

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/201366 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 3/06 (2006.01) *C08B 3/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/012277

(22) 国際出願日: 2021年3月24日(24.03.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 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: 松尾 由紀子 (**MATSUO, Yukiko**); 〒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). 谷口 寛樹 (**TANIGUCHI, Hiroki**); 〒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). 樋口 暁浩 (**HIGUCHI, Akihiro**); 〒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: 特許業務法人 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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))

(54) **Title:** CELLULOSE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: セルロース誘導体

(57) **Abstract:** In this cellulose derivative, some or all of the hydroxyl groups in the cellulose are esterified by a carboxylic acid derived from a biomass resource. The carboxylic acid is preferably a C1-4 fatty acid.

(57) 要約: このセルロース誘導体では、セルロースが有する水酸基の一部又は全部が、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化されている。好ましくは、このカルボン酸は、炭素数1~4の脂肪酸である。



WO 2022/201366 A1

明 細 書

発明の名称：セルロース誘導体

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース誘導体に関する。詳細には、本発明は、１００％バイオマス資源由来のセルロース誘導体に関する。

背景技術

[0002] セルロース誘導体は、導入される置換基に応じて、良好な熱可塑性を示すことから、熔融成型、射出成型等による成形品の製造に適用されうる。また、セルロースアセテート等のセルロース誘導体は生分解性を有しており、活性汚泥により分解することが知られている。近年、地球環境への関心の高まりから、種々の技術分野において、生分解可能な成形品が要望されている。

[0003] 近年、カーボンニュートラル、ゼロエミッション等環境問題への関心の高まりから、石油資源由来の材料に代えて、バイオマス資源由来の材料開発が求められている。バイオマス資源由来の材料として、従来、バイオエタノール、バイオディーゼル等の燃料が開発されており、さらに、バイオプラスチックへの関心が高まっている。

[0004] 例えば、特開２０１３－７９３９５号公報（特許文献１）、特許第４３８０７０４号（特許文献２）及び特許第５３０３２３７号（特許文献３）には、バイオマス資源由来ポリエステルの製造方法が開示されている。この製造方法では、ジカルボン酸原料及びジオール原料の少なくとも一つの成分がバイオマス資源から誘導されたものであるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１３－７９３９５号公報

特許文献２：特許第４３８０７０４号

特許文献３：特許第５３０３２３７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 例えば、植物由来のバイオマス資源として、木質バイオマス、草本バイオマス等が挙げられる。木材、綿等から得られるセルロースは、100%バイオマス資源由来と言える。一方、セルロースエステルは、セルロースを種々のカルボン酸でエステル化して得られるが、従来、このカルボン酸には、石油資源由来の薬品が用いられる。ASTM D6866には、バイオマス資源由来炭素中に存在する放射性炭素¹⁴Cを測定して、材料のバイオマス度を評価する方法が規定されている。石油資源由来のカルボン酸でエステル化されたセルロースエステルのバイオマス度は、置換度にもよるが、約60%である。

[0007] 例えば、バイオマス資源由来のカルボン酸の使用により、バイオマス度100%のセルロース誘導体は得られうる。しかし、従来、発酵法を利用してバイオマス資源から誘導して得られる薬品には、原料及び発酵菌に由来する不純物の混入や、品質のばらつき等が多いことが知られていた。特に、分解温度と熔融温度とが近接するセルロース誘導体においては、不純物による成形品への悪影響が懸念され、積極的な工業的利用は避けられていた。

[0008] 本開示の目的は、従来回避されていたバイオマス資源由来の薬品を利用して、100%バイオマス資源由来のセルロース誘導体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示のセルロース誘導体は、セルロースが有する水酸基の一部又は全部が、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化されている。好ましくは、このカルボン酸は、炭素数1～4の脂肪酸である。

