

(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
2023年5月19日(19.05.2023)

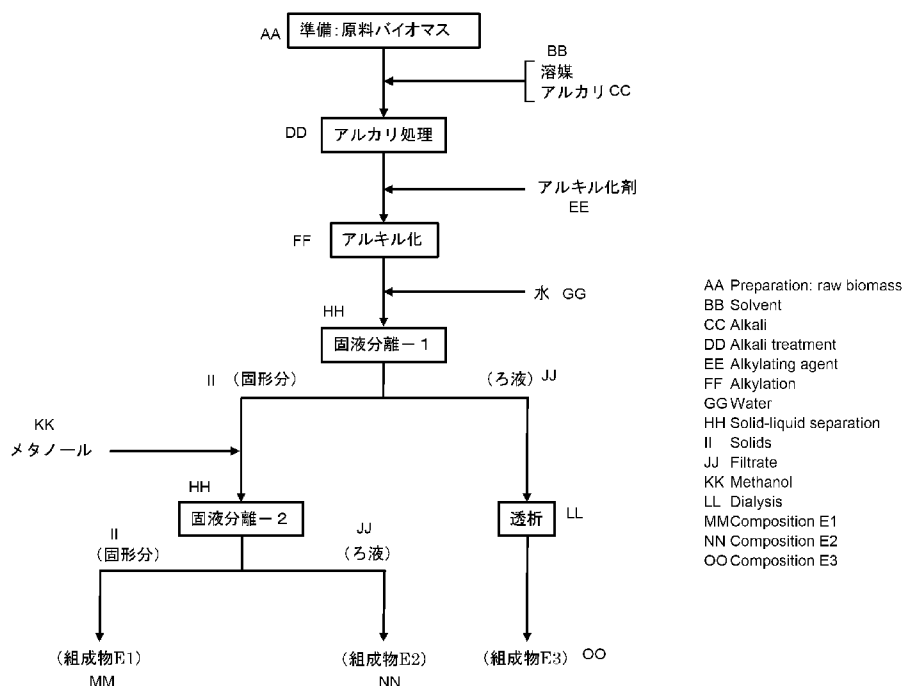


(10) 国際公開番号
WO 2023/084650 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 97/02 (2006.01) *C08L 5/14* (2006.01)
C08L 1/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041399
- (22) 国際出願日: 2021年11月10日(10.11.2021)
- (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). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 上高原 浩(KAMITAKAHARA, Hiroshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 北山 健司(KITAYAMA, Kenji); 〒1088230 東京都港区港南2丁目1番1号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 宮内 優(MIYAUCHI, Yu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (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).

(54) Title: LIGNOCELLULOSE DERIVATIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リグノセルロース誘導体組成物及びその製造方法



(57) Abstract: This lignocellulose derivative composition comprises a lignin backbone-containing compound, a hemicellulose backbone-containing compound, or both. This composition may further comprise a cellulose derivative in which some or all of the hydroxyl groups in cellulose are etherified with C2 or more alkyl groups. A method for producing said composition comprises: a step for subjecting raw biomass containing lignocellulose to alkali treatment in a solvent; a step for adding an alkylating agent to the alkali-treated raw biomass to alkylate the lignocellulose; and a step for fractionating

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the alkylated raw biomass. This alkylating agent is an alkyl halide having 2 or more carbon atoms.

(57) 要約: リグノセルロース誘導体組成物は、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物のいずれか、又は、両方を含む。この組成物はさらに、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体を含んでもよい。この組成物の製造方法は、リグノセルロースを含む原料バイオマスを溶媒中でアルカリ処理する工程、アルカリ処理した原料バイオマスにアルキル化剤を添加してリグノセルロースをアルキル化する工程及びアルキル化した原料バイオマスを分画する工程を含む。このアルキル化剤は、炭素数2以上のハロゲン化アルキルである。

明 細 書

発明の名称： リグノセルロース誘導体組成物及びその製造方法 技術分野

[0001] 本開示は、リグノセルロース誘導体組成物及びその製造方法に関する。さらには、本開示は、リグノセルロース誘導体組成物を含む成形体に関する。

背景技術

[0002] セルロース誘導体は、導入される置換基、分子量等に応じて、多様な物性を示すことが知られている。その物性を利用して、フィルム、繊維、塗料、食品、医薬、化粧品等種々の分野に用いられている。

[0003] 一方、近年、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。特に、食糧との競合がなく、大気中の二酸化炭素を増加させない木質系バイオマスの利用が要望されている。

[0004] セルロースは、木材等木質系バイオマスに豊富に含まれている生物資源である。従来、木材から得られるパルプを原料セルロースとして、化学反応によりセルロース誘導体を製造する方法が提案されている。

[0005] 例えば、アルカリ条件下で処理したアルカリセルロースに種々のアルキル化剤を反応させることにより、セルロース中の水酸基にアルキル基を導入したセルロースエーテルが得られる。特許文献1（特表2008-500426）では、“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”に記載されたエチルセルロースの具体的な製造方法が、従来技術として紹介されている。

[0006] 特許文献1で紹介された従来技術で用いる化学反応には、純度の高いクラフトパルプ等のセルロース原料が必要である。しかし、通常、木質系バイオマス中のセルロースは、リグニン及びヘミセルロースと複雑に絡みあった高次構造を有するリグノセルロースとして存在している。詳細には、直鎖高分子であるセルロースが分子内及び分子間水素結合により結晶構造を形成して

強固なマイクロフィブリルを構成し、これにキシランやグルコマンナン等のヘミセルロースが絡み合い、さらに不規則芳香族高分子であるリグニンがこれら多糖類のマトリックスの空隙に充填されて、強固な複合体が形成されている。このような木質系バイオマスから、純度の高いセルロース原料を得るには複雑なパルプ化工程が必要である。特許文献1で紹介された製造方法は、原料に起因する環境負荷が高いという課題がある。また、木質系バイオマスからセルロース原料を得る工程の中で、リグニン及びヘミセルロースは除去されており、バイオマス全体が利用されていないという課題がある。

[0007] 非特許文献1 (Green Chem., 2020, 22, 2909-2928) には、メチル化剤を用いて、針葉樹材の鋸屑を溶媒中でメチル化することにより、メチル化したセルロース、リグニン及びヘミセルロースを生成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2008-500426号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Green Chem., 2020, 22, 2909-2928

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 非特許文献1のセルロース誘導体は、メチル化剤によりエーテル化されているため、良好な熱成形性が得られず、材料としての用途展開が限定されていた。また、本開示者らの知見によると、非特許文献1の反応条件では、メチル化剤を他のアルキル化剤に変更しても高分子量体が得られず、成形体への適用が困難であった。

[0011] 本開示の目的は、木質バイオマス中のセルロース、ヘミセルロース及びリグニンから得られる種々のリグノセルロース誘導体の提供であり、特に、

熱成形に適したリグノセルロース誘導体の提供である。本開示の他の目的は、木質バイオマスを原料として、環境負荷の高いパルプ化工程を経ることなく、一段階で、物性に優れたリグノセルロース誘導体を製造する方法の提供にある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本開示に係るリグノセルロース誘導体組成物は、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物のいずれか、又は、両方を含む。この組成物は、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体をさらに含んでもよい。リグニン骨格含有化合物は、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体である。ヘミセルロース骨格含有化合物は、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体である。
- [0013] リグノセルロース誘導体組成物が、全構成成分中、0%を超えて50%以下の比率でリグニン骨格含有化合物を含んでもよい。リグノセルロース誘導体組成物が、全構成成分中、65%以上95%以下の比率でヘミセルロース骨格含有化合物を含んでもよい。
- [0014] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物において、アルキル基はエチル基であってよい。
- [0015] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が30,000以上であってよく、重量平均分子量 M_w が60,000以上であってよく、分子量分布 M_w/M_n が1.0以上7.0以下であってよい。
- [0016] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下であってよく、融点が250℃以上であってよい。
- [0017] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、以下のいずれかの態様であっ

てよい。

(1) セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体と、リグニン骨格含有化合物と、を含み、リグニン骨格含有化合物が、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が30,000以上120,000以下であり、重量平均分子量 M_w が60,000以上400,000以下であり、示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下であり、融点が250℃以上である。

(2) リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物を含み、リグニン骨格含有化合物が、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体であり、ヘミセルロース骨格含有化合物が、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が50,000以上65,000以下であり、重量平均分子量 M_w が100,000以上300,000以下であり、示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下である。

(3) ヘミセルロース骨格含有化合物を主成分として含み、ヘミセルロース骨格含有化合物が、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が2,000以上12,000以下であり、重量平均分子量 M_w が2,500以上15,000以下であり、示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が100℃以下である。

[0018] 本開示の成形体は、前述したいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物から形成される。

[0019] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物の製造方法は、

(1) リグノセルロースを含む原料バイオマスを、溶媒中、温度30℃～60℃で10時間～45時間アルカリ処理する工程、

(2) アルカリ処理した原料バイオマスにアルキル化剤を添加して、温度40℃～55℃で30時間～120時間反応させることにより、リグノセルロースをアルキル化する工程

及び

(3) アルキル化したリグノセルロースを分画する工程
を有している。アルキル化剤は、炭素数2以上のハロゲン化アルキルである。
このアルキル化剤は、ハロゲン化エチルであってよい。

発明の効果

[0020] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物及び成形体では、組成に応じて、アルキル化されたセルロース誘導体、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の物性が、それぞれ発現される。このリグノセルロース誘導体組成物は、熱成形による成形体を含む種々の用途への適用が可能である。

[0021] 本開示の製造方法によれば、木質バイオマスを原料として、環境負荷の高い工程を経ることなく、一段階で、リグノセルロース誘導体組成物を得ることができる。この製造方法では、従来廃棄されていたリグニン及びヘミセルロースを、原料として有効に利用することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係るリグノセルロース誘導体組成物の製造方法を説明するフローチャートである。

[図2]図2は、図1の組成物E1のNMR測定チャートである。

[図3]図3は、図1の組成物E2のNMR測定チャートである。

[図4]図4は、図1の組成物E3のNMR測定チャートである。

[図5]図5は、図1の組成物E1のDSCサーモグラムである。

[図6]図6は、図1の組成物E2のDSCサーモグラムである。

[図7]図7は、図1の組成物E3のDSCサーモグラムである。

[図8]図8は、市販のエチルセルロースのDSCサーモグラムである。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、適宜図面を参照しつつ、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。

