(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/046342 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 15/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075451

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

(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 2013-203424 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社(**NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子１丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田村　直之 (**TAMURA, Naoyuki**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　ＣＮＦ事業推進室内 Tokyo (JP). 金野　晴男(**KONNO, Haruo**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　ＣＮＦ事業推進室内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小野　新次郎, 外(**ONO, Shinjiro** et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号　新大手町ビル２０６区　ユアサハラ法律特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/046342 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE OXIDE

(54) 発明の名称 : 酸化セルロースの製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing cellulose oxide, in which oxidization can be carried out with high efficiency even when an N-oxyl compound is used in a small amount. A method for producing cellulose oxide using a reaction system comprising an N-oxyl compound, a bromide, an iodide and an oxidizing agent, wherein the oxidizing agent is added in portions to the reaction system over a certain period of time during the oxidization reaction of cellulose.

(57) 要約:　Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なくても効率良く酸化を行える酸化セルロース の製造方法を提供する。Ｎ－オキシル化合物、臭化物またはヨウ化物、及び酸化剤を含む反応系を用いる酸化セルロースの製造方法において、酸化剤を、セルロースの酸化反応中に、反応系内に一定の時間をかけながら徐々に添加する。

明　細　書

発明の名称 ： 酸化セルロースの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化セルロースの製造方法に関する。詳細には、Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なくても効率よく酸化セルロースを製造することができる方法に関する。

背景技術

[0002] セルロース原料を２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシラジカル（以下、ＴＥＭＰＯとも呼ぶ）と安価な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムとの共存下で処理するとセルロースミクロフィブリル表面にカルボキシル基を効率よく導入できることが知られている。こうして得られた酸化セルロースは、わずかな解繊エネルギーを付与することにより、均一で透明なセルロースナノファイバー水分散液へと調製することができる。このような酸化セルロースの製造方法や、セルロースナノファイバーの製造方法に関して、様々な研究が行われている（特許文献１、非特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－００１７２８号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Saito, T., et al., Cellulose Commun., 14 (2), 62 (2007)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] セルロース原料の酸化触媒としてＴＥＭＰＯまたはＴＥＭＰＯ誘導体などのＮ－オキシル化合物を用いることで酸化セルロースを製造することができる。この際、製造された酸化セルロース中にＮ－オキシル化合物が多量に残留すると酸化パルプの退色などの問題が発生することがある。このため、Ｎ－オキシル化合物の使用量は少ない方が好ましいといえるが、単に使用量を

削減すると、セルロース原料に所望の量のカルボキシル基を導入できなかったり、酸化セルロースの製造時間が長くなるという問題がある。

[0006] そこで、本発明は、少ないＮ－オキシル化合物の使用量でも効率よく所望の量のカルボキシル基が導入された酸化セルロースを製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、酸化セルロースの製造時に用いる酸化剤を、従来のように反応の最初にすべて一括で添加するのではなく、反応の間に徐々に添加するようにすること（逐次添加）によって、Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なくても、比較的短時間で効率よくセルロース原料にカルボキシル基を導入することができることを見出した。本発明は、以下の［１］、［２］を含む。

［１］（１）Ｎ－オキシル化合物、

（２）臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物、並びに

（３）酸化剤

を含む反応系を用いてセルロース原料を酸化することを含む酸化セルロースの製造方法において、

該酸化剤を、セルロース原料の酸化反応中に、反応系内に一定の時間をかけながら徐々に添加することを特徴とする、酸化セルロースの製造方法。

［２］前記酸化剤の添加速度がセルロース原料１ｇに対して０．０１～５０ｍｍｏｌ／分である、［１］に記載の酸化セルロースの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の方法によれば、Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なくても、比較的短時間で効率よくカルボキシル基をセルロース原料に導入することができる。また、本発明の方法は、得られる酸化セルロースの回収率が高いという利点も有する。