[0010] 好ましくは、このセルロース誘導体は、ASTM D6866に準じて算出されるバイオマス度が100%である。

[0011] 好ましくは、このセルロース誘導体は、カルボン酸による総置換度が1.8以上である。

[0012] 好ましくは、このセルロース誘導体の鉄含有量は0.7ppm以上である。

。

発明の効果

[0013] このセルロース誘導体は、100%バイオマス資源由来の材料である。バイオマス資源は、例えば、植物等が大気中の二酸化炭素を固定かして生産されたものである。従って、このセルロース誘導体は、製品として利用された後焼却されたとしても、トータルとして二酸化炭素の発生量は増加しないので、ゼロエミッションの達成に貢献することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、好ましい実施形態の一例を具体的に説明する。各実施形態における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。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。

[0015] なお、本願明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」の意味である。また、特に注釈のない限り、試験温度は全て室温（20℃±5℃）である。

[0016] [セルロース誘導体]

本開示のセルロース誘導体は、セルロースが有する水酸基の一部又は全部が、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化されたものである。換言すれば、本開示のセルロース誘導体は、バイオマス資源から得られたカルボン酸に由来する置換基を有している。このセルロース誘導体は、石油資源から得られたカルボン酸に由来する置換基を有していない。

[0017] ここで、バイオマスとは、「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義される。バイオマス資源は、植物等が大気中の二酸化炭素を固定かして生産されたものであり、例えば、サトウキビ、トウモロコシ等の資源作物、稲わら、麦わら、もみ殻等の未利用バイオマス、建設発生木材、製材工場残材、食品廃棄物等の廃棄物系バイオマスに分類される。

[0018] 本開示のセルロース誘導体は、木材等の植物系バイオマス由来であるセルロースが、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化されている。エステル化に使用された触媒、溶媒等は、最終製品であるセルロース誘導体には導入されない。従って、本開示のセルロース誘導体は、石油資源由来の原料を含まない、100%バイオマス資源由来の材料である。100%バイオマス資源由来である本開示のセルロース誘導体は、製品として利用された後焼却されたとしても、トータルとして二酸化炭素の発生量は増加しないので、ゼロエミッションの達成に貢献することができる。

[0019] [バイオマス度]

バイオマス度とは、ASTM D6866-20に準拠して測定される放射性炭素 ^{14}C 濃度の、標準物質（標準現代炭素）の ^{14}C 濃度に対する割合である。石油資源由来炭素では ^{14}C 濃度が0であり、標準物質の ^{14}C 濃度は、バイオマス資源由来炭素の ^{14}C 濃度と同等であることから、算出されるバイオマス度は、試料に含まれるバイオマス資源由来材料の含有率である。即ち、測定試料の ^{14}C 濃度が標準現代炭素の ^{14}C 濃度と同じ場合、算出されるバイオマス度は100%であり、この試料は100%バイオマス資源由来であることを意味する。

[0020] 本開示のセルロース誘導体は、ASTM D6866-20に準じて算出されるバイオマス度が100%である。このバイオマス度の測定により、100%バイオマス資源由来の本開示のセルロース誘導体と、石油資源由来原料を含むセルロース誘導体とを判別することができる。

[0021] 本開示のセルロース誘導体のバイオマス度は、具体的には、以下の方法で測定することができる。始めに、採取した測定を燃焼させ、発生する二酸化炭素を精製した後、鉄触媒により水素還元してグラファイト（C）を生成させる。次に、このグラファイト中の ^{14}C 濃度（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）を加速器質量分析（AMS）により定量する。定量には、 ^{14}C -AMS専用装置（NEC社製）を使用することができる。得られた測定試料の ^{14}C 濃度の、標準試料（標準現代炭素）の ^{14}C 濃度に対する割合をバイオマス度として算出する。

[0022] [カルボン酸]

本開示のセルロース誘導体をエステル化するカルボン酸は、バイオマス資源から得られる限り特に限定されず、飽和カルボン酸であってもよく、不飽和カルボン酸であってもよい。得られるセルロース誘導体が生分解性に優れるとの観点から、カルボン酸の炭素数は1以上4以下が好ましい。環境への負荷が少ないことから、好ましいカルボン酸は、炭素数1～4の脂肪酸である。カルボン酸の炭素数は、2～4であってよく、1～3であってよく、2～3であってよい。

