溶性又は膨潤性があり、強度が不足しており成形材料として好ましくない。また、特許文献5に記載のセルロース誘導体は水難溶性であることが記載されているが、本文中に記載があるのみでその合成方法及び使用形態等については実施例等で具体的に開示されていない。更に、特許文献7に記載のセルロースエステルと金属水酸化物を含む樹脂材料から成形体を

形成したとしても、耐衝撃性に劣ると予想される。

[0011] 本発明の目的は、高い剛性（曲げ弾性率）、良好な曲げ強度、及び高い耐熱性（熱変形温度）といった性能と、更に良好な耐衝撃性（シャルピー衝撃強度）、優れた難燃性、及び耐傷性とを有する成形材料及び成形体を提供することである。また、本発明の別の目的は、該成形材料を成形して得られる成形体、該成形体の製造方法、及び該成形体から構成される電気電子機器用筐体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、セルロースの分子構造に着目し、セルロースをエーテル構造とエステル構造を有する特定構造のセルロース誘導体とし、該特定構造のセルロース誘導体と、更に金属水酸化物とを含有する成形材料により、剛性、曲げ強度、耐熱性といった性能を下げずに、耐衝撃性、難燃性、及び耐傷性に優れた成形材料及び成形体を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は以下の手段により達成することができる。

[0013] [1]

セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、
下記A) で置換された基を少なくとも1つ、及び
下記B) で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体と、
金属水酸化物とを含有する成形材料。

A) 炭化水素基： $-R_A$

B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)

[2]

前記セルロース誘導体が、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記C) で置換された基を少なくとも1つ含む、[1]に記載の成形材料。

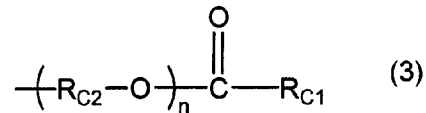
C) アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基 (R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2～4のアルキレン基を表

す。)

[3]

前記C) アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基が、下記一般式(3)で表される構造を含む基である、[2]に記載の成形材料。

[化1]



(式中、R_{C1}は炭化水素基を表し、R_{C2}は炭素数が2～4のアルキレン基を表す。

nは1以上の整数を表す。)

[4]

前記R_Aが炭素数1～4のアルキル基である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の成形材料。

[5]

前記R_Aがメチル基又はエチル基である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の成形材料。

[6]

前記R_B及びR_{C1}が、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基である、[2]～[5]のいずれか1項に記載の成形材料。

[7]

前記R_B及びR_{C1}が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基又はプロピル基である、[2]～[6]のいずれか1項に記載の成形材料。

[8]

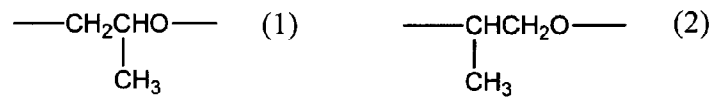
前記R_Bが、炭素数3～10の分岐構造を有する炭化水素基である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の成形材料。

[9]

前記アルキレンオキシ基が下記式(1)又は(2)で表される基である、

[2] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[化2]



[10]

前記セルロース誘導体が、カルボキシル基、スルホン酸基及びこれらの塩を実質的に有さない、[1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[11]

前記セルロース誘導体が水に不溶である、[1] ~ [10] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[12]

前記金属水酸化物が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マンガン、水酸化鉄及び水酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも 1 つである [1] ~ [11] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[13]

前記金属水酸化物の含有量が、成形材料中、0.1 ~ 50 質量%である [1] ~ [12] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[14]

前記金属水酸化物が水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムから選択される少なくとも 1 つである [1] ~ [13] のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[15]

[1] ~ [14] のいずれか 1 項に記載の成形材料を加熱成形して得られる成形体。

[16]

[1] ~ [14] のいずれか 1 項に記載の成形材料を加熱し、成形する工

程を含む、成形体の製造方法。

[1 7]

[1 5] に記載の成形体から構成される電気電子機器用筐体。

発明の効果

[0014] 本発明の成形材料は、優れた熱可塑性を有するため、加熱成形などにより成形することができる。また、本発明の成形材料、及び成形体は、剛性、曲げ強度、耐熱性といった性能に優れ、かつ良好な耐衝撃性、難燃性、耐傷性を有しており、例えば自動車、家電、電気電子機器等の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料等として好適に使用することができる。また、本発明の成形材料は、植物由来の樹脂であるセルロースから得られるセルロース誘導体を使用しているため、温暖化防止に貢献できる素材として、従来の石油由来の樹脂に代替できる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、
下記A) で置換された基を少なくとも1つ、及び
下記B) で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体と、
金属水酸化物とを含有する成形材料に関する。

A) 炭化水素基： $-R_A$

B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)

以下、本発明について詳細に説明する。

[0016] 1. セルロース誘導体

本発明の成形材料に含まれるセルロース誘導体は、上記の通り、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、

下記A) で置換された基を少なくとも1つ、及び

下記B) で置換された基を少なくとも1つ有するセルロース誘導体である。

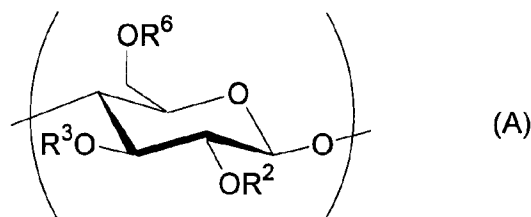
A) 炭化水素基： $-R_A$

B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)

すなわち、本発明におけるセルロース誘導体は、セルロースエーテルエステルであり、セルロース $\{ (C_6H_{10}O_5)_n \}$ に含まれる水酸基の水素原子の少なくとも一部が、A) 炭化水素基： $-R_A$ 、B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。) により置換されている。

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

[0017] [化3]



[0018] 上記一般式 (A) において、 R^2 、 R^3 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、A) 炭化水素基： $-R_A$ 、B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)、又はその他の置換基を表す。ただし、 R^2 、 R^3 、及び R^6 の少なくとも一部が A) 炭化水素基を表し、かつ R^2 、 R^3 、及び R^6 の少なくとも一部が B) アシル基を表す。

[0019] 本発明におけるセルロース誘導体は、上記のように β -グルコース環の水酸基の少なくとも一部が A) 炭化水素基、及び B) アシル基によって、エーテル化、及びエステル化されていることにより、熱可塑性を発現することができ、成形加工に適したものとなる。

更には、セルロースは完全な植物由来成分であるため、カーボンニュートラルであり、環境に対する負荷を大幅に低減することができる。

[0020] なお、本発明にいう「セルロース」とは、多数のグルコースが β -1, 4-グリコシド結合によって結合した高分子化合物であって、セルロースのグルコース環における 2 位、3 位、6 位の炭素原子に結合している水酸基が無置換であるものを意味する。また、「セルロースに含まれる水酸基」とは、セルロースのグルコース環における 2 位、3 位、6 位の炭素原子に結合して

いる水酸基を指す。

[0021] 前記セルロース誘導体は、その全体のいずれかの部分に前記A)炭化水素基、及びB)アシル基とを含んでいればよく、同一の繰返し単位からなるものであってもよいし、複数の種類の繰返し単位からなるものであってもよい。また、前記セルロース誘導体は、ひとつの繰返し単位において前記A)炭化水素基、及びB)アシル基をすべて含有する必要はない。

