

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02253

研究課題名（和文）イオン液体を用いた連続的バイオマス直接変換プロセス

研究課題名（英文）Continuous direct biomass conversion process using ionic liquids

研究代表者

高橋 憲司（Takahashi, Kenji）

金沢大学・生命理工学系・教授

研究者番号：00216714

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,700,000円

研究成果の概要（和文）：バイオマス資源の活用を目的に、イオン液体を触媒かつ溶媒として用いたリグノセルロース類の樹脂化手法の開発とそれらの二軸混練機を用いたフロー反応への転換について研究を行った。分子変換におけるイオン液体の効果の詳細を明らかにし、リグノセルロース類の直接変換が可能となった。さらに、天然試薬のみを消費する環境負荷の低い新たなバイオマス変換法を開発し、二軸混練機を用いたフロー反応にも適用できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、有限かつ環境に悪影響を与える化石資源から天然バイオマス資源への転換が求められている。本研究はバイオマスプラスチックを安価かつ簡便に合成する手法に関するものである。有機化学および化学工学の両面からのアプローチにより、天然バイオマス資源から直接かつ連続的にバイオマスプラスチックを合成することが可能となった。これらの成果としてバイオマスプラスチック合成において、環境影響を示す指標の一つであるE-ファクター値を大幅に改善することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The development of a biomass conversion method for lignocelluloses to produce bio-based plastics using ionic liquids and their application to flow reaction using twin-screw extruder was investigated. The effect of ionic liquids in modification reactions was clarified. Direct conversion of lignocellulose became possible by this method. Furthermore, a new biomass conversion method with low environmental impact was developed, and its applicability to flow reactions was demonstrated.

研究分野：化学工学

キーワード：イオン液体 バイオマス 連続変換プロセス 二軸混練 セルロース

## 1. 研究開始当初の背景

将来的な枯渇が懸念される化石資源に依存している現代において、持続的な供給が期待でき、化石資源の少ない我が国に豊富に存在するバイオマス資源を有効利用し、機能性材料としての利用を推進することが強く求められている。リグノセルロース類は多糖であるセルロースやヘミセルロースだけでなく、フェノール系骨格を有するリグニンなどの多成分系から成り立っており、特にポリマー間の水素結合形成に起因した一般有機溶媒や水への溶解性の低さは、バイオマスを機能性材料へと応用する際の大きな障壁となっていた。これに対して代表者は近年、バイオマス資源の一つであるセルロースの効率的な化学変換を目的とした触媒かつ良溶媒として機能するイオン液体の開発に取り組んできた。従来の一般的なセルロースのエステル化は不均一系で行われており、さらにイオン液体や特殊な溶媒条件を用いて均一系で反応を行う場合にも腐食性が高く保管の困難な高反応性試薬を用いる必要があったが、イオン液体が触媒として働くことに着目することで、非常に穏和な条件下でのバイオマス変換が可能となった。

このような学術的背景および代表者の研究成果から、「イオン液体を触媒かつ溶媒として用いることで直接的かつ実用的なバイオマス変換法が開発できないか？」と着想した。

## 2. 研究の目的

天然に豊富に存在するバイオマス資源の活用法の開発は、石油資源に依存する現代社会を持続するために不可欠かつ緊急性の高い課題である。リグノセルロース類からなるバイオマス資源はセルロース、ヘミセルロースの多糖だけでなく、リグニンなどの複雑な化合物の夾雑物であり、さらに分子間の強い水素結合に由来した極度に低い溶剤への溶解性から、化学的な変換プロセスによる活用法は限られていた。

本研究は、申請者がこれまでに見出した触媒かつ良溶媒として機能するバイオマス変換用イオン液体を活用した化学反応をコア技術として、その変換効率を計算科学などに基づく最適化により飛躍的に向上させること、および化学工学的アプローチと融合させることで、リグノセルロース類からなるバイオマスの直接かつ連続的フロー型変換プロセスの確立に取り組む。

## 3. 研究の方法

リグノセルロース類からなるバイオマス資源の直接かつ連続的フロー型変換プロセスの確立を最終的な目標として、大きく分けて次の2つの内容を当初計画として設定し、本研究を進めた。