[0023] セルロースが有する水酸基の一部又は全部が、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化された本開示のセルロース誘導体は、置換基としてアシル基を有している。好ましいアシル基は、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基から選択される1種又は2種以上である。本開示のセルロース誘導体が、バイオマス資源から得られた他の置換基を有してもよい。

[0024] [総置換度]

このセルロース誘導体の、バイオマス資源由来のカルボン酸による総置換度は特に限定されず、用途に応じて適宜調整される。本願明細書において、この総置換度は、本開示のセルロース誘導体に置換基として含まれる全アシル基による置換度の合計を意味する。溶融成型が容易であるとの観点から、好ましい総置換度は1.8以上であり、1.85以上がより好ましく、1.90以上がさらに好ましく、2.0以上がよりさらに好ましく、2.1以上が特に好ましい。高い生分解性が得られるとの観点から、総置換度は2.8以下が好ましく、2.75以下がより好ましく、2.6以下がさらに好ましく、2.5以下がよりさらに好ましく、2.4以下が特に好ましい。特に生分解性が重視される場合には、総置換度は2.3以下が好ましい。また、溶融成型性及び生分解性の両立のためには、総置換度が1.9以上2.6以下であるセルロース誘導体が好ましい。

[0025] セルロース誘導体の総置換度は、1.8～2.8であってよく、1.8～2.75であってよく、1.8～2.6であってよく、1.8～2.5であ

ってよく、1.8～2.4であってよく、1.8～2.3であってよく、1.85～2.8であってよく、1.85～2.75であってよく、1.85～2.6であってよく、1.85～2.5であってよく、1.85～2.4であってよく、1.85～2.3であってよく、1.9～2.8であってよく、1.9～2.75であってよく、1.9～2.6であってよく、1.9～2.5であってよく、1.9～2.4であってよく、1.9～2.3であってよく、2.0～2.8であってよく、2.0～2.75であってよく、2.0～2.6であってよく、2.0～2.5であってよく、2.0～2.4であってよく、2.0～2.3であってよく、2.1～2.8であってよく、2.1～2.75であってよく、2.1～2.6であってよく、2.1～2.5であってよく、2.1～2.4であってよく、2.1～2.3であってよい。環境中での耐久性が要求され生分解性が好ましくない場合は、セルロース誘導体の総置換度は2.6以上が好ましく、2.7以上がより好ましく、2.8以上が特に好ましい。また、本開示のセルロース誘導体は水溶性であってもよく、この場合に好ましい総置換度は0.4～0.9である。

[0026] セルロース誘導体の総置換度は、グルコース環の2位、3位、6位の各アシル置換度の合計であり、以下の方法により測定することができる。例えば、手塚（Tezuka, Carbohydr. Res. 273, 83（1995））の方法に従いNMR法で測定できる。即ち、セルロース誘導体の遊離水酸基をピリジン中でカルボン酸無水物によりアシル化する。ここで使用するカルボン酸無水物の種類は分析目的に応じて選択すべきであり、例えば酪酸セルロースのブチリル置換度を分析する場合は、無水酢酸がよい。その他、例えば酢酸酪酸セルロースのブチリル置換度を分析する場合は無水酢酸が良く、アセチル置換度を分析する場合は無水酪酸がよい。得られた試料を重クロロホルムに溶解し、 ^{13}C -NMRスペクトルを測定する。置換基がアセチル基又はブチリル基である場合を例に挙げれば、アセチル基の炭素シグナルは169 ppmから171 ppmの領域に高磁場から2位、3位、6位の順序で、ブチリル基の炭素シグナルは、171 ppmから173 p

