(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
2024年11月14日(14.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/232111 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 13/00 (2006.01) *C08B 11/15* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/033248

(22) 国際出願日： 2023年9月12日(12.09.2023)

(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：
PCT/JP2023/017313 2023年5月8日(08.05.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人金沢大学 (**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KANAZAWA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒9201192 石川県金沢市角間町ヌ７番地 Ishikawa (JP). 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 前田 勝浩 (**MAEDA, Katsuhiro**); 〒9201192 石川県金沢市角間町ヌ７番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 西村達也(**NISHIMURA, Tatsuya**); 〒9201192 石川県金沢市角間町ヌ７番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 谷口 剛史(**TANIGUCHI, Tsuyoshi**); 〒9201192 石川県金沢市角間町ヌ７番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 古谷 尚之(**FURUYA, Naoyuki**); 〒9201192 石川県金沢市角間町ヌ７番地 国立大学法人金沢大学内 Ishikawa (JP). 新井 隆(**ARAI, Takashi**); 〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 遠藤 克(**ENDO, Masaru**); 〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 小山 裕(**KOYAMA, Hiroshi**); 〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (**ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通７丁目１番１号 日本生命三宮駅前ビル５階 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** CELLULOSE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COMPOSITION CONTAINING CELLULOSE DERIVATIVE

(54) 発明の名称： セルロース誘導体及びその製造方法、並びにセルロース誘導体を含む組成物

(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide an amide-modified cellulose ether produced by a simple method, and an amide-modified cellulose ether using an aromatic amide. Provided is a cellulose derivative having a repeating unit represented by formula (1), wherein the total average degree of substitution of a protecting group for a hydroxyl group, a group represented by specific formula (1-a), and a group represented by specific formula (1-b) is 1.5 or more.

(57) 要約：本開示の目的は、アミド変性セルロースエーテルを簡便な方法で製造すること、並びに、芳香族アミドによるアミド変性セルロースエーテルを提供することにある。 下記式（１）で表される繰り返し単位を有し、水酸基の保護基、特定の式（１－ａ）で表される基、及び特定の式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、セルロース誘導体。

WO 2024/232111 A1

明　細　書

発明の名称 ：

セルロース誘導体及びその製造方法、並びにセルロース誘導体を含む組成物

技術分野

[0001] 本開示は、セルロース誘導体及びその製造方法、並びにセルロース誘導体を含む組成物に関するものである。

背景技術

[0002] セルロース誘導体は、天然高分子であるセルロースを化学的に処理することにより得られる半合成材料であり、水や一般的な有機溶媒へは溶解しないセルロースを、化学的に処理することにより溶解性、熱的性質、及び化学的性質等が異なる様々なセルロース誘導体が得られる。具体的には、例えば、セルロースアセテート、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プロピオネート、セルロースアセテートフタレート、及びニトロセルロース等を含むセルロースエステル類、並びに、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、シアノエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロース等を含むセルロースエーテル類が挙げられる。

[0003] これらのうち、例えば、カルボキシメチルセルロース（以下、ＣＭＣと称することがある。）は優れた増粘性・吸水性・保水性を有し、食品、医薬品、化粧品、及び建築を含む広い用途に使用されており、さらに、カルボキシメチルセルロースをアミド変性すること等により、水や一般的な有機溶媒への溶解性を変化させることができる。

[0004] 特許文献１には、カルボシキメチルセルロースをイオン液体に溶解させ、アミド化剤として、炭素数１～６のアルキルアミンまたはアンモニアを加えて１２０℃～１６０℃で加熱することで、アルキルアミド変性カルボシキメ

チルセルロースを製造する方法が記載されている。

[0005] 特許文献２は、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）をエタノール／水溶媒中で脂肪族アミン塩へと変換し、得られた固体をキシレン中、１４０℃で加熱することによって、脂肪族アミド変性したカルボキシル含有多糖類、特に脂肪族アミド変性カルボキシメチルセルロースの製造法が記載されている。

[0006] 特許文献３には、１級または２級脂肪族アミンの存在下において、多糖類の水酸基をアルカリ金属シアン化合物と反応させることにより、多糖類酸アミド組成物を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００９－１１４４３７号公報

特許文献2：特表平０８－５０８５３８号公報

特許文献3：米国特許第５７６０１９９号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] アミド変性カルボキシメチルセルロースを得るためには一般的にはカルボキシメチルセルロースを原料とすることが必要である。しかしながら、カルボキシメチルセルロースはカルボキシメチル基の置換度が増加するにつれ水溶性となるため、脱水反応であるアミド化に適した溶媒の存在下変性させることが困難となる。特許文献１に記載のイオン液体を用いる場合は、例えば芳香族アミンのような高沸点のアミンを用いた場合、イオン液体を回収することが困難となる。また、総平均置換度が高いＣＭＣを用いた例については記載されていない。特許文献１、２に記載の方法は、１２０℃以上の高温での反応が必要であり、工業的な反応容器で実施することが難しい。特許文献３に記載の方法は、毒性が高く取り扱いに注意を要するシアン化物を使用する必要があり、工業的な実施が困難である。また、何れの文献においても、

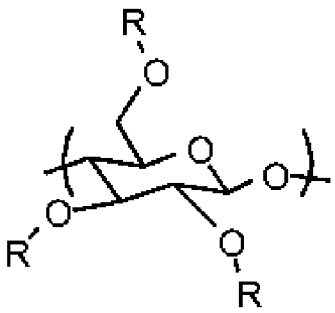
求核性の低い芳香族アミンを用いた実施例は記載されていない。本開示は、原料として汎用的な有機溶媒に可溶なセルロース誘導体に対して原料として使用し、低温で反応する中間体と反応させることで直接アミド変性ＣＭＣを得る方法を開示するものである。

[0009] 本開示の目的は、アミド変性セルロースエーテルを簡便な方法で製造すること、並びに、芳香族アミドによるアミド変性セルロースエーテルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の第一は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有し、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、セルロース誘導体に関する。

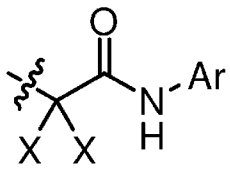
[化1]



（１）

［上記式（１）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、又は下記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは下記式（１－ａ）で表される基である。］

[化2]

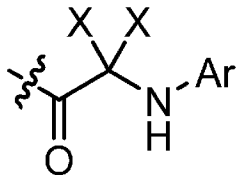


（１－ａ）

（上記式（１－ａ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す

。また、上記式（１－ａ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[化3]



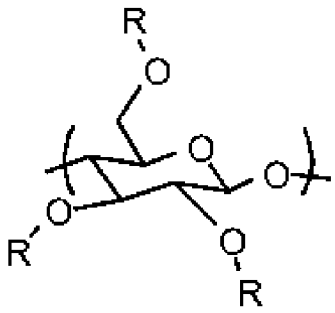
（１－ｂ）

（上記式（１－ｂ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[0011] 本開示の第二は、上記セルロース誘導体の製造方法であって、

塩基触媒の存在下、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の２、３又は６位の水酸基に、下記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉ）を含む、セルロース誘導体の製造方法に関する。

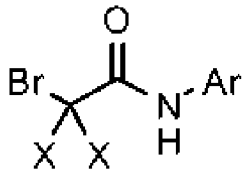
[化4]



（２）

［上記式（２）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは水素原子である。］

[化5]



（３）

［上記式（３）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（３）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。］

発明の効果

[0012] 本開示によれば、アミド変性セルロースエーテルを簡便な方法で製造すること、並びに、芳香族アミドによるアミド変性セルロースエーテルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例２により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

[図2]実施例８により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

[図3]実施例９により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

[図4]実施例１１により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

[図5]実施例２３により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

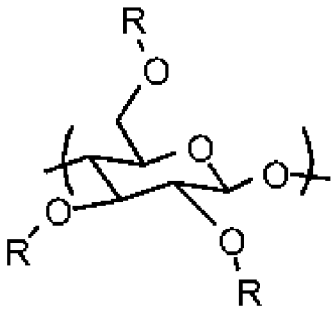
[図6]実施例２４により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データ

発明を実施するための形態

[0014] ［セルロース誘導体］

本開示のセルロース誘導体（以下、「セルロース誘導体（１）」と称する場合がある）は、下記式（１）で表される繰り返し単位（以下、「グルコース単位」と称する場合がある）を有し、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である。

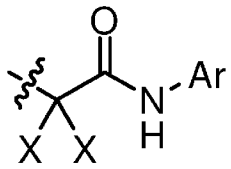
[化6]



（１）

［上記式（１）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、又は下記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは下記式（１－ａ）で表される基である。］

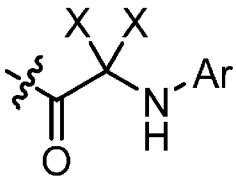
[化7]



（１－ａ）

（上記式（１－ａ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ａ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[化8]



（１－ｂ）

（上記式（１－ｂ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[0015] （置換度）

セルロース誘導体（１）における、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度は、１．５以上であるところ、１．７以上が好ましく、１．８以上がより好ましく、２．０以上がさらに好ましく、２．５以上が特に好ましい。また、上記総平均置換度は、３以下であってよい。

[0016] 本開示において、平均置換度とは、セルロース誘導体を構成するグルコース単位の２、３及び６位の水酸基の水素原子の、水素原子以外の基への置換度の平均値をいい、特に、総平均置換度とは、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の各平均置換度の合計をいう。

[0017] セルロース誘導体（１）に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは上記式（１－ａ）で表される基であり、上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度は０より大きければよい。上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度は、０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましく、１．７以上がさらに好ましく、１．８以上がさらに一層好ましく、２．０以上が特に好ましい。また、上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度は、３以下であってよい。セルロース誘導体（１）に含まれる全てのＲのうち、上記式（１－ａ）で表される基及び上記式（１－ｂ）で表される基の平均置換度の合計値における、上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度の割合が高い方が、より耐アルカリ性に優れる。

[0018] セルロース誘導体（１）における水酸基の保護基の平均置換度は０以上３未満であってよい。水酸基の保護基の平均置換度は２．５以下が好ましく、２．２以下がより好ましく、１．１以下がさらに好ましい。

[0019] セルロース誘導体（１）における水酸基の保護基が下記のアセチル基を含む場合、アセチル基の平均置換度は、１．５以上３．０未満が好ましく、１．５以上２．５以下がより好ましく、１．７以上２．５以下がさらに好ましく、１．７以上２．２以下が特に好ましい。

[0020] セルロース誘導体（１）における水酸基の保護基が下記のトリチル基を含む場合、トリチル基の平均置換度は０より大きく、２．５以下が好ましく、２．２以下がより好ましく、１．１以下がさらに好ましい。

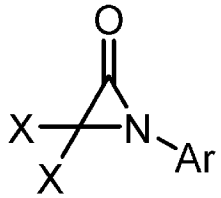
[0021] （（１－ａ）で表される基）

上記式（１－ａ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示すものであるところ、Ｘのうち、少なくとも１つはメチル基であることが好ましく、Ｘは何れもメチル基であることが特に好ましい。本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法における下記工程（ｉ）又は（ｉｉｉ）で、セルロース誘導体（１）が特に優れた収率で得られるためである。

[0022] 上記式（１－ａ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。本開示において、単環芳香族炭化水素基は、芳香族炭化水素中の水素が他の基で置換された単環芳香族炭化水素基及び無置換の単環芳香族炭化水素基を含み、多環芳香族炭化水素基は、多環芳香族炭化水素中の水素が他の基で置換された多環芳香族炭化水素基及び無置換の多環芳香族炭化水素基を含む。また、多環芳香族炭化水素基とは、２以上の芳香族環が縮環した炭化水素を有する基である。

[0023] 上記式（１－ａ）中、Ａｒは、脂肪族炭化水素基ではなく、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基であることにより、本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法において、下記工程（ｉ）又は（ｉｉｉ）の反応の中間体である下記式（３－ａ）で表されるαケトアジリジン誘導体が生成しやすくなり、セルロース誘導体（１）を優れた収率で得ることができる。

[化9]



（３－ａ）

[0024] 単環芳香族炭化水素基としては、例えば、無置換の単環芳香族炭化水素基であるフェニル基、並びに置換された単環芳香族炭化水素基として、フェニ

ル基中の水素原子がハロゲン原子、炭素数が１～２４のアルキル基、炭素数が１～２４のアルケニル基、炭素数が１～２４のアルキニル基、炭素数が１～２４のアルコキシ基、炭素数が１～２４のアシル基、炭素数が１～２４等のアルコキシカルボニル基（エステル基）、トリフルオロメチル基、ニトロ基等に置換された単環芳香族炭化水素基が挙げられる。単環芳香族炭化水素基における置換基の数は１、２、３、４及び５の何れであってよく、置換基の位置も限定されるものではない。単環芳香族炭化水素基としては、化学的な安定性の観点からはフェニル基が好ましい。また、樹脂として可塑性が向上する観点から、アルキル基置換の単環芳香族炭化水素基が好ましい。

[0025] 上記式（１－ａ）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基であり、その単環芳香族炭化水素基がフェニル基である場合、上記式（１－ａ）中のＸのうち、少なくとも一つはメチル基であることが好ましい。すなわち、上記式（１－ａ）中の２つのＸは、両者ともメチル基であるか、又は一方が水素でもう一方がメチル基であることが好ましい。さらに、上記式（１－ａ）中の２つのＸは、両者ともメチル基であることがより好ましい。

[0026] 多環芳香族炭化水素基としては、例えば、無置換の多環芳香族炭化水素である、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、及びテトラセン等から水素を１つ置換した１価の置換基、並びに置換された多環芳香族炭化水素基として、さらに多環芳香族炭化水素中の水素原子がハロゲン原子、炭素数が１～２４のアルキル基、炭素数が１～２４のアルケニル基、炭素数が１～２４のアルキニル基、炭素数が１～２４のアルコキシ基、炭素数が１～２４のアシル基、炭素数が１～２４等のアルコキシカルボニル基（エステル基）、トリフルオロメチル基、ニトロ基等に置換された多環芳香族炭化水素基が挙げられる。多環芳香族炭化水素基における置換基の数は限定されず、例えば１～１２であってよく、置換基の位置も限定されるものではない。

[0027] （水酸基の保護基）

上記水酸基の保護基としては、周知慣用の保護基が挙げられ、例えば、ト

リメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ジメチルテキシルシリル基、ｔ－ブチルジフェニルシリル等のシリル系保護基；テトラヒドロピラニル基、メトキシメチル基等のアセタール系保護基；ベンジル基、ｐ－メトキシベンジル基等の炭素数が６～１５のアラルキル基；

