

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6404818号
(P6404818)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C08H 7/00	(2011.01)
C08L 97/00	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 3/34	(2006.01)
C08G 81/00	(2006.01)
	C08H 7/00
	C08L 97/00
	C08K 3/04
	C08K 3/34
	C08G 81/00

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531012 (P2015-531012)
(86) (22) 出願日	平成25年9月6日(2013.9.6)
(65) 公表番号	特表2015-529265 (P2015-529265A)
(43) 公表日	平成27年10月5日(2015.10.5)
(86) 國際出願番号	PCT/KR2013/008095
(87) 國際公開番号	W02014/038896
(87) 國際公開日	平成26年3月13日(2014.3.13)
審査請求日	平成28年8月30日(2016.8.30)
(31) 優先権主張番号	10-2012-0099291
(32) 優先日	平成24年9月7日(2012.9.7)
(33) 優先権主張国	韓国(KR)

(73) 特許権者 515064788
ナム、ジェ-ド
NAM, JAE - DO
大韓民国 135-993 ソウル ガン
ナム-グ ゲポ-ロ 516 ジュゴン・
アパートメント 609-202
609-202, JUGONG APT
. , 516 GAEPO-RO, GA
NGNAM-GU, SEOUL 135
-993, REPUBLIC OF K
OREA

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性リグニン縮重合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともラクトン系化合物とリグニンとジクロロ酸とを含むモノマー群の反応により製造される熱可塑性リグニン縮重合体であつて、

重量残渣率が180で2%以下であり、ガラス転移温度または軟化温度が120以上、かつ180以下である、

ことを特徴とする熱可塑性リグニン縮重合体。

【請求項2】

重量平均分子量が4,000以上、かつ600,000以下であり、180で10,000Pa.s以下の溶融粘度を持つことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性リグニン縮重合体。 10

【請求項3】

前記ラクトン系化合物と前記リグニンとの反応により中間体を製造する段階と、前記中間体と前記ジクロロ酸とのエステル縮合反応により熱可塑性リグニン縮重合体を製造する段階と、を含むことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性リグニン縮重合体の製造方法。

【請求項4】

前記ジクロロ酸と前記中間体とを、前記ジクロロ酸に対してリグニンの当量比が1:1~10:1の範囲で液状反応させることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性リグニン縮重合体の製造方法。

【請求項 5】

ジオールまたはポリオールを、[ジオールまたはポリオールの当量] : [リグニンの当量]が0.1 : 1 ~ 10 : 1の当量比内でさらに混合して反応させ、リグニン縮重合体の間に中間鎖を共重合物またはグラフト形態で含ませることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性リグニン縮重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記エステル縮合反応は、反応溶媒がなく、または極性反応溶媒中に実施されることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性リグニン縮重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記エステル縮合反応は、アミン系触媒または有機金属触媒下で実施されることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性リグニン縮重合体の製造方法。 10

【請求項 8】

請求項1または2に記載のリグニン縮重合体を含むことを特徴とする高分子成形品。

【請求項 9】

高分子100重量部当たり前記リグニン縮重合体を1~60重量部含むことを特徴とする請求項8に記載の高分子成形品。

【請求項 10】

モンモリロナイト、カーボンナノチューブ及びグラフェンから選択されるナノ強化剤をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の高分子成形品。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融加工が可能な熱可塑性リグニン縮重合体及びその製造工程に関する。

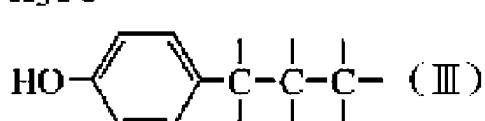
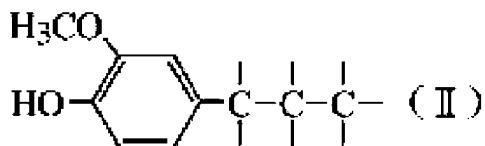
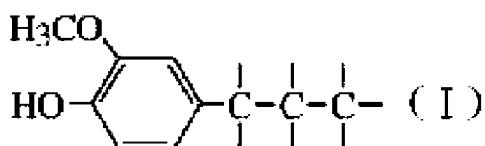
【背景技術】

【0002】

リグニンは、セルロース及びヘミセルロースと共に木材の実質を成している成分であって、セルロース以外の炭水化物と結合して存在するフェニルプロパノイドの重合物である。化学構造は、3種のフェニルプロパノイド(下記の化学式I~III)を構成単位として複雑に重合した樹枝状構造である。

【0003】

[化I~III]



【0004】

従って、その化学構造は明確ではないが、 $C_{18}H_{24}O_{11}$ と $C_{40}H_{45}O_{18}$ との間であると推定している。

【0005】

リグニンは、針葉樹に25~30%、広葉樹に20~25%くらい含有されており、バイオマス生産工程、クラフト(Kraft)パルプ工程などで多量の副産物として得られ 50