p mの領域に同様に高磁場側から2位、3位、6位の順序で現れる。他の例を挙げれば、プロピオニル基を有するセルロース誘導体、又は、プロピオニル基を有しないセルロース誘導体を無水プロピオン酸で処理してプロピオニル置換度を分析する場合、プロピオニル基のカルボニル炭素のシグナルは、172 p p mから174 p p mの領域に同じ順序で現れる。手塚の方法やそれに準じる方法により無水カルボン酸で処理したセルロース誘導体の総置換度は3.0なので、セルロース誘導体がもともと有するアシル基のカルボニル炭素シグナルと、無水カルボン酸処理で導入したアシル基のカルボニルシグナルの面積の総和を3.0と規格化し、それぞれ対応する位置でのアセチル基、ブチリル基及びプロピオニル基の存在比（言い換えれば、各シグナルの面積比）を求めれば、これをセルロース誘導体におけるグルコース環の2位、3位、6位の各アセチル、ブチリル又はプロピオニル置換度とできる。なお、言うまでもなく、この方法で分析できるアシル基を含む置換基は、分析目的の処理に用いる無水カルボン酸に対応しない置換基のみである。また、 ^{13}C -NMRのほか、 ^1H -NMRで分析することもできる。

[0027] ただし、試料であるセルロース誘導体のグルコース環の2位、3位及び6位の総置換度が3.0であり、かつその置換基が全てアセチル基、ブチリル基等の限定的な置換基であることが予め把握される場合には、プロピオニル化の工程を除き、試料を直接重クロロホルムに溶解してNMRスペクトルを測定することもできる。置換基が全てアセチル基及びブチリル基であれば、プロピオニル化の工程を含む場合と同様に、アセチル基の炭素シグナルは169 p p mから171 p p mの領域に高磁場から2位、3位、6位の順序で、ブチリル基の炭素シグナルは、171 p p mから173 p p mの領域に同じ順序で現れるので、それぞれ対応する位置でのアセチル基及びブチリル基の存在比（言い換えれば、各シグナルの面積比）から、セルロース誘導体におけるグルコース環の2位、3位、6位の各アセチル置換度及びブチリル置換度を求めることができる。

[0028] [重量平均分子量及び分子量分布]

本開示のセルロース誘導体の重量平均分子量（ M_w ）は特に限定されず、用途に応じて適宜選択できる。例えば、溶融成型に適用する場合、強度に優れた成形品が得られるとの観点から、セルロース誘導体の重量平均分子量は、100,000以上が好ましく、120,000以上がより好ましい。溶融時に適度な流動性が得られるとの観点から、セルロース誘導体の重量平均分子量は1,500,000以下が好ましく、1,200,000以下がより好ましい。生分解性が重視される場合は、高い生分解性が得られるとの観点から、セルロース誘導体の重量平均分子量は、1,000,000以下が好ましく、800,000以下がより好ましく、500,000以下がさらに好ましい。

[0029] 本開示のセルロース誘導体の分子量分布（重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除した分子量分布 M_w/M_n ）は1.0～5.0が好ましく、1.3～4.0がより好ましく、1.5～3.0が特に好ましい。分子量分布が当該範囲であることにより、溶融流動性が向上する。

[0030] 重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n は、ゲルろ過カラムに屈折率及び光散乱を検出する検出器を接続した高速液体クロマトグラフィーシステムにより測定することができる。高速液体クロマトグラフィーシステムとしては、例えば、Shodex GPC SYSTEM-21Hを用いることができる。検出器としては、例えば、示差屈折率検出器（RI）を用いることができる。測定条件は以下の通りである。

溶媒：ジクロロメタン

カラム：TSK gel GMHXL（7.8×300mm）二本

ガードカラム：TSK gel guardcolumn HXL-H

試料濃度：2000ppm

流量：0.8mL/min

試料注入量：100 μ L

標準試料：PMMA（分子量1850、7360、29960、79500、201800、509000、625500）

カラム温度：28℃

[0031] [鉄含有量]