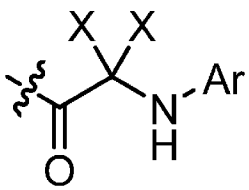
アリル基等のアルケニル基；トリチル基、メトキシトリチル基等のエーテル系保護基；アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリメチルベンゾイル基等の炭素数が１～５の脂肪族アシル基又は炭素数が６～１５の芳香族アシル基；ｐ－トルエンスルホニル基等のエステル系保護基等が含まれる。これらの中でも、弱塩基性の反応条件に付すことができ、原料となるセルロース誘導体が汎用的な有機溶媒に可溶になり、安価な酸や塩基で脱保護可能になるという観点からアセチル基又はトリチル基が好ましい。

[0028] （（１－ｂ）で表される基）

本開示のセルロース誘導体（１）に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは下記式（１－ｂ）で表される基であってもよく、下記式（１－ｂ）で表される基の平均置換度は０より大きくてよいが、１以下が好ましく、０．６以下がより好ましい。

[0029] また、セルロース誘導体（１）の６位のＲにおいて、下記式（１－ａ）で表される基及び下記式（１－ｂ）で表される基の合計モル数に対する、下記式（１－ｂ）で表される基は、５０モル％以下が好ましく、３０モル％以下がより好ましく、２０モル％以下がさらに好ましい。

[化10]



（１－ｂ）

（上記式（１－ｂ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[0030] 上記式（１－ｂ）中、Ｘは何れもメチル基であることが好ましい。本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法における下記工程（ｉ）又は（ｉｉｉ）で特に優れた収率で得られるためである。

[0031] 上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、脂肪族炭化水素基ではなく、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基であることにより、本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法における反応の中間体である上記式（３－ａ）で表されるαケトアジリジン誘導体が生成しやすくなり、セルロース誘導体（１）を優れた収率で得ることができる。

[0032] 単環芳香族炭化水素基及び多環芳香族炭化水素基としては、上記式（１－ａ）中、Ａｒとして例示したものと同じものを例示できる。

[0033] 上記式（１－ｂ）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基であり、その単環芳香族炭化水素基がフェニル基である場合、上記式（１－ｂ）中のＸのうち、少なくとも一つはメチル基であることが好ましい。すなわち、上記式（１－ｂ）中の２つのＸは、両者ともメチル基であるか、又は一方が水素でもう一方がメチル基であることが好ましい。さらに、上記式（１－ｂ）中の２つのＸは、両者ともメチル基であることがより好ましい。

[0034] 本開示のセルロース誘導体（１）の形態は特に制限されず、樹脂成形材料として使用することができ、例えば、粉末状、繊維状、顆粒状、シート状が挙げられる。

[0035] セルロース系材料の一般的な性質として、水性を有し、透水性に優れ、汚れにくいという性質がある。本開示のセルロース誘導体（１）に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは上記式（１－ａ）で表される基であり、アミド基を有するため、そのような性質に加え、本開示のセルロース誘導体（１）は、耐アルカリ性に優れる。特に、セルロースエステルよりも耐アルカリ性に優れる。そのため、本開示のセルロース誘導体（１）は、耐アルカリ性、耐薬品性が求められる、水処理膜用の材料として好適である。

[0036] ［組成物］

本開示の組成物は、上記セルロース誘導体（１）を含む組成物である。

[0037] 上記組成物は、用途に応じ、上記セルロース誘導体以外の任意成分を含有することができる。上記任意成分としては、例えば、可塑剤、安定化剤（例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐光安定剤等）、着色剤（例えば、染料、顔料等）、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、分散剤、流動化剤、ドリッピング防止剤、及び抗菌剤等が挙げられる。

[0038] 可塑剤としては、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル等のフタル酸ジC_{1-12}アルキルエステル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸C_{1-6}アルコキシC_{1-12}アルキルエステル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸C_{1-12}アルキル・アリール－C_{1-3}アルキルエステル、エチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルブチレングリコレート等のC_{1-6}アルキルフタリルC_{2-4}アルキレングリコレート、トリメリット酸トリメチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ２－エチルヘキシル等のトリメリット酸トリC_{1-12}アルキルエステル、ピロメリット酸テトラオクチル等のピロメリット酸テトラC_{1-12}アルキルエステル等の芳香族カルボン酸エステル；アゼライン酸ジエチル、アゼライン酸ジブチル、アゼライン酸ジオクチル等のアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル等の脂肪酸エステル；トリアセチン、ジグリセリンテトラアセテート等；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールの低級脂肪酸エステル；グリコールエステルジプロピレングリコールジベンゾエート等の多価アルコールの安息香酸エステル；クエン酸アセチルトリブチル等のクエン酸エステル；Ｎ－ブチルベンゼンスルホンアミド等のアミド類；カプロラクトンオリゴマー等のエステルオリゴマーを含有してもよい。これらの可塑剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0039] ［セルロース誘導体の製造方法］

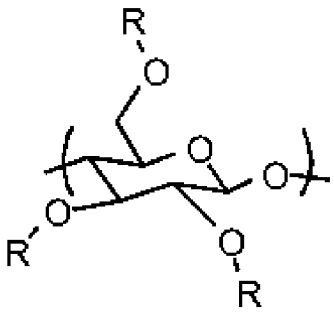
本開示のセルロース誘導体（１）は、例えば、下記の製造方法により製造

することができる。塩基触媒の存在下、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（以下、「セルロース誘導体（２）」と称する場合がある）の２、３又は６位の水酸基に、下記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉ）を含む、セルロース誘導体の製造方法。

[0040] （セルロース誘導体（２））

本開示のセルロース誘導体（２）は、下記式（２）で表される繰り返し単位を有する。

[化11]



（２）

［上記式（２）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは水素原子である。］

[0041] （置換度）

セルロース誘導体（２）に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは水素原子である。さらに少なくとも１つが水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基である場合、水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、及び上記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度は、０．１以上、０．５以上、１．０以上、１．５以上、１．７以上、１．８以上、２．０以上、又は２．５以上であってよく、３未満であればよい。

[0042] セルロース誘導体（２）における水酸基の保護基の平均置換度は０以上３

未満であってよい。水酸基の保護基の平均置換度は２．５以下が好ましく、２．２以下がより好ましく、１．１以下がさらに好ましい。

[0043] セルロース誘導体（２）における水酸基の保護基が下記のアセチル基を含む場合、アセチル基の平均置換度は、１．５以上３．０未満が好ましく、１．５以上２．５以下がより好ましく、１．７以上２．５以下がさらに好ましく、１．７以上２．２以下が特に好ましい。

[0044] セルロース誘導体（２）における水酸基の保護基が下記のトリチル基を含む場合、トリチル基の平均置換度は０より大きく、２．５以下が好ましく、２．２以下がより好ましく、１．１以下がさらに好ましい。

[0045] セルロース誘導体（２）における上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度は０であってよい。

[0046] セルロース誘導体（２）としては、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するものであれば限定されないが、アセトニトリル（以下、ＡＮと称することがある）及びテトラヒドロフラン（以下、ＴＨＦと称することがある）等の汎用的な有機溶媒に可溶なものとして、具体的には、例えば、酢酸セルロース、トリチルセルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等が挙げられる。また、セルロース誘導体（１）もまたセルロース誘導体（２）になり得る。

[0047] （（１－ａ）で表される基）

セルロース誘導体（２）が上記式（１－ａ）で表される基を有する場合、セルロース誘導体（２）における上記式（１－ａ）で表される基に関する説明は、上記セルロース誘導体（１）の「（（１－ａ）で表される基）」の項における（１－ａ）で表される基そのものに関する説明のとおりである。

[0048] （水酸基の保護基）

セルロース誘導体（２）が水酸基の保護基を有する場合、セルロース誘導体（２）における水酸基の保護基の具体例としては、上記セルロース誘導体（１）における「（水酸基の保護基）」の項で挙げた具体例と共通する。また、本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法における水酸基の保護基と

しては、原料となるセルロース誘導体が汎用的な有機溶媒に可溶になり、安価な酸や塩基で脱保護可能になるという観点からアセチル基又はトリチル基が好ましい。

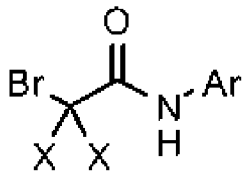
[0049] （（１－ｂ）で表される基）

セルロース誘導体（２）が上記式（１－ｂ）で表される基を有する場合、セルロース誘導体（２）における上記式（１－ｂ）で表される基に関する説明は、上記セルロース誘導体（１）の「（（１－ｂ）で表される基）」の項における（１－ｂ）で表される基そのものに関する説明のとおりである。

[0050] （αブロモカルボキサミド）

本開示のαブロモカルボキサミドは、下記式（３）で表されるものである。

[化12]



（３）

[上記式（３）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（３）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。]

[0051] 上記式（３）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示すものであるところ、Ｘのうち、少なくとも１つはメチル基であることが好ましく、Ｘは何れもメチル基であることが特に好ましい。本開示の製造方法により得られるセルロース誘導体（１）の収率をより高めることができるためである。

[0052] 尚、上記式（３）中、Ｘのうち１つが水素、もう１つがメチル基であるものは、αメチルカルボキサミドといい、Ｘが何れもメチル基であるものは、αジメチルカルボキサミドと言い換えることができる。本実施形態では、上記式（３）で表される化合物のうち、αメチルカルボキサミド又はαジメチ

ルカルボキサミドを使用することが好ましい。

[0053] 上記式（３）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。上記式（３）中、Ａｒは、脂肪族炭化水素基ではなく、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基であることにより、上記工程（ｉ）又は（ｉｉｉ）の反応の中間体である上記式（３－ａ）で表されるαケトアジリジン誘導体が生成しやすくなり、高い収率でセルロース誘導体（１）が得られるため、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基の置換基を変えることにより、様々な置換基を有するセルロース誘導体（１）を製造することができる。

[0054] 上記式（３）における単環芳香族炭化水素基及び多環芳香族炭化水素基の具体例及びそのうち好適な置換基に関する説明は、上記式（１－ａ）における単環芳香族炭化水素基及び多環芳香族炭化水素基の具体例及び好適な置換基に関する説明のとおりである。

[0055] 上記式（３）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基であり、その単環芳香族炭化水素基がフェニル基である場合、上記式（３）中のＸのうち、少なくとも一つはメチル基であることが好ましい。すなわち、上記式（３）中の２つのＸは、両者ともメチル基であるか、又は一方が水素でもう一方がメチル基であることが好ましい。さらに、上記式（３）中の２つのＸは、両者ともメチル基であることがより好ましい。

[0056] 上記工程（ｉ）における、上記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドの使用量としては、セルロース誘導体（２）全体の２、３又は６位の水酸基の合計水酸基１モル当たり、１～３モル当量が好ましく、１～２モル当量がより好ましく、１～１．５モル当量がさらに好ましい。

[0057] （塩基触媒）

上記工程（ｉ）で用いる塩基触媒としては、上記工程（ｉ）の反応を触媒できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム（Cs_2CO_3）を含む炭酸塩、並びにリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸セシウム等のリン酸塩等の非求核性

の無機塩基が挙げられる。これらの中でも、αブロモカルボキサミドの分解反応が抑制される観点から、炭酸塩、リン酸塩が好ましく、金属イオンとしては反応における活性化効果が大きくなる観点から、カリウム塩が好ましく、より好ましくはセシウム塩である。特に好ましくは炭酸セシウムである。下記の銅化合物及び当該銅化合物中の銅の配位子との共存下においては、αブロモカルボキサミドの分解反応が抑制される観点から、炭酸塩、リン酸塩が好ましく、金属イオンとしてはαブロモカルボキサミドの分解反応が抑制される観点からから、カリウム、セシウムがより好ましい。

[0058] 上記工程（ｉ）における、塩基触媒の使用量としては、使用するαブロモカルボキサミド１モル当たり、１～５モル当量が好ましく、１～３モル当量がより好ましく、１～２モル当量がさらに好ましい。

[0059] また、上記工程（ｉ）の反応は、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応であってよい。銅化合物及び当該銅化合物中の銅の配位子を上記塩基触媒と共存させることにより、上記式（１－ｂ）で表される基よりも、上記式（１－ａ）で表される基による置換反応が優先的に進むため、セルロース誘導体（２）の２、３又は６位の水酸基に対する、上記式（１－ｂ）で表される基による置換度よりも、上記式（１－ａ）で表される基による置換度を高めることができる。尚、銅化合物は、上記工程（ｉ）の反応の触媒としても作用する。

[0060] 上記工程（ｉ）の反応で置換される上記式（１－ａ）で表される基及び上記式（１－ｂ）で表される基の平均置換度の合計値における、上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度の割合としては、例えば、５０％以上、７０％以上、又は９０％以上であってよい。

[0061] 上記銅化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、１価、２価又は３価の銅化合物；無機銅化合物；又は有機銅化合物が挙げられる。１価の銅化合物としては、塩化銅（Ｉ）、臭化銅（Ｉ）、臭化銅（Ｉ）ジメチルスルフィド錯体、及びヨウ化銅（Ｉ）を含むハロゲン化銅、酸化銅（Ｉ）、酢酸銅（Ｉ）、２－オフェンカルボン酸銅（Ｉ）等の酸素配位銅、並び

にシアン化銅（Ｉ）等が挙げられ、２価の銅化合物としては、塩化銅（ＩＩ）、及び臭化銅（ＩＩ）を含むハロゲン化銅、酸化銅（Ｉ）、並びに酢酸銅（Ｉ）が挙げられる。これらの中でも、反応における活性化効果が大きくなる観点から、１価の銅化合物が好ましく、中でも、塩化銅（Ｉ）、臭化銅（Ｉ）、臭化銅（Ｉ）ジメチルスルフィド錯体、ヨウ化銅（Ｉ）がより好ましい。

[0062] 上記工程（ｉ）の反応における、銅化合物の使用量としては、セルロース誘導体（２）全体の２、３又は６位の水酸基の合計水酸基１モル当たり、０．００５～０．３モル当量が好ましく、０．０１～０．２モル当量がより好ましく、０．０１～０．１モル当量がさらに好ましい。