より具体的な態様としては、例えば以下の態様が挙げられる。

(1) R^2 、 R^3 及び R^6 の少なくとも1つが、A)炭化水素基で置換されている繰返し単位と、 R^2 、 R^3 及び R^6 の少なくとも1つが、B)アシル基で置換されている繰返し単位と、から構成されるセルロース誘導体。

(2) ひとつの繰返し単位の R^2 、 R^3 及び R^6 のいずれか1つがA)炭化水素基で置換され、それとは別のいずれか1つがB)アシル基で置換されている(すなわち、ひとつの繰返し単位中に前記A)及びB)の置換基を有する)同種の繰返し単位から構成されるセルロース誘導体。

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

また、セルロース誘導体には、無置換の繰返し単位(すなわち、前記一般式(A)において、 R^2 、 R^3 及び R^6 すべてが水素原子である繰返し単位)を含んでいてもよい。

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

[0022] A)炭化水素基： $-R_A$ は、脂肪族基、及び芳香族基のいずれでもよい。

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

R_A が芳香族基である場合は、単環、及び縮環のいずれでもよい。 R_A が芳香族基である場合の好ましい炭素数は6～18であり、より好ましくは6～14、更に好ましくは6～10である。芳香族基としては、例えば、フェニ

ル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。

A) 炭化水素基は、得られる成形材料（以下、「セルロース樹脂組成物」又は「樹脂組成物」と称する場合がある。）の耐衝撃性が優れることから、脂肪族基であることが好ましく、メルトフローレート等の成形加工性が優れることから、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ～ 4 のアルキル基（低級アルキル基）である。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、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、イソヘプチル基等が挙げられ、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

[0023] B) アシル基：—CO—R_Bにおいて、R_Bは炭化水素基を表す。R_Bは、脂肪族基、及び芳香族基のいずれでもよい。

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

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

R_Bは、好ましくはアルキル基又はアリール基である。R_Bは、より好ましくは炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1 ～ 4 のアルキル基（好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基）であり、最も好ましくは炭素数 1 又は 2 のアルキル基（すなわち、メチル基又はエチル基）である。

また、R_Bは、炭素数 3 ～ 10 の分岐構造を有する炭化水素基であることも好ましく、炭素数 3 ～ 10 の分岐構造を有するアルキル基であることがより好ましく、炭素数 7 ～ 9 の分岐構造を有するアルキル基であることが更に好ましい。

R_Bとしては、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、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、3

ーヘプチル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、及びイソヘプチル基等が挙げられる。好ましくは、 R_B はメチル基、エチル基、プロピル基、3-ヘプチル基、又は2-エチルヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、3-ヘプチル基、又は2-エチルヘキシル基である。

[0024] 本発明の成形材料におけるセルロース誘導体は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、前記A)で置換された基を少なくとも1つ、及び前記B)で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体であるが、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記C)で置換された基を少なくとも1つ含むことが耐衝撃性の観点から好ましい。

C) アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基（ R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2又は3のアルキレン基を表す。）

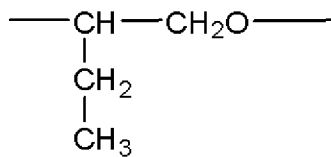
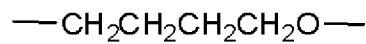
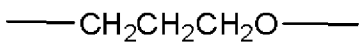
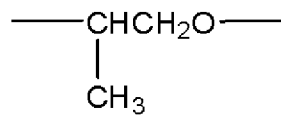
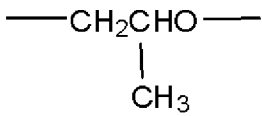
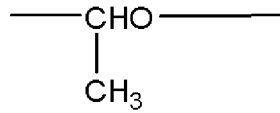
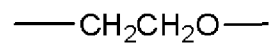
[0025] 前記C)に含まれるアシル基（ $-CO-R_{C1}$ ）において、 R_{C1} は炭化水素基を表す。 R_{C1} が表す炭化水素基としては、前記 R_B で挙げたものと同様のものを適用することができる。 R_{C1} の好ましい範囲も前記 R_B と同様である。

[0026] 前記C)に含まれるアルキレンオキシ基（ $-R_{C2}-O-$ ）において、 R_{C2} は炭素数が2～4のアルキレン基を表す。 R_{C2} は、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれでもよいが、直鎖状、又は分岐状が好ましく、分岐状がより好ましい。

アルキレンオキシ基（ $-R_{C2}-O-$ ）としては、炭素数2又は3のアルキレンオキシ基が好ましい。アルキレンオキシ基としては、具体的には下記構造が挙げられる。

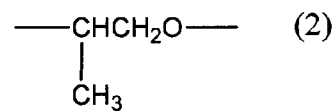
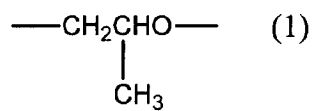
[0027]

[化4]



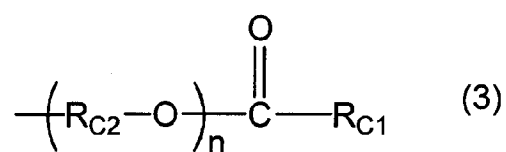
[0028] 上記の中でも、得られる樹脂組成物の曲げ弾性率が優れることから、 $\text{---R}_{C_2}\text{---O---}$ が分岐状である下記式（1）又は（2）で表される基が好ましい。

[0029] [化5]



[0030] 前記C)の基は、アルキレンオキシ基を複数含んでもよいし、1つだけ含むものであってもよい。好ましくは、前記C)の基は、下記一般式（3）で表すことができる。

[0031] [化6]



[0032] 前記一般式（3）中、 R_{C_1} は炭化水素基を表し、 R_{C_2} は炭素数が2～4の

アルキレン基を表す。 R_{C1} 及び R_{C2} の好ましい範囲は、前記したものと同様である。 n は1以上の整数である。 n の上限は特に限定されず、アルキレンオキシ基の導入量等により変わるが、例えば10程度である。 n は好ましくは1～5であり、より好ましくは1～3であり、更に好ましくは1である。 R_{C2} は複数存在する場合は、各々同じでも異なってもよいが同じであることが好ましい。

また、本発明におけるセルロース誘導体は、アルキレンオキシ基を1つだけ含む前記C)の基（上記一般式（3）において n が1である基）と、アルキレンオキシ基を2以上含む前記C)の基（上記一般式（3）において n が2以上である基）とを含んでいてもよい。

[0033] また、前記C)の基におけるアルキレンオキシ基のセルロース誘導体に対する結合向きは特に限定されないが、アルキレンオキシ基のアルキレン基部分（ R_{C2} ）が β -グルコース環構造側に結合していることが好ましい。

[0034] 前記A)における R_A 、前記B)における R_B 、前記C)における R_{C1} 及び R_{C2} は、さらなる置換基を有していてもよいし無置換でもよいが、無置換であることが好ましい。

前記A)における R_A 、前記B)における R_B 、前記C)における R_{C1} 及び R_{C2} がさらなる置換基を有する場合、さらなる置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（アルキル基部分の炭素数は好ましくは1～5）、アルケニル基等が挙げられる。ただし、置換基を含む場合でも R_{C2} の炭素数は2～4である。なお、 R_A 、 R_B 、及び R_{C1} がアルキル基以外である場合は、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）を置換基として有することもできる。