本開示のセルロース誘導体は、鉄含有量が0.7ppm以上であってよく、1.0ppm以上であってよく、上限値は5.0ppmである。バイオマス資源由来のカルボン酸は、原料又は製造工程中に混入する種々の不純物を含みうる。石油資源由来のカルボン酸と比較すると、特に、製造装置から混入したと推測される鉄の含有量が多い。鉄は、後述するエステル化反応に影響する化合物である。しかしながら、本発明者らは、このバイオマス資源由来のカルボン酸であっても、産業上十分に利用可能な物性（加工性、生分解性等）を備えたセルロース誘導体が見出されることを見出した。

[0032] セルロース誘導体中の鉄含有量は、ICP発光分析装置（アジレント・テクノロジー製のAgilent 5110）を用いた誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES）により測定することができる。測定条件は、プラズマ出力：1200W、プラズマガス：12L/min、キャリアガス：0.7L/min、補助ガス：1.0L/min、測定波長238.204nmであり、検量線法により定量することができる。

[0033] [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の製造方法は、セルロースの水酸基のエステル化にバイオマス資源由来のカルボン酸を使用する限り、特に限定されない。例えば、p-トルエンスルホニルクロライドの存在下、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒中で、原料セルロースに、バイオマス資源から得られたカルボン酸を作用させることにより、本開示のセルロース誘導体が見出される。この方法によれば、触媒として作用するp-トルエンスルホニルクロライド及びアミド系溶媒は、セルロース誘導体中に導入されない。よって、バイオマス度100%のセルロース誘導体を得ることができる。

[0034] (カルボン酸)

バイオマス資源からカルボン酸を得る方法としては特に限定されず、従来既知の方法が用いられる。例えば、酢酸菌等の微生物を用いて、木質系バイ

オマスに含まれる糖類からカルボン酸を生産する方法が知られている。詳細には、バイオマス資源から抽出した糖類を含む液体培地中で酢酸菌を培養し、得られた酢酸を含む培養液を蒸留して濃縮する方法である。藻類等のバイオマスにより空気中の二酸化炭素を固定化し、細胞内代謝物であるカルボン酸を回収する方法が用いられてもよい。また、木質系バイオマスをガス化して得られる一酸化炭素と、バイオメタノールとの反応によりバイオ酢酸を得てもよい。

[0035] (原料セルロース)

本開示のセルロース誘導体の製造方法に用いる原料セルロースとしては、木材パルプ（針葉樹パルプ、広葉樹パルプ）；綿花リンター；微結晶セルロース；レーヨン、セロハンなどの再生セルロース；粉末セルロース；マイクロフィブリル化セルロース；セルロースナノファイバー等が使用できる。セルロース産生菌又はその菌体由来の酵素を用いて合成されたバクテリアセルロースを使用することも可能である。2種以上を併用してもよい。

[0036] 必要に応じて、原料セルロースを、ミキサー、ディスクリファイナー等を用いて、湿式又は乾式で粉砕することができる。反応性を向上させる目的で、原料セルロースを前処理してもよい。前処理としては、水及び／又はカルボン酸中に原料セルロースを浸漬する方法が好ましい。カルボン酸を用いる場合は、バイオマス資源由来のカルボン酸の使用が好ましい。

[0037] (エステル化工程)

エステル化工程では、原料セルロースと、p-トルエンスルホニルクロライドと、バイオマス資源由来のカルボン酸とをアミド系溶媒に投入し、攪拌下、加熱することにより、セルロースの水酸基にアシル基を導入する。カルボン酸の添加量、加熱条件等の調整により、得られるセルロース誘導体の総置換度を調整することができる。反応効率の観点から、加熱温度は40～100℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。加熱時間は処理量にもよるが、2～20時間が好ましく、2～10時間がより好ましい。

[0038] (洗浄・乾燥工程)

エステル化反応終了後、反応液をメタノールに添加し、沈殿物をろ別して得られる生成物を、水及び／又はメタノールで洗浄後、乾燥することにより本開示のセルロース誘導体を得られる。洗浄及び乾燥方法には、既知の方法が用いられる。洗浄にメタノールとしては、バイオマス資源から得られたバイオメタノールが好ましい。