[0063] 上記銅化合物は、当該銅化合物中の銅の配位子と併用することが反応における活性化効果が大きくなる観点から好ましい。

[0064] 上記銅化合物中の銅の配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、１座のホスフィン配位子及び２座のホスフィン配位子が挙げられる。１座のホスフィン配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリ（ｏ－トリル）ホスフィン、トリ（２－フリル）ホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィノ－２’、６’－ジメトキシビフェニル、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィノ－２’、４’、６’－トリイソプロピルビフェニル、トリシクロヘキシルホスフィン、トリｎ－ブチルホスフィン、トリｔ－ブチルホスフィン、及びトリｔ－ブチルホスフィニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる、２座のホスフィン配位子としては、ビスジフェニルホスフィノフェロセン、ビスジフェニルホスフィノプロパン、ビスジフェニルホスフィノエタン、及びビスジフェニルホスフィノメタン等が挙げられる。これらの中でも、反応における活性化効果が大きくなる観点から、１座のホスフィン配位子が好ましく、中でも、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンがより好ましい。

[0065] また、上記工程（ｉ）の反応における、銅化合物と併用する当該銅化合物

中の銅の配位子の使用量としては、使用する銅化合物１モル当たり、１～３モル当量が好ましく、１～２モル当量がより好ましく、１～１．５モル当量がさらに好ましい。

[0066] （溶媒）

上記工程（ｉ）の反応は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、非プロトン性の溶媒を用いることができ、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；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ケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、副反応がおこりにくいという観点から、芳香族炭化水素、エーテル、エステル、ニトリルが好ましく、さらに沸点が低く回収が容易であること、汎用性に優れることからアセトニトリル又はテトラヒドロフランが好ましい。

[0067] 上記工程（ｉ）の反応を溶媒の存在下で行う場合、反応速度を上げる観点から、溶媒の使用量としては、原料のセルロース誘導体１ｍｍｏｌに対して、例えば、１～２０ｍＬ、好ましくは１～１０ｍＬ、より好ましくは１～５ｍＬであってよい。

[0068] 上記工程（ｉ）の反応の雰囲気としては、反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

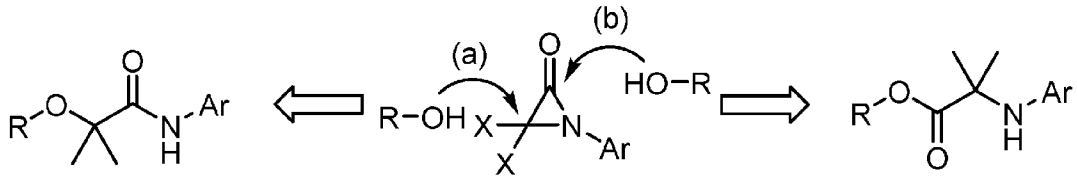
[0069] 上記工程（ｉ）の反応温度は、使用する溶媒に応じて適宜調整することができ、例えば、２０℃（室温）～１５０℃、２０℃（室温）～１００℃であってよく、２０℃（室温）～６０℃程度が好ましい。また、反応時間は、例

えば、３～２４時間、好ましくは５～２４時間又は５～１５時間であるが、２４時間以上であってもよい。

[0070] 上記工程（ｉ）の反応機構としては、塩基触媒により、上記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドから反応の中間体である上記式（３－ａ）で表されるαケトアジリジン誘導体が発生し、そのαケトアジリジン誘導体がセルロース誘導体（２）の２、３又は６位の水酸基と反応することにより、セルロース誘導体（１）を生成するものである。

[0071] 下記反応式に示すように、αケトアジリジン誘導体とセルロース誘導体（２）の２、３又は６位の水酸基との反応において、上記式（１－ｂ）で表される基に置換される場合も含まれ、当該生成されるセルロース誘導体（１）は上記式（１－ａ）で表される基とともに、上記式（１－ｂ）で表される基を有してもよい。

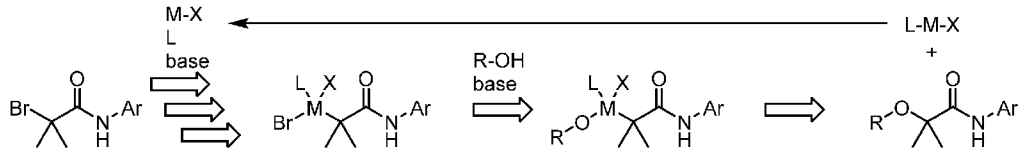
[化13]



（１－ａ） （１－ｂ）

[0072] 上記工程（ｉ）の反応が銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応である場合、セルロース誘導体（２）の２、３又は６位の水酸基との反応において、下記反応式に示すように、炭素－臭素結合への酸化的付加、続く水酸基による配位子交換、及び還元的脱離により（１－ａ）で表される基が優先的に生成するため、得られるセルロース誘導体（１）における上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度を高めることができる。

[化14]



（１－ａ）

[0073] 上記工程（ｉ）によれば、優れた収率でセルロース誘導体（１）を製造することができる。上記工程（ｉ）における収率としては、３０％以上であってよく、５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましく、９０％以上が特に好ましい。上記工程（ｉ）における収率とは、上記工程（ｉ）における、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の仕込みモル数に対する、上記工程（ｉ）の生成物であるセルロース誘導体（１）のモル数の割合をいう。

[0074] また、本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法は、上記セルロース誘導体（２）に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つが水酸基の保護基である場合、上記工程（ｉ）の後、上記水酸基の保護基を脱離して水酸基に置換する工程（ｉｉ）を含んでもよい。

[0075] 上記水酸基の保護基を脱離して水酸基に置換する方法としては、上記の周知慣用の保護基毎に既知の方法を用いることができ、例えば、保護基がシリル基であれば、フッ化物で処理する方法；保護基がアセタール系保護基であれば、塩酸、酢酸や臭化水素等の酸を用いて処理する方法；保護基がC_{1-5}脂肪族アシル基又はC_{6-15}芳香族アシル基であれば、メタノール等のアルコール／水中、炭酸カリウム、で処理する等塩基性条件で処理する方法；エーテル系の保護基のうち、C_{7-15}アラルキル基、アリル基等であれば、パラジウム／炭素等の触媒の存在下に水素添加によって処理する方法；保護基がトリチル基であれば、酢酸や塩酸等の酸を用いて処理する方法等が挙げられる。

[0076] 工程（ｉｉ）における水酸基の保護基がトリチル基を含む場合であって、トリチル基を脱離する場合について、以下説明する。上記工程（ｉｉ）で用いる酸としては、トリチル基を脱離して水酸基に置換できるものであれば特

に限定されるものではないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、臭化水素酸／酢酸溶液、ヨウ化水素酸等が挙げられる。これらの中でも、有機溶媒との相溶性が高く、反応が容易に進行する観点から、臭化水素酸／酢酸溶液が好ましい。

[0077] 上記工程（ｉｉ）の反応は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、クロロホルムやジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0078] また、上記工程（ｉｉ）の反応を溶媒の存在下で行う場合、反応速度を上げる観点から、溶媒の使用量としては、原料のセルロース誘導体１ｍｍｏｌに対して、例えば、１～２０ｍＬ、好ましくは１～１０ｍＬ、より好ましくは１～５ｍＬであってよい。

[0079] 上記工程（ｉｉ）の反応の雰囲気としては、反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

[0080] 上記工程（ｉｉ）の反応温度は、使用する溶媒に応じて適宜調整することができ、例えば、室温～６０℃、室温～４０℃であってよく、２５℃程度の室温が好ましい。また、反応時間は、例えば、５～１８０分間、５～６０分間、５～３０分間であってよい。

[0081] 上記工程（ｉｉ）における水酸基の保護基がトリチル基を含む場合であって、トリチル基を脱離する場合の説明は以上である。

[0082] 上記工程（ｉｉ）を含む場合も、優れた収率でセルロース誘導体（１）を製造することができる。上記工程（ｉｉ）における収率としては、３０％以上であってよく、５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましく、９０％以上が特に好ましい。上記工程（ｉｉ）における収率とは、上記工程（ｉ）における、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の仕込みモル数に対する、上記工程（ｉｉ）の生成物であるセルロース誘導体（１）のモル数の割合をいう。

[0083] さらに、本開示のセルロース誘導体（１）の製造方法は、上記工程（ｉｉ

）により得られたセルロース誘導体における、上記工程（ｉｉ）により保護基から水素原子に置換された水酸基を含む２、３又は６位の水酸基に、塩基触媒の存在下、上記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉｉｉ）を含んでもよい。

[0084] 上記工程（ｉｉｉ）で用いる塩基触媒としては、上記工程（ｉｉｉ）の反応を触媒できるものであれば特に限定されず、上記工程（ｉ）と同じものを用いることができる。上記工程（ｉｉｉ）で用いる塩基触媒としても、αブロモカルボキサミドの分解反応が抑制される観点から、炭酸セシウムが好ましい。また、上記工程（ｉ）と同様に、上記の銅化合物及び当該銅化合物中の銅の配位子との共存により、αブロモカルボキサミドの分解反応が抑制される観点からは、リン酸塩が好ましく、リン酸カリウムがより好ましい。

[0085] 上記工程（ｉｉｉ）における、塩基触媒の使用量としては、使用するαブロモカルボキサアミド１モル当たり、１～５モル当量が好ましく、１～３モル当量がより好ましく、１～２モル当量がさらに好ましい。

[0086] また、上記工程（ｉｉｉ）の反応は、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子、及び上記塩基触媒の存在下での反応であってよい。銅化合物及び当該銅化合物中の銅の配位子を上記塩基触媒と共存させることにより、上記式（１－ｂ）で表される基よりも、上記式（１－ａ）で表される基による置換反応が優先的に進むため、上記工程（ｉｉ）により得られたセルロース誘導体における、上記工程（ｉｉ）により置換された水酸基を含む２、３又は６位の水酸基に対する、上記式（１－ｂ）で表される基による置換度よりも、上記式（１－ａ）で表される基による置換度を高めることができる。尚、銅化合物は、上記工程（ｉｉｉ）の反応の触媒としても作用する。

[0087] 上記工程（ｉｉｉ）の反応で置換される上記式（１－ａ）で表される基及び上記式（１－ｂ）で表される基の平均置換度の合計値における、上記式（１－ａ）で表される基の平均置換度の割合としては、例えば、５０％以上、７０％以上、又は９０％以上であってよい。

[0088] 上記工程（ｉｉｉ）で用いる銅化合物としては、上記工程（ｉ）で例示し

たもの、及び例示した使用量で用いることができる。

[0089] 上記工程（ｉｉｉ）で用いる銅化合物は、上記工程（ｉ）と同様に、当該銅化合物中の銅の配位子と併用することが好ましく、上記工程（ｉ）で例示した使用量で用いることができる。

[0090] 上記工程（ｉｉｉ）の反応は、溶媒の存在下で行うことが好ましく、上記工程（ｉ）と同じものを用いることができる。上記工程（ｉｉｉ）で用いる溶媒としても、沸点が低く、回収が容易であること、汎用性に優れることから、アセトニトリル又はテトラヒドロフランが好ましい。

[0091] 上記工程（ｉｉｉ）の反応を溶媒の存在下で行う場合、反応速度を上げる観点から、溶媒の使用量としては、原料のセルロース誘導体１ｍｍｏｌに対して、例えば、１～２０ｍＬ、好ましくは１～１０ｍＬ、より好ましくは１～５ｍＬであってよい。

[0092] 上記工程（ｉｉｉ）の反応の雰囲気としては、反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

[0093] 上記工程（ｉｉｉ）の反応温度は、使用する溶媒に応じて適宜調整することができ、例えば、２０℃（室温）～１５０℃、２０℃（室温）～１００℃であってよく、２０℃（室温）～６０℃程度の室温が好ましい。また、反応時間は、例えば、３～２４時間、好ましくは５～２４時間又は５～１５時間であるが、２４時間であってもよい。

[0094] 上記工程（ｉｉｉ）を含む場合も、優れた収率でセルロース誘導体（１）を製造することができる。上記工程（ｉｉｉ）における収率としては、３０％以上であってよく、５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましく、９０％以上が特に好ましい。上記工程（ｉｉｉ）における収率とは、上記工程（ｉ）における、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の仕込みモル数に対する、上記工程（ｉｉｉ）の生成物であるセルロース誘導体（１）のモル数の割合をいう。

[0095] 上記工程（ｉ）、上記工程（ｉｉ）、及び上記工程（ｉｉｉ）の各工程に

より、得られた各反応生成物は、例えば、再沈殿、ろ過、乾燥、濃縮、蒸留、抽出、晶析、吸着、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0096] 以上、本開示の各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることはなく、クレームの範囲によってのみ限定される。

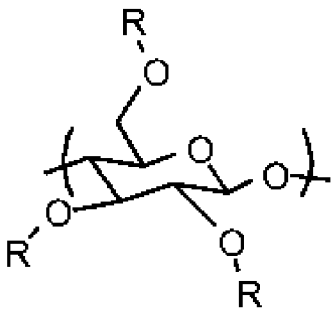
[0097] また、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

[0098] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

［項目１］

下記式（１）で表される繰り返し単位を有し、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、セルロース誘導体。

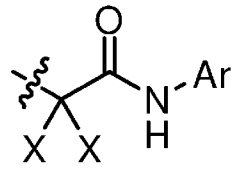
[化15]



（１）

［上記式（１）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、又は下記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは下記式（１－ａ）で表される基である。］

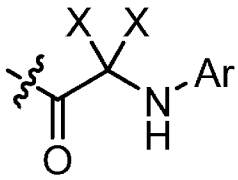
[化16]



（１－ａ）

（上記式（１－ａ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ａ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[化17]



（１－ｂ）

（上記式（１－ｂ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

［項目２］

上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基である、項目１に記載のセルロース誘導体。

［項目３］

上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）中、Ａｒが多環芳香族炭化水素基である、項目１に記載のセルロース誘導体。

［項目４］

上記総平均置換度が１．７以上である、項目１～３の何れか一項に記載のセルロース誘導体。

［項目５］

上記水酸基の保護基がアセチル基又はトリチル基である、項目１～４の何れか一項に記載のセルロース誘導体。

［項目６］

上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは上記式（１－ｂ）で表される基である、項目１～５の何れか一項に記載のセルロース誘導体。

［項目７］

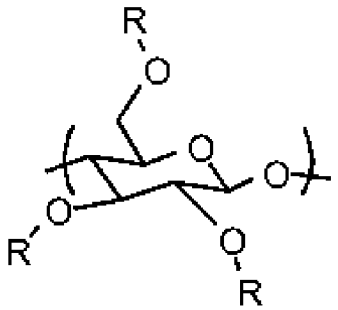
項目１～６の何れか一項に記載のセルロース誘導体を含む組成物。

［項目８］

項目１に記載のセルロース誘導体の製造方法であって、

塩基触媒の存在下、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の２、３又は６位の水酸基に、下記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉ）を含む、セルロース誘導体の製造方法。

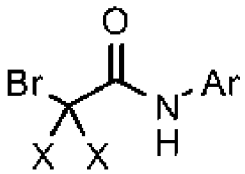
[化18]