[0024] 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。

[0025] [リグノセルロース誘導体組成物の製造方法]

本開示のリグノセルロース誘導体組成物の製造方法は、（１）リグノセルロースを含む原料バイオマスを、溶媒中でアルカリ処理する工程、（２）アルキル化剤を添加して、原料バイオマス中のリグノセルロースをアルキル化する工程、及び、（３）アルキル化したリグノセルロースを分画する工程、を有している。この製造方法におけるアルキル化剤は、炭素数2以上のハロゲン化アルキルである。

[0026] この製造方法では、（１）のアルカリ処理条件を温度30℃～60℃、10時間～45時間とし、（２）のアルキル化反応条件を、温度40℃～55℃、30時間～120時間とすることにより、リグノセルロースに効率よくアルキル基が導入され、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の構成比率が適正なリグノセルロース誘導体組成物を得ることができる。なお、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の詳細については、後述する。

[0027] この製造方法によれば、木質バイオマスを原料として、環境負荷の高い工程を経ることなく、一段階で、リグノセルロース誘導体組成物を得ることが

できる。さらに、この製造方法によれば、従来廃棄されていたリグノセルロースに含まれるリグニン及びヘミセルロースを有効に利用することができる。

[0028] 図1は、本開示の一実施形態に係るリグノセルロース誘導体組成物の製造方法が示されたフローチャートである。以下、図1のフローチャートを参照して、より詳細に本開示の製造方法を説明する。

[0029] (原料バイオマス)

図1に示される通り、この製造方法では、原料として、リグノセルロースを含むバイオマスが準備される。リグノセルロースを含むバイオマスとしては特に限定はなく、広葉樹、針葉樹等の木質系バイオマス、稲わら、フスマ等の草本系バイオマスが適宜選択されて用いられる。ここで、リグノセルロースとは、主としてセルロース、ヘミセルロース及びリグニンからなる天然高分子の混合物を意味する。選択するバイオマスの種類により、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンの含有量は異なるが、本開示の製造方法においてはその組成は特に限定されない。組成の異なるリグノセルロースを含む2種以上のバイオマスを原料として用いることができる。

[0030] 後の工程におけるアルカリ処理及びアルキル化が可能な限り、原料バイオマスのサイズは特に限定されない。アルカリ処理及びアルキル化における反応効率を向上する観点から、原料バイオマスが細分化又は粉砕されていることが好ましい。換言すれば、この製造方法は、前処理として、準備した原料バイオマスを細分化又は粉砕する工程を有してもよい。細分化又は粉砕後の原料バイオマスが含む粒子の粒子径は、0.10mm～3.0mmであってよく、0.15mm～2.0mmであってよく、0.20mm～1.0mmであってよく、0.25mm～0.75mmであってよく、0.30mm～0.55mmであってよく、0.35mm～0.50mmであってよい。この細分化又は粉砕後の原料バイオマスの粒子径は、JIS標準ふるいを用いた篩分級法により測定される。

[0031] 原料バイオマスを細分化又は粉砕する方法は特に限定されない。例えば、

既知の切断機、チップー等を用いて細片化（チップ化）してもよく、ジョークラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、クラッシングロール、ハンマーミル、ローラーミル、カッターミル、ハンマークラッシャー、ウィレーミル等既知の粉砕機を用いて粉砕してもよい。原料バイオマスの細片化後に粉砕してもよく、2種以上の粉砕機を併用してもよい。アルカリ処理及びアルキル化を阻害しないとの観点から、この製造方法が、細片化又は粉砕した原料バイオマスを乾燥する工程をさらに有してもよい。

[0032] （アルカリ処理）

この製造方法では、前述の原料バイオマスに、溶媒及びアルカリを添加して、温度30℃～60℃で10時間～45時間、アルカリ処理をおこなう。この条件でのアルカリ処理により、後の工程において、リグノセルロースへのアルキル基の導入が容易になる。反応促進の観点から、既知の攪拌手段を用いて、攪拌しながらアルカリ処理をおこなってもよい。

[0033] 後の工程でアルキル化が促進されるとの観点から、本工程におけるアルカリ処理温度は、45℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。熱分解が抑制され高分子量体が得られるとの観点から、アルカリ処理温度は58℃以下が好ましく、55℃以下がより好ましい。アルカリ処理温度は、30℃～58℃であってよく、30℃～55℃であってよく、45℃～60℃であってよく、45℃～58℃であってよく、45℃～55℃であってよく、50℃～60℃であってよく、50℃～58℃であってよく、50℃～55℃であってよい。

[0034] 後の工程でアルキル化が促進されるとの観点から、本工程におけるアルカリ処理時間は、12時間以上が好ましく、14時間以上がより好ましい。熱分解が抑制され高分子量体が得られるとの観点から、アルカリ処理時間は、35時間以下が好ましく、25時間以下がより好ましい。アルカリ処理時間は、10時間～35時間であってよく、10時間～25時間であってよく、12時間～45時間であってよく、12時間～35時間であってよく、12時間～25時間であってよく、14時間～45時間であってよく、14時間

～35時間であってよく、14時間～25時間であってよい。

[0035] (溶媒)

アルカリ処理に用いる溶媒は特に限定されない。例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、1,4-ジオキサン等が挙げられる。メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒であってもよく、これらアルコール系溶媒との混合溶媒であってもよい。アルカリ処理の溶媒として、2種以上を併用してもよい。均一なアルカリ処理が可能であるとの観点から、溶媒の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、2500重量部以上が好ましく、3000重量部以上がより好ましく、3500重量部以上がさらに好ましい。製造効率の観点から、溶媒の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、5000重量部以下が好ましく、4500重量部以下がより好ましく、4000重量部以下がさらに好ましい。溶媒の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、2500～5000重量部であってよく、2500～4500重量部であってよく、2500～4000重量部であってよく、3000～5000重量部であってよく、3000～4500重量部であってよく、3000～4000重量部であってよく、3500～5000重量部であってよく、3500～4500重量部であってよく、3500～4000重量部であってよい。

[0036] 溶媒に、テトラブチルアンモニウムフロライド等の4級アンモニウム塩を添加してもよい。原料バイオマスが溶解しやすいとの観点から、4級アンモニウム塩の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、200重量部以上が好ましく、300重量部以上がより好ましく、400重量部以上がさらに好ましい。製造効率向上の観点から、4級アンモニウム塩の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、600重量部以下が好ましく、500重量部以下がより好ましく、450重量部以下がさらに好ましい。4級アンモニウム塩の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、200～600重量部であってよく、200～500重量部であってよく、200～

450重量部であってよく、300～600重量部であってよく、300～500重量部であってよく、300～450重量部であってよく、400～600重量部であってよく、400～500重量部であってよく、400～450重量部であってよい。

[0037] (アルカリ)

本開示の効果が得られる限り、アルカリの種類は特に限定されない。例えば、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物が好適に用いられる。アルカリ水溶液として、原料バイオマスに添加してもよい。アルカリ処理が容易であるとの観点から、アルカリの添加量は、原料バイオマス100重量部に対し、固形分換算で、600重量部以上が好ましく、630重量部以上がより好ましく、650重量部以上がさらに好ましい。高分子量体が得られるとの観点から、アルカリの添加量は、原料バイオマス100重量部に対し、固形分換算で、750重量部以下が好ましく、730重量部以下がより好ましく、700重量部以下がさらに好ましい。アルカリの添加量は、原料バイオマス100重量部に対し、固形分換算で、600～750重量部であってよく、600～730重量部であってよく、600～700重量部であってよく、630～750重量部であってよく、630～730重量部であってよく、630～700重量部であってよく、650～750重量部であってよく、650～730重量部であってよく、650～700重量部であってよい。

[0038] (アルキル化)

この製造方法では、アルカリ処理された原料バイオマスに、アルキル化剤を添加して、温度40℃～55℃で30時間～120時間反応させる。この条件で反応させることにより、原料バイオマス中のリグノセルロースを効率的にアルキル化することができる。詳細には、リグノセルロースを構成するセルロース、ヘミセルロース及びリグニン中の水酸基にアルキル基が導入される。また、アルカリ処理及びアルキル化の工程において、高次構造をなすセルロース、ヘミセルロース及びリグニンの相互作用が切断されると考えら

れる。反応促進の観点から、既知の攪拌手段を用いて、攪拌しながらアルキル化反応をおこなってもよい。

[0039] アルキル化が促進されるとの観点から、本工程におけるアルキル化反応温度は、43℃以上が好ましく、45℃以上がより好ましい。熱分解が抑制され高分子量体が得られるとの観点から、アルキル化反応温度は53℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましい。アルキル化反応温度は、40～53℃であってよく、40～50℃であってよく、43～55℃であってよく、43～53℃であってよく、43～50℃であってよく、45～55℃であってよく、45～53℃であってよく、45～50℃であってよい。

[0040] アルキル化が促進されるとの観点から、本工程におけるアルキル化反応時間は35時間以上が好ましく、40時間以上がより好ましい。熱分解が抑制され高分子量体が得られるとの観点から、アルキル化反応時間は110時間以下が好ましく、100時間以下がより好ましい。アルキル化反応時間は、30～110時間であってよく、30～100時間であってよく、35～120時間であってよく、35～110時間であってよく、35～100時間であってよく、40～120時間であってよく、40～110時間であってよく、40～100時間であってよい。

[0041] (アルキル化剤)

この製造方法におけるアルキル化剤は、炭素数2以上のハロゲン化アルキルである。このアルキル化剤を使用することにより、熱成形可能なガラス転移温度を有し、かつ、高分子量のリグノセルロース誘導体組成物を得ることができる。この炭素数2以上のハロゲン化アルキルとして、例えば、ヨウ化エチル、臭化エチル、臭化ペンチル、臭化ヘキシル、臭化オクチル、塩化エチル、フッ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル等が挙げられる。炭素数が異なる2種以上のハロゲン化アルキルをアルキル化剤として併用してもよい。種々の用途に適用可能なリグノセルロース誘導体組成物が得られるとの観点から、ハロゲン化エチルが好ましく、取り扱い容易との観点から、ヨウ化エチルがより好ましい。本開示の効果が得られる範囲で、アルキル化剤