る。

【0006】

例えば、黒液は、クラフトパルプ工程において木材を脱リグニン化 (delignification) させる工程で生産される廃棄物である。この黒液には、リグニン残留物、ヘミセルロース、無機化合物などが液状に溶けている。リグニンは、このような黒液から抽出できる(図1参照)。

【0007】

全世界的に約1億トン／年の黒液が副産物として生産され、黒液の処理過程はコストが非常に多くかかり、環境汚染の原因となるので、その処理方法が非常に困難である。この黒液に含まれたリグニンは、約3000万トン／年の程度で非常に多い量であると推定される。

10

【0008】

全世界的に抽出されたリグニンの99%以上は燃焼させているのが現状であり、ただ1%内外のリグニンが農薬の担持体、コンクリート用添加剤、界面活性剤、吸着剤、肥料、ゴム添加剤、炭素粒子原料などに使われている。そのほか、リグニンを分解してフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の原料として使用する方法があり、ウレア-ホルムアルデヒド、エポキシ樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの商用高分子などに混合するブレンディング用に活用することもある。しかしながら、このようなリグニンは、物理的添加物として熱安定性と熱可塑性の高分子の特性を持っていないので、応用が拡大せず、極めて少量のリグニンが研究用に活用されている。

20

【0009】

図1に示すように、黒液から抽出されたリグニンは、赤褐色の粉末で得られる。抽出された天然リグニンは、熱硬化性高分子であって、熱可塑性がなく、温度が上昇しても固状を維持するために、溶融加工が不能である。

【0010】

抽出されたリグニンを加熱すると、リグニンは黒色の粉末に変色する(図2参照)。すなわち、加熱すると溶融されずに臭いと煙を生じて粉末として残っている。なお、抽出された天然リグニンは、分子量の低い分子が含まれているので、100に近づけると煙と臭いを生じる。また、抽出された天然リグニンは、親水性を持つので、一般的な高分子と相溶性がなく、一般的な高分子と混練されても優秀な物性を得ることが困難である。

30

【0011】

技術的に熱可塑性を持つリグニン物質を得ることが困難である理由は、リグニンが二つ以上の夥しい数のヒドロキシル基を持っているためである。二つ以上の反応基が反応に参与すると、当然3次元架橋反応が発生し、熱硬化性物質が生成される。既に言及したように、架橋反応が発生した物質は溶融加工が不能である。クラフト工程により木の抽出物から得られるリグニンは、架橋された熱硬化性材料であって溶融加工が不能である。

【0012】

高分子または縮合体のうち、温度が上昇すると、液状への相変異が生じるもの熱可塑性物質だと定義するところ、リグニンが熱可塑性を持つことになると、その活用度が急激に増えることが期待される多くの研究が行われている。

40

【0013】

例えば特許文献1には、蒸気爆発されたリグノセルロース材料を抽出し、水に溶解されない残りのリグノセルロース材料を得た後、これをアルコールまたは苛性剤溶液で抽出し、これを元にリグニンを収去してハロカーボン溶媒で処理し、熱可塑性リグニンを得る方法を開示している。このように収去された熱可塑性リグニンは、平均分子量の範囲が800~1,000ダルトンであり、溶融点の範囲が約125~135と紹介している。しかしながら、この方法では、天然物から熱可塑性を持つリグニンのみを分離/収去するものであって、習得可能な熱可塑性リグニンの量が少ないので、経済性がなく、分子量を調節できないため、天然リグニンの物性では商用化できない。また、熱安定性が低く、一般的な高分子の溶融加工温度である180に加熱すると、リグニンが分解されてひどい

50

煙と臭いが生じるために、粘度測定が不能であり、一般的な加工が不能である。

【0014】

また、特許文献2には、木材からリグニンを抽出し、抽出されたリグニンから熱可塑性リグニンを溶剤で溶かして分離／収去した後、炭化工程により炭素纖維を製造する方法を開示している。具体的には、ここでは、高温安定化過程を経た後、ガラス転移温度が90～160℃、分散度が28未満、アッシュ含量が1重量%未満、揮発性成分が1重量%未満の熱可塑性リグニンを紹介している。しかしながら、前記リグニンは天然リグニンであるが、天然リグニンには、熱硬化性リグニンが多量含まれており、熱可塑性リグニンは少量含まれているので、経済性が非常に低く、天然リグニンから得られた熱可塑性リグニンは水溶性を持っており、分子量が大きくなないので商用化できない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】大韓民国公開特許第1991-0018395号公報