[0039] (他の実施形態)

バイオマス資源由来のカルボン酸を、既知の方法を用いて無水化した後、この無水カルボン酸をアシル化剤として、硫酸等の酸触媒を用いて原料セルロースをエステル化することにより、本開示のセルロース誘導体を得られてもよい。エステル化により得られたセルロース誘導体に、さらに他のカルボン酸でエステル化することにより、本開示のセルロース誘導体を得られてもよい。エステル化により得られたセルロース誘導体を脱エステル化して、置換度を調整することにより、所望の置換度を有する本開示のセルロース誘導体を得られてもよい。

実施例

[0040] 以下、実施例によって本開示の効果が明らかにされるが、この実施例の記載に基づいて本開示が限定的に解釈されるべきではない。

[0041] [実施例 1]

木材パルプ 10 g にイオン交換水 500 mL を添加して、1 時間浸漬した後、吸引ろ過してろ物を得た。このろ物に 500 mL のジメチルホルムアミド（ナカライ社製）を添加して攪拌した後、吸引ろ過してろ物を回収する手順を、計 3 回繰り返した。その後、得られたろ物の全量を、スリーワンモーター、還流冷却器、温度計及び滴下ロートを備えたセパラブルフラスコ（容量 1 L）に投入し、300 mL のジメチルホルムアミド及び 71 g の p-トルエンスルホンクロライド（ナカライ社製）を添加した。室温で攪拌しながら、22 g の酢酸（アルドリッチ社製、ジャガイモ由来）を滴下した。続いて 70℃ で 4 時間攪拌した後、室温まで放冷した。得られた反応液を 3 L のメタノールに添加することにより、反応物を沈殿させ、吸引ろ過により白色

固体をろ別した。得られた白色固体をイオン交換水で3回洗浄した後、80℃で12時間加熱乾燥することにより、実施例1のセルロース誘導体11gを得た。一部を採取して ^{13}C -NMRスペクトル測定をおこなうことにより、総置換度2.6のセルロースアセテートであることを確認した。

[0042] [実施例2]

実施例1のセルロース誘導体10gをスリーワンモーター、還流冷却器、温度計及び滴下ロートを備えたセパラブルフラスコ（容量1L）に投入し、300mLのジメチルホルムアミド及び6gのp-トルエンスルホンクロライド6gを添加した。室温で攪拌しながら、プロピオン酸（アルドリッチ社製、羊由来）5gを滴下した。その後70℃で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液を3Lのメタノールに添加することにより、反応物を沈殿させ、吸引ろ過により白色固体をろ別した。得られた白色固体をイオン交換水で3回洗浄をした後、80℃で12時間加熱乾燥することにより、実施例2のセルロース誘導体11.3gを得た。一部を採取して ^{13}C -NMRスペクトル測定をおこなうことにより、アセチル置換度2.6及びブピル置換度0.3のセルロースアセテートブピオネートであることを確認した。

[0043] [実施例3]

プロピオン酸に代えて、酪酸（アルドリッチ社製、サトウキビ由来）6gを使用した以外は実施例2と同様にして、実施例3のセルロース誘導体11.5gを得た。一部を採取して ^{13}C -NMRスペクトル測定をおこなうことにより、アセチル置換度2.6及びブチリル置換度0.2のセルロースアセテートブチレートであることを確認した。

[0044] [比較例1]

酢酸（アルドリッチ社製、ジャガイモ由来）に代えて、石油資源由来の酢酸（富士フィルム和光純薬社製）を使用した以外は実施例1と同様にして、比較例1のセルロース誘導体10.8gを得た。一部を採取して ^{13}C -NMRスペクトル測定をおこなうことにより、アセチル置換度2.6のセルロース

スアセテートであることを確認した。

[0045] [実施例 4]