が、ハロゲン化メチルを含んでもよく、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ原子を含む炭化水素基を有するハロゲン化炭化水素を含んでもよく、例えば、アリルクロライド、ベンジルクロライド等を含んでもよい。また、本開示の効果を阻害しない範囲で、アルキル化剤として、トルエンスルホン酸やメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のアルキルエステルを用いてもよい。

[0042] アルキル化反応促進の観点から、アルキル化剤の添加量は、原料バイオマス100重量部に対し、固形分換算で、750重量部以上が好ましく、800重量部以上がより好ましい。製造効率の観点から、アルキル化剤の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、固形分換算で、900重量部以下が好ましく、850重量部以下がより好ましい。アルキル化剤の添加量は、原料バイオマス100重量部に対して、固形分換算で、750～900重量部であってよく、750～850重量部であってよく、800～900重量部であってよく、800～850重量部であってよい。

[0043] (分画)

炭素数2以上のハロゲン化アルキルを用いてアルキル化したリグノセルロースは、セルロース骨格含有化合物、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物を含む。この製造方法では、アルキル化後のリグノセルロースを分画して、セルロース骨格含有化合物、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物を所望の割合で含むリグノセルロース誘導体組成物を得る。

[0044] 本願明細書において、「セルロース骨格含有化合物」とは、セルロース、又は、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体を意味する。「リグニン骨格含有化合物」とは、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体を意味する。「ヘミセルロース骨格含有化合物」とは、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘ

ミセルロース誘導体を意味する。

[0045] 分画とは、構成成分の物性の違いを利用して、混合物を各成分に分離することを意味する。本開示の製造方法において、アルキル化後のリグノセルロースを分画する方法は特に限定されない。代表的には、セルロース及びセルロース誘導体、リグニン及びリグニン誘導体、並びに、ヘミセルロース及びヘミセルロース誘導体の溶媒への溶解性の違いを利用して、沈殿分別、透析処理、分別抽出等により分画することができる。

[0046] 図1に示される通り、この実施形態では、アルキル化後のリグノセルロースを過剰量の水に投入することにより、水不溶性又は難溶性の成分を固体として析出させる。その後、ろ過等既知の手段を用いて固液分離することにより、水不溶性又は難溶性の成分を含む固形分と、両親媒性の成分を含むろ液とに分離することができる。このろ液を透析処理することにより、両親媒性の成分（組成物E3）を得ることができる。

[0047] 次に、水不溶性又は難溶性の成分を含む固形分に、アルコール（例えば、メタノール）を添加して混合することにより、アルコール不溶性又は難溶性の成分を固体として析出させる。その後、ろ過等既知の手段を用いて固液分離することにより、アルコール不溶性又は難溶性の成分を含む固形分と、アルコール溶解性又は易溶性の成分（組成物E2）を含むろ液とに、さらに分離することができる。この固形分を、適宜乾燥等することにより、水不溶性又は難溶性であり、かつ、アルコール不溶性又は難溶性である成分（組成物E1）を得ることができる。また、このろ液を、適宜濃縮又は乾燥することにより、水不溶性又は難溶性であり、かつ、アルコール溶解性又は易溶性である成分（組成物E2）を得ることができる。

[0048] 図1に示される通り、アルキル化後のリグノセルロースを分画して得られる組成物E1、E2及びE3は、いずれも、本開示のリグノセルロース誘導体組成物である。

[0049] 本開示の製造方法において、アルキル化後のリグノセルロースを分画する際の温度条件は特に限定されない。通常、室温（25℃±5℃）であるが、

使用する原料バイオマスの種類、所望のリグノセルロース誘導体組成物の構成等に応じて、適宜選択することができる。

[0050] [リグノセルロース誘導体組成物]

本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物のいずれか、又は、両方を含む。この組成物は、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体をさらに含んでもよい。リグニン骨格含有化合物は、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体である。ヘミセルロース骨格含有化合物は、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体である。この組成物が、さらに、セルロースを含んでもよい。

[0051] 本開示のリグノセルロース誘導体組成物によれば、構成成分の比率に応じて、アルキル化されたセルロース誘導体、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の物性がそれぞれ発現される。このリグノセルロース誘導体組成物は、セルロース誘導体、リグニン誘導体及びヘミセルロース誘導体に導入されるアルキル基の種類及び置換度に応じて、また、セルロース誘導体、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の構成比率に応じて、熱成形による成形体を含む種々の用途に適用することができる。

[0052] (アルキル基)

本開示において、セルロース誘導体、リグニン誘導体及びヘミセルロース誘導体に導入されるアルキル基の炭素数は2以上であればよく、その種類は特に限定されない。例えば、アルキル基は、直鎖状であってよく、分岐状であってよく、環状であってよい。炭素数2以上のアルキル基の具体例として、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。立体障害が少なく、リグノセルロースに導入しやすいとの観点から、直

鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数10以下の直鎖状アルキル基がより好ましく、エチル基及びプロピル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。セルロース誘導体、リグニン誘導体及びヘミセルロース誘導体が、2種以上のアルキル基でエーテル化されていてもよい。

[0053] (アルキル置換度)

本開示の効果が得られる限り、セルロース誘導体、リグニン誘導体及びヘミセルロース誘導体のアルキル置換度は特に限定されず、用途及び物性に依りて適宜調整することができる。熱成形が容易であるとの観点から、セルロース誘導体のアルキル置換度は2.0以上が好ましく、2.5以上がより好ましく、その上限値は3.0であってよい。セルロース誘導体のアルキル置換度は、2.0～3.0であってよく、2.5～3.0であってよい。また、リグニン誘導体のアルキル置換度は、1.0以上であってよく、1.5以上であってよく、また、4.0以下であってよく、3.5以下であってよい。ヘミセルロース誘導体のアルキル置換度は、0.5以上であってよく、1.0以上であってよく、また、3.0以下であってよく、2.5以下であってよい。なお、アルキル置換度の測定方法は、実施例にて後述する。

[0054] (好ましい態様1：組成物E1)

本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、前述した製造方法により得られる。詳細には、このリグノセルロース誘導体組成物は、アルキル化したりグノセルロースを、構成成分の溶媒溶解性の違いを利用して分画したものである。好ましい実施形態において、アルキル化したりグノセルロースは、以下の態様のリグノセルロース誘導体組成物に分画される。

[0055] 態様1のリグノセルロース誘導体組成物は、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体と、リグニン骨格含有化合物と、を含み、ヘミセルロース骨格含有化合物を含まない。この態様1のリグノセルロース誘導体組成物は、図1に組成物E1として示される組成物であり、水不溶性又は難溶性であり、かつ、アルコール不溶性又は難溶性である分画成分からなる。原料バイオマスの種類に依

じて、態様1のリグノセルロース誘導体組成物が、ヘミセルロース骨格含有化合物をさらに含んでもよい。

[0056] 熱成形により機械的物性に優れた成形体が得られるとの観点から、態様1のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は30,000以上が好ましく、35,000以上がより好ましい。数平均分子量 M_n の上限値は特に限定されないが、製造容易との観点から、好ましい数平均分子量 M_n は120,000以下である。態様1のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は、30,000～120,000であってよく、35,000～120,000であってよい。

[0057] 得られる成形品の強度向上の観点から、態様1のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w は60,000以上が好ましく、65,000以上がより好ましい。重量平均分子量 M_w の上限値は特に限定されないが、製造容易との観点から、好ましい重量平均分子量 M_w は400,000以下である。態様1のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w は60,000～400,000であってよく、65,000～400,000であってよい。

[0058] 熔融流動性が高いとの観点から、態様1のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n から求められる分子量分布 M_w/M_n は1.0以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、1.6以上がさらに好ましい。得られる成形品の強度向上の観点から、分子量分布 M_w/M_n は7.0以下が好ましく、6.0以下がより好ましく、4.0以下がさらに好ましく、2.8以下が特に好ましい。態様1のリグノセルロース誘導体組成物の分子量分布 M_w/M_n は、1.0～7.0であってよく、1.0～6.0であってよく、1.0～4.0であってよく、1.0～2.8であってよく、1.5～7.0であってよく、1.5～6.0であってよく、1.5～4.0であってよく、1.5～2.8であってよく、1.6～7.0であってよく、1.6～6.0であってよく、1.6～4.0であってよく、1.6～2.8であってよい。

[0059] 態様1のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定することができる。測定方法及び測定条件の詳細は、実施例にて後述する。

[0060] 態様1のリグノセルロース誘導体組成物が、ガラス転移点を有してもよい。熱成形容易との観点から、態様1のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は 120°C 以下が好ましく、 115°C 以下がより好ましい。態様1の組成物のガラス転移温度 T_g は 90°C 以上であってよく、 100°C 以上であってよい。態様1のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は、 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $90\sim 115^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $100\sim 115^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0061] 態様1のリグノセルロース誘導体組成物が、融点を有してもよい。耐熱性向上の観点から、態様1のリグノセルロース誘導体組成物の融点 T_m は 250°C 以上が好ましく、 260°C 以上がより好ましい。態様1の組成物の融点 T_m は 300°C 以下であってよく、 290°C 以下であってよい。態様1のリグノセルロース誘導体組成物の融点 T_m は、 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $260\sim 300^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $260\sim 290^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0062] 態様1のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g 及び融点 T_m は、示唆走査熱量測定法により測定することができる。測定方法及び測定条件の詳細は、実施例にて後述する。

[0063] (態様1の構成比率)

前述した通り、態様1のリグノセルロース誘導体組成物(組成物E1)は、セルロース誘導体と、リグニン骨格含有化合物とを含む。態様1のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、その構成比率は、0%を超えてよく、5%以上であってよく、15%以上であってよく、25%以上であってよい。熱成形性が可能である、また、紫外線吸収能を有するとの観点から、リグニン骨格含有化合物の構成比率が大きい程好ましいが、その構成比率は、50%以下であってよく、45%以下であってよく、35%以下であ

ってよい。態様1のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、リグニン骨格含有化合物の比率は、0%を超えて50%以下であってよく、0%を超えて45%以下であってよく、0%を超えて35%以下であってよく、5%以上50%以下であってよく、5%以上45%以下であってよく、5%以上35%以下であってよく、15%以上50%以下であってよく、15%以上45%以下であってよく、15%以上35%以下であってよく、25%以上50%以下であってよく、25%以上45%以下であってよく、25%以上35%以下であってよい。