【特許文献2】国際公開特許WO2012/038259号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

天然リグニンのうち熱硬化性リグニンと熱可塑性リグニンの両方を化学的な反応により連結させ、熱可塑性リグニンに切り換え可能であると、その経済性と効用価値が非常に増大するであろう。したがって、本発明の目的は、リグニンの化学的な反応により、熱安定性に優れ、特定の範囲の粘度を持つ熱可塑性リグニン縮重合体の高分子を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記の課題を解決するために、本発明は、少なくともラクトン系化合物とリグニンとジクロロ酸とを含むモノマー群の反応により製造される熱可塑性リグニン縮重合体であって、重量残渣率が180℃で2%以下であり、ガラス転移温度または軟化温度が120℃以上、かつ180℃以下である熱可塑性リグニン縮重合体を提供する。

【0021】

30

前記熱可塑性リグニン縮重合体は、重量平均分子量が4,000以上、600,000以下であり、180℃で10,000Pa.s以下の溶融粘度を持ってよい。

【0024】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記リグニン縮重合体は、前記ラクトン系化合物と前記リグニンとの反応により中間体を製造する段階と、前記中間体と前記ジクロロ酸とのエステル縮合反応により熱可塑性リグニン縮重合体を製造する段階と、を経て製造されてもよい。

【0025】

尚、前記中間体を、ジクロロ酸とエステル縮合反応させる段階をさらに含んでもよい。

【0026】

40

前記リグニンは、クラフトパルプ工程の廃棄物を抽出して得られたリグニンであってよい。

【0027】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記中間体と前記ジクロロ酸を、リグニンのヒドロキシル基の当量に対して前記ジクロロ酸の当量比、すなわち、[ジクロロ酸の当量] : [リグニンの当量]が1:1～10:1の範囲で液状反応させてもよい。

【0028】

また、本発明の好ましい実施形態によれば、ジオールまたはポリオールを、[ジオールまたはポリオールの当量] : [リグニンの当量]が0.1:1～10:1の当量比内でさらに混合して反応させ、リグニン縮重合体の間に中間鎖を共重合物またはグラフト形態で

50

含ませてもよい。

【0029】

前記エステル縮合反応または前記ウレタン反応は、反応溶媒がなく、または極性反応溶媒中で実施されてもよい。

【0030】

前記エステル縮合反応または前記ウレタン反応は、アミン系触媒または有機金属触媒下で実施されることが好ましい。

【0031】

本発明の他の態様によれば、前記リグニン縮重合体を含む高分子成形品を提供する。高分子 100 重量部当たり前記リグニン縮重合体を 1 ~ 60 重量部含むことが好ましい。

10

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、リグニンが熱可塑性を持つことで溶融加工が可能になるので、一般的な熱可塑性プラスチック成形工法である押出、射出、繊維紡糸、カレンダー掛け、真空成形、プレス工法などが全て可能になる。したがって、自動車、電気電子、土木、建築、日常用品などの高分子樹脂として活用できるので、需要が非常に増大するであろう。既存の高分子とのブレンディングによって親環境性を増大させ、材料コストを低減できる。また、熱安定性、強度、弾性、衝撃強度、軟化点、熱変形温度などの上昇が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0033】

20

【図1】クラフト工程において副産物で生産された黒液、リグニン沈殿後の黒液の様子、及び最終的に抽出されて乾燥したリグニンパウダーの写真図である。

【図2】図1のリグニンを 200 °C に加熱した際の様子を示す写真図である。

【図3】様々な周波数で温度の関数（昇温速度 3 °C / 分）で測定した誘電率（A）、損失係数（B）及びイオン伝導度（C）、並びに純粋なリグニン、100 °C 及び 200 °C でそれぞれ処理されたリグニン及びリグニン縮重合体に対する DSC 分析結果（D）を示す図面図である。

【図4】本発明の好ましい実施形態で得られたリグニン縮重合体を 200 °C に加熱した際の様子を示す写真図である。

【図5】本発明の好ましい実施形態で得られたリグニン縮重合体の粘度を温度に従って測定した結果を示す図である。

30

【図6】TGA 法を用いて、実施例 1 のリグニン縮重合体とクラフトリグニン（比較例）の重量減少を比較した結果を示す図である。

【図7】実施例 2 で製造したリグニン縮重合体の FT - IR 測定結果を示す図である。

【図8】本発明によるリグニン縮重合体を用いて製造された射出試片の写真図である。

【図9】純粋な PP と、リグニン縮重合体が含まれた PP 複合材料の溶融特性を示すグラフである。

【図10】ポリプロピレン、ジユート纖維及びリグニン縮重合体の含量を多様に変化させて製造された試片の引張強度を比較したグラフである。

【図11】ポリプロピレン、ジユート纖維及びリグニン縮重合体の含量を多様に変化させて製造された試片の引張伸び率を比較したグラフである。

40

【図12】ポリプロピレン、ジユート纖維及びリグニン縮重合体の含量を多様に変化させて製造された試片の引張弾性率を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明による熱可塑性リグニン縮重合体は、一般的な溶融加工温度でも煙や臭いを発生させず、180 °C 以上の加熱時にも溶融粘度測定ができる。