[0035] 特に、 R_B 及び R_{C1} がさらなる置換基を有する場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないことが好ましい。セルロース誘導体がカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を実質的に有さないことにより、本発明の成形材料を水不溶性とすることができ、成形性を更

に向上させることができる。また、セルロース誘導体がカルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩を有する場合、化合物としての安定性を悪化させることが知られており、特に熱分解を促進することがあるため、これらの基を含まないことが好ましい。

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

この場合、カルボキシル基、スルホン酸基、及びこれらの塩の好ましい含有量としては、セルロース誘導体に対して1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0036] また、本発明におけるセルロース誘導体は、水に不溶であることが好ましい。ここで、「水に不溶である」とは、25℃の水100質量部への溶解度が5質量部以下であることとする。

[0037] 本発明におけるセルロース誘導体の具体例としては、アセチルメチルセルロース、アセチルエチルセルロース、アセチルプロピルセルロース、アセチルブチルセルロース、アセチルペンチルセルロース、アセチルヘキシルセルロース、アセチルシクロヘキシルセルロース、アセチルフェニルセルロース、アセチルナフチルセルロース、

[0038] プロピオニルメチルセルロース、プロピオニルエチルセルロース、プロピオニルプロピルセルロース、プロピオニルブチルセルロース、プロピオニルペンチルセルロース、プロピオニルヘキシルセルロース、プロピオニルシクロヘキシルセルロース、プロピオニルフェニルセルロース、プロピオニルナフ

チルセルロース、

[0039] ブチリルメチルセルロース、ブチリルエチルセルロース、ブチリルプロピルセルロース、ブチリルブチルセルロース、ブチリルペンチルセルロース、ブチリルヘキシルセルロース、ブチリルシクロヘキシルセルロース、ブチリルフェニルセルロース、ブチリルナフチルセルロース、

[0040] メチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、エチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、プロピルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、ブチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、ペンチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、ヘキシルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、シクロヘキシルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、フェニルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、ナフチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、

[0041] アセトキシエチルメチルアセチルセルロース、アセトキシエチルエチルアセチルセルロース、アセトキシエチルプロピルアセチルセルロース、アセトキシエチルブチルアセチルセルロース、アセトキシエチルペンチルアセチルセルロース、アセトキシエチルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシエチルシクロヘキシルアセチルセルロース、アセトキシエチルフェニルアセチルセルロース、アセトキシエチルナフチルアセチルセルロース、

[0042] アセトキシエチルメチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルエチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルプロピルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルブチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルペンチルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルヘキシルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルシクロヘキシルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルフェニルプロピオニルセルロース、アセトキシエチルナフチルプロピオニルセルロース、

[0043] アセトキシエチルメチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、アセトキシエチルエチルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、アセトキシエチルプロピルセルロースー2ーエチルヘキサノエート、アセトキシエチルブチル

セルロースー2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルペンチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルヘキシルセルロースー2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルシクロヘキシルセルロースー2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルフェニルセルロースー2-エチルヘキサノエート、アセトキシエチルナフチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、

[0044] プロピオニルオキシエチルメチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルブチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルペンチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルシクロヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルフェニルアセチルセルロース、プロピオニルオキシエチルナフチルアセチルセルロース、

[0045] プロピオニルオキシエチルメチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルエチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルプロピルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルブチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルペンチルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルヘキシルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルシクロヘキシルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルフェニルプロピオニルセルロース、プロピオニルオキシエチルナフチルプロピオニルセルロース、

[0046] プロピオニルオキシエチルメチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルエチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルプロピルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルブチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルペンチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルヘキシルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルシクロヘキシルセルロースー2-エチルヘ

キサノエート、プロピオニルオキシエチルフェニルセルロースー2-エチルヘキサノエート、プロピオニルオキシエチルナフチルセルロースー2-エチルヘキサノエート、

[0047] アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルエチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルプロピルアセチルセルロース、アセトキシプロピルブチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルペンチルアセチルセルロース、アセトキシプロピルヘキシルアセチルセルロース、アセトキシプロピルシクロヘキシルアセチルセルロース、アセトキシプロピルフェニルアセチルセルロース、アセトキシプロピルナフチルアセチルセルロース、

[0048] プロピオニルオキシプロピルメチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルエチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルプロピルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルブチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルペンチルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルシクロヘキシルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルフェニルアセチルセルロース、プロピオニルオキシプロピルナフチルアセチルセルロース、

[0049] バレロキシプロピルメチルバレロイルセルロース、バレロキシブチルメチルバレロイルセルロースなどが挙げられる。

[0050] 本発明の成形材料は、前記特定のセルロース誘導体を1種のみ含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

[0051] 本発明におけるセルロース誘導体中のA)炭化水素基： $-R_A$ 、B)アシル基： $-CO-R_B$ 、及びC)アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基の置換位置、並びに β -グルコース環単位当たりの各置換基の数（置換度）は特に限定されない。

[0052] 例えば、A)炭化水素基： $-R_A$ の置換度 DS_A （繰り返し単位中、 β -グルコース環の2位、3位及び6位の水酸基に対する R_A の数）は、 $1.0 < DS_A$

S_A であることが好ましく、 $1.0 < DS_A < 2.5$ がより好ましい。また、 DS_A は 1.1 以上であることが好ましい。

B) アシル基 ($-CO-R_B$) の置換度 DS_B (繰返し単位中、 β -グルコース環のセルロース構造の2位、3位及び6位の水酸基に対する $-CO-R_B$ の数) は、 $0.1 < DS_B$ であることが好ましく、 $0.1 < DS_B < 2.0$ であることがより好ましい。

C) アルキレンオキシ基: $-R_{C2}-O-$ とアシル基: $-CO-R_{C1}$ とを含む基の置換度 DS_C (繰返し単位中、 β -グルコース環のセルロース構造の2位、3位及び6位の水酸基に対するC) アルキレンオキシ基: $-R_{C2}-O-$ とアシル基: $-CO-R_{C1}$ とを含む基の数) は、 $0 < DS_C$ であることが好ましく、 $0 < DS_C < 1.0$ であることがより好ましい。 $0 < DS_C$ であることにより、セルロース誘導体の溶融開始温度を低くできるので、熱成形をより容易に行うことができる。

上記のような範囲の置換度とすることにより、機械強度及び成形性等を向上させることができる。

[0053] また、セルロース誘導体中に存在する無置換の水酸基の数も特に限定されない。水素原子の置換度 DS_H (繰返し単位中、2位、3位及び6位の水酸基が無置換である割合) は $0 \sim 1.5$ の範囲とすることができ、好ましくは $0 \sim 0.6$ とすればよい。 DS_H を 0.6 以下とすることにより、成形材料の流動性を向上させたり、熱分解の加速・成形時の成形材料の吸水による発泡等を抑制させたりできる。