[0064] リグノセルロース誘導体組成物におけるリグニン骨格含有化合物の比率は、核磁気共鳴（NMR）測定又は紫外－可視（UV－Vis）吸収測定により測定することができる。詳細は実施例にて後述する。

[0065] （好ましい態様2：組成物E2）

態様2のリグノセルロース誘導体組成物は、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物を含む。この態様2のリグノセルロース誘導体組成物は、図1に組成物E2として示される組成物であり、水不溶性又は難溶性であり、かつ、アルコール溶解性又は易溶性である分画成分からなる。原料バイオマスの種類に応じて、態様2のリグノセルロース誘導体組成物が、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体をさらに含んでもよい。

[0066] 熱成形により機械的物性に優れた成形体が得られるとの観点から、態様2のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は50,000以上が好ましく、51,000以上がより好ましい。数平均分子量 M_n の上限値は特に限定されないが、製造容易との観点から、好ましい数平均分子量 M_n は65,000以下である。態様2のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は、50,000～65,000であってよく、51,000～65,000であってよい。

[0067] 得られる成形品の強度向上の観点から、態様2のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w は100,000以上が好ましく、140,0

00以上がより好ましい。重量平均分子量 M_w の上限値は特に限定されないが、製造容易との観点から、好ましい重量平均分子量 M_w は300,000以下である。態様2のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は、100,000~300,000であってよく、140,000~300,000であってよい。

[0068] 熔融流動性が高いとの観点から、態様2のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n から求められる分子量分布 M_w/M_n は1.0以上が好ましく、2.0以上がより好ましく、2.2以上がさらに好ましい。得られる成形品の強度向上の観点から、分子量分布 M_w/M_n は7.0以下が好ましく、6.0以下がより好ましく、5.0以下がさらに好ましい。態様2のリグノセルロース誘導体組成物の分子量分布 M_w/M_n は、1.0~7.0であってよく、1.0~6.0であってよく、1.0~5.0であってよく、2.0~7.0であってよく、2.0~6.0であってよく、2.0~5.0であってよく、2.2~7.0であってよく、2.2~6.0であってよく、2.2~5.0であってよい。

[0069] 態様2のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n は、態様1の組成物と同様にして測定することができる。

[0070] 態様2のリグノセルロース誘導体組成物が、ガラス転移点を有してもよい。熱成形容易との観点から、態様2のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は120℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。態様2の組成物のガラス転移温度 T_g は50℃以上であってよく、55℃以上であってよい。態様2のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は、50~120℃であってよく、50~90℃であってよく、55~120℃であってよく、55~90℃であってよい。

[0071] 態様2のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は、態様1の組成物と同様にして測定される。

[0072] (態様2の構成比率)

前述した通り、態様2のリグノセルロース誘導体組成物は、リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物を含む。態様2のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、リグニン骨格含有化合物の構成比率は0%を超えてよく、5%以上であってよく、15%以上であってよく、20%以上であってよい。熱成形性が可能である、また、紫外線吸収能を有するとの観点から、リグニン骨格含有化合物の構成比率が大きい程好ましいが、その構成比率は、35%以下であってよく、30%以下であってよい。態様2のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、リグニン骨格含有化合物の比率は、0%を超えて35%以下であってよく、0%を超えて30%以下であってよく、5%以上35%以下であってよく、5%以上30%以下であってよく、15%以上35%以下であってよく、15%以上30%以下であってよく、20%以上35%以下であってよく、20%以上30%以下であってよい。

[0073] 態様2のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、ヘミセルロース骨格含有化合物の構成比率は、65%以上であってよく、70%以上であってよく、また、95%以下であってよく、90%以下であってよい。態様2のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、ヘミセルロース骨格含有化合物の比率は、65%以上95%以下であってよく、65%以上90%以下であってよく、70%以上95%以下であってよく、70%以上90%以下であってよい。

[0074] リグノセルロース誘導体組成物におけるリグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物の比率は、態様1の組成物と同様にして測定することができる。

[0075] (好ましい態様3：組成物E3)

態様3のリグノセルロース誘導体組成物の主成分は、ヘミセルロース骨格含有化合物であり、リグニン骨格含有化合物を含まない。この態様3のリグノセルロース誘導体組成物は、図1に組成物E3として示される組成物であり、両親媒性の分画成分からなる。原料バイオマスの種類に応じて、態様

3のリグノセルロース誘導体組成物が、セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体、又は、ヘミセルロース骨格含有化合物をさらに含んでもよい。

[0076] 高い界面活性能が得られるとの観点から、態様3のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は12,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。態様3の組成物の数平均分子量 M_n は2,000以上であってよく、2,500以上であってよい。態様3のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n は、2,000～12,000であってよく、2,000～10,000であってよく、2,500～12,000であってよく、2,500～10,000であってよい。

[0077] 高い界面活性能が得られるとの観点から、態様3のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w は15,000以下が好ましく、12,000以下がより好ましい。態様3の組成物の重量平均分子量 M_w は2,500以上であってよく、3,000以上であってよい。態様3のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w は、2,500～15,000であってよく、2,500～12,000であってよく、3,000～15,000であってよく、3,000～12,000であってよい。

[0078] 態様3のリグノセルロース誘導体組成物の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n から求められる分子量分布 M_w/M_n は1.0以上であってよく、1.1以上であってよい。態様3の組成物の分子量分布 M_w/M_n は7.0以下であってよく、4.0以下であってよく、2.2以下であってよく、2.0以下であってよい。態様3のリグノセルロース誘導体組成物の分子量分布 M_w/M_n は、1.0～7.0であってよく、1.0～4.0であってよく、1.0～2.2であってよく、1.0～2.0であってよく、1.1～7.0であってよく、1.1～4.0であってよく、1.1～2.2であってよく、1.1～2.0であってよい。

[0079] 態様3のリグノセルロース誘導体組成物の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n は、態様1の組成物と同様にして測定す

ることができる。

[0080] 態様3のリグノセルロース誘導体組成物が、ガラス転移点を有してもよい。態様3のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は 100°C 以下であってよく、 95°C 以下であってよい。態様3の組成物のガラス転移温度 T_g は 65°C 以上であってよく、 70°C 以上であってよい。態様3のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は、 $65\sim 100^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $65\sim 95^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0081] 態様3のリグノセルロース誘導体組成物のガラス転移温度 T_g は、態様1の組成物と同様にして測定される。

[0082] (態様3の構成比率)

前述した通り、態様3のリグノセルロース誘導体組成物の主成分はヘミセルロース骨格含有化合物である。態様3のリグノセルロース誘導体組成物では、全構成成分中、ヘミセルロース骨格含有化合物の構成比率は 95% 以上であってよく、 98% 以上であってよく、 100% であってもよい。

[0083] 態様3のリグノセルロース誘導体組成物におけるヘミセルロース骨格含有化合物の比率は、態様1の組成物と同様にして測定することができる。

[0084] (成形体)

本開示の成形体は、前述したリグノセルロース誘導体組成物から形成される。好ましくは、本開示の成形体は、前述した態様1又は態様2の組成物から形成される。前述した通り、態様1及び態様2の組成物は、リグニン骨格含有化合物を含む。リグニン骨格含有化合物は、紫外線吸収能を有している。態様1又は態様2の組成物から形成される成形体では、添加物として紫外線吸収剤を配合することなく、紫外線による劣化が抑制され、優れた耐候性が発揮される。本開示の効果が阻害されない範囲で、この成形体が、色素等既知の添加剤をさらに含んでもよい。本開示の成形体の形状等は特に限定されないが、代表的な成形体としてシート又はフィルムが挙げられる。

[0085] 本開示の成形体の製造方法は特に限定されない。例えば、リグノセルロー

ス誘導体組成物を溶融成形、射出成形等既知の手段で熱成形することにより、本開示の成形体を得られてもよい。リグノセルロース誘導体組成物を含む溶液を基材上に流延した後乾燥させる方法により、本開示の成形体を得られてもよい。

[0086] リグノセルロース誘導体組成物を熱成形する場合、成形温度は、 120°C 以上であってよく、 140°C 以上であってよく、 180°C 以上であってよく、また、 280°C 以下であってよく、 250°C 以下であってよく、 230°C 以下であってよい。例えば、態様1の組成物の場合、熱分解温度が 300°C を超えるため、当該温度範囲での熱成形による熱劣化が回避される。本開示の効果が得られる限り、リグノセルロース誘導体組成物の成形前及び／又は成形後に、乾燥処理をおこなってもよい。

[0087] (用途)

本開示に係るリグノセルロース誘導体組成物及び成形体は、例えば、食器類、包装容器、トレー類、農業用資材、漁業用資材、OA用部品、家電部品、自動車用部材、日用雑貨類、文房具類等の基材として、好適に使用され得る。また、本開示のリグノセルロース誘導体組成物は、その物性及び構成を選択することにより、接着剤、ラッカー、バインダー、コーティング剤、界面活性剤としての用途に使用することも可能である。さらに、リグニン骨格含有化合物を含むリグノセルロース誘導体組成物は、例えば、抗菌性、紫外線吸収性、金属吸着能等の機能が求められるフィルム、繊維、壁紙等として、医療、衣服、住宅設備等の分野に適用することができる。

実施例

[0088] 以下、実験例によって本開示の効果が明らかにされるが、この実験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。

[0089] (リグノセルロース誘導体組成物の製造)

[実験例1]

原料バイオマスとして、カラマツ風倒木(Larix Kaempferi、京都大学北海道演習林より供与)を準備した。この原料バイオマスを、日立工機社製の卓上

スライド丸のこ（商品名「C12RSH」）を用いて処理した後、100メッシュ（目開き0.149mm）の篩にかけた。この篩を通過した粉末を105℃で24時間真空乾燥して、乾燥重量2.4gの原料粉末を得た。