【0035】

本発明によるリグニン縮重合体は、重量平均分子量が 4,000 以上、6,000,000 以下であり、180 °C 以上で 10,000 Pa · s 以下の溶融粘度を持ち、ラクトン系化

50

合物とリグニンの反応により製造される。

【0040】

前記溶融粘度は低ければ低いほど好ましいので、その下限は特別な意味がない。敢えて言及すると、1 Pa · s 以上であるといえる。

【0041】

前記溶融粘度は、コン・プレート (cone-and-plate) またはプレート・プレートのレオメータ (plate-plate rheometer) を使用して、10 rad / s の速度で 5 / 分の上昇温度で測定した際の値が好ましい。

【0042】

本発明の好ましい実施形態による熱可塑性リグニン縮重合体は、ガラス転移温度と高分子の軟化現象とが重なって生じるため、DSC (differential scanning calorimetry) などで区別することが困難である。したがって、誘電 (dielectric) 分析法を用いて 10 Hz で測定した際、誘電率 (permittivity) の値が 5 に達する温度をガラス転移温度または軟化温度と見なす場合、ガラス転移温度または軟化温度が 120 以上、160 以下である (図 3 参照)。10

【0043】

本発明による熱可塑性リグニン縮重合体は、リグニンに含まれたヒドロキシル基を選択的に活性化させ、架橋反応を抑制させながら、線形 (linear) または枝分かれする線形 (grafted) の縮合物として成長させる反応方法により製造される。20

【0044】

リグニン分子に含まれているヒドロキシル基の数は、分子量によって異なる。クラフト工程により得られるリグニンの分子量が 2,000 ~ 3,000 の範囲とすると、約 15 ~ 20 個のヒドロキシル基を持っていると見られるところ、そのうち 2 ~ 10 個のヒドロキシル基のみを選択的に反応させ、リグニン分子を連結させることが好ましく、より好ましくは、2 ~ 5 個のヒドロキシル基が反応に参与するように調節する。

【0045】

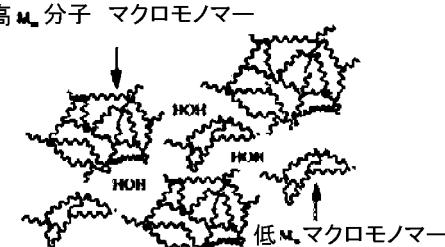
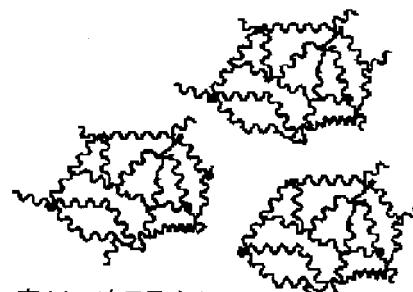
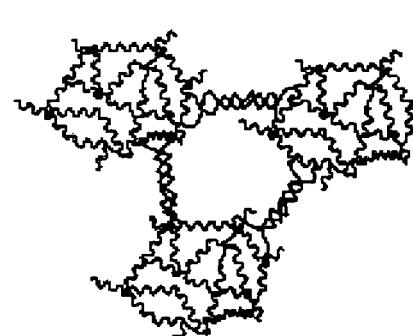
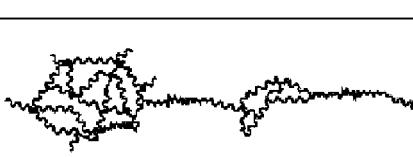
本発明による熱可塑性リグニン縮重合体は、温度を上昇させると溶融状態となる (図 4 参照)。なお、特殊な前処理により熱可塑性部分のみを分離 / 収去しない状態の天然リグニンの粘度は測定できない一方、本発明による熱可塑性リグニン縮重合体は、温度が上昇するにつれて、粘度が減少することが分かった。特に、溶融加工温度である 180 以上で 10,000 Pa · s 以下の低い粘度が得られる (図 5 参照)。30

【0046】

表 1 は、リグニン分子の概略的な構造と、温度の変化による構造の変化を示す。なお、本発明による熱可塑性リグニン縮重合体の概略的な構造も合わせて示す。

【0047】

【表1】

物質	概略的な構造	特徴
リグニン	高 M_w 分子 マクロモノマー  HOH HOM 低 M_w マクロモノマー	架橋された低分子量リグニン、高分子量リグニン、水、不純物
80～125°Cに加熱されたリグニン	 高 M_w マクロモノマー	低分子量リグニンと水の蒸発
150°C以上に加熱されたリグニン		リグニン架橋結合
ラクトン系化合物		選択的に使用
ジクロロ酸、酸二無水物、二価酸、またはイソシアネート		
熱可塑性リグニン縮重合体	 熱可塑性溶融	