（２）

［上記式（２）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは水素原子である。］

[化19]



（３）

［上記式（３）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（３）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水

素基である。］

［項目９］

上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つが水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基であって、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体は、上記水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、及び上記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、項目８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１０］

上記式（３）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基である、項目８又は９に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１１］

上記式（３）中、Ａｒが多環芳香族炭化水素基である、項目８又は９に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１２］

上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つが水酸基の保護基であって、
上記工程（ｉ）の後、上記水酸基の保護基を脱離して水酸基に置換する工程（ｉｉ）を含む、項目８～１１の何れか一項に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１３］

上記水酸基の保護基がアセチル基又はトリチル基である、項目８～１２の何れか一項に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１４］

上記工程（ｉｉ）により得られたセルロース誘導体における、上記工程（ｉｉ）により置換された水酸基を含む２、３又は６位の水酸基に、塩基触媒の存在下、上記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工

程（ｉｉｉ）を含む、項目１２又は１３に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１５］

上記工程（ｉ）の反応が、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応である、項目８～１４の何れか一項に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［項目１６］

上記工程（ｉｉｉ）の反応が、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応である、項目１４に記載のセルロース誘導体の製造方法。

実施例

[0099] 以下、実施例により本開示をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0100] （実施例１）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として酢酸セルロース（下記反応式（Ｒ１）の１、商品名「ＬＬ－１０」（株）ダイセル製、アセチル基の平均置換度約１．７、０．１０ｇ、０．４１ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、アセトニトリル（０．８６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１）の２、０．２４ｇ、０．８０ｍｍｏｌ、１．５当量）、炭酸セシウム（０．５２ｇ、１．６０ｍｍｏｌ、３．０当量）を加え室温（以下、「ｒｔ」ともいう。２５℃）で５時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ１）の３で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１４６ｇ、収率：９２％）を淡橙色固体として得た。尚、ここで、「当量」とは、原料セルロース誘導体全体の２、３又は６位の合計水酸基１モルに対する相対量である（以下、実施例及び比較例について同じ）。

[0101] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のアセチル基の平均置換度は約１．７、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約１．３、総平均置換度は約３．０と算出された。

[0102] 実施例１により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

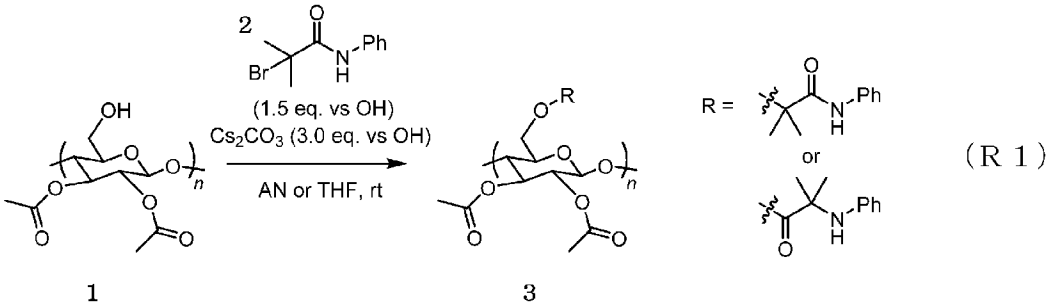
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ８．４－８．７（ｂｒ）、７．６（ｂｒ），７．２－７．４（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．３－６．９（ｂｒ），２．８－５．９（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），１．８－２．２（ｂｒ、ＣＨ$_3$：アセチル）１．２－１．８（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0103] （実施例２）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として酢酸セルロース（下記反応式（Ｒ１）の１、商品名「ＦＬ－７０」（株）ダイセル製、アセチル基の平均置換度約２．１、０．１０ｇ、０．４０ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（０．８６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１）の２、０．１３ｇ、０．５４ｍｍｏｌ、１．５当量）、炭酸セシウム（０．３５ｇ、０．１１ｍｍｏｌ、３．０当量）を加え室温で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ１）の３で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１５１ｇ、収率：８６％）を淡橙色固体として得た。

[0104] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のアセチル基の平均置換度は約２．１、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約０．９、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化20]



（Ｒ１）

[0105] 実施例２により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータを図１に、化学シフト値を以下に示す。

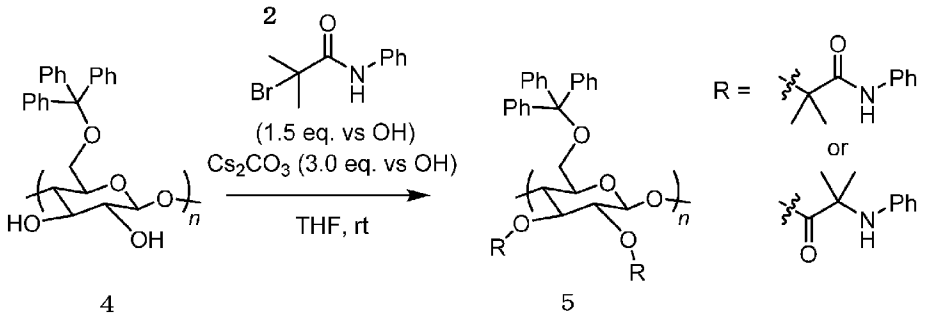
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ８．４－８．７（ｂｒ）、７．６（ｂｒ），７．２－７．４（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．３－６．９（ｂｒ），２．８－５．９（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），１．８－２．２（ｂｒ、ＣＨ$_3$：アセチル）１．２－１．８（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－a）又は（１－ｂ））

[0106] （実施例３）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体としてトリチルセルロース（下記反応式（Ｒ２）の４、トリチル基の平均置換度約１．０、０．１６ｇ、０．４０ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（０．８６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ２）の２、０．２９ｇ、１．２０ｍｍｏｌ、１．５当量）、炭酸セシウム（０．７８ｇ、２．４０ｍｍｏｌ、３．０当量）を加え室温で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ２）の５で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．２５０ｇ、収率：８６％）を淡橙色固体として得た。

[0107] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化21]



（Ｒ２）

[0108] 実施例３により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

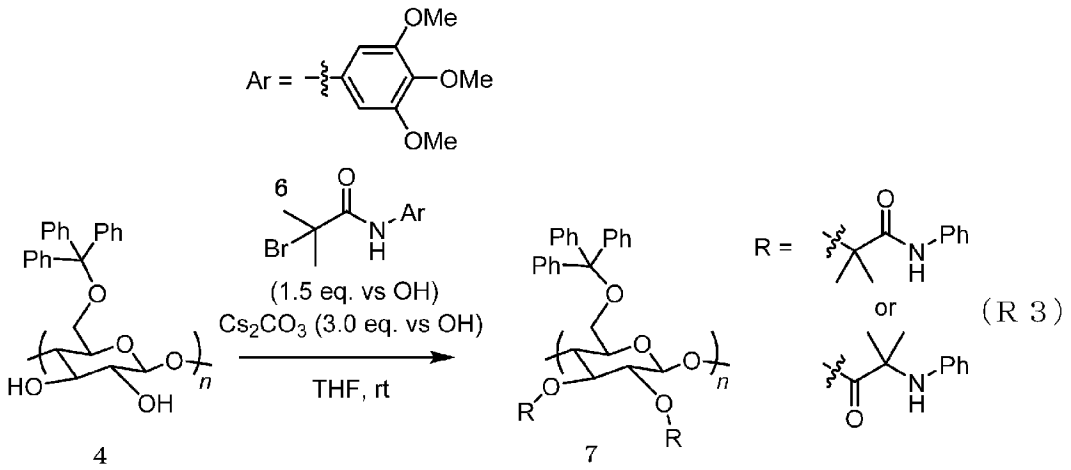
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ８．９－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、 ６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．３－６．８（ｂｒ），２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0109] （実施例４）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、αブロモジメチルアセト（３，４，５－トリメトキシ）アニリド(下記反応式（Ｒ３）の６、０．４０ｇ、１．２０ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は実施例３と同様に実施することで（Ｒ３）の７で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．２１４ｇ、収率：５９％）を淡橙色固体として得た。

[0110] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化22]



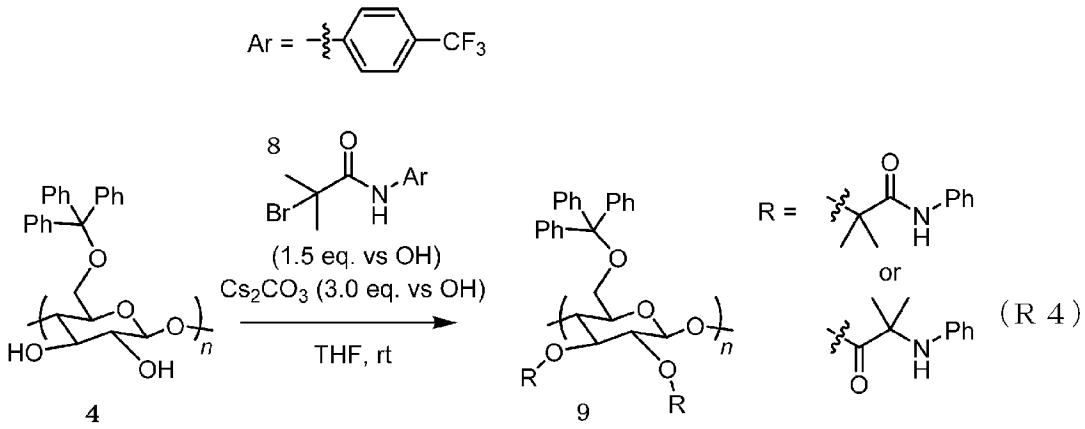
[0111] 実施例４により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．１－９．４（ｂｒ、ＮＨ）、 ８．４（ｓ）、６．６－７．８（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．８（ｓ）、 ６．２－６．６（ｂｒ），２．３－５．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），３．８５（ｓ）、３．８０（ｓ）、１．３－１．７（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0112] （実施例５）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、αブロモジメチルアセト（４－トリフルオロメチル）アニリド(下記反応式（Ｒ４）の８、０．３７ｇ、１．２０ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は実施例３と同様に実施することで（Ｒ２）の９で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．２８８ｇ、収率：７２％）を淡橙色固体として得た。

[0113] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化23]



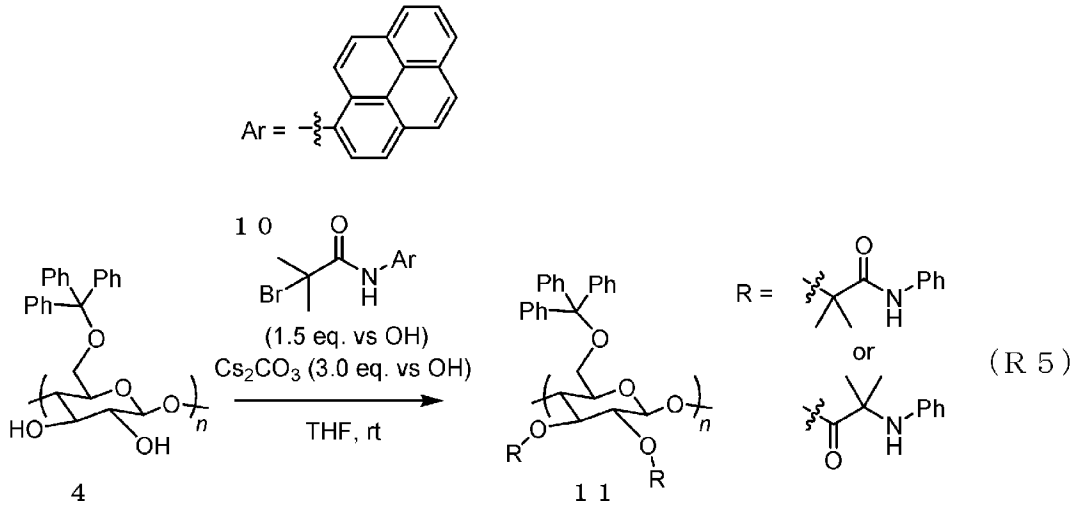
[0114] 実施例５により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．３－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、 ６．８－８．２（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$）、 ６．２－６．６（ｂｒ）， ２．５－５．７（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），０．７－２．３（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0115] （実施例６）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、１－（αブロモジメチルアセトキシ）アミノピレン(下記反応式（Ｒ５）の１０、０．４４ｇ、１．２０ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は実施例３と同様に実施することで（Ｒ５）の１１で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．２６０ｇ、収率：６７％）を淡橙色固体として得た。

[0116] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化24]



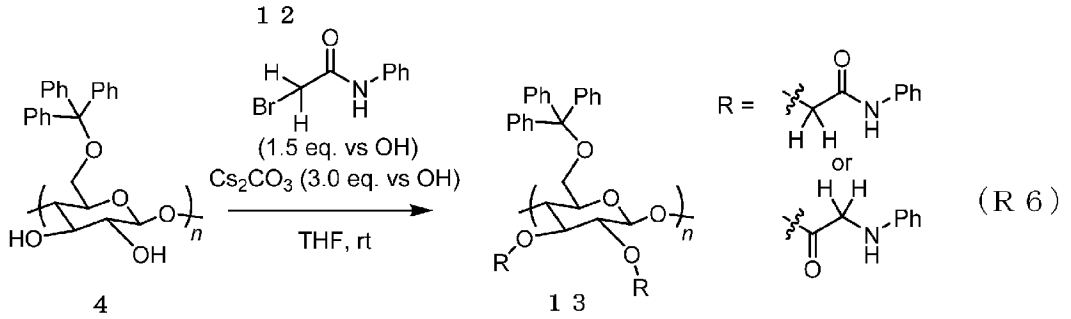
[0117] 実施例６により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．５－１０．２（ｂｒ、ＮＨ）、 ７．６－８．４（ｂｒ）、６．６－７．６（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$）， ２．５－５．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），０．８－２．０（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－a）又は（１－ｂ）、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ Ｈ$_2$Ｏ）

[0118] （実施例７）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、αブロモアセトアニリド(下記反応式（Ｒ６）の１２、０．２６ｇ、１．２０ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は実施例３と同様に実施することで（Ｒ６）の１３で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１８７ｇ、収率：７０％）を淡橙色固体として得た。

[0119] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化25]