発明を実施するための形態

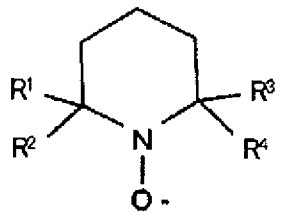
[0009] 本発明は、（１）Ｎ－オキシル化合物、（２）臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物、並びに（３）酸化剤を含む反応系を用いてセルロース原料を酸化することを含む酸化セルロースの製造方法に関し、ここで、酸化剤を反応系内に最初に一括ですべて添加するのではなく、セルロース原料の酸化反応中に、一定の時間をかけながら徐々に添加することを特徴とする。このような添加方法を、以下では「逐次添加」と呼ぶことがある。

[0010] 本発明の酸化剤の逐次添加によって、少ないＮ－オキシル化合物の使用量であっても効率良く酸化セルロースを製造できる理由については、以下のように推察している。通常、酸化剤（例えば、次亜塩素酸ナトリウム水溶液）は強アルカリ性のため、Ｎ－オキシル化合物（例えば、ＴＥＭＰＯ）、並びに臭化物またはヨウ化物（例えば、臭化ナトリウム）を含むセルロース原料の酸化反応用の反応系に酸化剤を一括添加すると、反応系のｐＨが酸化反応にとって好ましいｐＨの範囲よりも高くなり、酸化剤添加直後は酸化反応があまり進行しないと考えられる。一方で、例えば次亜塩素酸イオンやヒドロキシルラジカル等に起因するＮ－オキシル化合物（例えば、ＴＥＭＰＯ）の分解や、セルロースの低分子化等の副反応は起こりやすい環境にあると考えられる。このため、従来の酸化剤を一括で添加する方法では、反応系内で副反応によりＮ－オキシル化合物の一部が分解されると考えられる。本発明の酸化剤の逐次添加方法では、反応初期において反応系内の酸化剤の量が少ないために、副反応が抑えられ、結果としてＮ－オキシル化合物の分解が抑えられ、Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なくても効率よく酸化セルロースを製造できたと推測される。

[0011] （１）Ｎ－オキシル化合物

Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいい、本発明では、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、Ｎ－オキシル化合物として、下記一般式（式１）で示される化合物が挙げられる。

[0012] [化1]

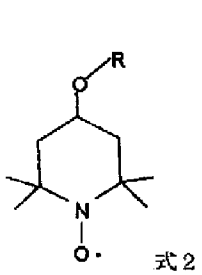


式１

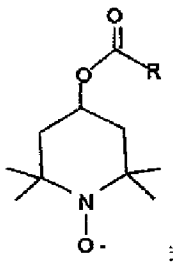
（式１中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は同一又は異なる炭素数１～４程度のアルキル基を示す。）

[0013] 式１で示される物質のうち、２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）は好ましい。また、下記式２～５のいずれかで表されるＮ－オキシル化合物、すなわち、４－ヒドロキシＴＥＭＰＯの水酸基をアルコールでエーテル化、またはカルボン酸若しくはスルホン酸でエステル化し、適度な疎水性を付与した４－ヒドロキシＴＥＭＰＯ誘導体、あるいは４－アミノＴＥＭＰＯのアミノ基をアセチル化し、適度な疎水性を付与した４－アセトアミドＴＥＭＰＯは安価であり、かつ均一な酸化セルロースを得ることができるため、好ましい。

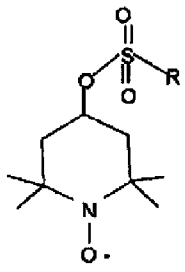
[0014] [化2]