【0048】

前記表1にも示したように、本発明の好ましい実施形態によれば、前記リグニンをラクトン系化合物と反応させて中間体を製造した後、これをジクロロ酸、酸二無水物及び二価酸のうち酸基を二つ以上持つ反応物とエステル縮合反応させたり、イソシアネート基を二つ以上持っている群から選択される一つ以上の反応物とウレタン反応させ、熱可塑性リグニン縮重合体を製造できる。以下、順次に説明する。

【0049】

まず、本発明の一具現例によって、リグニン分子内のヒドロキシル基と反応する酸基を

10

20

30

40

50

二つ以上持つ多機能酸群の物質には、ジクロロ酸、酸二無水物または二価酸がある。

【0050】

ジクロロ酸の具体例には、スクシニルクロリド、グルタリルクロリド、アジポイルクロリド、ピメロイルクロリド、スペロイルクロリド、アゼラオイルクロリド、セバコイルクロリド、1,9-ノナンジカルボン酸クロリド、1,10-デカンジカルボン酸クロリド、オキサリルクロリド、マロニルクロリド、イソフタリルクロリド、テレフタロイルクロリドなどが挙げられる。

【0051】

酸二無水物 (dianhydrides) 系の物質には、マレイン酸二無水物 (maleic anhydride) 、ピロメリット酸二無水物 (pyromellitic dianhydride) 、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride) 、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride) 、3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride) 、3,3',4,4'-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride) 、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride) 、4,4'- (4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (4,4'-oxydiphthalic dianhydride) 、4,4'- (4,4'-isopropylidenediphenoxo)-bis(phthalic anhydride)) 、2,2'-ビス- (3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
10

【0052】

二価酸には、テレフタル酸、無水フタル酸、セバシン酸、メタクリル酸 (M A A ; meth acryl acid) 、コハク酸 (succinic acid) 、ドデカン二酸 (dodecanedioic acid) 、ダイマー酸 (dimer acid) 、水素化ダイマー酸 (hydrogenated dimer acid) 、マレイン酸 (maleic acid) 、アジピン酸 (adipic acid) 、ジリノール酸 (dilinoleic acid) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

一方、リグニン分子内のヒドロキシル基とウレタン反応可能なイソシアネート基を二つ以上持っている反応物の例には、メチレンジイソシアネート (M D I ; methylene di-isocyanate) 、トルエンジイソシアネート (T D I ; toluene di-isocyanate) 、イソホロンジイソシアネート (I P D I ; isophorone di-isocyanate) 、ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I ; hexamethylene di-isocyanate) 、キシレンジイソシアネート (X D I ; xyline di-isocyanate) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
30

【0054】

本発明の好ましい実施形態によれば、リグニンのヒドロキシル基の当量に対して前記反応物の当量比、すなわち、[反応物の当量] : [リグニンの当量] は、1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲で液状反応させる。

【0055】

また、本発明の好ましい実施形態によれば、ジオールまたはポリオールを当量比、すなわち、[ジオールまたはポリオールの当量] : [リグニンの当量] が 0.1 : 1 ~ 10 : 1 の当量比内でさらに混合して反応させ、リグニン縮重合体の間に中間鎖を共重合物またはグラフト形態で含ませるか、またはリグニン縮重合体を線形に誘導してもよい。
40

【0056】

ジオールまたはポリオールの例には、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルポリオール、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

ラクトン系化合物の具体例としてカプロラクトンを使用する場合の反応式を例とすれば、以下のとおりである。まず、リグニンとカプロラクトンとが重合反応して、リグニン系ポリカプロラクトンを形成できる。

【0058】

前記表1にも示したように、本発明の好ましい実施形態によれば、前記リグニンをラクトン系化合物と反応させて中間体を製造した後、これをジクロロ酸、酸二無水物及び二価酸のうち酸基を二つ以上持つ反応物とエステル縮合反応させたり、イソシアネート基を二つ以上持っている群から選択される一つ以上の反応物とウレタン反応させ、熱可塑性リグニン縮合体を製造できる。以下、順次に説明する。