[0054] また、本発明におけるセルロース誘導体は、A) 炭化水素基、B) アシル基、及びC) アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基以外の置換基を有しても良い。有してもよい置換基の例としては、例えばヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロポキシプロピル基、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロポキシプロポキシプロピル基が挙げられる。よって、セルロース誘導体が有するすべての置換基の各置換度の総和は3であるが、 $(DS_A + DS_B + DS_C + D$

S_H) は3以下である。

[0055] また、前記C)の基におけるアルキレンオキシ基の導入量はモル置換度(MS: グルコース残基あたりの置換基の導入モル数)で表される(セルロース学会編集、セルロース辞典P142)。アルキレンオキシ基のモル置換度MSは、 $0 < MS$ であることが好ましく、 $0 < MS \leq 1.5$ であることがより好ましく、 $0 < MS < 1.0$ であることが更に好ましい。MSが1.5以下($MS \leq 1.5$)であることにより、耐熱性・成形性等を向上させることができ、成形材料に好適なセルロース誘導体を得られる。

[0056] 本発明の成形材料におけるセルロース誘導体は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、前記A)で置換された基を少なくとも1つ、及び前記B)で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体であるが、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が置換される場合は、成形性の観点から、前記A)及び前記B)のみで置換されているか、又は前記A)、前記B)、及び前記C)のみで置換されている場合が好ましい。すなわち本発明におけるセルロース誘導体は、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が前記A)、前記B)、及び前記C)以外の基により置換されていないことが好ましい。

[0057] 本発明におけるセルロース誘導体の分子量は、数平均分子量(M_n)が $5 \times 10^3 \sim 1000 \times 10^3$ の範囲が好ましく、 $10 \times 10^3 \sim 500 \times 10^3$ の範囲が更に好ましく、 $10 \times 10^3 \sim 200 \times 10^3$ の範囲が最も好ましい。また、重量平均分子量(M_w)は、 $7 \times 10^3 \sim 10000 \times 10^3$ の範囲が好ましく、 $15 \times 10^3 \sim 5000 \times 10^3$ の範囲が更に好ましく、 $100 \times 10^3 \sim 3000 \times 10^3$ の範囲が最も好ましい。この範囲の平均分子量とすることにより、成形体の成形性、力学強度等を向上させることができる。

分子量分布(MWD)は1.1~10.0の範囲が好ましく、1.5~8.0の範囲が更に好ましい。この範囲の分子量分布とすることにより、成形性等を向上させることができる。

本発明における、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)及び分

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

[0058] 2. セルロース誘導体の製造方法

本発明におけるセルロース誘導体の製造方法は特に限定されず、セルロースを原料とし、セルロースに対しエーテル化及びエステル化することにより本発明におけるセルロース誘導体を製造することができる。セルロースの原料としては限定的でなく、例えば、綿、リントー、パルプ等が挙げられる。

[0059] 前記A) 炭化水素基： $-R_A$ 、及びB) アシル基： $-CO-R_B$ （ R_B は炭化水素基を表す。）を有するセルロース誘導体の好ましい製造方法の態様は、セルロースエーテルに、塩基存在下、酸クロリド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化する工程を含むものである。

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

[0060] 前記A) 炭化水素基： $-R_A$ 、B) アシル基： $-CO-R_B$ （ R_B は炭化水素基を表す。）、及びC) アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基（ R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2～4のアルキレン基を表す。）を有するセルロース誘導体の好ましい製造方法の態様は、炭化水素基とヒドロキシプロピル基を有するヒドロキシプロピルセルロースエーテルに酸クロライド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化（アシル化）する工程を含む方法によって行うものである。

また、別の態様として、例えばメチルセルロース、エチルセルロース等のセルロースエーテルにプロピレンオキサイド等によりエーテル化するか、又はセルロースにメチルクロライド、エチルクロライド等のアルキルクロライ

ド／炭素数3のアルキレンオキサイド等を作用させた後、更に酸クロライド又は酸無水物等を反応させることにより、エステル化する工程を含む方法も挙げられる。

酸クロライドを反応させる方法としては、例えばCelulose 10 ; 283-296, 2003に記載の方法を用いることができる。

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

[0061] 酸クロリドとしては、前記B) アシル基、及びC) に含まれるアシル基に対応したカルボン酸クロライドを使用することができる。カルボン酸クロリドとしては、例えば、アセチルクロライド、プロピオニルクロライド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、ペンタノイルクロリド、2-メチルブタノイルクロリド、3-メチルブタノイルクロリド、ピバロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、2-メチルペンタノイルクロリド、3-メチルペンタノイルクロリド、4-メチルペンタノイルクロリド、2, 2-ジメチルブタノイルクロリド、2, 3-ジメチルブタノイルクロリド、3, 3-ジメチルブタノイルクロリド、2-エチルブタノイルクロリド、ヘプタノイルクロリド、2-メチルヘキサノイルクロリド、3-メチルヘキサノイルクロリド、4-メチルヘキサノイルクロリド、5-メチルヘキサノイルクロリド、2, 2-ジメチルペンタノイルクロリド、2, 3-ジメチルペンタノイルクロリド、3, 3-ジメチルペンタノイルクロリド、2-エチルペンタノイルクロリド、シクロヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、2-メチルヘプタノイルクロリド、3-メチルヘプタノイルクロリド、4-メチルヘプタノイルクロリド、5-メチルヘプタノイルクロリド、6-メチルヘプタノイルクロリド、2, 2-ジメチルヘキサノイルクロリド、2, 3-ジメチル

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

[0062] 酸無水物としては、例えば前記B) アシル基、及びC) に含まれるアシル基に対応したカルボン酸無水物を使用することができる。このようなカルボン酸無水物としては、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、オクタン酸無水物、2-エチルヘキサン酸無水物、ノナン酸無水物等が挙げられる。

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

[0063] そのほかの具体的な製造条件等は、常法に従うことができる。例えば、「セルロースの事典」131頁～164頁（朝倉書店、2000年）等に記載の方法を参考にすることができる。

[0064] 3. 金属水酸化物

本発明の成形材料は金属水酸化物を含有する。金属水酸化物を本発明にお

ける特定のセルロース誘導体に混合させることにより、剛性、曲げ強度、耐熱性といった性能を低下させることなく、特定のセルロース誘導体を単独で用いた場合よりも、耐衝撃性、難燃性、及び耐傷性を向上させることができる。これは、金属水酸化物の水酸基が加熱によって水を生成することや、樹脂と架橋が生じること、金属水酸化物の添加により水素結合といったような樹脂との相互作用が増加することで樹脂が硬くなることに由来すると考えられる。

[0065] 本発明で用いる金属水酸化物は、分子中に水酸基を含む金属化合物であり、加熱により水を生成するものを好適に用いることができる。

具体的な水酸化物としては、特に限定されないが、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マンガン、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化ジルコニウム、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化セリウム、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ガリウム、ハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) 等を挙げることができ、これらの中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マンガン、水酸化鉄、水酸化亜鉛が好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムがより好ましい。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0066] 本発明で用いられる金属水酸化物の形状は特に限定されないが、粒状であることが好ましい。また、その粒子径は、該金属水酸化物の種類に応じて適宜選択することができる。