[0090] 次に、80mLのジメチルスルホキシド（DMSO、ナカライテスク社製）に、2.4gの原料粉末と、10.4g（=0.0392mmol）のテトラブチルアンモニウムフロライド・3水和物（TBAF・3H₂O、BLD Pharm社製）とを加えて、10分間攪拌した後、16.0g（=0.400mmol）の水酸化ナトリウム（NaOH、和光純薬工業社製）を添加して、50℃で12時間アルカリ処理をおこなった。続いて、反応液を室温になるまで放冷した後、氷冷下で、10.4mL（=0.129mmol）のヨウ化エチル（EtI、ナカライテスク社製）を添加した。さらに1時間氷冷した後、室温で24時間攪拌した。その後、50℃に昇温して、48時間攪拌することにより、アルキル化をおこなった。なお、アルカリ処理及びアルキル化の工程では、定期的に反応系内に窒素ガスを充填した。

[0091] アルキル化終了後、得られた反応溶液を5分間氷冷した後、全量を、過剰量の蒸留水中に滴下した。続いて塩酸を添加して溶液のpHを2～3に調整した後、一晩静置することにより沈殿物（固形分）を析出させた。その後、減圧ろ過（フィルター：ADVANTEC社の型番「H050A047A」）して蒸留水で洗浄することにより、ろ過残渣Aとろ液Aと、に分離した。

[0092] 収集したろ過残渣Aを凍結乾燥して得た乾燥物にメタノール50mLを加えて混合後、遠心分離（5℃、11,000rpm、10min）をおこなった。この操作を複数回繰り返した後、組成物E1である沈殿物と、上澄み液とを、それぞれ回収した。この上澄み液から、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去することにより、組成物E2を得た。

[0093] また、減圧ろ過後のろ液Aから、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去した後、透析膜（MWCO1000）を用いて透析処理をおこない、1週間後の透析膜内の溶液及び沈殿物を採取して凍結乾燥することにより、組成物E3を得た。実験例1における各組成物の収率（重量%）が、下

表 1 に示されている。

[0094] [実験例 2 - 5]

アルカリ処理時間及びアルキル化時間を下表 1 に示されるものに変更した以外は、実験例 1 と同様にして、組成物 E 1、E 2 及び E 3 を得た。得られた組成物 E 1、E 2 及び E 3 の収率（重量％）が、それぞれ下表 1 に示されている。

[0095] （リグノセルロース誘導体組成物の物性）

以下の試験をおこなって、実験例 1 - 5 で得た組成物 E 1、E 2 及び E 3 の物性を測定した。得られた結果が下表 1 - 5 及び図 2 - 8 に示されている。表中、参考例 1 及び 2 として示されている物性値は、それぞれ、市販のエチルセルロース（和光純薬工業社製）及びメチルセルロース（信越化学工業株式会社製）による。

[0096] [ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定]

各組成物 5 mg をテトラヒドロフラン（THF、ナカライテスク社製）5 mL に溶解して測定用試料とし、以下の測定条件により分子量及び分子量分布を測定した。

測定装置：島津製作所製の商品名「HPLC-Prominence」

カラム：東ソー社製の「TSK SuperHZ 1000（排除限界：1,000）」、「TSK SuperHZ 2000（排除限界：10,000）」及び「TSK SuperHZ 3000（排除限界：60,000）」（カラムサイズ：4.6 mmID×150 mm）

流速：0.20mL/min

カラム温度：40 °C

検出器：RI, UV（254nm）

試料濃度：0.1%（w/v）

試料注入量：10 µL

移動相：THF（安定剤含有）

標準試料：単分散ポリスチレン

[0097] 下表 1 に示される通り、アルカリ処理時間及びアルキル化時間を選択する

ことにより、市販のエチルセルロースと同程度の分子量を有するリグノセル
ロース誘導体組成物（組成物 E 1）が得られた。

[0098] [表1]

	70℃処理時 間 [hr]	70℃処理時間 [hr]	組成物 E1				組成物 E2				組成物 E3			
			Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	Mw/Mn	Yield [wt%]	Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	Mw/Mn	Yield [wt%]	Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	Mw/Mn	Yield [wt%]
実験例 1	12	48	91.9	361.6	3.9	53.8	52.0	250.4	4.8	31.5	4.4	5.8	1.3	2.42
実験例 2	12	96	28.7	67.3	2.3	31.2	12.2	38.4	3.1	39.1	2.7	5.2	1.9	7.24
実験例 3	18	96	36.4	65.5	1.8	31.5	19.9	60.4	3.0	34.0	4.6	6.1	1.3	2.71
実験例 4	24	48	63.5	146.8	2.3	41.3	50.7	142.7	2.8	25.5	9.8	11.4	1.2	4.22
実験例 5	24	92	18.1	43.1	2.4	29.7	8.2	20.7	2.5	30.4	3.3	4.1	1.2	5.77
参考例 1	—	—	34.9	67.5	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0099] [核磁気共鳴（NMR）測定]

各組成物を重水素化クロロホルム（ CDCl_3 ）又は重水（ D_2O ）に溶解
して、濃度 $10 \text{ mg} / 0.7 \text{ mL}$ の試料溶液を調整して、以下の測定条件に

より ^1H -NMR測定をおこなった。

測定装置：V a r i a n社製の「500NMR」

観測時間：5 s

緩和時間：3 s

観測周波数：499.8 MHz

積算回数：16回

[0100] 組成物E1、E2及びE3について得られた ^1H -NMRスペクトルが、それぞれ、図2-4に示されている。なお、ケミカルシフト値は、テトラメチルシラン（TMS）のメチル基のピーク（0 ppm：CDCl₃使用時）、又はD₂Oのヒドロキシ基のピーク（4.79 ppm：D₂O使用時）を内部標準としてppm表記した。

[0101] 図2-4から、組成物E1-E3が多糖類を含む構造であり、その全てにエチル基が導入されたことを確認した。図2中、リグニン骨格に由来する芳香族環のピークが存在し、ヘミセルロース由来のマンナンのピークが存在しないことから、組成物E1がエチルセルロースとリグニン骨格含有化合物（以下、「リグニン」と称する）とを含み、ヘミセルロース骨格含有化合物（以下、「ヘミセルロース」と称する）を含まないことを確認した。次に、リグニンをコニフェリルアルコールの重合体と仮定して、図2の ^1H -NMRスペクトルから、組成物E1中のリグニン骨格含有化合物の構成比率を算出した。詳細には、6.5-7.2 ppmのピークの積分値A、1.0-1.2 ppmのピークの積分値B及び2.9-4.2 ppmのピークの積分値Cを求め、以下の式に従ってリグニン含有量（%）を求めた。得られた結果が下表2に示されている。

$$\text{ベンゼン環内の1つのプロトンの積分値 } A_1 = A / 3$$

$$\text{リグニン側鎖のプロトンの積分値 } A_2 = A * 7 / 3$$

$$\text{メチレンプロトンの積分値 } B_1 = B * 2 / 3$$

$$\text{ピラノース環内の1つのプロトンの積分値 } C_1 = C - A_2 - B_1$$

$$\text{リグニン含有量 (\%)} = A_1 / (A_1 + C_1) \times 100$$

[0102] 下表2中、 t_r は痕跡成分であることを意味する。表2から、アルカリ処理及びアルキル化の反応時間が短いほど、リグニンの含有量が多いことが示された。この結果から、反応時間が短いほどセルロースとリグニン間の相互作用が切断されていることが示唆された。

[0103] 図3中、リグニン骨格に由来する芳香族環のピーク及びヘミセルロース由来のマナンのピーク (Man 1) の存在から、組成物E2がリグニンに加えて、ヘミセルロースを含むことを確認した。次に、原料バイオマスであるカラマツの精糖分析から、ヘミセルロースであるヘキソースとペントースの割合 (9.8 : 1.0) を求め、組成物E1と同様にして、図3の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、組成物E2中のリグニン骨格含有化合物の構成比率を算出した。詳細には、6.5–7.2 ppmのピークの積分値A、1.0–1.2 ppmのピークの積分値B及び2.9–4.2 ppmのピークの積分値Cとして、以下の式に従ってリグニン含有量 (%) を求めた。得られた結果が下表2に示されている。

$$\text{ベンゼン環内の1つのプロトンの積分値 } A_1 = A / 3$$

$$\text{リグニン側鎖のプロトンの積分値 } A_2 = A * 7 / 3$$

$$\text{メチレンプロトンの積分値 } B_1 = B * 2 / 3$$

$$\text{ヘキソース環内の1つのプロトンの積分値 } C_1 = [(C - A_2 - B_1) / 7] * (9.8 / 10.8)$$

$$\text{ペントース環内の1つのプロトンの積分値 } C_2 = [(C - A_2 - B_1) / 6] * (1.0 / 10.8)$$

$$\text{リグニン含有量 (\%)} = A_1 / (A_1 + C_1 + C_2) * 100$$

[0104] 下表2から、組成物E2の構成成分及び構成割合に対して、アルカリ処理及びアルキル化の反応時間の影響が少ないことが示唆された。

[0105] 図4中、ヘミセルロース由来のマナン (Man 1) のピークが存在し、リグニン骨格に由来する芳香族環のピークが存在しないことから、組成物E3が、ヘミセルロースを含み、リグニンを含まないことを確認した。また、組成物E3のエチル基の導入量に対して、アルカリ処理及びアルキル化の反

応時間が影響することが示唆された。

[0106] [エチル置換度の評価]

フーリエ変換赤外分光スペクトル (F T - I R) 測定をおこなって、各組成物のエチル置換度を評価した。測定には島津製作所製のフーリエ変換赤外分光光度計「I R P r e s t a g e - 2 1」を使用した。測定条件は、以下の通りである。

測定法：A T R 法

積算回数：6 4 回

測定波長：4 0 0 - 4 0 0 0 c m ⁻¹

分解能：4 c m ⁻¹

[0107] ピラノース環内のC - O - C結合 (1 0 5 0 c m ⁻¹) を基準値 1 として、ヒドロキシ基のピーク強度を算出した結果が下表 2 に示されている。表 2 中、D S は N M R 測定により求めた組成物 E 1 のエチル置換度である。

[0108] [表2]

	アルカリ処理時間 [hr]	アルキル化時間 [hr]	組成物E1			組成物E2		組成物E3
			DS	OH groups	リグニン含有量 [%]	OH groups	リグニン含有量 [%]	OH groups
実験例 1	12	48	2.59	0.07	45.0	0.09	17.3	0.16
実験例 2	12	96	2.66	0.08	28.0	0.06	15.0	0.16
実験例 3	18	96	3.18	0.03	30.0	0.05	16.0	0.22
実験例 4	24	48	2.48	0.11	tr	0.06	22.7	0.28
実験例 5	24	92	3.03	0.03	3.0	0.04	23.0	0.17