目的の高分子反応やバイオマス変換に最適化されたデザイン型イオン液体の開発  
二軸混練押出機を用いたバッチ反応からフロー反応へのバイオマス変換法の転換

目的の高分子反応やバイオマス変換に最適化されたデザイン型イオン液体の開発

これまでに、ビニルエステルを用いたセルロースのエステル化反応において、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート(EmimOAc)が触媒かつ溶媒として機能することを見出している。この骨格を基に分子設計の最適化を行い、続くフロー合成における迅速な化学変換を達成するためのバイオマス溶解性および触媒活性の向上について検討を行う。

二軸混練押出機を用いたバッチ反応からフロー反応へのバイオマス変換法の転換

ビニルエステルを用いたセルロースのエステル化反応をモデル反応として、二軸混練押出機を用いた連続変換プロセスに関する知見を集める。反応温度やフロー速度、反応試薬やイオン液体の種類が目的物の純度や収量にどのような影響を与えるかについての十分な知見を得る。特に連続的なフロー合成を行うには、連続的なバイオマス原料の投入を可能にする高いバイオマス溶解性と、流路内で反応を完結させる高い触媒活性が求められるが、得られた知見に活かすことで対応する。

## 4. 研究成果

本研究計画を遂行することで得られた代表的な成果について、その詳細を以下に示す。

### リグノセルロース類のエステル交換反応におけるイオン液体の効果

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート(EmimOAc)中におけるイソプロペニルアセテートを用いたセルロースのエステル化反応は常にアセチル化された酢酸セルロースを与える一方で、イオン液体のアニオンとビニルエステルによって導入される構造が異なる場合には、イオン液体のアニオン構造が混合酸無水物を介してセルロース上に導入される副反応が生じていた(図1)。そこで様々なアニオン構造を有するカルボキシレート系イオン液体を合成し、副反応の割

合を評価したところ、p-anisic acid 由来のアニオンを有する Emim p-anisate (EmimOAn)がほぼ完全に副反応を抑制して、目的のエステル構造が導入されたセルロース誘導体を選択的に与えることを見出した。さらに、同イオン液体はリグニンの修飾においても高い反応性と選択性を示すことを明らかにした。さらに、非カルボキシレート系アニオンとして、アリロキシドアニオン類について最適化を行ったところ、Emim4-ピリジノレート(EmimOPy)が、従来アリロキシドアニオン類では明らかにされていなかったバイオマス溶解性に加えて、カルボキシレート系イオン液体と比較して高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

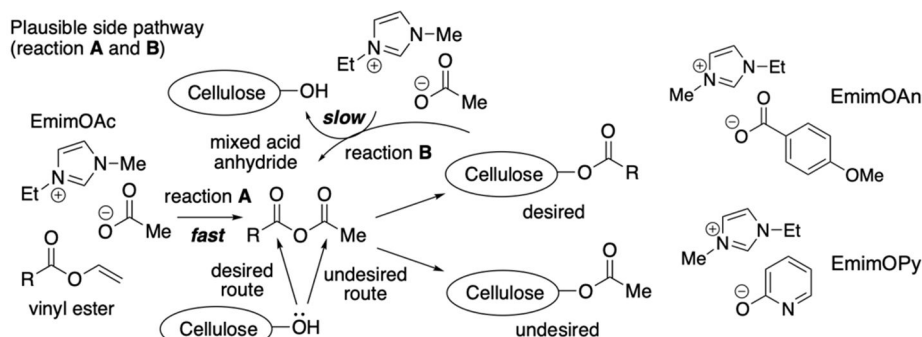


図 1

### イオン液体を用いたリグノセルロース類のエステル化と成分分離

酢酸セルロースの合成に代表されるように、従来リグノセルロース類は多工程の前処理によってセルロース・ヘミセルロース・リグニンの3成分に分離された後に修飾反応などが施されていた。しかし、多工程の渡る処理はエネルギーおよび資源的な負荷となるだけでなく、分子量低下などバイオマス本来の性質を低下させる要因となっていた。そこでイオン液体が3成分を同時に溶解させる性質と、それぞれの成分がヒドロキシ基を多数有するポリオール系天然高分子であることに着目し、EmimOAc とビニルエステルを用いて3成分を同時に修飾したところ反応は円滑に進行し、目的の3成分混合エステルが得られることが確認された(図2)。さらに、得られた3成分混合エステルは有機溶媒への溶解性の違いに基づいて簡便に3成分に分離することが可能であり、イオン液体がバイオマス変換だけでなく分離精製にも効果的に機能することが明らかとなった。さらに、リグニン上には脂肪族ヒドロキシ基とフェノール性ヒドロキシ基が混在しているが、それぞれの反応性の差異を巧みに利用することで選択的なエステル化が可能であることを見出した。得られた3成分混合エステルは3成分あるいは適切に成分を調製することで、有用な熱可塑性プラスチックとして利用できるだけでなく、用いるエステル化剤も含めて樹脂としての多様性を広くもたせることができることを確認した。