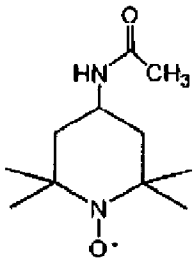
式２



式３



式４

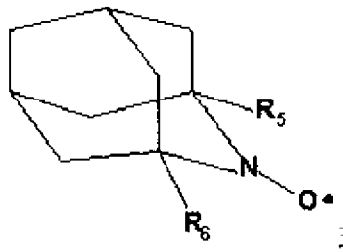


式５

（式２～４中、Ｒは炭素数４以下の直鎖又は分岐状炭素鎖である。）

[0015] さらに、下記式６で示されるＮ－オキシル化合物、すなわち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルは、短時間で効率よくセルロース原料を酸化でき、また、セルロース鎖の切断も起こりにくいため、好ましい。

[0016] [化3]



式6

（式６中、Ｒ$_5$及びＲ$_6$は同一又は異なる水素又は炭素数１～６の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基を示す。）

[0017] Ｎ－オキシル化合物の使用量は、セルロース原料を酸化できる触媒量であれば特に限定されず、通常は、例えば、絶乾１ｇのパルプに対して、０．０１～１０ｍｍｏｌ、好ましくは０．０１～１ｍｍｏｌ、さらに好ましくは０．０１～０．５ｍｍｏｌ程度である。本発明では、比較的少ない量のＮ－オキシル化合物を用いた場合であっても、比較的短時間で効率良くセルロース原料にカルボキシル基を導入することができる。

[0018] （２）臭化物、ヨウ化物、またはこれらの混合物　臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物、ヨウ化物またはこれらの混合物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾１ｇのセルロース原料に対して、０．１～１００ｍｍｏｌ、好ましくは０．１～１０ｍｍｏｌ、さらに好ましくは０．５～５ｍｍｏｌ程度である。

[0019] （３）酸化剤

本発明に用いられる酸化剤としては、セルロース原料の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸や過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などが挙げられる。酸化セルロースの生産コストの観点からは

、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好適である。酸化剤の最終的な使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾１ｇのセルロース原料に対して、０．５～５００ｍｍｏｌ、好ましくは０．５～５０ｍｍｏｌ、さらに好ましくは２．５～２５ｍｍｏｌ程度である。

[0020] （４）セルロース原料

セルロース原料とは、セルロースを主体とした様々な形態の材料をいい、パルプ（晒又は未晒木材パルプ、晒又は未晒非木材パルプ、精製リンター、ジュート、マニラ麻、ケナフ等の草本由来のパルプなど）、酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース等の天然セルロース、セルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体等の何らかの溶媒に溶解した後に紡糸された再生セルロース、及び上記セルロース原料に加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル等の機械的処理等をすることによってセルロースを解重合した微細セルロースなどが例示される。

[0021] （５）酸化反応

本発明におけるセルロース原料の酸化とは、セルロースの一級水酸基を、カルボキシル基へと酸化することをいう。酸化反応における反応温度は１５～３０℃程度の室温でよい。セルロースにカルボキシル基が生成するに伴って、反応系のｐＨ低下が認められるが、酸化反応を効率良く進行させるためには、反応系のｐＨを９～１２、好ましくは１０～１１程度に維持することが望ましい。反応系の媒体としては、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、０．５～６時間、好ましくは１～５時間、さらに好ましくは１～４時間程度である。本発明では、酸化反応が効率良く進行するため、比較的短時間でもカルボキシル基量の高い酸化セルロースを製造することができる。

[0022] （６）酸化セルロース

本発明において酸化セルロースとは、セルロースの１級水酸基がカルボキシル基へと酸化されたセルロースをいう。酸化セルロースのカルボキシル基

量は特に限定されるものではないが、酸化セルロースの質量に基づいて、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上となるように反応条件を設定することが好ましい。より好ましくはカルボキシル基量が１．０ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇ、さらに好ましくは１．４ｍｍｏｌ／ｇ～２．８ｍｍｏｌ／ｇ、特に好ましくは１．５ｍｍｏｌ／ｇ～２．５ｍｍｏｌ／ｇである。カルボキシル基量が上記範囲内となる酸化セルロースは、セルロースナノファイバーの原料として優れている。カルボキシル基量は、酸化反応時間、酸化反応温度、酸化反応時のｐＨ、Ｎ－オキシル化合物、臭化物、ヨウ化物、及び酸化剤の添加量などを調整することにより調整できる。本発明では、Ｎ－オキシル化合物の使用量が少なかったり、また、比較的短時間であっても、カルボキシル基量の高い酸化セルロースを製造することができる。