[0109] 表 2 から、組成物 E 1 では、アルカリ処理及びアルキル化の反応時間が長いほどヒドロキシ基のピーク強度が小さく、エチル基の導入量が大きいたことが示唆された。この結果は、N M R 測定によるエチル置換度 D S の測定値と相関しており、反応時間が長いほどエチル置換度が大きくなることを確認した。組成物 E 2 及び E 3 でも同様に、反応時間が長いほどエチル置換度が大きくなる傾向にあったが、組成物 E 3 のヒドロキシ基のピーク強度は、組成物 E 1 及び E 2 と比較して著しく小さいことがわかった。

[0110] [示差走査熱量測定 (D S C)]

各組成物及び市販のエチルセルロースのDSC測定をおこなった。測定には、日立ハイテクサイエンス社製の「DSC7020」を使用した。測定は、室温から190℃まで10℃/minで昇温させた後(1st heating)、液体窒素を用いて−50℃まで速やかに冷却し、再び10℃/minで350℃まで昇温させること(2nd heating)により、安定なDSCサーモグラムを得た。2nd heatingにおけるベースラインシフトの中間点をガラス転移温度 T_g として求めた。その他の測定条件は以下の通りである。

試料重量:約5mg

パン:アルミニウム製オープンパン

雰囲気ガス:窒素

ガス流量:40mL/min

[0111] 組成物E1、E2及びE3並びに市販のエチルセルロースについて得られたDSCサーモグラムが、それぞれ、図5-8に示されている。図5-8中、ガラス転移点にマーク(▼)が付されている。各組成物のガラス転移温度 T_g が下表3に示されている。

[0112] [表3]

	アルカリ処理時間[hr]	アルキル化時間[hr]	組成物E1	組成物E2	組成物E3
			T_g (°C)	T_g (°C)	T_g (°C)
実験例1	12	48	—	—	74.0
実験例2	12	96	107.4	88.1	77.0
実験例3	18	96	104.2	80.0	89.1
実験例4	24	48	112.6	78.6	72.2
実験例5	24	92	107.6	61.6	84.8
参考例1	—	—	124.3	—	—

[0113] 図8から、市販のエチルセルロースは、124.3℃でガラス転移し、170-180℃で融解し、300℃以降で熱分解したことがわかる。図5から、組成物E1は、110℃前後でガラス転移し、270-280℃で融解

し、測定温度内では熱分解しなかったことがわかる。この結果から、組成物 E 1 は、市販のエチルセルロースと比較して、融点及び熱分解温度が高く、高温領域での利用に適していることが示された。実験例 1 の組成物 E 1 は、非晶質であるリグニン含有量が多く、セルロースの結晶性が示されなかったため、ガラス転移温度及び融点が観測されなかったと考えられる。

[0114] 図 6 及び図 7 に示される通り、組成物 E 2 及び E 3 では、融点は観察されず、ガラス転移点のみ観察された。文献によれば、乾燥状態のヘミセルロース及びリグニンの T_g は $130-230^{\circ}\text{C}$ であることから、エチル置換されたことにより、 T_g が大きく低下したと考えられる。また、組成物 E 3 は、全て、 200°C 以降で熱分解することを確認した。

[0115] [界面活性性能評価]

協和界面科学社製「CBVP-A3」を使用し、Wilhelmy法により実験例 1-5 の組成物 E 3 の表面張力を測定した。測定条件は、以下の通りである。組成物 E 3 の臨界ミセル濃度 CMC (mg/mL) 及び表面張力 γ_{CMC} (mN/m) が、下表 4 に示されている。

試料容量: $700\ \mu\text{L}$

温度: 20°C

[0116] [表4]

		参考例2	比較例	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5
CMC	[mg/mL]	0.08	0.02	0.06	0.02	0.04	0.30	0.02
γ_{CMC}	[mN/m]	50.5	52.1	46.0	41.4	42.8	50.5	49.8

[0117] 表 4 中、参考例 2 は市販のメチルセルロース（信越化学工業株式会社製）であり、比較例は、非特許文献 1 に「Me 3」としてされる組成物である。比較例は、非特許文献 1 に記載の方法に準じて製造された。

[0118] 界面活性性能は、表面張力が小さいほど、また臨界ミセル濃度（CMC）が小さいほど高くなることが知られている。表 4 から、実験例 2 の組成物 E 3 の界面活性性能が最も高いことがわかる。この結果から、本開示によれば、参考例及び比較例 1 よりも優れた界面活性性能を有する組成物が得られることが

示唆された。

[0119] (成形体：フィルムの作製)

実験例 1－5 の組成物 E 1 及び E 2 を用いて、キャスト法によるフィルム作製をおこなった。具体的には、各試料を酢酸エチルに添加して、2 日間攪拌することにより、濃度 5 重量%の溶液を調整した。その後、テフロン（「登録商標」）製のシャーレに各溶液を流延して、室温下で静置することにより乾燥させた結果が、下表 5 に示されている。

[0120] [表5]

	アルカリ処理時間[hr]	アルキル化時間[hr]	組成物E1	組成物E2
実験例 1	12	48	○	○
実験例 2	12	96	×	×
実験例 3	18	96	○	×
実験例 4	24	48	○	○
実験例 5	24	92	×	×

[0121] 表 5 に示す通り、リグニン及びエチルセルロースを含む組成物 E 1 では、数平均分子量 M_n が 30,000 を超える実験例 1、3 及び 4 でフィルムを作製することができた。また、リグニン及びヘミセルロースを含む組成物 E 2 では、数平均分子量 M_n が 50,000 を超える実験例 1 及び 4 について、フィルムを作製することができた。

[0122] (まとめ)

表 1－5 及び図 1－8 に示されるように、本開示の組成物 E 1 及び E 2 は、市販のエチルセルロースと同等の分子量を有し、しかも優れた熱的物性を示す。また、本開示の組成物 E 3 は、市販のメチルセルロースと比較して、高い界面活性を有することが確認された。この評価結果から、本開示の優位性は明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体、
及び／又は
 リグニン骨格含有化合物及びヘミセルロース骨格含有化合物のいずれか、又は、両方を含み、
 上記リグニン骨格含有化合物が、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体であり、
 上記ヘミセルロース骨格含有化合物が、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体である、リグノセルロース誘導体組成物。
- [請求項2] 上記リグニン骨格含有化合物を含み、全構成成分中、上記リグニン骨格含有化合物の比率が0%を超えて50%以下である、請求項1に記載のリグノセルロース誘導体組成物。
- [請求項3] 上記ヘミセルロース骨格含有化合物を含み、全構成成分中、上記ヘミセルロース骨格含有化合物の比率が65%以上95%以下である、請求項1に記載のリグノセルロース誘導体組成物。
- [請求項4] 上記アルキル基がエチル基である、請求項1から3のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物。
- [請求項5] ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が30,000以上であり、重量平均分子量 M_w が60,000以上である、請求項1から4のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物。
- [請求項6] ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が50,000以上であり、重量平均分子量 M_w が100,000以上である、請求項1から4のいずれかに記載のリグノセルロース誘導

体組成物。

[請求項7] ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる分子量分布 M_w / M_n が1.0以上7.0以下である、請求項1から6のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物。

[請求項8] 示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下である、請求項1から7のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物。

[請求項9] 示差走査熱量測定法により求められる融点が250℃以上である、請求項1又は2に記載のリグノセルロース誘導体組成物。

[請求項10] セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体と、リグニン骨格含有化合物と、を含み、

上記リグニン骨格含有化合物が、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が30,000以上120,000以下であり、重量平均分子量 M_w が60,000以上400,000以下であり、

示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下であり、融点が250℃以上である、リグノセルロース誘導体組成物。

[請求項11] セルロース中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体と、リグニン骨格含有化合物と、ヘミセルロース骨格含有化合物と、を含み、

上記リグニン骨格含有化合物が、リグニン、又は、リグニン中の水酸基の一部又は全部が炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたリグニン誘導体であり、

上記ヘミセルロース骨格含有化合物が、ヘミセルロース、又は、ヘ

ミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が50,000以上65,000以下であり、重量平均分子量 M_w が100,000以上300,000以下であり、

示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が120℃以下である、リグノセルロース誘導体組成物。

[請求項12]

ヘミセルロース骨格含有化合物を主成分として含み、

上記ヘミセルロース骨格含有化合物が、ヘミセルロース、又は、ヘミセルロース中の水酸基の一部又は全部が、炭素数2以上のアルキル基でエーテル化されたヘミセルロース誘導体であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して得られる数平均分子量 M_n が2,000以上12,000以下であり、重量平均分子量 M_w が2,500以上15,000以下であり、

示差走査熱量測定法により求められるガラス転移温度が100℃以下である、リグノセルロース誘導体組成物。

[請求項13]

請求項1から11のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物から形成された成形体。

[請求項14]