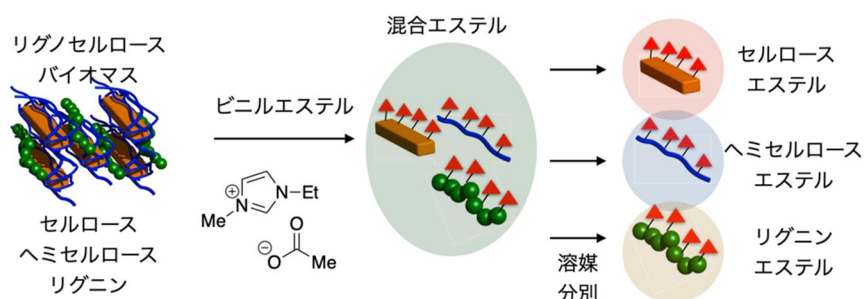


図 2

### イオン液体を用いたセルロースの酸化的エステル化

従来、セルロースのエステル化にはカルボン酸ハロゲン化物や酸無水物などのカルボン酸誘導体を用いた古典的なエステル化が用いられてきた。しかし、これらの試薬は天然には安定に存在せず合成する必要があることに加え、反応後には活性化に由来する廃棄物が等量発生することを理論上回避することが困難であった。塩基性イオン液体が示す N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)種としての触媒機能に着目し、シナモンの樹皮から得られる天然精油に多量に含まれる不飽和アルデヒドであるシナムアルデヒドをセルロースの修飾反応に用いたところ、セルロースフェニルプロピオネートが得られた(図3)。反応を精査した結果、EmimOAc などのイオン液体から微量発生した NHC が触媒として機能しており、シナムアルデヒドの二重結合を酸化剤代わりに酸化的エステル化反応が進行したことが明らかとなった。本分子変換は理想的には廃棄物を生じない原子効率 100%の反応形式であり、さらに反応試薬として天然から分子変換

を経ずに直接得ることができる天然不飽和アルデヒドを用いることができるため、従来の古典的エステル化によるバイオマス修飾を大きく転換する可能性を有する。イオン液体を最適化した結果、上述の Emim4-ピリジノレート(EmimOPy)が酸化的エステル化においても良好なイオン液体として機能し、シナモン由来シナムアルデヒド以外にも草由来のシトラールやペリラルデヒドなどの様々な天然不飽和アルデヒドに適用可能であり、目的の対応したフルバイオプラスチックを得られることを明らかにした。

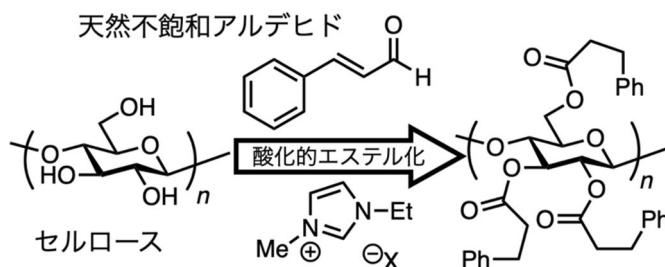


図 3

### イオン液体と二軸混練機を用いたバイオマスフロー変換

EmimOAc/DMSO 混合系を用いることで、ラウリル酸ビニルを用いたセルロースのエステル交換が小型の二軸スクリーを持つ Micro compounder Xplore MC5 中で進行し、連続的に目的のセルロースラウレートの高い反応効率(91%)と置換度(~2.6)で合成できることを実証した。セルロースは高濃度条件で解重合することなく数分以内に対応するセルロースエステルに変換されることが確認された。従来のバッチ反応と異なり超高濃度、高粘性状態でのバイオマス変換が可能となったことにより試薬量を大幅に削減することに成功した。環境影響を示すパラメータの一つである E-ファクターは、溶媒を再利用した際にバルクケミカルの生産効率としての一つの基準である 1 を下回ることが確認された。従来のバッチ合成では達成が困難とされていた値であるため、今後さらなるプロセスの効率化が期待される。さらに、より大規模な合成が可能な二軸押出混練機(ULTnano20TW-20MG-NH(-600))を用いて合成した際にも、同様に目的の生成物が得られることを確認した。これらはリグノセルロース系バイオマスを用いた際にも同様に進行し、上述の混合エステルを連続的に与えることが明らかになった。さらに、シナモン由来シナムアルデヒドを用いた際には酸化的エステル化が進行したことに由来する目的のセルロースフェニルプロピオネートを与えることが確認された(図 4)。