[0023] なお、酸化セルロース中のカルボキシル基量は、以下の手順で測定することができる：

酸化セルロースの０．５質量％スラリーを６０ｍｌ調製し、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５とした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から、下式を用いて算出する：

カルボキシル基量〔ｍｍｏｌ／ｇ酸化セルロース〕＝ ａ〔ｍｌ〕× ０．０５／酸化セルロース質量〔ｇ〕。

[0024] （７）酸化剤の逐次添加

本発明のセルロース原料の酸化方法は、（１）Ｎ－オキシル化合物、並びに（２）臭化物、ヨウ化物又はそれらの混合物を含む反応系に、セルロース原料の酸化反応中、酸化剤を一定の時間をかけて徐々に添加すること（逐次添加）を含む。本発明では、酸化剤の全量を反応系内に一括で投入するのではなく、徐々に添加する。

[0025] 酸化剤の逐次添加の方法としては、送液ポンプ等の一般的な装置を用いて一定の時間をかけながら少量ずつ添加すること（例えば、少量ずつの滴下、

または所定の添加速度での連続添加など）、または複数回に分けて通常の方法で少量ずつ添加すること等が挙げられる。酸化剤の添加速度は酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾１ｇのセルロース原料に対して、０．０１～５０ｍｍｏｌ／分、好ましくは０．０５～１５ｍｍｏｌ／分、さらに好ましくは０．１～５ｍｍｏｌ／分程度である。添加速度が遅すぎると、所定の添加量を添加するのに時間がかかりすぎ、また、添加速度が速すぎると、酸化剤を逐次添加することの効果が発揮されにくい。酸化剤の添加にかかる時間は、酸化剤の最終的な使用量（全量）と、添加速度とに基づいて決定される。

[0026] なお、本発明において、酸化剤は、反応系内に一括で全量投入されるのではなく、徐々に添加されればよく、添加速度は必ずしも反応時間全体を通して一定でなくてもよい。また、酸化剤の逐次添加に先立って、酸化剤の最終的な使用量（全量）の一部（例えば１０％程度の量）を、反応系内に予め添加しておいてもよい。

実施例

[0027] 次に実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0028] ［実施例１］

針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙）５ｇ（絶乾）を、ＴＥＭＰＯ（東京化成）７８ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム（和光純薬）７５６ｍｇ（７．３５ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。ここに次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）２．３ｍｍｏｌを水溶液の形態で加え、次いで、次亜塩素酸ナトリウムをパルプ１ｇ当たり０．２３ｍｍｏｌ／分の添加速度となるように送液ポンプを用いて徐々に添加し、パルプの酸化を行った。次亜塩素酸ナトリウムの全添加量が２２．５ｍｍｏｌとなるまで添加を継続した。反応中は系内のｐＨは低下するが、３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。水酸化ナトリウム水溶液を添加し始めてから（すなわち、酸化反応

が開始されてｐＨの低下が見られた時点から）、添加を終了するまで（すなわち、酸化反応が終了してｐＨの低下が見られなくなった時点まで）の時間を反応時間とした。反応後の液をガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。

[0029] ［実施例２］

針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙）５ｇ（絶乾）を、ＴＥＭＰＯ（東京化成）２０ｍｇ（０．１２５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム（和光純薬）３５６ｍｇ（３．７５ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。ここに次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）２．３ｍｍｏｌを水溶液の形態で加え、次いで、次亜塩素酸ナトリウムをパルプ１ｇ当たり０．４５ｍｍｏｌ／分の添加速度となるように送液ポンプを用いて徐々に添加し、パルプの酸化を行った。次亜塩素酸ナトリウムの全添加量が２２．５ｍｍｏｌとなるまで添加を継続した。反応中は系内のｐＨは低下するが、３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。実施例１と同様にして反応時間を計測した。反応後の液をガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。