リグノセルロースを含む原料バイオマスを、溶媒中、温度30℃～60℃で10時間～40時間アルカリ処理する工程と、

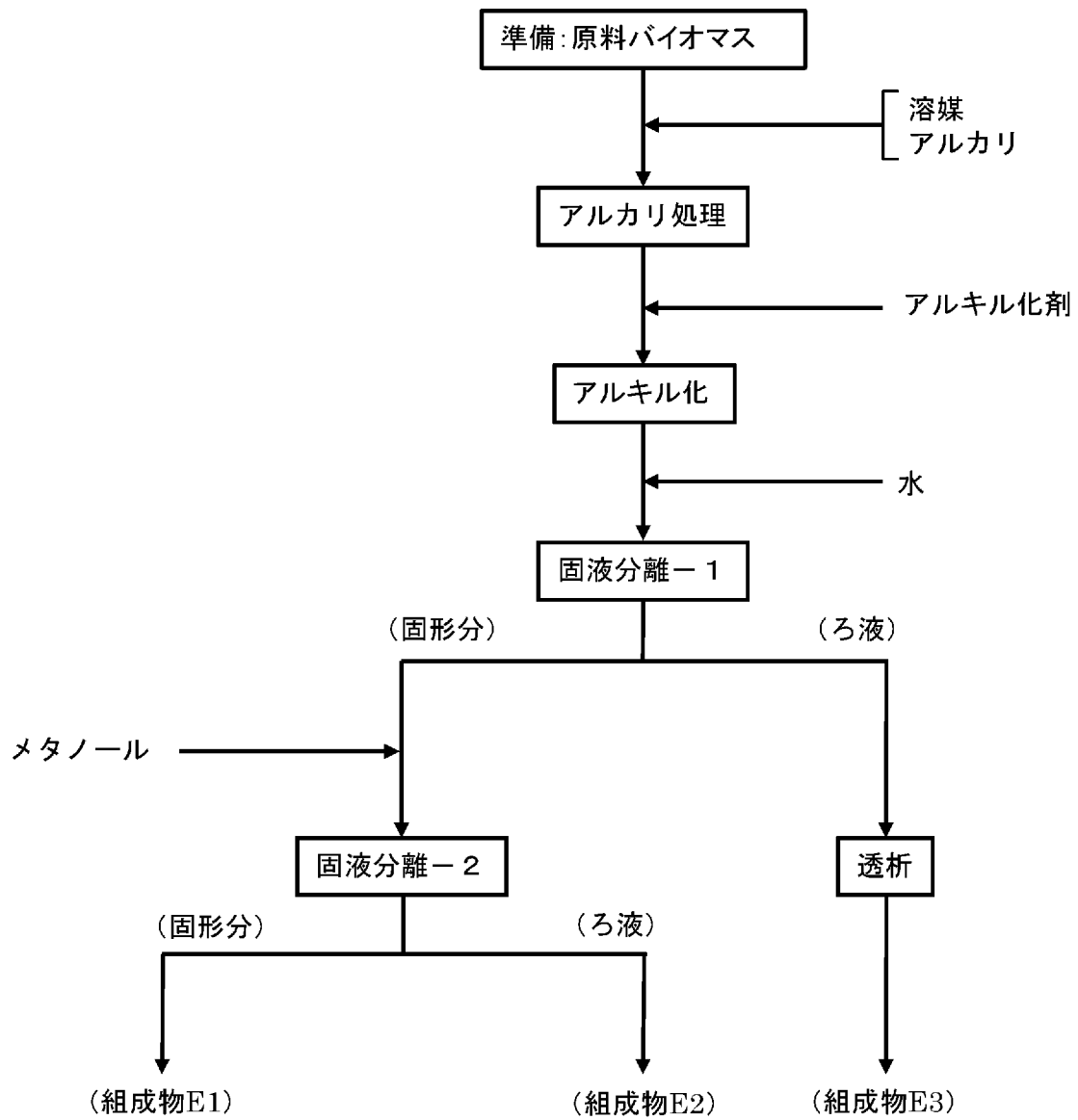
上記アルカリ処理した原料バイオマスにアルキル化剤を添加して、温度40℃～55℃で30時間～120時間反応させることにより、リグノセルロースをアルキル化する工程と、

上記アルキル化したリグノセルロースを分画する工程と、を有しており、

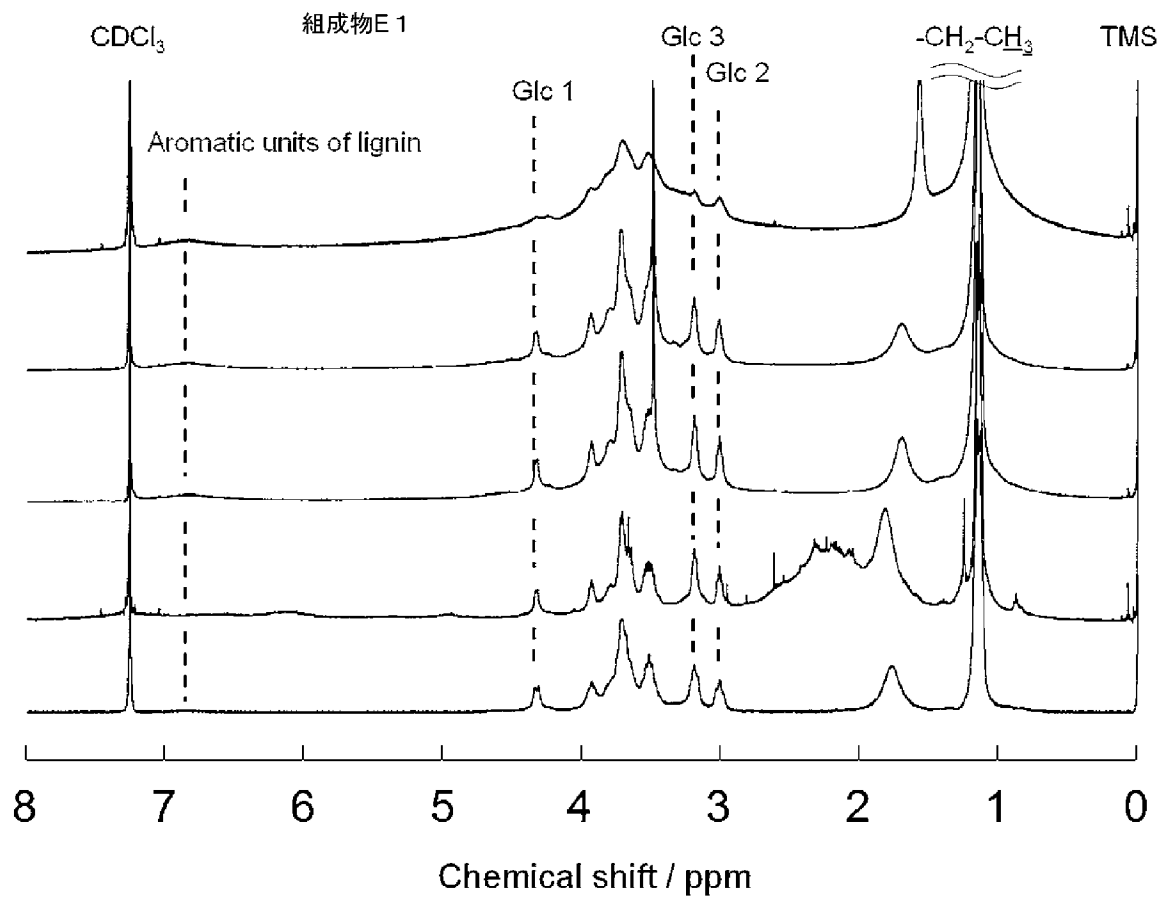
上記アルキル化剤が炭素数2以上のハロゲン化アルキルである、請求項1から12のいずれかに記載のリグノセルロース誘導体組成物の製造方法。

[請求項15] 上記アルキル化剤がハロゲン化エチルである、請求項14に記載のリグノセルロース誘導体組成物の製造方法。

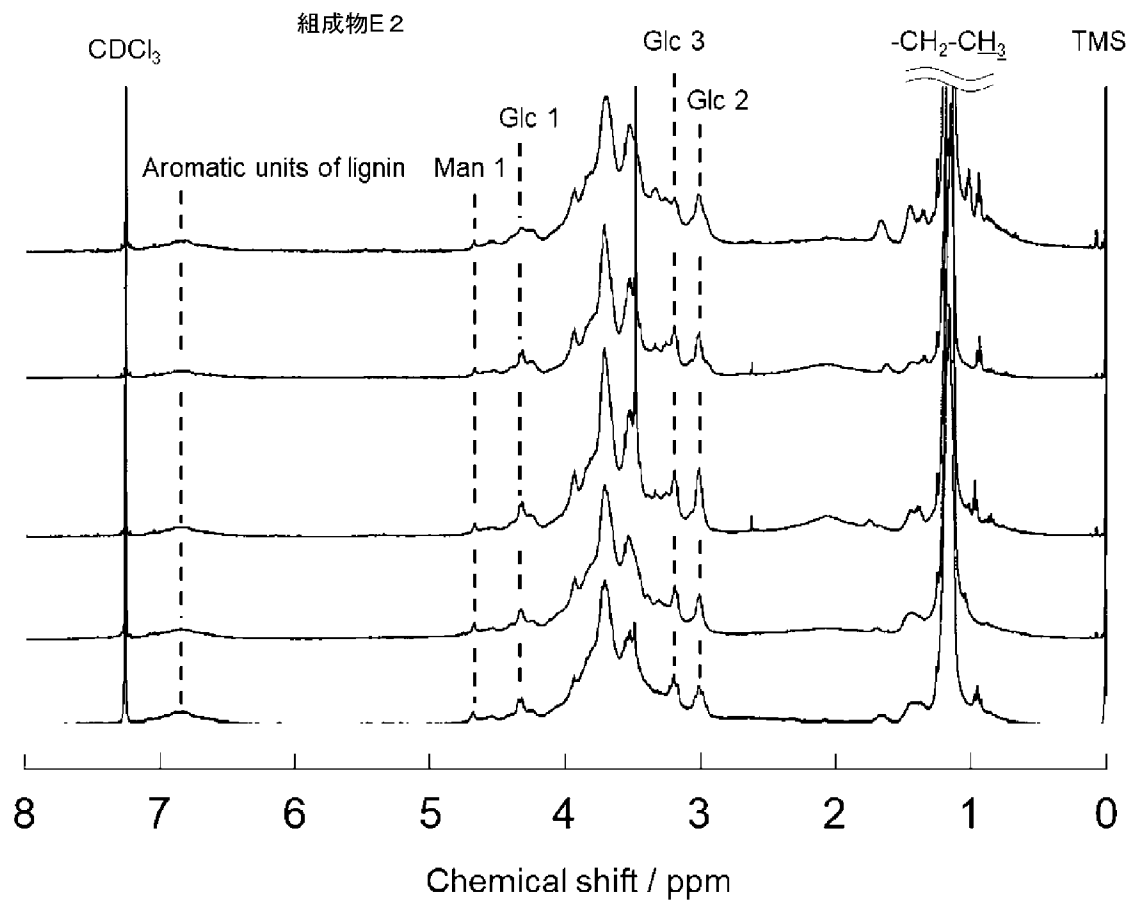
[図1]