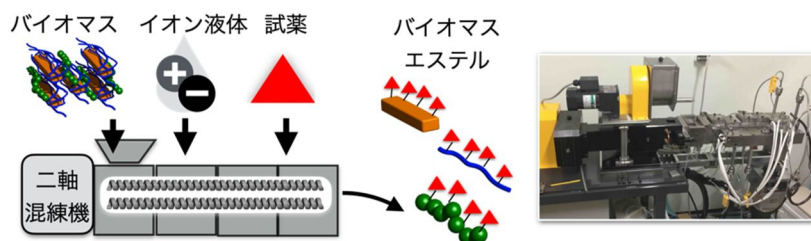


図 4

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Romain Milotskyi, Laszlo Szabo, Tetsuo Fujie, Kintaro Sakata, Naoki Wada, Kenji Takahashi	4. 巻 256
2. 論文標題 Low waste process of rapid cellulose transesterification using ionic liquid/DMSO mixed solvent: Towards more sustainable reaction systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 117560 ~ 117568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2020.117560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Laszlo Szabo;, Romain Milotskyi, Hisai Ueda, Takayuki Tsukegi, Naoki Wada, Kenji Takahashi,	4. 巻 405
2. 論文標題 Controlled acetylation of kraft lignin for tailoring polyacrylonitrile-kraft lignin interactions towards the production of quality carbon nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 126640 ~ 126655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.126640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Shiori, Kurachi Shimon, Wada Naoki, Takahashi Kenji	4. 巻 11
2. 論文標題 Selective Modification of Aliphatic Hydroxy Groups in Lignin Using Ionic Liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 120 ~ 120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal11010120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Shiori, Ishikuro Akinari, Hamano Yosuke, Hirose Daisuke, Wada Naoki, Takahashi Kenji	4. 巻 49
2. 論文標題 Understanding and Suppression of Side Reaction during Transesterification of Phenolic Hydroxyl Groups of Lignin with Vinyl Ester	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 900 ~ 904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Shiori, Yada Risa, Hamano Yosuke, Wada Naoki, Takahashi Kenji	4. 巻 8
2. 論文標題 Green Synthesis and Fractionation of Cellulose Acetate by Controlling the Reactivity of Polysaccharides in Sugarcane Bagasse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 9002 ~ 9008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c01639	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Laszlo Szabo, Sari Imanishi, Tetsuo Fujie, Masaki Nishio, Daisuke Hirose, Takayuki Tsukegi, Kentaro Taki, Kazuaki Ninomiya and Kenji Takahashi	4. 巻 121
2. 論文標題 Electron beam induced strengthening of a short carbon fiber reinforced green thermoplastic composite: key factors determining materials performance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Composites Part A: Applied Science and Manufacturing	6. 最初と最後の頁 386-396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compositesa.2019.03.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Samuel B. W. Kusuma, Daisuke Hirose and Kenji Takahashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Transesterification Reaction of Cellulose with Inactive Esters in Ionic Liquids Acting as Both Catalysts and Solvents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1122-1125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Romain Milotskyi, Laszlo Szabo, Kenji Takahashi and Christophe Bliard	4. 巻 7
2. 論文標題 Chemical Modification of Plasticized Lignins Using Reactive Extrusion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2019.00633	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Hirose, Samuel Budi Wardhana Kusuma, Daiki Ina, Naoki Wada and Kenji Takahashi	4. 巻 21
2. 論文標題 Direct one-step synthesis of a formally fully bio-based polymer from cellulose and cinnamon flavor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 4927-4931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9gc01333d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Laszlo Szabo, Romain Milotskyi, Takayuki Tsukegi, Naoki Wada and Kenji Takahashi	4. 巻 494
2. 論文標題 Quantitative analysis of native reactive functional groups on carbon fiber surface: An electrochemical approach	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 315-325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2019.07.185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirose Daisuke, Wardhana Kusuma Samuel Budi, Nomura Shuhei, Yamaguchi Makoto, Yasaka Yoshiro, Kakuchi Ryohei, Takahashi Kenji	4. 巻 9
2. 論文標題 Effect of anion in carboxylate-based ionic liquids on catalytic activity of transesterification with vinyl esters and the solubility of cellulose	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4048 ~ 4053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ra10042j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Szabo Laszlo, Imanishi Sari, Tetsuo Fujie, Hirose Daisuke, Ueda Hisai, Tsukegi Takayuki, Ninomiya Kazuaki, Takahashi Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Lignin as a Functional Green Coating on Carbon Fiber Surface to Improve Interfacial Adhesion in Carbon Fiber Reinforced Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 159 ~ 159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma12010159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Shiori, Shibata Yoshiki, Hirose Daisuke, Endo Takatsugu, Ninomiya Kazuaki, Kakuchi Ryohei, Takahashi Kenji	4. 巻 8
2. 論文標題 Cellulose triacetate synthesis via one-pot organocatalytic transesterification and delignification of pretreated bagasse	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21768 ~ 21776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ra03859g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Szabo Laszlo, Imanishi Sari, Kawashima Naohiro, Hoshino Rina, Hirose Daisuke, Tsukegi Takayuki, Ninomiya Kazuaki, Takahashi Kenji	4. 巻 7
2. 論文標題 Interphase Engineering of a Cellulose-Based Carbon Fiber Reinforced Composite by Applying Click Chemistry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 720 ~ 729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.201800180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Aung Ei Mon, Endo Takatsugu, Fujii Shunsuke, Kuroda Kosuke, Ninomiya Kazuaki, Takahashi Kenji	4. 巻 119
2. 論文標題 Efficient pretreatment of bagasse at high loading in an ionic liquid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Industrial Crops and Products	6. 最初と最後の頁 243 ~ 248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.indcrop.2018.04.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yan Fangyong, Kakuchi Ryohei, Takahashi Kenji, Kim Hyung J.	4. 巻 20
2. 論文標題 CS <sub>2</sub> capture in the ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate: reaction mechanism and free energetics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19339 ~ 19349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP01724G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