[0030] ［実施例３］

次亜塩素酸ナトリウムの添加速度をパルプ１ｇ当たり０．０８ｍｍｏｌ／分に変更した以外は、実施例２と同様にして、酸化処理したパルプを得た。

[0031] ［実施例４］

次亜塩素酸ナトリウムの添加速度をパルプ１ｇ当たり２．０６ｍｍｏｌ／分に変更した以外は、実施例２と同様にして、酸化処理したパルプを得た。

[0032] ［実施例５］

次亜塩素酸ナトリウムの添加速度をパルプ１ｇ当たり１０．１０ｍｍｏｌ／分に変更した以外は、実施例２と同様にして、酸化処理したパルプを得た。

[0033] ［比較例１］

針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙）５ｇ（絶乾）を、ＴＥＭ

ＰＯ（東京化成）７８ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム（和光純薬）７５６ｍｇ（７．３５ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。ここに次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）２２．５ｍｍｏｌを水溶液の形態で一括で添加し、パルプの酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨは低下するが、３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。実施例１と同様にして反応時間を計測した。反応後の液をガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。

[0034] ［比較例２］

一括で添加する次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）の量を３２．５ｍｍｏｌに変更した以外は、比較例１と同様にして、酸化処理したパルプを得た。

[0035] ［比較例３］

針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙）５ｇ（絶乾）をＴＥＭＰＯ（東京化成）５９ｍｇ（０．３７５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム（和光純薬）３５６ｍｇ（３．７５ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。ここに次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬）３２．５ｍｍｏｌを水溶液の形態で一括で添加し、パルプの酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨは低下するが、３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。実施例１と同様にして反応時間を計測した。反応後の液をガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。

[0036] （酸化処理したパルプのカルボキシル基量の測定）

酸化パルプのカルボキシル基量は、上述した通り、次の方法で測定した：

酸化パルプの０．５質量％スラリーを６０ｍｌ調製し、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５とした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から、下式を用いて算出した：

カルボキシル基量〔ｍｍｏｌ／ｇ酸化パルプ〕＝ａ〔ｍｌ〕×０．０５／酸化パルプ質量〔ｇ〕。

[0037] （酸化処理したパルプの回収率の測定）

酸化パルプの回収率は下式を用いて算出した：

Ｙ＝（Ｗｒ＊Ｓ／１００）／Ｗｐ＊１００

Ｙ；回収率（％）、Ｗｒ；回収した酸化パルプのスラリーの質量（ｇ）、Ｓ；回収した酸化パルプのスラリーの固形分（％）、Ｗｐ；仕込みパルプ絶乾質量（ｇ）。

[0038] [表1]

	TEMPO (mmol/gパルプ)	NaBr (mmol/gパルプ)	NaClO (mmol/gパルプ)	反応時間 (分)	カルボキシル基量 (mmol/gパルプ)	回収率 (%)	反応前NaClO添加量(mmol)	添加速度 (mmol/分・g)
実施例1	0.100	1.47	4.5	75	1.70	99	2.3	0.23
実施例2	0.025	0.75	4.5	170	1.77	100	2.3	0.45
実施例3	0.025	0.75	4.5	186	1.61	95	2.3	0.08
実施例4	0.025	0.75	4.5	165	1.68	97	2.3	2.06
実施例5	0.025	0.75	4.5	155	1.58	94	2.3	10.10
比較例1	0.100	1.47	4.5	45	1.56	95	22.5	-
比較例2	0.100	1.47	6.5	80	1.60	87	32.5	-
比較例3	0.075	0.75	6.5	170	1.52	89	32.5	-