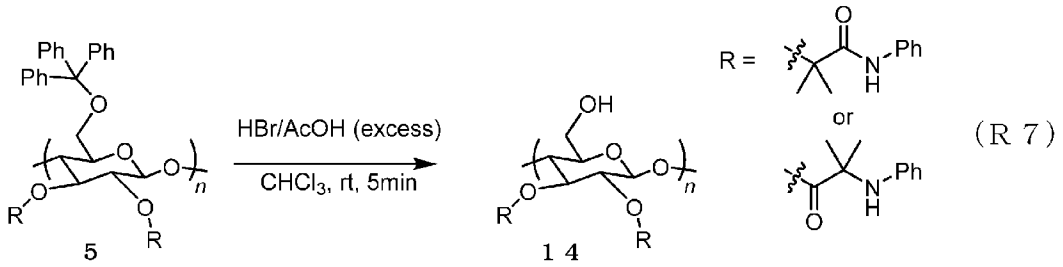
[0120] 実施例７により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ６．８－７．７（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），２．３－４．８（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），４．６（ｓ、ＣＨ$_2$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0121] （実施例８）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として実施例３により得られたセルロース誘導体（下記反応式（Ｒ７）の５、０．１５ｇ、０．２０ｍｍｏｌモル）を入れ、窒素雰囲気下、クロロホルム（１ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。３０ｗｔ％臭化水素の酢酸溶液（０．４mL、２ｍｍｏｌ）を加え室温（２５℃）で５分間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより得られた固体を吸引ろ過により回収し、エタノールで洗浄した。得られた固体を真空乾燥し、下記反応式（Ｒ７）の１４で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．０８０ｇ、収率：８２％）を淡橙色固体として得た。

[0122] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体の上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約２．０と算出された。

[化26]



（Ｒ７）

[0123] 実施例８により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データを図２に、化学シフト値を以下に示す。

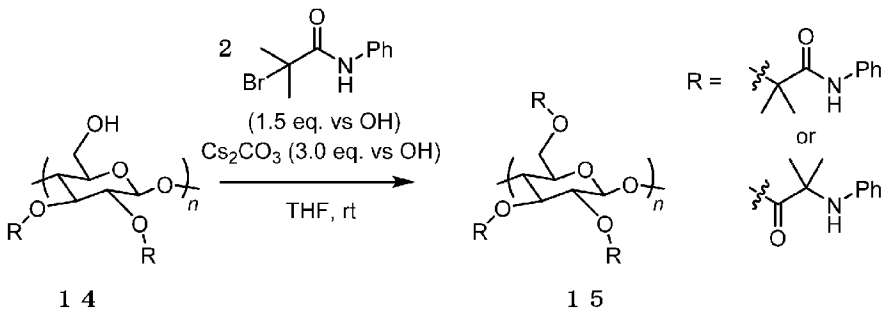
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６，ｒ．ｔ．）：δ ９．５－１０．０（ｂｒ、ＮＨ）、 ７．６（ｂｒ）、７．２５（ｂｒ）、７．０（ｂｒ） ６．４－６．８（ｂｒ）， ２．５－５．５（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ H_2O），０．８－１．７（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0124] （実施例９）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として実施例８により得られたセルロース誘導体（下記反応式（Ｒ８）の１４、０．０９６ｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（０．８６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド(下記反応式（Ｒ８）の２、０．０７３ｇ、０．３０ｍｍｏｌ、１．５当量)、炭酸セシウム（０．２０ｇ、０．６０ｍｍｏｌ、３．０当量）を加え室温（２５℃）で１８時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより得られた固体を吸引ろ過により回収し、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体を真空乾燥し、下記反応式（Ｒ８）の１５で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．０４４ｇ、収率：３４％）を淡橙色固体として得た。

[0125] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体の上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約３．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化27]



（Ｒ８）

１４ １５

[0126] 実施９により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの測定データを図３に、化学シフト値を以下に示す。

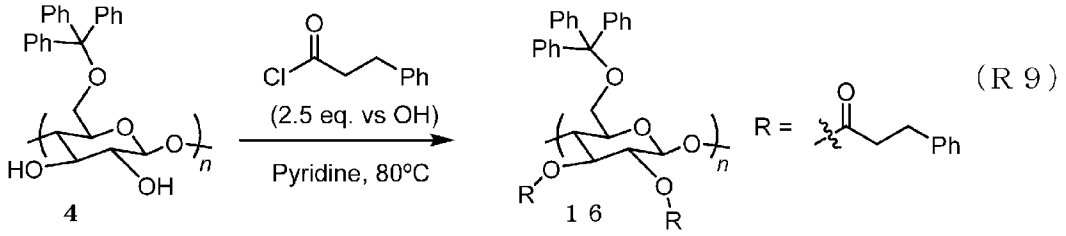
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６，ｒ．ｔ．）：δ ９．６－１０．４（ｂｒ、ＮＨ）、 ７．６（ｂｒ）、７．２５（ｂｒ）、７．０（ｂｒ） ６．３－６．６（ｂｒ）， ３．０－６．１（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ H_2O），０．９－１．８（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0127] （比較例１）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体としてトリチルセルロース（下記反応式（Ｒ９）の４、トリチル基の平均置換度約１．０、０．３１５ｇ、０．７８ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、ピリジン（３．１ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。３－フェニルプロピオン酸塩化物（下記反応式（Ｒ９）に記載、０．５８ｍＬ、３．９０ｍｍｏｌ、５当量）を加え８０℃で２４時間撹拌した。反応液をメタノールに注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をメタノールで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ９）の１６で表される繰り返し単位を有する３－フェニルプロパノイルセルロース誘導体（０．４９３ｇ、収率：９４％）を淡橙色固体として得た。

[0128] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のトリチル基の平均置換度は約１．０、３－フェニルプロパノイル基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化28]



（Ｒ９）

[0129] 比較例１により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$，ｒ．ｔ．）：δ ６．２－７．８（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_{3}$）、 １．７－５．４（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_{2}$：セルロース、ＣＨ$_{2}$：３－フェニルプロパノイル）

[0130] 実施例１～９及び比較例１の結果は表１に示すとおりである。

[0131]

[表1]

	原料		αブロモカルボキサミド	塩基触媒	生成物		
	セルロース誘導体（2）	置換基／平均置換度	Ar基		置換基／平均置換度	総平均置換度	収率（%）
実施例1	酢酸セルロース	アセチル／約1．7	フェニル	Cs_2CO_3	アセチル／約1．7 （1－a）＋（1－b）／約1．3	約3．0	92
実施例2	酢酸セルロース	アセチル／約2．1	フェニル	Cs_2CO_3	アセチル／約2．1 （1－a）＋（1－b）／約0．9	約3．0	86
実施例3	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	Cs_2CO_3	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	86
実施例4	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	3，4，5－トリメトキシフェニル	Cs_2CO_3	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	59
実施例5	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	4－トリフルオロメチルフェニル	Cs_2CO_3	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	72
実施例6	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	2－ピレニル	Cs_2CO_3	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	67
実施例7	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル (X=H,H)	Cs_2CO_3	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	70
実施例8	実施例3で得たセルロース誘導体	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	—	Cs_2CO_3	（1－a）＋（1－b）／約2．0	約2．0	82
実施例9	実施例8で得たセルロース誘導体	（1－a）＋（1－b）／約2．0	フェニル	Cs_2CO_3	（1－a）＋（1－b）／約3．0	約3．0	34
比較例1	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	—	—	トリチル／約1．0 3－フェニルプロパノイル／約2．0	約3．0	90

[0132] 表１より、高置換度の芳香族アミド変性セルロースを収率よく得ることができたことがわかる。

[0133] （評価）

実施例３、及び下記の実施例２４で得られたセルロース誘導体、並びに比較例１で得られた３－フェニルプロパノイルセルロース誘導体について、加水分解反応に付して、置換基の平均置換度の時間変化から耐アルカリ性を下記の方法により評価した。

[0134] 二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として、実施例３により得られたセルロース誘導体（０．０７１ｇ、０．１ｍｍｏｌ）、下記の実施例２４により得られたセルロース誘導体（０．０７０ｇ、０．１ｍｍｏｌ）又は比較例１で得られた３－フェニルプロパノイルセルロース誘導体（０．０６７ｇ、０．１ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（１ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。１０ｗｔ％水酸化ナトリウム水溶液を（０．１ｍＬ）加え室温で撹拌した。２４時間後、飽和塩化アンモニウム溶液を加えて反応を停止させた。ジクロロメタンで水層から目的物を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残差を真空乾燥し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により置換度を評価した。結果を表２に示す。

[0135] [表2]

セルロース誘導体	置換基	平均置換度	
		０ｈ	２４ｈ
実施例３で得たセルロース誘導体	トリチル	約１．０	約１．０
	（１－a）＋（１－ｂ）	約２．０	約２．０
実施例２４で得たセルロース誘導体	トリチル	約１．０	約１．０
	（１－a）＋（１－ｂ）	約２．０	約２．０
比較例１で得た３－フェニルプロパノイルセルロース誘導体	トリチル	約１．０	約１．０
	3-フェニルプロパノイル	約２．０	約１．０

[0136] 表２に示した通り、実施例３及び２４で得られたセルロース誘導体はアル

カリ加水分解条件に付しても平均置換度の低下が見られず、アミド変性セルロースとすることで耐アルカリ性が向上することが分かる。

[0137] （実施例１０）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として酢酸セルロース（下記反応式（Ｒ１０）の１、商品名「ＬＬ－１０」（株）ダイセル製、アセチル基の平均置換度約１．７、０．１００ｇ、０．４１ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、アセトニトリル（１．６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１０）の２、０．１５ｇ、０．６１ｍｍｏｌ、１．５当量）、リン酸三カリウム（０．２６ｇ、１．２ｍｍｏｌ、３．０当量）、ヨウ化銅（Ｉ）（１．６ｍｇ、８．６μｍｏｌ、０．０２当量）、トリフェニルホスフィン（３．３ｍｇ、１３μｍｏｌ、０．０３当量）を加え室温で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ１０）の１７で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１１１ｇ、収率：７０％）を淡橙色固体として得た。

[0138] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のアセチル基の平均置換度は約１．７、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約１．３、総平均置換度は約３．０と算出された。

[0139] 実施例１０により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

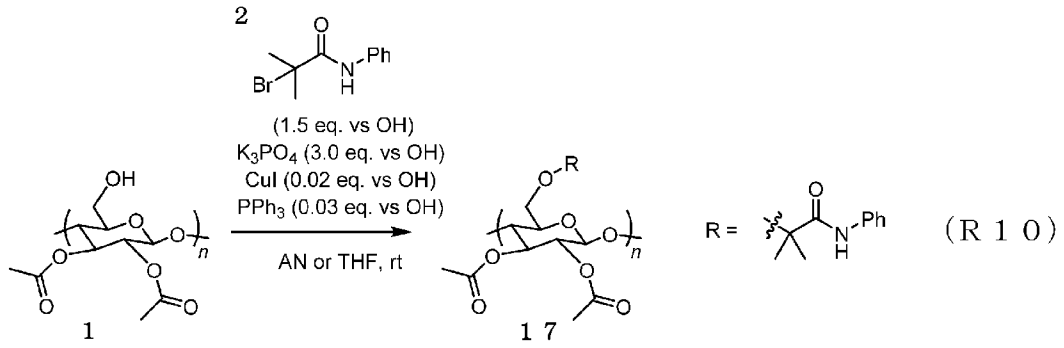
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ８．４－８．７（ｂｒ）、７．６（ｂｒ），７．２－７．４（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．３－６．９（ｂｒ），２．８－５．９（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），１．８－２．２（ｂｒ、ＣＨ$_3$：アセチル）１．２－１．８（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0140] （実施例１１）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として酢酸セルロース（下記反応式（Ｒ１０）の１、商品名「ＦＬ－７０」（株）ダイセル製、アセチル基の平均置換度約２．１、０．１０ｇ、０．４０ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（１．６ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１０）の２、０．１５ｇ、０．６０ｍｍｏｌ、１．５当量）、リン酸三カリウム（０．２５ｇ、１．２ｍｍｏｌ、３．０当量）、ヨウ化銅（Ｉ）（１．６ｍｇ、８．４μｍｏｌ、０．０２当量）、トリフェニルホスフィン（３．２ｍｇ、１２μｍｏｌ、０．０３当量）を加え室温で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ１０）の１７で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１４８ｇ、収率：８４％）を淡橙色固体として得た。

[0141] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体のアセチル基の平均置換度は約２．１、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約０．９、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化29]



（Ｒ１０）

[0142] 実施例１１により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータを図４に、化学シフト値を以下に示す。

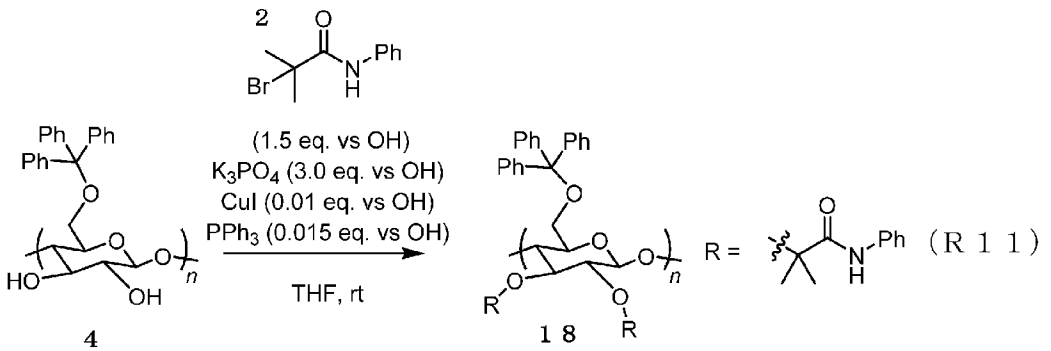
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ８．４－８．７（ｂｒ）、７．６（ｂｒ），　７．２－７．４（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ

ｗｉｔｈ　$CHCl_3$），　６．３－６．９（ｂｒ），　２．８－５．９（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース），１．８－２．２（ｂｒ、CH_3：アセチル）１．２－１．８（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0143]　（実施例１２）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体としてトリチルセルロース（下記反応式（Ｒ１１）の４、トリチル基の平均置換度約１．０、０．１００ｇ、０．２５ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（１．０ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１１）の４、０．１８ｇ、０．７５ｍｍｏｌ、１．５当量）、リン酸三カリウム（０．３２ｇ、１．５ｍｍｏｌ、３．０当量）、ヨウ化銅（Ｉ）（１．０ｍｇ、５．２μｍｏｌ、０．０１当量）、トリフェニルホスフィン（２．０ｍｇ、７．６μｍｏｌ、０．０１５当量）を加え室温で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより生じた固体を吸引ろ過により回収した。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥することで下記反応式（Ｒ１１）の１８で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１３１ｇ、収率：７３％）を淡橙色固体として得た。

[化30]



[0144]　実施例１２により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ３，ｒ．ｔ．）：δ　８．９－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、　６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ　ｗｉｔｈ