例えば、平均粒子径は約 $100\mu m$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 70\mu m$ 、より好ましくは $0.5 \sim 50\mu m$ 、更に好ましくは $2 \sim 30\mu m$ とすることができる。平均粒径を調整することにより、セルロース誘導体に混合するときの全体の分散性が向上するので、混合作業が容易となるほか、得られる成形体の難燃性や耐傷性のさらなる向上も期待できる。その他、成形プロセスにおける射出成形性の観点からも、平均粒径を調整することが好ましい。

[0067] なお、平均粒径は、レーザー散乱光による粒度分布法により測定したもの

である。測定サンプルは、金属水酸化物を水に分散させた後、超音波を3分間照射したものを用い、粒子数の50%累積値 (D_{50}) を求めて、2回の測定による平均値を平均粒径とする。

[0068] 本発明で用いられる金属水酸化物は、その純度が約99.5%以上であることが好ましい。純度が高いほど、得られる成形体の難燃性や耐傷性が向上し得るからである。金属水酸化物の純度は、公知の方法で測定することができる。例えば、金属水酸化物に含まれている不純物の含有量を公知の方法で測定し、全体量から上記不純物の含有量を減じれば、金属水酸化物の純度を得ることができる。より具体的には、例えば水酸化アルミニウムの場合、不純物としては Fe_2O_3 、 SiO_2 、 $T-Na_2O$ 、 $S-Na_2O$ 等が挙げられる。 Fe_2O_3 の含有量は炭酸ナトリウム－ホウ酸液に融解後、オーフェナントロリン吸光光度法 (JIS H 1901) により求められる。 SiO_2 の含有量は、炭酸ナトリウム－ホウ酸液に融解後、モリブテン青吸光光度法 (JIS H 1901) により求められる。 $T-Na_2O$ の含有量は、硫酸に融解後、フレイム光度測定法で、 $S-Na_2O$ は、温水抽出後、フレイム光度測定法で求められる。上記により求められた含有量を水酸化アルミニウムの重量より減じることにより水酸化物の純度を得ることができる。

[0069] 更に、本発明で用いられる金属水酸化物は、成形性の観点から、窒素ガス吸着法により求められる BET 比表面積が約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粒子を用いることが好ましい。

[0070] 4. 成形材料、及び成形体

本発明の成形材料は、上記で説明したセルロース誘導体と金属水酸化物とを含有しており、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。

本発明の成形材料におけるセルロース誘導体の含有量は、成形材料中、50～99.9質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、65～90質量%が更に好ましい。

本発明の成形材料に含まれる金属水酸化物の含有量は、耐衝撃性、難燃性、及び耐傷性の向上の観点から、成形材料中、0.1～50質量%であるこ

とが好ましく、より好ましくは5～45質量%、更に好ましくは、10～40質量%である。この範囲とすることにより、十分な難燃性と耐傷性が得られ易く、成形加工性や可撓性を低下させる可能性も低くなる。

[0071] 本発明の成形材料は、セルロース誘導体、及び金属水酸化物のほか、必要に応じて、フィラー（強化材）、難燃剤等の種々の添加剤を含有していてもよい。

[0072] 本発明の成形材料は、樹脂の熱安定性向上のために更に酸化防止剤を含有することが好ましい。これによって、特定のセルロース誘導体が有する耐衝撃性、成形性、剛性、曲げ強度、耐熱性等の低下を抑え、難燃性、耐傷性、を付与することができる。

[0073] 本発明における酸化防止剤は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよく、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤を用いることができる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリエチレングリコールビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、オクタドデシル-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル及び1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼンなどが挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、次亜リン酸カルシウム、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス（メチレン-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン、トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジン）イソシアヌレート等の

フェノール系化合物、ジラウリルー 3, 3' -チオジプロピオネート、ジミリスチルー 3, 3' -チオジプロピオネート等のイオウ化合物、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等のリン系化合物などが挙げられるが、中でも次亜リン酸カルシウムが好ましい。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、チオエーテル系、ジチオカルバミン酸ニッケルなどのジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、及びチオジプロピオンエステル系などのイオウを含む化合物を挙げることができる。これらの中でも、特にチオジプロピオンエステル系化合物の使用が好ましい。

本発明における酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「イルガノックス 1010」、住友化学社製「スミライザー GP」等）を用いることが好ましい。

酸化防止剤の配合量は、成形材料中、0.01～10質量%が好ましく、0.03～8質量%が更に好ましい。0.01質量%以上であれば酸化防止剤の添加の効果を得ることができ、10質量%以下であればセルロース誘導体の耐衝撃性、成形性、剛性、曲げ強度、耐熱性等の低下を抑えることができるため好ましい。

[0074] 本発明の成形材料は、フィラーを含有することにより、成形材料によって形成される成形体の機械的特性を強化することができる。

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

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

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

[0075] 有機フィラーとしては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維等の合成繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、マニラ麻、亜麻、リネン、絹、ウール等の天然繊維、微結晶セルロース、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙等から得られる繊維状の有機フィラーや、有機顔料等の粒状の有機フィラーが挙げられる。

[0076] 成形材料がフィラーを含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体 100 質量部に対して、通常 30 質量部以下、好ましくは 5 ~ 10 質量部とすればよい。

[0077] 本発明の成形材料は、難燃剤を含有してもよい。これによって、その燃焼速度の低下又は抑制といった難燃効果を向上させることができる。

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

- [0078] リン含有難燃剤としては、特に限定されることはなく、常用のものを用いることができる。例えば、リン酸エステル、リン酸縮合エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物が挙げられる。
- [0079] リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、２－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどを挙げるができる。
- [0080] リン酸縮合エステルとしては、例えば、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ（ジー２，６－キシリル）ホスフェート、ビスフェノールＡポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ（２，６－キシリル）ホスフェート並びにこれらの縮合物などの芳香族リン酸縮合エステル等を挙げるができる。
- [0081] また、リン酸、ポリリン酸と周期律表１族～１４族の金属、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミンとの塩からなるポリリン酸塩を挙げることもできる。ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄（ＩＩ）塩、鉄（ＩＩＩ）塩、アルミニウム塩など、脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、

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

[0082] また、前記以外にも、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス (β -クロロプロピル) ホスフェート) などの含ハロゲンリン酸エステル、また、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有するホスファゼン化合物、リン酸エステルアミドを挙げることができる。

これらのリン含有難燃剤は、1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] ケイ素含有難燃剤としては、二次元又は三次元構造の有機ケイ素化合物、ポリジメチルシロキサン、又はポリジメチルシロキサンの側鎖又は末端のメチル基が、水素原子、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基で置換又は修飾されたもの、いわゆるシリコーンオイル、又は変性シリコーンオイルが挙げられる。

[0084] 置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、又はトリフロロメチル基等が挙げられる。

これらのケイ素含有難燃剤は1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] また、前記リン含有難燃剤又はケイ素含有難燃剤以外の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二スズ、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステ

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

[0086] 本発明の成形材料が難燃剤を含有する場合、その含有量は限定的でないが、セルロース誘導体合計１００質量部に対して、通常３０質量部以下、好ましくは２～１０質量部とすればよい。この範囲とすることにより、十分な難燃性向上効果を得ることができ、ペレットブロッキングの発生の抑制ができる。

[0087] 本発明の成形材料は、前記したもの以外にも、本発明の目的を阻害しない範囲で、成形性・難燃性等の各種特性をより一層改善する目的で他の成分を含んでいてもよい。