[0039] 表から明らかなように、同触媒量で比較した場合（実施例１、比較例１）、逐次添加法（実施例１）ではより多くのカルボキシル基が導入でき、また、酸化パルプの回収率も高かった。比較例２では、次亜塩素酸ナトリウムの添加量を増やすことでカルボキシル基量を増やすことはできたが実施例１には及ばず、実施例１に比べて反応時間も長くなり、回収率も低かった。また、同反応時間で比較した場合（実施例２、比較例３）、逐次添加法（実施例２）ではＮ－オキシル化合物（ＴＥＭＰＯ）の使用量が少なくてもより多くのカルボキシル基を導入でき、また、酸化パルプの回収率も高かった。酸化剤の添加速度を変えた場合（実施例３、４、５）についても、少ないＮ－オキシル化合物の使用量で比較例と同程度のカルボキシル基を導入でき、また、高い酸化パルプの回収率を達成することができた。

請求の範囲

[請求項1] （１）Ｎ－オキシル化合物、

（２）臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物、並びに、

（３）酸化剤

を含む反応系を用いてセルロース原料を酸化することを含む酸化セルロースの製造方法において、

該酸化剤を、セルロース原料の酸化反応中に、反応系内に一定の時間をかけながら徐々に添加することを特徴とする、酸化セルロースの製造方法。

[請求項2] 前記酸化剤の逐次添加の速度がセルロース原料１ｇに対して０．０１～５０ｍｍｏｌ／分であることを特徴とする、請求項１に記載の酸化セルロースの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08B15/04(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)
C08B15/02-04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2001/029309 A1 (WEYERHAEUSER CO.), 26 April 2001 (26.04.2001), page 14, lines 4 to 34; page 17, line 1 to page 18, line 10 & JP 2003-512540 A & US 6379494 B1 & US 6524348 B1	1-2
X	WO 2009/122953 A1 (Kao Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; paragraphs [0019], [0047], [0048], [0055], [0056] & JP 2009-263641 A & JP 2009- 263642 A & EP 2261262 A1 & CN 101981058 A	1-2

☒ 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 22 October, 2014 (22.10.14)	Date of mailing of the international search report 18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075451

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-127017 A (Gunze Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; paragraphs [0153] to [0172] & JP 5574938 B2	1-2
X	FOLLAIN, N., et al, Coupling of amines with polyglucurounic acid: Evidence for amide bond formation, Carbohydrate Polymers, Vol. 74, 2008, pp.333-343	1-2
X	ALILA, S., et al, Self-Aggregation of Cationic Surfactants onto Oxidized Cellulose Fibers and Coadsorption of Organic Compounds, Langmuir, Vol. 23, 2007, pp. 3723-3731	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７５４５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B15/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B15/02-04

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2001/029309 A1 (WEYERHAEUSER COMPANY) 2001.04.26, 第１４頁第４～３４行、第１７頁第１行～第１８頁第１０行 & JP 2003-512540 A & US 6379494 B1 & US 6524348 B1	1-2
X	WO 2009/122953 A1 (花王株式会社) 2009.10.08, 請求の範囲、段落【００１９】、【００４７】、【００４８】、【００５５】、【００５６】 & JP 2009-263641 A & JP 2009- 263642 A & EP 2261262 A1 & CN 101981058 A	1-2

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．１０．２０１４	１８．１１．２０１４

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　５５７７
江間　正起
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
X	JP 2012-127017 A（グンゼ株式会社）2012.07.05，特許請求の範囲、段落【０１５３】－【０１７２】 & JP 5574938 B2	1-2
X	FOLLAIN, N., et al, Coupling of amines with polyglucurounic acid: Evidence for amide bond formation, Carbohydrate Polymers, Vol. 74, 2008, pp.333-343	1-2
X	ALILA, S., et al, Self-Aggregation of Cationic Surfactants onto Oxidized Cellulose Fibers and Coadsorption of Organic Compounds, Langmuir, Vol. 23, 2007, pp. 3723-3731	1-2