ＣＨＣｌ$_3$），　６．３－６．８（ｂｒ），　２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣH_2：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0145] （実施例１３－１４）

ヨウ化銅（Ｉ）の量を（０．５ｍｇ、２．６μｍｏｌ、０．００５当量）及びトリフェニルホスフィンの量を（１．０ｍｇ、３．８μｍｏｌ、０．００７５当量）（実施例１３）に、ヨウ化銅（Ｉ）の量を（２．４ｍｇ、１２μｍｏｌ、０．０２５当量）、トリフェニルホスフィンの量を（４．９ｍｇ、１９μｍｏｌ、０．０３７５当量）（実施例１４）に変更した以外は、実施例１２と同様にして、実施例１３のセルロース誘導体（０．１３５ｇ、収率：７５％）、実施例１４のセルロース誘導体（０．１４０ｇ、収率：７７％）を淡橙色固体として得た。

[0146] 実施例１３及び１４により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ３，ｒ．ｔ．）：δ ８．９－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、　６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ　ｗｉｔｈ　ＣＨＣｌ$_3$），　６．３－６．８（ｂｒ），　２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣH_2：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0147] （実施例１５－１６）

αブロモカルボキサミド、塩基触媒、銅化合物、及び配位子を加えた後の撹拌時間を１５時間（実施例１５）又は５時間（実施例１６）に変更した以外は、実施例１２と同様にして、セルロース誘導体を淡橙色固体として得た。実施例１５のセルロース誘導体（１）（０．１４２ｇ、収率：７８％）、実施例１６のセルロース誘導体（０．１３４ｇ、収率：７４％）であった。

[0148] 実施例１５及び１６により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

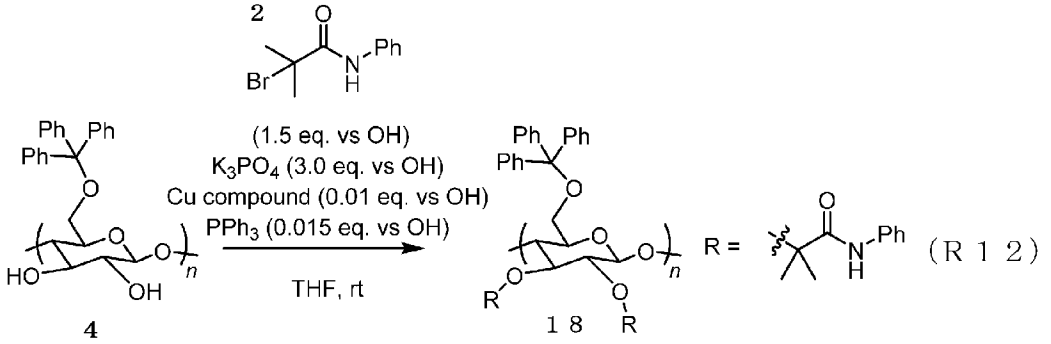
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ３，ｒ．ｔ．）：δ　８．９－９．８

（ｂｒ、ＮＨ）、　６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ　ｗｉｔｈ　ＣＨＣｌ$_3$），　６．３－６．８（ｂｒ），　２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣH_2：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0149]　（実施例１７－１９）

ヨウ化銅（Ｉ）を臭化銅（Ｉ）（０．７ｍｇ、５μｍｏｌ、０．０１当量）（実施例１７）、塩化銅（Ｉ）（０．５ｍｇ、５μｍｏｌ、０．０１当量）（実施例１８）、又は塩化銅（ＩＩ）（０．７ｍｇ、５μｍｏｌ、０．０１当量）（実施例１９）に変更した以外は、実施例１２と同様にして、下記反応式（Ｒ１２）の１８で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体を淡橙色固体として得た。実施例１７のセルロース誘導体（０．１４２ｇ、収率：７８％）、実施例１８のセルロース誘導体（０．１３６ｇ、収率：７５％）、実施例１９のセルロース誘導体（０．１０７ｇ、収率：８９％）であった。また、反応式は、下記反応式（Ｒ１２）に示すとおりである。

[化31]



[0150]　実施例１７及び１８により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ３，ｒ．ｔ．）：δ　８．９－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、　６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ　ｗｉｔｈ　ＣＨＣｌ$_3$），　６．３－６．８（ｂｒ），　２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣH_2：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

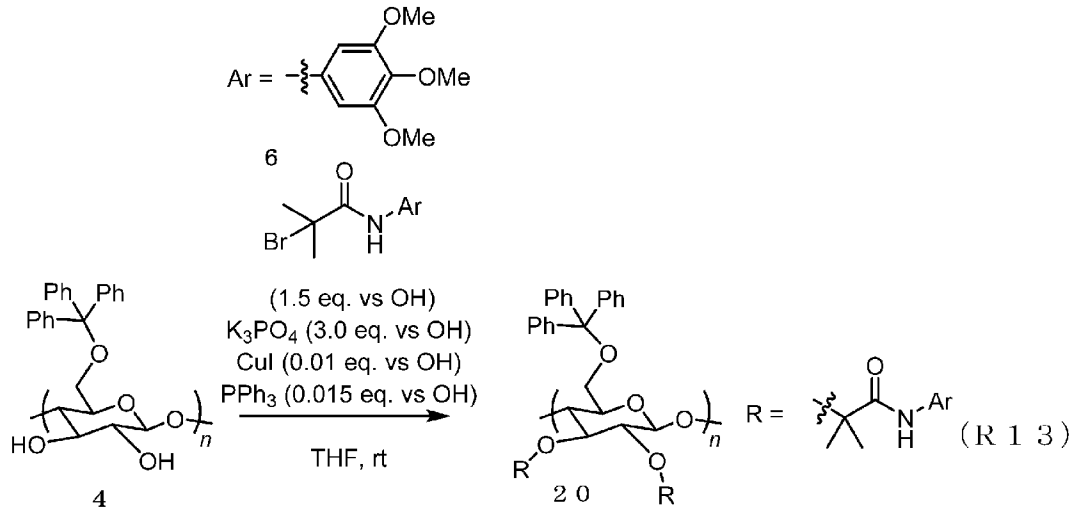
[0151] 実施例１９により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ３，ｒ．ｔ．）：δ ８．９－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、 ６．８－８．０（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），６．３－６．８（ｂｒ），２．８－６．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），０．７－１．８（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0152] （実施例２０）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、αブロモジメチルアセト（３，４，５－トリメトキシ）アニリド(下記反応式（Ｒ１３）の6、０．２５ｇ、０．７４ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は、実施例１２と同様に実施することで（Ｒ１３）の２０で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．２２０ｍｇ、収率：１００％）を淡橙色固体として得た。

[化32]



[0153] 実施例２０により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。

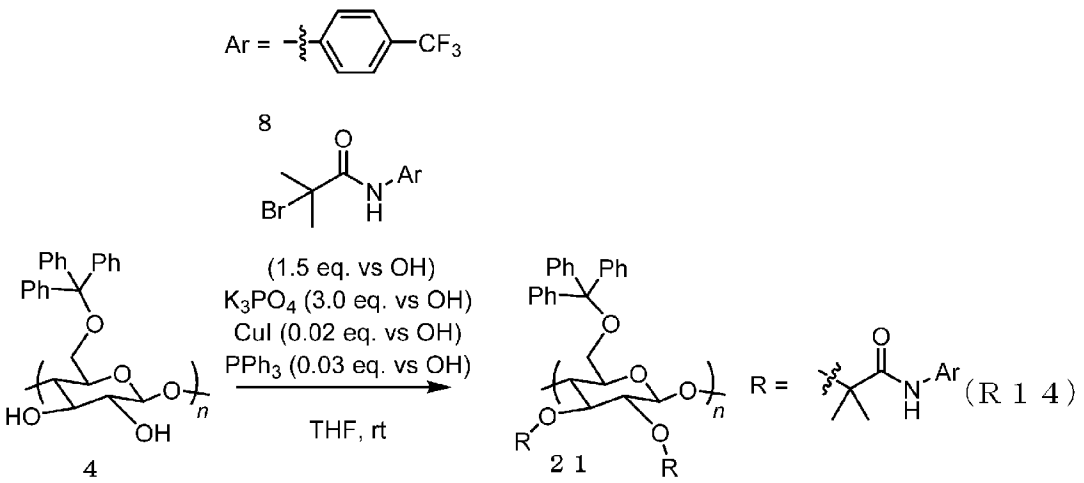
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．１－９．４（ｂｒ、ＮＨ）、 ８．４（ｓ）、６．６－７．８（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐ

ｅｄ ｗｉｔｈ $CHCl_3$），６．８（ｓ）、 ６．２－６．６（ｂｒ），２．３－５．０（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース），３．８５（ｓ）、３．８０（ｓ）、１．３－１．７（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0154] （実施例２１）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わりに、αブロモジメチルアセト（４－トリフルオロメチル）アニリド(下記反応式（Ｒ１４）の8、（０．２３ｇ、０．７４ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は、実施例１２と同様に実施することで（Ｒ１４）の２１で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１５６ｇ、収率：７３％）を淡橙色固体として得た。

[化33]



[0155] 実施例２１により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。

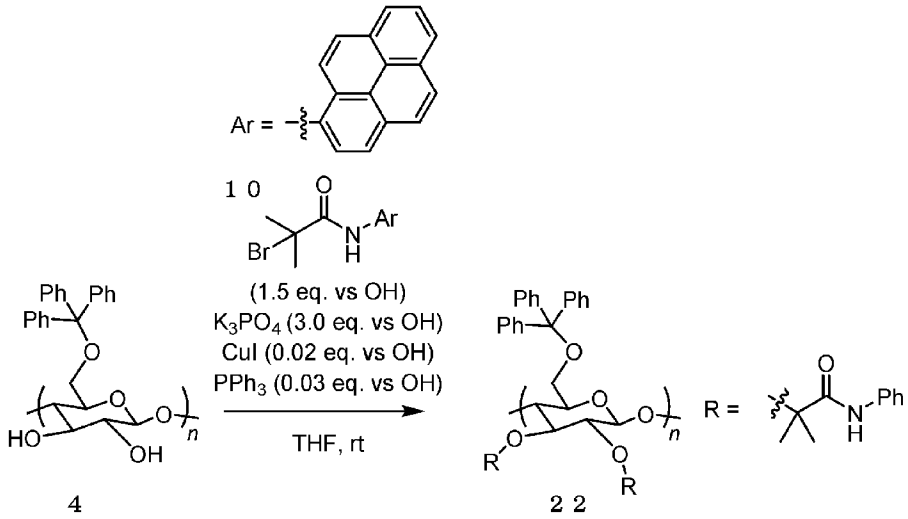
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．３－９．８（ｂｒ、ＮＨ）、 ６．８－８．２（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ $CHCl_3$）、 ６．２－６．６（ｂｒ）， ２．５－５．７（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース），０．７－２．３（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0156] （実施例２２）

αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリドの代わ

りに、１－（αブロモジメチルアセトキシ）アミノピレン(上記反応式（Ｒ１５）の１０（０．２７ｇ、０．７４ｍｍｏｌ、１．５当量)を用いた以外は、実施例１２と同様に実施することで（Ｒ１５）の２２で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．１３０ｇ、収率：５４％）を淡橙色固体として得た。

[化34]



（Ｒ１５）

[0157] 実施例２２により得られたセルロース誘導体の化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，ｒ．ｔ．）：δ ９．５－１０．２（ｂｒ、ＮＨ）、 ７．６－８．４（ｂｒ）、６．６－７．６（ｂｒ、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ ＣＨＣｌ$_3$），２．５－５．０（ｂｒ、ＣＨ、ＣＨ$_2$：セルロース），０．８－２．０（ｂｒ、ＣＨ$_3$：（１－ａ）又は（１－ｂ）、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ Ｈ$_2$Ｏ）

[0158] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から算出した、実施例１２～２２において得られたセルロース誘導体のトリチル基及び上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度、並びに総平均置換度はそれぞれ表３のとおりである。尚、付言すると、実施例２１及び２２について、銅化合物の量をはじめとする種々の反応条件を変更することで、トリチル基の平均置換度が約１．０、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度が約１．０～２

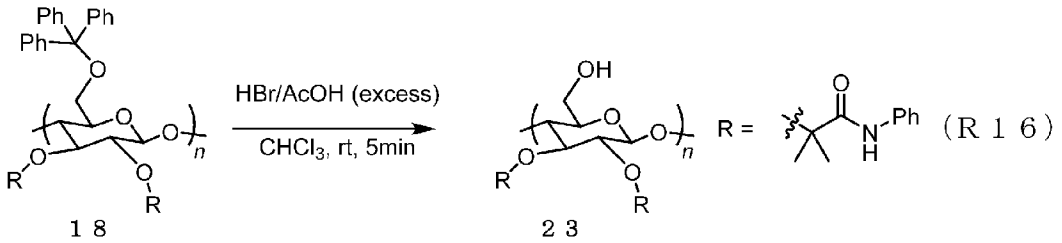
．０未満の種々のセルロース誘導体が得られる。

[0159] （実施例２３）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として実施例１２により得られたセルロース誘導体（下記反応式（Ｒ１６）の１８、０．１５ｇ、０．２０ｍｍｏｌモル）を入れ、窒素雰囲気下、ジクロロメタン（１ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。３０ｗｔ％臭化水素の酢酸溶液（０．４ｍＬ、２ｍｍｏｌ）を加え室温（２５℃）で５分間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより得られた固体を吸引ろ過により回収し、エタノールで洗浄した。得られた固体を真空乾燥し、下記反応式（Ｒ１６）の２３で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．０８３ｇ、収率：８３％）を淡橙色固体として得た。

[0160] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体の上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約２．０、総平均置換度は約２．０と算出された。

[化35]



１８ ２３

[0161] 実施例２３により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定データを図５に、化学シフト値を以下に示す。