1. 著者名 Suzuki Shiori、Ishikuro Akinari、Hirose Daisuke、Ninomiya Kazuaki、Takahashi Kenji	4. 巻 47
2. 論文標題 Dual Catalytic Activity of an Ionic Liquid in Lignin Acetylation and Deacetylation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 860 ~ 863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180350	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Romain Milotskyi, Laszlo Szabo, Tetsuo Fujie, Kintaro Sakata, Naoki Wada, Kenji Takahashi
2. 発表標題 Low Waste Process of Rapid Cellulose Transesterification Using Ionic Liquid/DMSO Mixed Solvent: Towards More Sustainable Reaction Systems
3. 学会等名 The International Polymer Conference of Thailand 2020 (PCT-10), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Biomass refinery using ionic liquids
3. 学会等名 BBC2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Cellulose production into ionic solvent
3. 学会等名 5th PolyNat International Industries Forum (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Regioselective synthesis of cellulose ester: Application of carbon13 isotope for efficient detection by 13c-NMR
3. 学会等名 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Carbon Fiber Reinforced Plastic made from Thermoplastic Cellulose Resin
3. 学会等名 2nd Asian-French Workshop on Polymer Science (AFWPS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Polymer reaction of Cellulose in ionic liquids and formation of high performance thermoplastic for Carbon fiber reinforced plastic
3. 学会等名 International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering (AMSE) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Romain Milotskyi, Laszlo Szabo, Kenji Takahashi, Christophe Bliard
2. 発表標題 Chemical Modification of Plasticized Lignins Using Reactive Extrusion
3. 学会等名 1st International Lignin Symposium in Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Quantitative analysis of native reactive functional groups on carbon fiber surface for high performance CFRP
3. 学会等名 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 坂田金太郎, 玄田雅志, 廣瀬大祐, 和田直樹, 瀧健太郎, 高橋憲司
2. 発表標題 二軸混練押出機とイオン液体触媒を用いたリグノセルロースの連続的エステル化反応
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第30回年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 廣瀬大祐, Samuel Kusuma, 伊奈大希, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 天然精油含有アルデヒド成分とセルロースを用いる直接的完全バイオベースポリマー合成
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 城谷恭弥, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 酢酸テトラブチルアンモニウムの触媒作用を利用したセルロースナノファイバーのエステル化
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 藤江哲夫, 廣瀬大祐, 高橋憲司, 上田久偉, 附木貴行, 山下博, 鶴澤潔
2. 発表標題 熱安定化剤添加による熱可塑性セルロースエステル成形温度領域の拡大
3. 学会等名 プラスチック成型加工学会 第27回秋季大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 鈴木菜, 石黒明成, 廣瀬大祐, 高橋憲司
2. 発表標題 イオン液体を用いたリグニンのエステル交換反応: 副反応の抑制と主反応の促進
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Kenji Takahashi
2. 発表標題 Polymer reaction of cellulose in ionic liquids as catalyts
3. 学会等名 5th French-Brazilian Meeting on Polymers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Samuel Kusuma, Shuhei Nomura, Makoto Yamaguchi, Daisuke Hirose, Yoshiro Yasaka, Kenji Takahashi