【0059】

まず、本発明の一具現例によって、リグニン分子内のヒドロキシル基と反応する酸基を二つ以上持つ多機能酸群の物質には、ジクロロ酸、酸二無水物または二価酸がある。

【0060】

ジクロロ酸の具体例には、スクシニルクロリド、グルタリルクロリド、アジポイルクロリド、ピメロイルクロリド、スペロイルクロリド、アゼラオイルクロリド、セバコイルクロリド、1,9-ノナンジカルボン酸クロリド、1,10-デカンジカルボン酸クロリド、オキサリルクロリド、マロニルクロリド、イソフタリルクロリド、テレフタロイルクロリドなどが挙げられる。

【0061】

酸二無水(dianhydrides)物系の物質には、マレイン酸二無水物(maleic anhydride)、ピロメリット酸二無水物(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(3,3',4,4'benzophenonetetracarboxylic dianhydride)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride)、3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(4,4'-oxydiphthalic dianhydride)、4,4'-
-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)-ビス(フタル酸無水物)(4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxyl)-bis(phthalic anhydride))、2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

二価酸(diacids)には、テレフタル酸、無水フタル酸、セバシン酸、メタクリル酸(MAA; methacryl acid)、コハク酸(succinic acid)、ドデカン二酸(dodecanedioic acid)、ダイマー酸(dimer acid)、水素化ダイマー酸(hydrogenated dimer acid)、マレイン酸(maleic acid)、アジピン酸(adipic acid)、ジリノール酸(dilinoleic acid)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

一方、リグニン分子内のヒドロキシル基とウレタン反応可能なイソシアネート基を二つ以上持っている反応物の例には、メチレンジイソシアネート(MDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】

本発明の好ましい実施形態によれば、リグニンのヒドロキシル基の当量に対して前記反応物の当量比、すなわち、[反応物の当量] : [リグニンの当量]は、1:1~10:1の範囲で液状反応させる。

【0065】

また、本発明の好ましい実施形態によれば、ジオールまたはポリオールを当量比、すな

10

20

30

40

50

わち、[ジオールまたはポリオールの当量] : [リグニンの当量] が 0.1 : 1 ~ 10 : 1 の当量比内でさらに混合して反応させ、リグニン縮重合体の間に中間鎖を共重合物またはグラフト形態で含ませるか、またはリグニン縮重合体に中間鎖を線形に導入してもよい。

【0066】

ジオールまたはポリオールの例には、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルポリオール、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0067】

ラクトン系化合物の具体例としてカプロラクトンを使用する場合の反応式を例とすれば、以下のとおりである。まず、リグニンとカプロラクトンとが重合反応して、リグニン系ポリカプロラクトンを形成できる。

【0069】

このように製造されたリグニン系ポリカプロラクトンは、ジクロロ酸と反応して、リグニン系ポリカプロラクトンの重縮合体を形成できる。

【0071】

本発明において、リグニンと反応して熱可塑性リグニン縮重合体を形成できる物質、すなわち、ジクロロ酸、酸二無水物または二価酸のように酸基を二つ以上持っている反応物、あるいはイソシアネート基を二つ以上持っている反応物は、互いに混合して使用し、反応の順序を任意に調節することも可能である。例えば、多機能性酸との反応、ポリオールとの反応及びリグニンとの反応を順次に行ったり、ポリオールとリグニンとを同時に多機能性酸と反応させ、リグニン分子間の鎖を成長させることも可能であるが、特に限定されない。

20

【0072】

前記反応は、各反応物質を溶媒なく、または溶媒に溶かした後の反応物の特性によって、60~150℃で10分~4時間実施する。反応溶媒は、極性有機溶媒であって、ジメチルアセトアミン、DMSOなどを使用できる。

【0073】

30

触媒は、一般的なアミン系触媒または有機金属触媒を使用できる。アミン系触媒の例には、ジメチルシクロヘキシリアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチレンブタンジアミン(TMBDA)、ペンタメチルジプロピレントリアミン、N-(3-ジメチルアミノブロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン、1,3,5-(トリス(3-ジメチルアミノ)プロピル)-ヘキサヒドロ-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0074】

有機金属触媒には、水銀、鉛、錫(例えば、ジブチル錫ジラウレート)、ビスマス(例えば、ビスマスオクタノエート)、亜鉛などを含む有機金属触媒を使用できる。

【0075】

40

以上のように製造されたリグニン縮重合体は、商用高分子とブレンディングされ、押出工程及び射出工程により複合材料を製造するのに用いられる。

【0076】

具体的には、本発明によるリグニン縮重合体は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレートなどの商用樹脂とブレンディングされ、成形品の製造に用いられる。

【0077】

成形品に要求される物性によって、当業界で通常使われるその他の強化剤をさらに含んでもよい。特に、機械的物性と難燃性などを改善するために、親環境的なジュート繊維、竹繊維など天然物から得られた繊維、セルロース繊維などを強化剤として使用して、ブレ