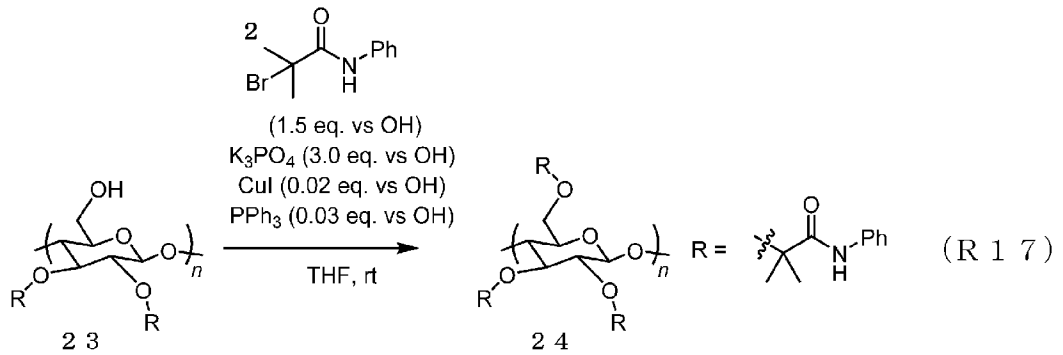
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６，ｒ．ｔ．）：δ ９．５－１０．０（ｂｒ、ＮＨ）、 ７．６（ｂｒ）、７．２５（ｂｒ）、７．０（ｂｒ） ６．４－６．８（ｂｒ）， ２．５－５．５（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ ｗｉｔｈ H_2O），０．８－１．７（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0162] （実施例２４）

二口ナスフラスコに原料セルロース誘導体として実施例２３により得られたセルロース誘導体（下記反応式（Ｒ１７）の２３、０．０８３ｇ、０．１７ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（０．６８ｍＬ）を加えて撹拌し、溶解させた。αブロモカルボキサミドとして、αブロモジメチルアセトアニリド（下記反応式（Ｒ１７）の2、０．０６２ｇ、０．２６ｍｍｏｌ、１．５当量）、リン酸三カリウム（０．１１ｇ、０．５１ｍｍｏｌ、３．０当量）、ヨウ化銅（Ｉ）（０．７ｍｇ、３．７μｍｏｌ、０．０２当量）、トリフェニルホスフィン（１．４ｍｇ、５．３μｍｏｌ、０．０３当量）を加え室温（２５℃）で２４時間撹拌した。反応液をメタノール水溶液（１／１、ｖ／ｖ）に注いで再沈殿することにより得られた固体を吸引ろ過により回収し、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体を真空乾燥し、下記反応式（Ｒ１７）の２４で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体（０．０９２ｇ、収率：８０％）を淡橙色固体として得た。

[0163] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、得られたセルロース誘導体の上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度は約３．０、総平均置換度は約３．０と算出された。

[化36]



[0164] 実施例２４により得られたセルロース誘導体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの測定データを図６に、化学シフト値を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６，ｒ．ｔ．）：δ　９．６－１０．４（ｂｒ、ＮＨ）、　７．６（ｂｒ）、７．２５（ｂｒ）、７．０（ｂ

r）　６．３－６．６（ｂｒ），　３．０－６．１（ｂｒ、ＣＨ、CH_2：セルロース、ｏｖｅｒｌａｐｅｄ　ｗｉｔｈ　H_2O），０．９－１．８（ｂｒ、CH_3：（１－ａ）又は（１－ｂ））

[0165]　実施例１０～２４の結果は表３に示すとおりである。

[0166]

[表3]

	原料		α-アミノカルボキサミド	塩基触媒	銅化合物／配位子		反応時間	生成物		
	セルロース誘導体（2）	置換基／平均置換度	Ar基		種類	水酸基に対するモル当量		置換基／平均置換度	総平均置換度	収率（%）
実施例10	酢酸セルロース	アセチル／約1．7	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.02/0.03	24h	アセチル／約1．7 （1－a）＋（1－b）／約1．3	約3．0	70
実施例11	酢酸セルロース	アセチル／約2．1	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh3	0.02/0.03	24h	アセチル／約2．1 （1－a）＋（1－b）／約0．9	約3．0	84
実施例12	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	73
実施例13	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.005/0.0075	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	75
実施例14	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.025/0.0375	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	77
実施例15	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.01/0.015	15h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	78
実施例16	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.01/0.015	5h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	74
実施例17	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuBr/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	78
実施例18	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	CuCl/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	75
実施例19	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	フェニル	K_3PO_4	$CuCl_2$/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約0．5	約3．0	89
実施例20	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	3，4，5－トリメトキシフェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	100
実施例21	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	4－トリフルオロメチルフェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	73
実施例22	トリチルセルロース	トリチル／約1．0	2－ピレニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.01/0.015	24h	トリチル／約1．0 （1－a）＋（1－b）／約2．0	約3．0	54
実施例23	実施例12で得たセルロース誘導体	トリチル／約1．0 （1－a）－（1－b）／約2．0	－	－	－	－	－	（1－a）＋（1－b）／約2．0	約2．0	83
実施例24	実施例23で得たセルロース誘導体	（1－a）－（1－b）／約2．0	フェニル	K_3PO_4	CuI/PPh_3	0.02/0.03	24h	（1－a）＋（1－b）／約3．0	約3．0	80

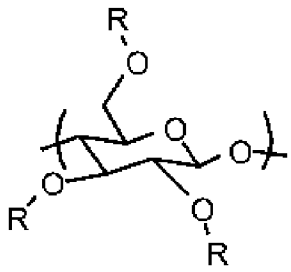
[0167] 表３より、上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される基の平均置換度が高い、高置換度の芳香族アミド変性セルロースを収率よく得ることができた

ことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を有し、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、及び下記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、セルロース誘導体。

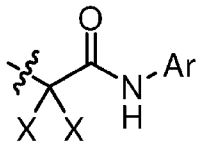
[化1]



（１）

［上記式（１）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、下記式（１－ａ）で表される基、又は下記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは下記式（１－ａ）で表される基である。］

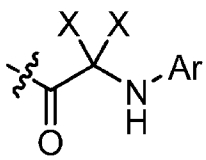
[化2]



（１－ａ）

（上記式（１－ａ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ａ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[化3]



（１－ｂ）

（上記式（１－ｂ）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（１－ｂ）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素

基又は多環芳香族炭化水素基である。）

[請求項2] 上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基である、請求項１に記載のセルロース誘導体。

[請求項3] 上記式（１－ａ）又は（１－ｂ）中、Ａｒが多環芳香族炭化水素基である、請求項１に記載のセルロース誘導体。

[請求項4] 上記総平均置換度が１．７以上である、請求項１に記載のセルロース誘導体。

[請求項5] 上記水酸基の保護基がアセチル基又はトリチル基である、請求項１に記載のセルロース誘導体。

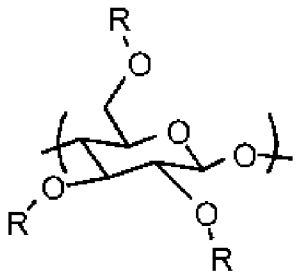
[請求項6] 上記式（１）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは上記式（１－ｂ）で表される基である、請求項１に記載のセルロース誘導体。

[請求項7] 請求項１～６の何れか一項に記載のセルロース誘導体を含む組成物。

[請求項8] 請求項１に記載のセルロース誘導体の製造方法であって、

塩基触媒の存在下、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体の２、３又は６位の水酸基に、下記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉ）を含む、セルロース誘導体の製造方法。

[化4]

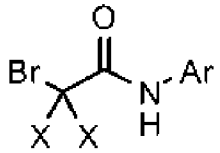


（２）

[上記式（２）中、Ｒは、同一又は異なって、水素原子、水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基である。尚、上記式（２）で表される繰り返し単位を有する

セルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つは水素原子である。］

［化5］



（３）

［上記式（３）中、Ｘは、同一又は異なって、水素又はメチル基を示す。また、上記式（３）中、Ａｒは、単環芳香族炭化水素基又は多環芳香族炭化水素基である。］

［請求項9］　上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つが水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、又は上記式（１－ｂ）で表される基であって、上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体は、上記水酸基の保護基、上記式（１－ａ）で表される基、及び上記式（１－ｂ）で表される基の総平均置換度が１．５以上である、請求項８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［請求項10］　上記式（３）中、Ａｒが単環芳香族炭化水素基である、請求項８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［請求項11］　上記式（３）中、Ａｒが多環芳香族炭化水素基である、請求項８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

［請求項12］　上記式（２）で表される繰り返し単位を有するセルロース誘導体に含まれる全てのＲのうち、少なくとも１つが水酸基の保護基であって、

上記工程（ｉ）の後、上記水酸基の保護基を脱離して水酸基に置換する工程（ｉｉ）を含む、請求項８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

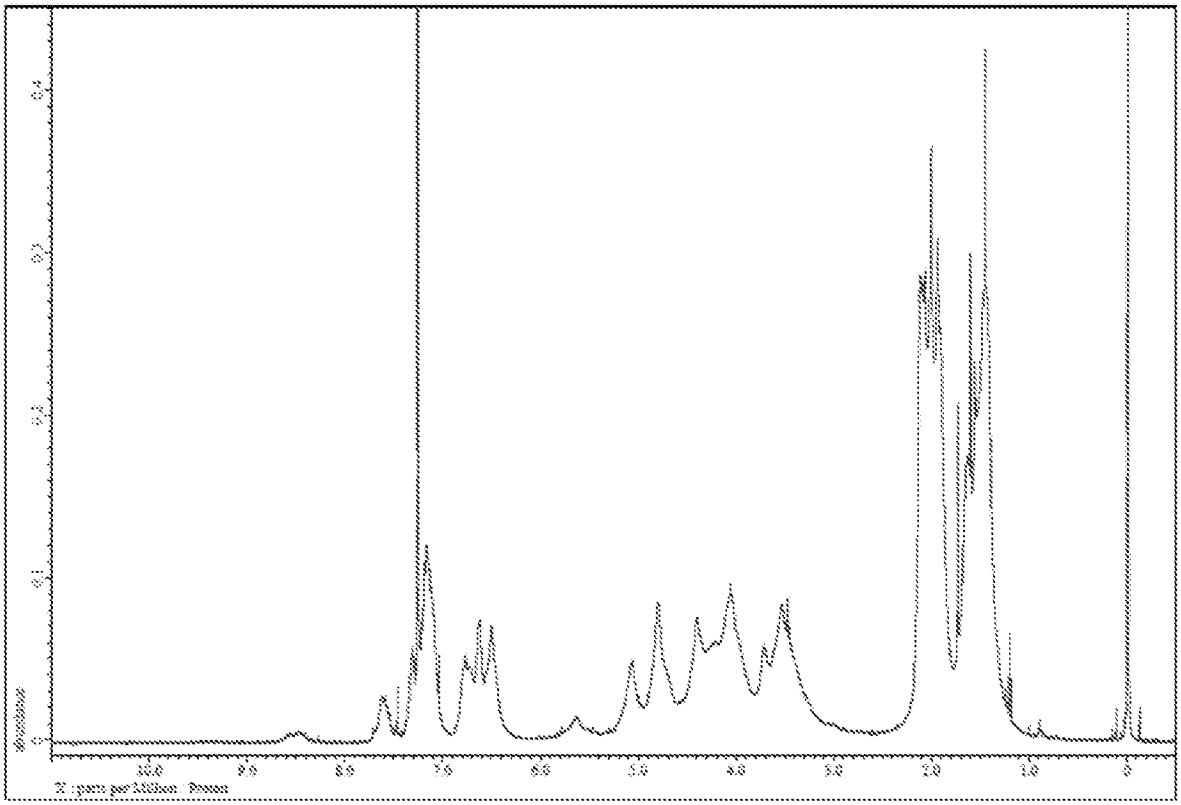
［請求項13］　上記水酸基の保護基がアセチル基又はトリチル基である、請求項８～１２の何れか一項に記載のセルロース誘導体の製造方法。

[請求項14] 上記工程（ｉｉ）により得られたセルロース誘導体における、上記工程（ｉｉ）により置換された水酸基を含む２、３又は６位の水酸基に、塩基触媒の存在下、上記式（３）で表されるαブロモカルボキサミドを反応させる工程（ｉｉｉ）を含む、請求項１２に記載のセルロース誘導体の製造方法。

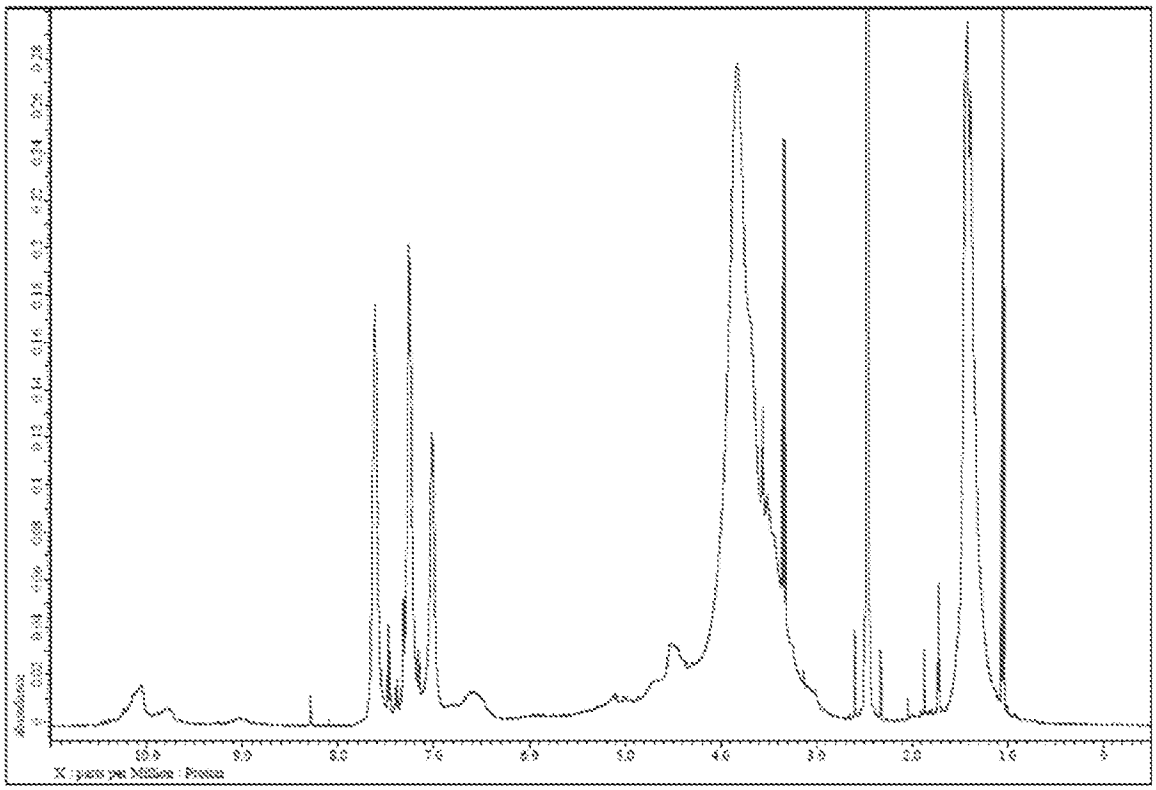
[請求項15] 上記工程（ｉ）の反応が、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応である、請求項８に記載のセルロース誘導体の製造方法。