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

[0088] 前記セルロース誘導体以外のポリマーとしては、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれも用い得るが、成形性の点から熱可塑性ポリマーが好ましい。セルロース誘導体以外のポリマーの具体例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテンー１共重合体、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー（エチレンープロピレンブロックコポリマーなど）、ポリブテンー１及びポリー４ーメチルペンテンー１等のポリオレフィン、

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

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

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

[0089] 更に、各種の架橋度を有するものや、各種のミクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するもの、ビニル基などを有するもの、あるいは各種の平均粒径を有するものや、コア層とそれを覆う１以上のシェル層から構成され、また隣接し合った層が異種の重合体から構成されるいわゆるコアシェルゴムと呼ばれる多層構造重合体なども使用することができ、更にシリコーン化合物を含有したコアシェルゴムも使用することができる。

これらのポリマーは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0090] 本発明の成形材料がセルロース誘導体以外のポリマーを含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体１００質量部に対して３０質量部以下が好ましく、２～１０質量部がより好ましい。

[0091] 本発明の成形材料は、可塑剤を含有してもよい。これにより、難燃性及び成形性をより一層向上させることができる。可塑剤としては、ポリマーの成形に常用されるものを用いることができる。例えば、ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤及びエポキシ系可塑剤等が挙げられる。

[0092] ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン

酸、ロジンなどの酸成分と、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのジオール成分からなるポリエステルや、ポリカプロラクトンなどのヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸若しくは単官能アルコールで末端封鎖されていてもよく、またエポキシ化合物などで末端封鎖されていてもよい。

[0093] グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート及びグリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

[0094] 多価カルボン酸系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシルなどのトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシル、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコール、アジピン酸ベンジルメチルジグリコール、アジピン酸ベンジルブチルジグリコールなどのアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、及びセバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0095] ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンオキシド・プロピレンオキシド）ブロック及び／又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体などのポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキ

シ変性化合物、末端エステル変性化合物、及び末端エーテル変性化合物等が挙げられる。

[0096] エポキシ系可塑剤とは、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリドなどを指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

[0097] その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなどの脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチルなどのオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール等が挙げられる。

[0098] 本発明の成形材料が可塑剤を含有する場合、その含有量は、セルロース誘導体100質量部に対して通常5質量部以下であり、0.005～5質量部が好ましく、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0099] 本発明の成形体は、前記セルロース誘導体と前記金属水酸化物を含む成形材料を成形することにより得られる。より具体的には、前記セルロース誘導体と前記金属水酸化物、又は、前記セルロース誘導体と前記金属水酸化物及び必要に応じて各種添加剤等を含む成形材料を加熱し、各種の成形方法により成形する工程を含む製造方法によって得られる。

本発明の成形体の製造方法は、前記成形材料を加熱し、成形する工程を含む。

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

加熱温度は、通常160～300℃であり、好ましくは180～260℃である。

[0100] 本発明の成形体の用途は、とくに限定されるものではないが、例えば、電

気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）の内装又は外装部品、自動車、機械部品、住宅・建築用材料等が挙げられる。これらの中でも、優れた耐熱性及び耐衝撃性を有しており、環境への負荷が小さい観点から、例えば、コピー機、プリンター、パソコン、テレビ等といった電気電子機器用の外装部品（特に筐体）として好適に使用することができる。

実施例

[0101] 以下、本発明に係る実施例及び比較例及びこれらを用いた評価試験の結果を示し、本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0102] （合成例）

＜合成例 1：アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース（C-1）の合成＞

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた 5 L の三口フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名メトローズ 90 SH-100；信越化学製）60 g、N,N-ジメチルアセトアミド 2100 mL を量り取り、室温で攪拌した。反応系が透明になり完溶したことを確認した後、アセチルクロライド 101 mL をゆっくりと滴下し、系の温度を 80～90℃に昇温した。このまま 3 時間攪拌した後、反応系の温度を室温まで冷却した。反応溶液を水 10 L へ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量の水で 3 回洗浄を行った。得られた白色固体を 100℃で 6 時間真空乾燥することにより目的のセルロース誘導体（C-1）（アセトキシプロピルメチルアセチルセルロース）を白色粉体として得た。

得られたセルロース誘導体（C-1）の 25℃での水への溶解度は 0.1 質量%未満であった。

[0103] ＜合成例 2、3、4：アセトキシエチルメチルアセチルセルロース（C-2）、メチルアセチルセルロース（C-3）、エチルアセチルセルロース（C

－４）の合成＞

合成例１におけるヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名メトローズ９０ＳＨ－１００：信越化学製）をヒドロキシエチルメチルセルロース（商品名マーポローズＭＥ－２５０Ｔ：松本油脂製）、メチルセルロース（商品名マーポローズＭ－４０００：松本油脂製株式会社製）、エチルセルロース（商品名エトセル３００ＣＰ：ダウケミカル製）に変更した以外は合成例１と同様にしてアセトキシエチルメチルアセチルセルロース（Ｃ－２）、メチルアセチルセルロース（Ｃ－３）、エチルアセチルセルロース（Ｃ－４）を得た。

得られたセルロース誘導体（Ｃ－２）～（Ｃ－４）の２５℃での水への溶解度はいずれも０．１質量％未満であった。

[0104] ＜合成例５：メチルセルロース－２－エチルヘキサノエート（Ｃ－５）の合成＞

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた３Ｌの三口フラスコにメチルセルロース（和光純薬製：メチル置換度１．８）８０ｇ、ピリジン１５００ｍＬを量り取り、室温で攪拌した。ここに水冷下、２－エチルヘキサノイルクロリド１７３ｍＬをゆっくりと滴下し、更に６０℃で６時間攪拌した。反応後、室温に戻し、氷冷下、メタノール２００ｍＬを加えてクエンチした。反応溶液を水１２Ｌへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量のメタノール溶媒で３回洗浄を行った。得られた白色固体を１００℃で６時間真空乾燥することによりメチルセルロース－２－エチルヘキサノエート（Ｃ－５）を得た。

得られたセルロース誘導体（Ｃ－５）の２５℃での水への溶解度は０．１質量％未満であった。

[0105] ＜合成例６：バレロキシプロピルメチルバレロイルセルロース（Ｃ－６）の合成＞

合成例５におけるメチルセルロース（和光純薬製：メチル置換度１．８）

に変えて、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名メトローズ 90 SH-100；信越化学製）、及び 2-エチルヘキサノイルクロリドに変えてバレロイルクロライドを用いた以外、合成例 5 と同様にして、バレロキシプロピルメチルバレロイルセルロース（C-6）を得た。

得られたセルロース誘導体（C-6）の 25℃での水への溶解度は 0.1 質量%未満であった。

[0106] <合成例 7：バレロキシブチルメチルバレロイルセルロース（C-7）の合成>

合成例 6 におけるヒドロキシプロピルメチルセルロース（商品名メトローズ 90 SH-100；信越化学製）をヒドロキシブチルメチルセルロースを用いた以外、合成例 6 と同様にしてバレロキシブチルメチルバレロイルセルロース（C-7）を得た。