2. 発表標題 Homogeneous esterification of cellulose with a methyl ester in an imidazolium carboxylate ionic liquid
3. 学会等名 The 6th Asian-Pacific Conference on ionic Liquids& Green Processes (APCIL6) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Shiori Suzuki, Yosuke Hamano, Stephanie C. Hernandez, Naoki Wada, Kenji Takahashi
2. 発表標題 One-pot conversion of lignocellulosic biomass into flexible and good thermal processable plastics
3. 学会等名 The 6th Asian-Pacific Conference on ionic Liquids& Green Processes (APCIL6) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Kenji Takahashi, Shiori Suzuki
2. 発表標題 Dual catalytic activity of an ionic liquid in lignin acetylation and deacetylation
3. 学会等名 Gordon Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Yoshiro Yasaka, Rina Hoshino, Osuke Ishida, Jyunichi Kitada, Kiyoshi Uzawa, Kenji Takahashi
2. 発表標題 CFRP composites made from thermoplastic resin derived from cellulose: Chemical design targeting enhanced fiber-resin adhesion, European conference on composite material
3. 学会等名 European conference on composite material, ECCM18 (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 鈴木菜, 引田響, Stephanie C. Hernandez, 浜野洋輔, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 イオン液体を用いたリグノセルロース系バイオマスの均一系エステル交換反応ー機能性リグノセルロースプラスチックの開発ー
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 廣瀬大祐, 野村周平, 丸山千恵, Kusuma Samuel, 高橋憲司
2. 発表標題 イオン液体の触媒機能を用いたセルロースのエステル交換反応
3. 学会等名 第67回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 鈴木菜, 倉知志門, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 クラフトリグニンの分子内エステル交換反応を利用した脂肪族性水酸基の迅速な選択的アセチル化
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 鈴木菜, 倉知志門, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 イオン液体触媒による脂肪族および芳香族性リグニン水酸基の選択的エステル交換反応
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 鈴木菜, Stephanie Hernandez, 浜野洋輔, 和田直樹, 高橋 憲司
2. 発表標題 リグノセルロース系バイオマスの直接誘導体化による加工性に優れたバイオマスプラスチックの開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 多糖類エステル化物の製造方法	発明者 廣瀬大祐 玄田雅志 和田直樹 瀧健太郎 高橋憲司 松村裕之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/22237	出願年 2019年	国内・外国の別 外国
産業財産権の名称 多糖類のシリルエーテル化物の製造方法	発明者 廣瀬大祐 サムエル クスマ 和田直樹 高 橋憲司 松村裕之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/50555	出願年 2019年	国内・外国の別 外国
産業財産権の名称 多糖類誘導体の製造方法、及びリグニン誘導体の製造方法	発明者 廣瀬大祐, サムエ ル・クスマ, 丸山千 恵, 和田直樹, 高橋	権利者 金沢大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-043063	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 多糖類誘導体の製造方法、及びリグニン誘導体の製造方法	発明者 廣瀬大祐, サムエ ル・クスマ, 伊奈大 希, 和田直樹, 高橋	権利者 金沢大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-042767	出願年 2019年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 リグノセルロース系バイオマス由来の複合材料及びその製造方法	発明者 鈴木栞, ステファ ニー, 引田響, 浜野 洋輔, 高橋憲司	権利者 金沢大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-159416	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="http://ktlabo.w3.kanazawa-u.ac.jp/Kenji_Takahashi_Labo/Welcome.html">http://ktlabo.w3.kanazawa-u.ac.jp/Kenji_Takahashi_Labo/Welcome.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	廣瀬 大祐  (Hirose Daisuke)  (60806686)	金沢大学・物質化学系・助教    (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------