[請求項16] 上記工程（ｉｉｉ）の反応が、銅化合物、当該銅化合物中の銅の配位子及び上記塩基触媒の存在下での反応である、請求項１４に記載のセルロース誘導体の製造方法。

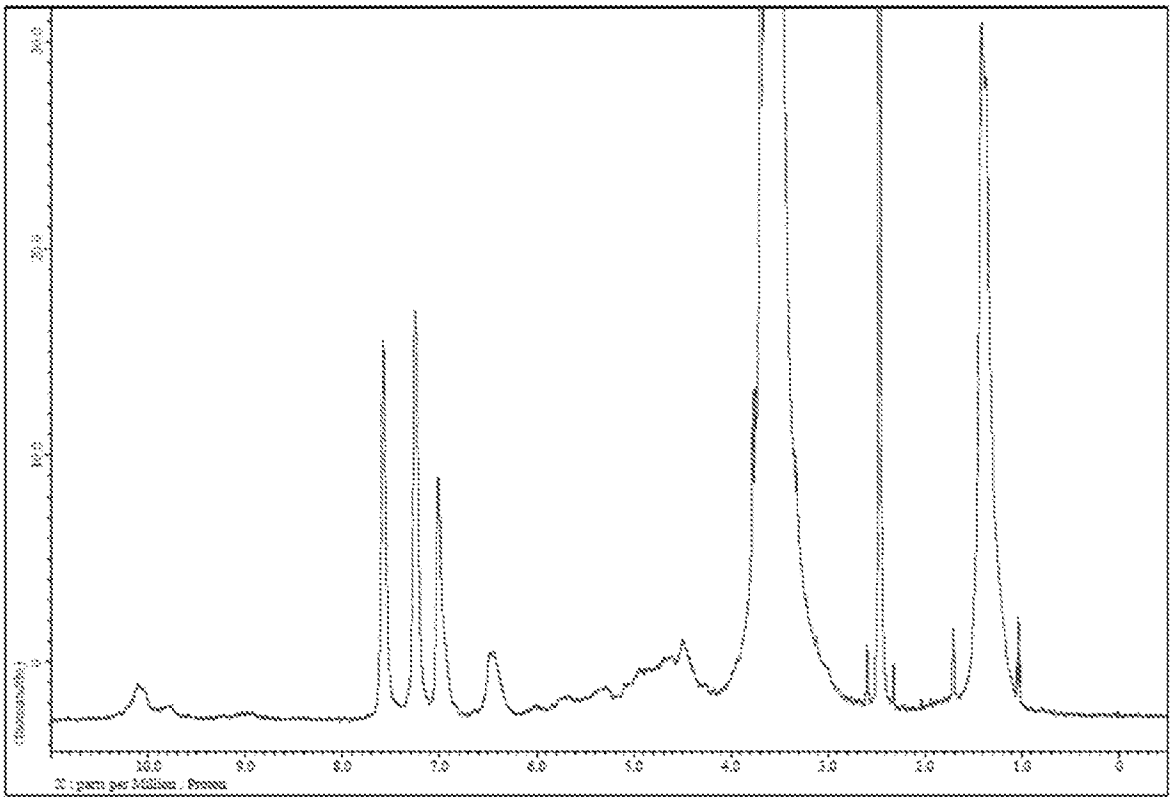
[図1]



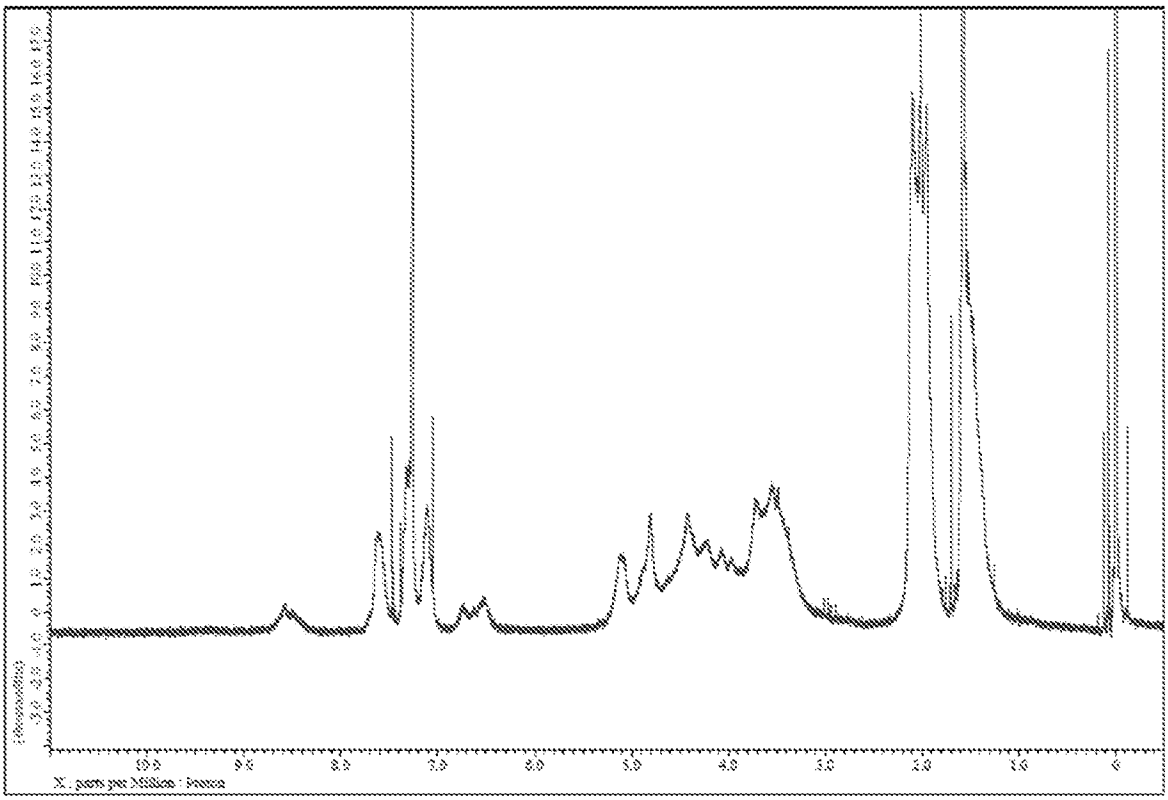
[図2]



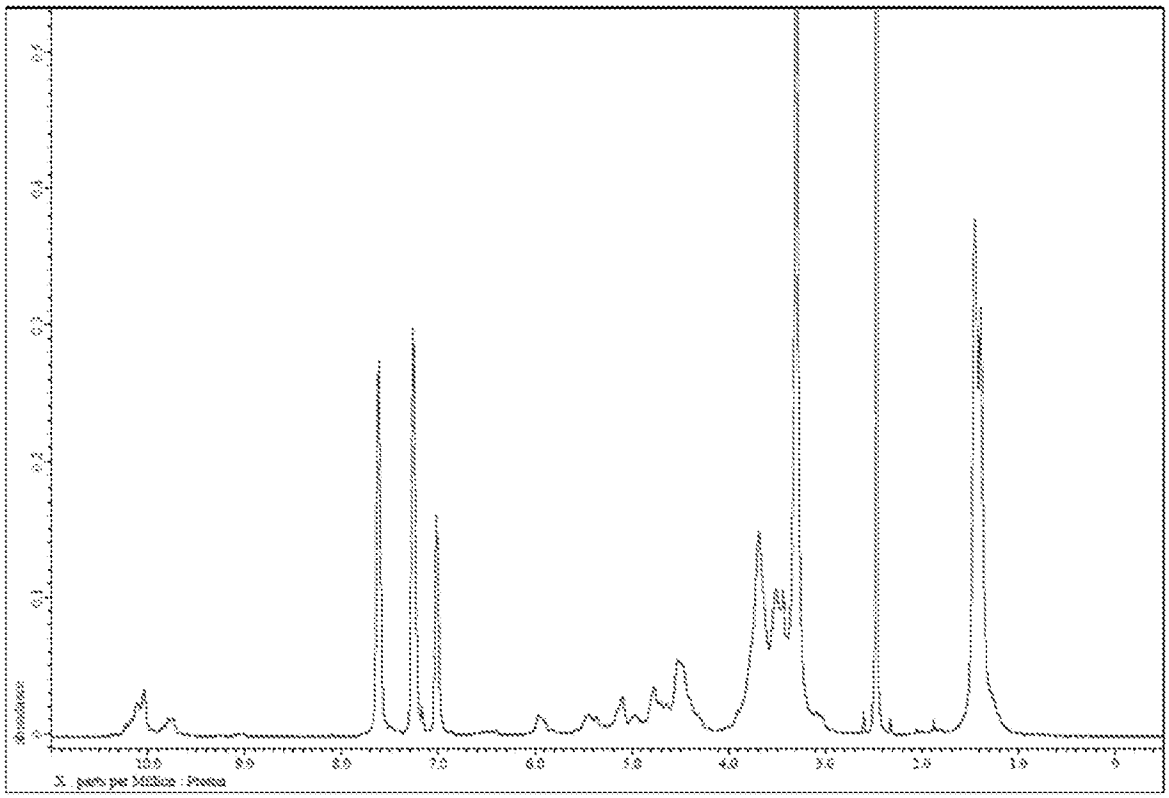
[図3]



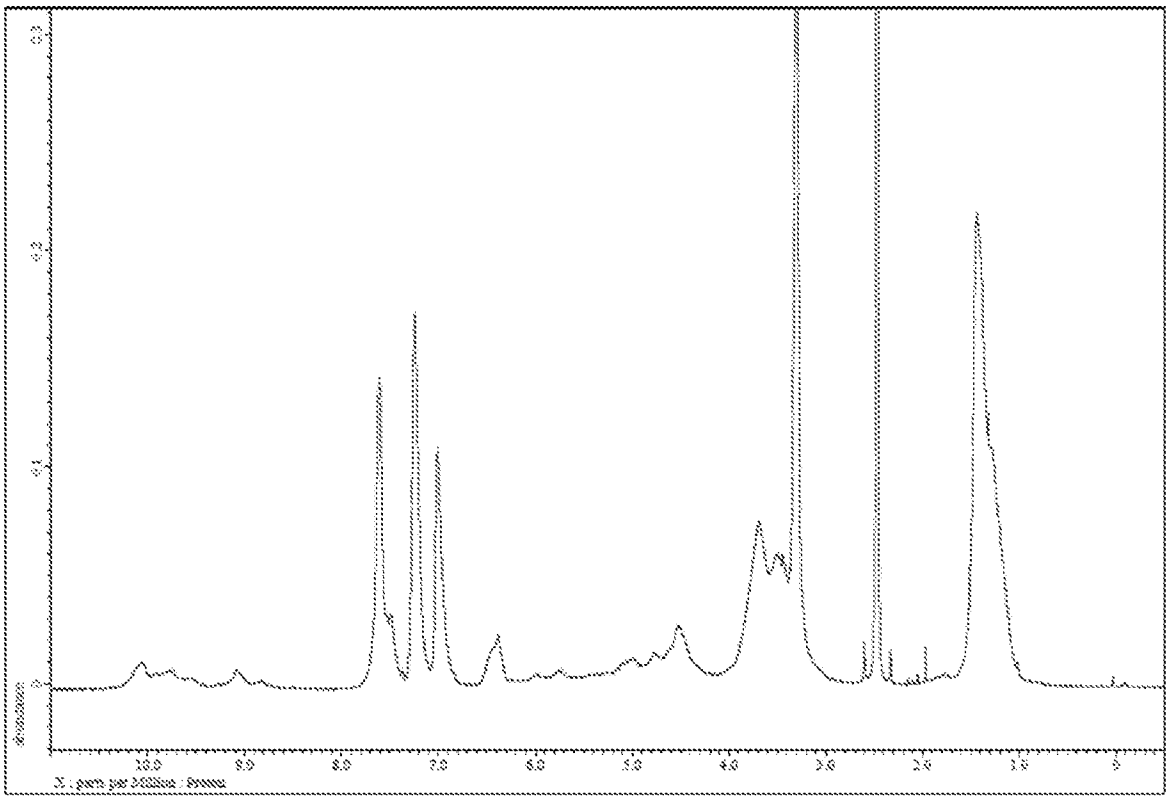
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/033248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 13/00(2006.01)i; ***C08B 11/15***(2006.01)i
FI: C08B13/00; C08B11/15

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B13/00; C08B11/15

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	HAMDAOUI, Lahcen El et al. Synthesis and characterization of cellulose-acetanilide ether and its antibacterial activity. Polymer Bulletin, 2017, vol. 75, no. 6, pp. 2401-2413 Introduction, scheme 1, table 1, entry 5	1-14
A		15-16
A	JP 2019-509853 A (CONVATEC TECHNOLOGIES INC.) 11 April 2019 (2019-04-11) entire text	1-16
A	JP 2013-033040 A (PALL CORPORATION) 14 February 2013 (2013-02-14) entire text	1-16
A	JP 2002-179701 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 26 June 2002 (2002-06-26) entire text	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 October 2023	**24 October 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/033248

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-509853 A	11 April 2019	US 2019/0307904 A1 entire text WO 2017/173026 A1	
JP 2013-033040 A	14 February 2013	US 2013/0030154 A1 entire text EP 2551013 A1	
JP 2002-179701 A	26 June 2002	EP 1215216 A1 entire text	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/033248

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08B 13/00(2006.01)i; C08B 11/15(2006.01)i
FI: C08B13/00; C08B11/15

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））

C08B13/00; C08B11/15

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	HAMDAOUI, Lahcen El et al., “Synthesis and characterization of cellulose-acetanilide ether and its antibacterial activity”, Polymer Bulletin, 2017, Vol. 75, No. 6, Pages 2401-2413 Introduction, Scheme 1, Table 1 Entry 5	1-14
A		15-16
A	JP 2019-509853 A (コンバテック・テクノロジーズ・インコーポレイテッド) 11.04.2019 (2019-04-11) 全文	1-16
A	JP 2013-033040 A (ポール・コーポレーション) 14.02.2013 (2013-02-14) 全文	1-16
A	JP 2002-179701 A (富士写真フイルム株式会社) 26.06.2002 (2002-06-26) 全文	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.10.2023	24.10.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

藤代　亮 4P 3850

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/033248

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-509853 A	11.04.2019	US 2019/0307904 A1 全文 WO 2017/173026 A1	
JP 2013-033040 A	14.02.2013	US 2013/0030154 A1 全文 EP 2551013 A1	
JP 2002-179701 A	26.06.2002	EP 1215216 A1 全文	