得られたセルロース誘導体（C-7）の 25℃での水への溶解度は 0.1 質量%未満であった。

[0107] なお、以上で得られたセルロース誘導体が有する炭化水素基の種類及び置換度、アルキレンオキシ基の種類及びモル置換度、アシル基の種類及びアシル化度は、Cellulose Communication 6, 73-79（1999）に記載の方法を利用して、¹H-NMRにより、観測及び決定した。なお、炭化水素基の置換度とはグルコース環ユニットに置換した炭化水素基のモル数であり、0以上3未満の値をとる。アルキレンオキシ基のモル置換度とは、グルコース環ユニットに置換したアルキレンオキシ基のモル数であり、0以上の値をとる。また、アシル化度とは、セルロースのグルコース環又はエーテル置換基に存在する水酸基をエステル化することによりアシル基で置換した程度を示し、0以上100以下で示す。

また、コロイド滴定法を行い、上記セルロース誘導体（C-1）～（C-7）におけるカルボキシル基又はスルホン酸基の置換度が 0.02 未満（すなわち、カルボキシル基又はスルホン酸基の含有量がセルロース誘導体に対して 0.5 質量%未満）であることを確認した。

[0108] <セルロース誘導体の分子量測定>

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

[分子量及び分子量分布]

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

GPC装置は、HLC-8220GPC (東ソー社製) を使用した。

[0109] 数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び置換度をまとめて表1に示す。

[0110]

[表1]

表1

セルロース誘導体	炭化水素基の種類	炭化水素基の置換度	アルキレンオキシ基の種類	アルキレンオキシ基の置換度	アシル基の種類	アシル化度	Mn $\times 10^4$	Mw $\times 10^4$	
合成例1	C-1	メチル基	1.5	プロピレンオキシ基	0.2	アセチル基	98	7.4	20.2
合成例2	C-2	メチル基	1.5	エチレンオキシ基	0.2	アセチル基	89	7.4	21.2
合成例3	C-3	メチル基	1.8	なし	なし	アセチル基	99	8.1	24.3
合成例4	C-4	エチル基	2.5	なし	なし	アセチル基	97	6.7	18
合成例5	C-5	メチル基	1.8	なし	なし	2-エチルヘキサノイル基	58	6.9	19.9
合成例6	C-6	メチル基	1.5	プロピレンオキシ基	0.2	バレロイル基	84	7.7	22.1
合成例7	C-7	メチル基	1.8	ブチレンオキシ基	0.1	バレロイル基	88	6.8	21.1
比較例	H-2	エチル基	2.6	なし	なし	なし	なし	8	24.2

* H-2 = エチルセルロース、ダウケミカル社 Ethocel 200cp

* H-2 = エチルセルロース、ダウケミカル社 Ethocel 200cp

[0111] [成形体の作製]

セルロース誘導体（C-1～C-7、H-2）、添加剤、酸化防止剤を表

2に示す配合割合（質量％）で混合し、セルローズ樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物を二軸混練押出機（テクノベル（株）製、U l t r a n a n o）に供給しペレットを作製し、ついで得られたペレットを、射出成形機（（株）井元製作所製、半自動射出成形機）に供給して、 $4 \times 10 \times 80$ mmの多目的試験片（衝撃試験片、曲げ試験片及び熱変形温度試験片）及び $3.1 \times 13 \times 127$ mmの難燃性試験用試験片を成形した。

[0112] なお、表2において、添加剤1～7、フェノール系酸化防止剤は以下のものを示す。

- ・添加剤1（水酸化マグネシウム）：協和化学工業（株）キスマ5 L
- ・添加剤2（水酸化アルミニウム）：日本軽金属（株）B303
- ・添加剤3（水酸化カルシウム）：アルドリッチ社製
- ・添加剤4（水酸化鉄）：アルドリッチ社製
- ・添加剤5（水酸化亜鉛）：キシダ化学社製
- ・添加剤6（トリフェニルホスフェート）：大八化学（株）TPP
- ・添加剤7（デカブロモジフェニルエーテル）：和光純薬工業（株）社製
- ・酸化防止剤：フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）、イルガノックス1010

[0113] [評価]

得られた多目的試験片乃至は難燃性評価試験片を用いて、以下の項目について評価した。評価結果等を表2に示す。

[0114] （曲げ弾性率）

ISO 178に準拠して、射出成形にて成形した多目的試験片を $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50\% \pm 5\% \text{RH}$ で48時間以上調整した後、インストロン（（株）東洋精機製作所製、ストログラフV50）によって支点間距離64 mm、試験速度 2 mm/min で曲げ弾性率を測定した。測定は3回測定の平均値である。

[0115] （曲げ強度）

ISO 178に準拠して、射出成形にて成形した多目的試験片を $23^{\circ}\text{C} \pm$

2℃、50%±5%RHで48時間以上調整した後、インストロン（（株）東洋精機製作所製、ストログラフV50）によって支点間距離64mm、試験速度2mm/minで曲げ試験をおこない、試験中の最大応力を曲げ強度とした。測定は3回測定の平均値である。

[0116] （熱変形温度（HDT））

耐熱性の指標として、熱変形温度を次のように測定した。ISO75に準拠して、多目的試験片の中央に一定の曲げ荷重（1.8MPa）を加え（フラットワイズ方向）、等速度で昇温させ、中央部のひずみが0.34mmに達したときの温度（℃）を測定した。熱変形温度測定装置は、（株）東洋精機製作所製 HDT テスタ 6M-2 を用いた。測定は3回測定の平均値である。

[0117] （シャルピー衝撃強度）

ISO179に準拠して、射出成形にて成形した多目的試験片に入射角 $45 \pm 0.5^\circ$ 、先端 0.25 ± 0.05 mmのノッチを形成し、 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、50%±5%RHで48時間以上静置した後、シャルピー衝撃試験機（（株）東洋精機製作所製）によってエッジワイズにて衝撃強度を測定した。測定は3回測定の平均値である。

[0118] （難燃試験）

難燃性の指標として、難燃性評価試験片を用いてUL94に準拠した垂直燃焼試験をおこなった。試験本数は5本である。自己消火性の無いものをV-not、2回着火を行う燃焼試験時に樹脂組成物のドリップがあり所定時間内（各着火後30秒以内）に自己消火するものをV-2、燃焼時に樹脂組成物の有炎ドリップがなく所定時間内（各着火後30秒以内）に自己消火するものをV-1、燃焼時に樹脂組成物の有炎ドリップがなく所定時間内（各着火後10秒以内）に自己消火するものをV-0とした。

[0119] （耐傷性試験）

耐傷性の指標として、上記多目的試験片を用い、スポンジ擦り2000回を実施し、表面に生じる傷の様子を目視にて観察した。傷が全く観察できな

いものを「○」、1, 2本の短い傷を観察したものを「△～○」、数本の傷を観察したものを「△」、20本程度の傷を観察したものを「△～×」、多くの傷を観察したものを「×」として評価を行った。

結果を表2に示す。

[0120]

[表2]