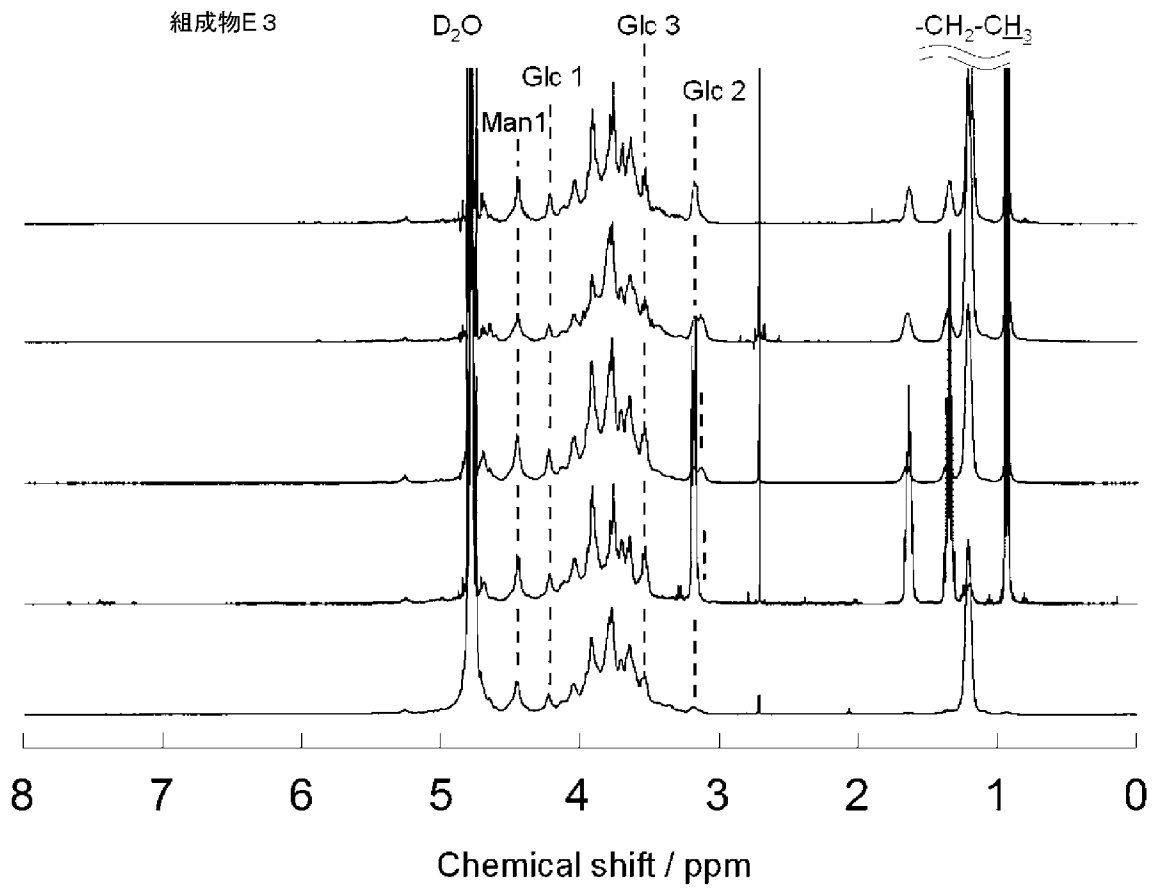
[図2]



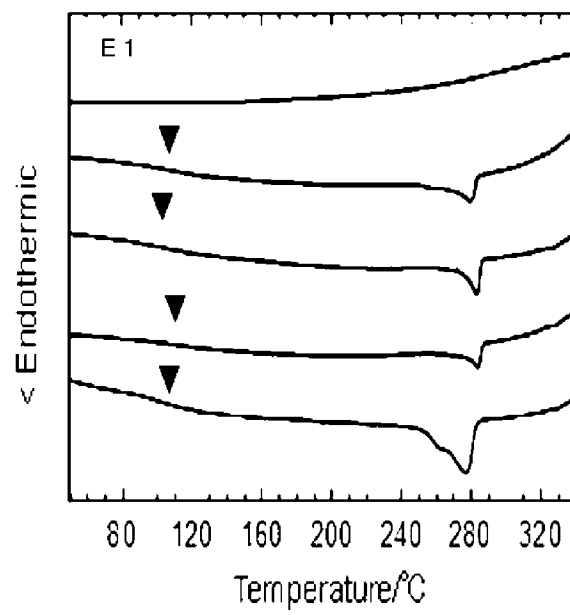
[図3]



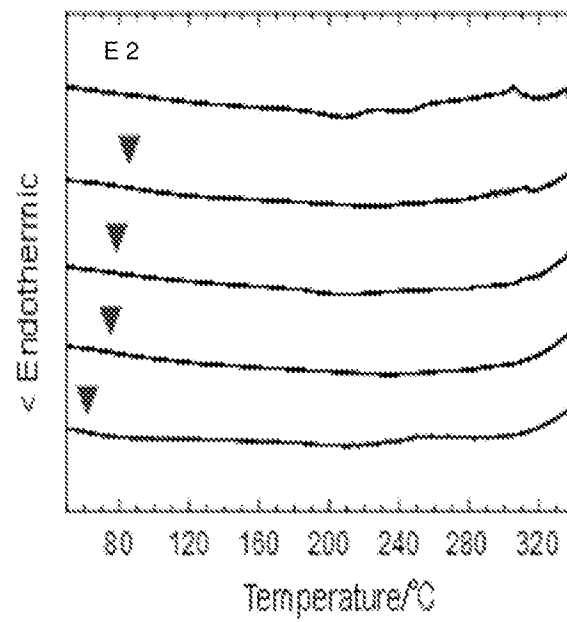
[図4]



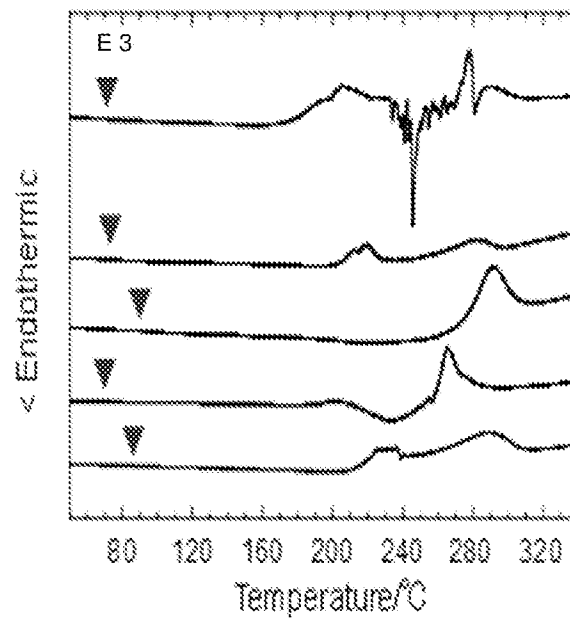
[図5]



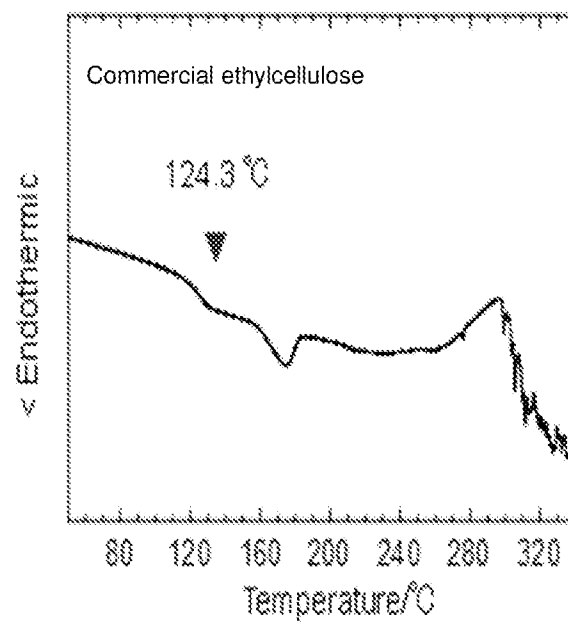
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 97/02*(2006.01)i; *C08L 1/26*(2006.01)i; *C08L 5/14*(2006.01)i

FI: C08L97/02; C08L1/26; C08L5/14

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)

C08L97/02; C08L1/26; C08L5/14

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-520692 A (LEAF SCIENCES PTY LTD) 27 July 2017 (2017-07-27)	1-13
Y	claims, paragraphs [0003], [0005], [0039]	14-15
Y	JP 2008-500426 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC) 10 January 2008 (2008-01-10)	14-15
	claims	

☐ 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

24 December 2021

Date of mailing of the international search report

18 January 2022

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/JP2021/041399

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-520692	A	27 July 2017	US 2017/0211231 A1	
				claims, paragraphs [0003],	
				[0005], [0062]	
				WO 2016/004481 A1	
				EP 3167113 A1	
				CN 106661834 A	
				KR 10-2017-0038830 A	
JP	2008-500426	A	10 January 2008	WO 2005/118649 A1	
				claims	
				US 2007/0179292 A1	
				CN 1961005 A	
				EP 1758938 A1	
				KR 10-2007-0017390 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 97/02(2006.01)i; C08L 1/26(2006.01)i; C08L 5/14(2006.01)i FI: C08L97/02; C08L1/26; C08L5/14														
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）） C08L97/02; C08L1/26; C08L5/14														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			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				
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）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2017-520692 A（リーフ サイエンス プロプライエタリー リミテッド） 27.07.2017（2017 - 07 - 27） [特許請求の範囲], [0003], [0005], [0039]	1-13												
Y		14-15												
Y	JP 2008-500426 A（ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド） 10.01.2008（2008 - 01 - 10） [特許請求の範囲]	14-15												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 24.12.2021	国際調査報告の発送日 18.01.2022													
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） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2021/041399

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-520692	A	27.07.2017	US 2017/0211231 A1	
				[特許請求の範囲],	
				[0003], [0005], [0062]	
				WO 2016/004481 A1	
				EP 3167113 A1	
				CN 106661834 A	
JP	2008-500426	A	10.01.2008	KR 10-2017-0038830 A	
				WO 2005/118649 A1	
				[特許請求の範囲]	
				US 2007/0179292 A1	
				CN 1961005 A	
				EP 1758938 A1	
JP	2017-520692	A	27.07.2017	KR 10-2007-0017390 A	