始めに、木質系バイオマスを 20 mm 以下に粉砕して、ガス化炉（循環流動層）に供給し、空気及び水蒸気を加えて昇温することによりガス化した。得られたガス中の灰等を高温集塵設備により分離し、含有タールを触媒により分解した後、ガス冷却設備にて 200℃ に冷却した。冷却過程で析出する成分を低温集塵設備で除塵した後、湿式ガス精製設備にて、酸及びアルカリ性の有害物質を除去したガスを、メタノール合成設備に導入した。メタノール合成設備にて、ガスを合成に必要な圧力まで昇圧した後、ガス中に残存している微量の硫黄分等を除去し、触媒反応によりバイオメタノールを合成した。

[0046] 別途、木質系バイオマスを燃焼させて一酸化炭素を得た。この一酸化炭素と前述のバイオメタノールとを反応させて、モンサント法によりバイオ酢酸を得た。得られたバイオ酢酸から、ケテン炉を通して無水酢酸を得た。

[0047] この無水酢酸をアセチル化剤とし、前述のバイオ酢酸を溶媒として、セルロース（木材パルプ）を硫酸触媒下で反応させることにより、実施例 4 のセルロース誘導体を得た。詳細には、100 重量部の原料パルプ（コットンリントーパーパルプ、 α -セルロース含量 98 重量%）をミキサーで粉砕した後、500 重量部のバイオ酢酸を散布し 60℃ で 2 時間混合することにより前処理をおこなった。その後、前処理後の原料パルプを、前述の無水酢酸 250 重量部と硫酸 10 重量部と混合した後、70℃ で 12 分間保持してアセチル化をおこなった。次に、濃度 20 重量%の酢酸マグネシウム水溶液 50 重量部を添加して、密閉下、150℃ で 1 時間保持した後、反応液を希酢酸中に投入することにより、沈殿物を得た。この沈殿物をイオン交換水で洗浄後、100℃ で乾燥することにより、130 g のセルロース誘導体を得た。一部を採取して¹³C-NMR スペクトル測定をおこなうことにより、アセチル置換度 2.6 のセルロースアセテートであることを確認した。

[0048] <総置換度>

実施例 1－4 及び比較例 1 のセルロース誘導体の総置換度を、前述した方法に従って、重クロロホルム中で ^{13}C -NMR スペクトルを測定することにより定量した。得られた結果が下表 1 に示されている。

[0049] [重量平均分子量 M_w]

実施例 1－4 及び比較例 1 のセルロース誘導体の重量平均分子量を、前述した方法に従って、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した。得られた結果が M_w として下表 1 に示されている。

[0050] [鉄含有量]

実施例 1－4 及び比較例 1 のセルロース誘導体の鉄含有量を、前述した方法に従って、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）により定量した。得られた結果がFe（ppm）として下表 1 に示されている。

[0051] [バイオマス度]

実施例 1－4 及び比較例 1 のセルロース誘導体のバイオマス度を、前述した方法に従って、放射性炭素濃度測定（AMS測定）により測定した。標準現代炭素に対する試料炭素の ^{14}C の割合がバイオマス度（%）として下表 1 に示されている。100%を超える場合は、一律100%としている。

[0052]

[表1]

	加ホ ^ン 酸	置換度	Mw	Fe (ppm)	ハ ^イ マス度 (%)
実施例 1	酢酸(ジ ^ン ガ ^ン 由来)	アセチル置換度2.6	335,000	0.7	100
実施例 2	酢酸(ジ ^ン ガ ^ン 由来)	アセチル置換度2.6	364,000	0.8	100
	プロピ ^ン 酸(羊由来)	プロピ ^ル 置換度0.3			
実施例 3	酢酸(ジ ^ン ガ ^ン 由来)	アセチル置換度2.6	376,000	0.7	100
	酪酸(サトウキビ ^ン 由来)	ブチリル置換度0.2			
比較例 1	酢酸	アセチル置換度2.6	328,000	0.6	60
実施例 4	酢酸(木質由来)	アセチル置換度2.6	401,000	0.8	100