表2

	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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
C-1	70	70	70	70	70	98.5	50	-	-	-	-	-	-	70	-	70	70	98.5
C-2	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-
C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
C-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-
H-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤1	29.5	-	-	-	-	1	49.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	17.5	29.5	-	-	-
添加剤2	-	29.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-
添加剤3	-	-	29.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤4	-	-	-	29.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤5	-	-	-	-	29.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.5	-	-
添加剤7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.5	-
酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
曲げ強性率 (GPa)	3.8	3.6	3.7	3.5	3.2	3.3	3.9	3.5	3.8	3.8	2.2	2.5	2.2	3.9	2.4	2.5	2.4	3.3
曲げ強度 (MPa)	120	110	108	106	104	102	122	108	135	120	81	89	87	121	85	75	80	106
衝撃強度 (kJ/m ²)	9	8.4	9.3	9.7	8.6	9.4	7.8	6	3	2.8	9	4.5	5.1	8.9	1.2	7.5	2.6	7.3
熱変形温度 (°C)	121	120	110	118	115	109	108	115	128	110	78	95	91	120	89	65	80	109
難燃性	V-1	V-1	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-2	V-2	V-1	V-not	V-1	V-0	V-not
耐傷性	O	O	O	O	Δ~O	Δ~O	O	O	O	O	O	Δ~O	Δ~O	O	Δ	x	Δ	Δ~x

[0121] 表 2 より、本発明にかかるセルロース誘導体と金属水酸化物とを配合した成形材料からなる試験片（実施例 1 ～ 14）について、該セルロース誘導体を含まない成形材料からなる試験片（比較例 1）や、金属水酸化物以外の難燃剤を配合した成形材料からなる試験片（比較例 2 ～ 3）と比して、剛性、曲げ強度、及び耐熱性といった性能を低下させることなく、耐衝撃性、難燃性、耐傷性といった性能が向上していることが確認された。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の成形材料は、優れた熱可塑性を有するため、加熱成形などにより成形することができる。また、本発明の成形材料、及び成形体は、剛性、曲げ強度、耐熱性といった性能に優れ、かつ良好な耐衝撃性、難燃性、耐傷性を有しており、例えば自動車、家電、電気電子機器等の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料等として好適に使用することができる。また、本発明の成形材料は、植物由来の樹脂であるセルロースから得られるセルロース誘導体を使用しているため、温暖化防止に貢献できる素材として、従来の石油由来の樹脂に代替できる。

[0123] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2009年12月25日出願の日本特許出願（特願2009-295078）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] セルロースに含まれる水酸基の水素原子が、
 下記A) で置換された基を少なくとも1つ、及び
 下記B) で置換された基を少なくとも1つ含むセルロース誘導体と
 、
 金属水酸化物とを含有する成形材料。

A) 炭化水素基： $-R_A$

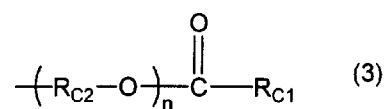
B) アシル基： $-CO-R_B$ (R_B は炭化水素基を表す。)

[請求項2] 前記セルロース誘導体が、更に、セルロースに含まれる水酸基の水素原子が下記C) で置換された基を少なくとも1つ含む、請求項1に記載の成形材料。

C) アルキレンオキシ基： $-R_{C2}-O-$ とアシル基： $-CO-R_{C1}$ とを含む基 (R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2～4のアルキレン基を表す。)

[請求項3] 前記C) アルキレンオキシ基とアシル基とを含む基が、下記一般式
 (3) で表される構造を含む基である、請求項2に記載の成形材料。

[化1]



(式中、 R_{C1} は炭化水素基を表し、 R_{C2} は炭素数が2～4のアルキレン基を表す。

n は1以上の整数を表す。)

[請求項4] 前記 R_A が炭素数1～4のアルキル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の成形材料。

[請求項5] 前記 R_A がメチル基又はエチル基である、請求項1～4のいずれか1項に記載の成形材料。

[請求項6] 前記 R_B 及び R_{C1} が、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基

である、請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 7] 前記 R_B 及び R_{C1} が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基又はプロピル基である、請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 8] 前記 R_B が、炭素数 3 ～ 10 の分岐構造を有する炭化水素基である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の成形材料。

[請求項 9] 前記アルキレンオキシ基が下記式 (1) 又は (2) で表される基である、請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[化 2]



[請求項 10] 前記セルロース誘導体が、カルボキシル基、スルホン酸基及びこれらの塩を実質的に有さない、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 11] 前記セルロース誘導体が水に不溶である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 12] 前記金属水酸化物が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マンガン、水酸化鉄及び水酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも 1 つである請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 13] 前記金属水酸化物の含有量が、成形材料中、0.1 ～ 50 質量%である請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 14] 前記金属水酸化物が水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムから選択される少なくとも 1 つである請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の成形材料。

[請求項 15] 請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の成形材料を加熱成形して得られる成形体。

[請求項16] 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の成形材料を加熱し、成形する工程を含む、成形体の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 5 に記載の成形体から構成される電気電子機器用筐体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/32(2006.01) i, C08K3/22(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-1/32, C08K3/00-3/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2005-283997 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims 1 to 13; paragraphs [0001], [0018], [0073], [0074], [0138], [0192]; examples; tables 1 to 4 (Family: none)	1-17
Y	JP 2006-111858 A (Toray Industries, Inc.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims 1 to 14; paragraphs [0001], [0023], [0082] to [0085], [0095] to [0098], [0156], [0157]; examples; tables 1 to 8 & US 2008/0262151 A1 & EP 1792941 A1 & WO 2006/030951 A1 & KR 10-2007-0065325 A & CN 101023133 A	1-17

☒ 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
01 March, 2011 (01.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073236

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 2005-162874 A (Sony Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text & US 2007/0257239 A1 & EP 1698658 A1 & WO 2005/054359 A1 & KR 10-2007-0001889 A & CN 1914266 A	1-17
A	JP 2005-162871 A (Sony Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text & US 2007/0270527 A1 & EP 1690899 A1 & WO 2005/054373 A1 & KR 10-2006-0117961 A & CN 1914278 A & CN 101864155 A	1-17
A	JP 11-80736 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L1/32(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L1/00-1/32, C08K3/00-3/40

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	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2005-283997 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 10. 13, 請求項 1 ~ 請求項 1 3, 段落【0001】, 【0018】, 【0073】, 【0074】, 【0138】, 【0192】, 実施例, 表 1 - 表 4 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2006-111858 A (東レ株式会社) 2006. 04. 27, 請求項 1 ~ 請求項 1 4, 段落【0001】, 【0023】, 【0082】 ~ 【0085】, 【0095】 ~ 【0098】, 【0156】, 【0157】, 実施例, 表 1 - 表 8 & US 2008/0262151 A1 & EP 1792941 A1 & WO 2006/030951 A1 & KR 10-2007-0065325 A & CN 101023133 A	1-17

☒ 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

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

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)

岡▲崎▼ 忠

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

4 J

4 5 1 5

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 2005-162874 A (ソニー株式会社) 2005.06.23, 文献全体 & US 2007/0257239 A1 & EP 1698658 A1 & WO 2005/054359 A1 & KR 10-2007-0001889 A & CN 1914266 A	1-17
A	JP 2005-162871 A (ソニー株式会社) 2005.06.23, 文献全体 & US 2007/0270527 A1 & EP 1690899 A1 & WO 2005/054373 A1 & KR 10-2006-0117961 A & CN 1914278 A & CN 101864155 A	1-17
A	JP 11-80736 A (三洋化成工業株式会社) 1999.03.26, 文献全体 (ファミリーなし)	1-17