50

ンディングに使用でき、ナノ強化剤としてモンモリロナイト、カーボンナノチューブ、酸化グラフェン、還元グラフェン、グラフェンなどを共に配合してもよい。

【0078】

本発明による熱可塑性リグニン縮重合体の配合量は、好ましくは、高分子樹脂100重量部当たり1～60重量部、より好ましくは、5～30重量部であるが、特に制限されるものではなく、所望の物性によって調節すればよい。

【実施例】

【0079】

以下、本発明の具体的な実施例を挙げて説明する。下記実施例は、本発明の例示に過ぎず、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

10

【0080】

〔実施例1〕

クラフトリグニンの製造

1000m1の黒液(pH=12、茂林製紙社製)を60で30分間二酸化炭素でバージングした後、溶液のpHを9に調整すると沈殿が生じ始めた。溶液を激しく攪拌しながら、0.2Mミョウバン(alum)5000m1を添加してpHが4となるようにした。沈殿物を濾過し、48時間真空乾燥してクラフトリグニンを得た。

【0081】

リグニン縮重合体の製造

2.5gのクラフトリグニン(数平均分子量6500、重量平均分子量4700)を22.5m1のジメチルアセトアミド(DMAc;純正化学社製)に60で1時間溶かし、カプロラクトン(CL)をリグニン溶液に[CL]/[OH]リグニンの当量比が2となるように添加した後に80で反応させ、塩化セバコイル(SC;C₁₀H₁₆O₂C₁₂、Sigma-Aldrich社製)も同一な溶媒に20重量%となるように溶解させた。

20

【0082】

[酸]/[OH]リグニンの当量比が1となるように二つの溶液を混合し、触媒としてトリエチルアミン(TEA;三全化学社製)を少量ゆっくり添加した。反応混合液を100に加熱しながら攪拌した。このように製造されたリグニン縮重合体の重量平均分子量は、約9,600と確認された。

【0083】

30

粘度の測定

実施例1で製造されたリグニン縮重合体の粘度は、コン・プレート粘度計を使用して、温度による粘度変化を測定した(振幅gamma=3%、角周波数omega=10rad/s、温度=30～200、温度速度=5/分)。その結果は図5に示す。図5から、実施例1のリグニン縮重合体は、90での溶融粘度が10,000Pa.s以下であり、180での溶融粘度が1,000Pa.s以下であって、熱可塑性であるので、溶融加工ができるということが分かる。

【0084】

重量減少

TGA法(TGA-2050、ティー・エイ・インスツルメント社製)を用いて、実施例1のリグニン縮重合体とクラフトリグニン(比較例)の重量減少を比較した(図6参照)。クラフトリグニンは、ほぼ80で2%の重量減少が生じることを分かり、このような重量減少は、加熱時に生じた煙と臭いによるものである。一方、実施例1のリグニン縮重合体は、200に達して始めて、約1.5%の重量減少が生じた。この減少量は、リグニンの分解とは関係なく、水分や更なる重合反応による重量減少と見られ、工程中では感知されない。したがって、一般的なポリプロピレン(PP)を用いた高分子工程に適用可能であることが分かる。

40

【0088】

〔実施例2〕

カプロラクトン(CL)をリグニン溶液に[CL]/[OH]リグニンの当量比が2と

50

なるように添加した後に 80 °C で反応させ、次いで、[COCl] / [OH] リグニンの当量比が 2 となるように塩化セバコイル溶液を前記リグニン系ポリカプロラクトンと室温で混合した。混合物を激しく攪拌しながら、TEA (TEA / SC のモル比 1) をゆっくり添加した。反応混合物を 120 °C に維持した後に濾過し、水で洗浄して乾燥させた。製造されたリグニン縮重合体の重量平均分子量は約 10,500 であり、ガラス転移温度は 143 °C であった。180 °C での溶融粘度は、10,000 Pa·s 以下と確認された。

【0090】

【製造例 1】

実施例で製造された熱可塑性リグニン縮重合体を、押出工程及び射出工程により複合材料を製造した。

10

【0091】

ポリプロピレン (GS カルテックス社製 HT 42)、実施例 2 で製造されたリグニン縮重合体及びジュート繊維 (jute fiber) を下記表 2 の組成で配合し、80 °C のオーブンで 3 時間乾燥した後、押出機 (二軸スクリュー押出機) で混合押出してペレットを製造した。下記表 2 において、ペレットの組成は、PP の重量を 100 に換算した際の重量を表す。

【0092】

【表 2】

	ポリプロピレン (P)	ジュート繊維 (J)	リグニン (L)	リグニン縮重合体 (M)
PP	100	0	0	0
PJ20	100	20	0	0
PJ20M5	100	20	0	5
PJ20L5M5	100	20	5	5
PJ20L5	100	20	5	0