[0053] 表1に示されるように、実施例のセルロース誘導体のバイオマス度は全て100%であり、100%バイオマス資源由来の材料であることが確認できた。この評価結果から、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0054] 本開示に係るセルロース誘導体は、用途に応じて、置換基の種類、置換度、分子量等を変更することにより、種々の分野に適用されうる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースが有する水酸基の一部又は全部が、バイオマス資源由来のカルボン酸によりエステル化されている、セルロース誘導体。
- [請求項2] 上記カルボン酸が炭素数1～4の脂肪酸である、請求項1に記載のセルロース誘導体。
- [請求項3] ASTM D6866-20に準じて算出されるバイオマス度が100%である、請求項1又は2に記載のセルロース誘導体。
- [請求項4] 上記カルボン酸による総置換度が1.8以上である、請求項1から3のいずれかに記載のセルロース誘導体。
- [請求項5] 鉄含有量が0.7ppm以上である、請求項1から4のいずれかに記載のセルロース誘導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/012277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 3/06(2006.01)i; C08B 3/08(2006.01)i
FI: C08B3/06; C08B3/08

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)

C08B3/06; C08B3/08

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/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 Y	JP 2009-029796 A (MURAKAMI, Hitoshi) 12 February 2009 (2009-02-12) claims 3, 17, paragraphs [0008]-[0012], [0057]-[0058], [0077]	1-3 1-5
X Y	JP 2008-007746 A (FUJIFILM CORP) 17 January 2008 (2008-01-17) in particular, examples	1-5 1-5
X Y	JP 2007-169589 A (FUJIFILM CORP) 05 July 2007 (2007-07-05) in particular, examples	1-5 1-5
X Y	JP 2007-138141 A (FUJIFILM CORP) 07 June 2007 (2007-06-07) in particular, examples	1-5 1-5
Y	「バイオマスを原料とした工業最終製品の動向」調査報告書, May 2015, 1-70, www.jaci.or.jp/public/page_05/2014_03.pdf, pp. 11-12, non-official translation (Survey report on trends in the end products of industry using biomass as raw material)	1-5

☐ 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
17 May 2021 (17.05.2021)Date of mailing of the international search report
08 June 2021 (08.06.2021)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/012277

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-029796 A	12 Feb. 2009	(Family: none)	
JP 2008-007746 A	17 Jan. 2008	(Family: none)	
JP 2007-169589 A	05 Jul. 2007	(Family: none)	
JP 2007-138141 A	07 Jun. 2007	US 2007/0093655 A1 in particular, examples	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08B 3/06(2006.01)i; C08B 3/08(2006.01)i FI: C08B3/06; C08B3/08		
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）） C08B3/06; C08B3/08		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-029796 A (村上 仁) 12.02.2009 (2009 - 02 - 12)	1-3
Y	請求項3, 17, 段落0008-0012, 段落0057-0058, 段落0077	1-5
X	JP 2008-007746 A (富士フイルム株式会社) 17.01.2008 (2008 - 01 - 17)	1-5
Y	特に、実施例	1-5
X	JP 2007-169589 A (富士フイルム株式会社) 05.07.2007 (2007 - 07 - 05)	1-5
Y	特に、実施例	1-5
X	JP 2007-138141 A (富士フイルム株式会社) 07.06.2007 (2007 - 06 - 07)	1-5
Y	特に、実施例	1-5
Y	「バイオマスを原料とした工業最終製品の動向」調査報告書, 2015.05, 1-70, www.jaci.or.jp/public/page_05/2014_03.pdf 第11-12頁	1-5
☐ 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 17.05.2021	国際調査報告の発送日 08.06.2021	
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） 安藤 倫世 4P 9837 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

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/JP2021/012277

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-029796	A	12.02.2009	(ファミリーなし)	
JP	2008-007746	A	17.01.2008	(ファミリーなし)	
JP	2007-169589	A	05.07.2007	(ファミリーなし)	
JP	2007-138141	A	07.06.2007	US 2007/0093655 A1 特に、実施例	