20

【0093】

ペレットを 80 °C の真空オーブンで 3 時間乾燥した後、標準引張試験片 (ASTM D 638、Type 1) をアイゾッドバー (ASTM D 256) で射出成形した (住友射出成形機 ; Promat 40 / SG 25 A、バレル温度 200 °C、ダイ温度 210 °C)。このように製造された射出試片の様子は図 8 に示すとおりである。

30

【0094】

図 9 は、DSC (differential scanning calorimetry) で測定された溶融熱及び溶融点を示している。純粋な PP 素材と比較する際、リグニン縮重合体が含まれた PP 複合材料も PP と同様な溶融特性を表すことが分かる。

【0095】

機械的物性の評価

製造例 1 で製造された試片を使用して、熱可塑性リグニン縮重合体を押出工程及び射出工程により複合材料を製造した後、機械的物性を ASTM D 638 法を用いて測定した。

40

【0096】

図 10 ないし図 12 は、既存の PP と、様々な含量のリグニン縮重合体及びジュート繊維を変化させた際に製造された試片の引張強度、引張伸び率及び引張弾性率を比較している。リグニン縮重合体とジュート繊維とを含む試片の引張強度と引張弾性率は、純粋な PP 素材のものと類似しているか、それよりも高く、引張伸び率は、純粋な PP 素材のものよりも少し低いということが分かる。

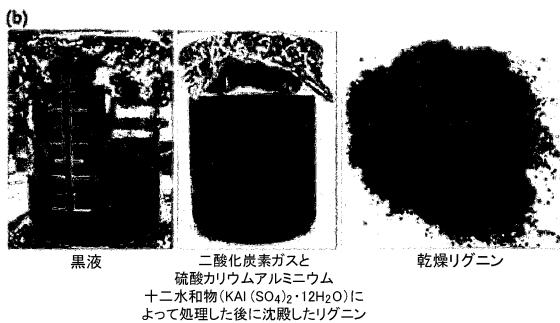
【産業上の利用可能性】

【0097】

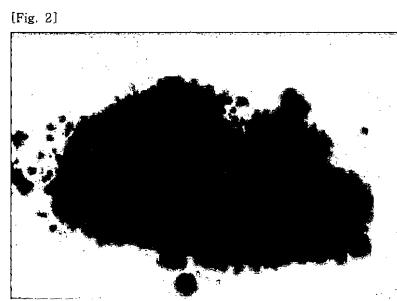
50

本発明によれば、リグニンが熱可塑性を持つことで溶融加工が可能になるので、一般的の熱可塑性プラスチック成形工法である押出、射出、繊維紡糸、カレンダー掛け、真空成形、プレス工法などが全て可能になる。したがって、自動車、電気電子、土木、建築、日常用品などの高分子樹脂として活用できるので、需要が非常に増大するであろう。既存の高分子とのブレンディングによって親環境性を増大させ、材料コストを低減できる。また、熱安定性、強度、弾性、衝撃強度、軟化点、熱変形温度などの上昇が期待される。

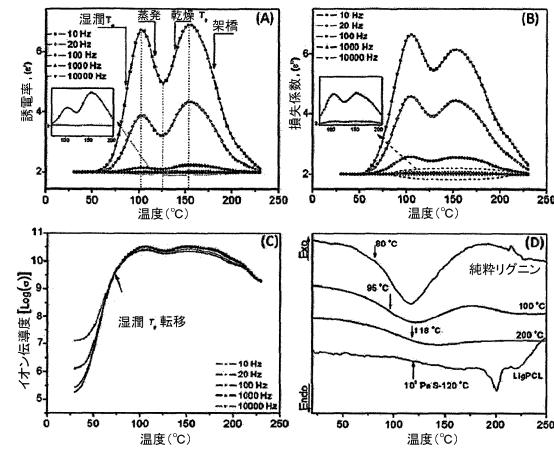
【図1】



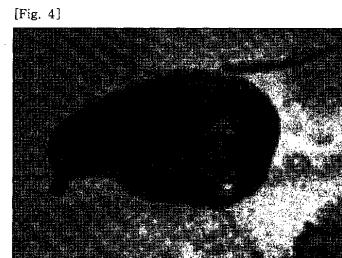
【図2】



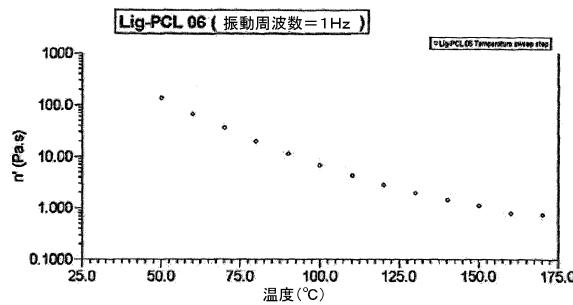
【図3】



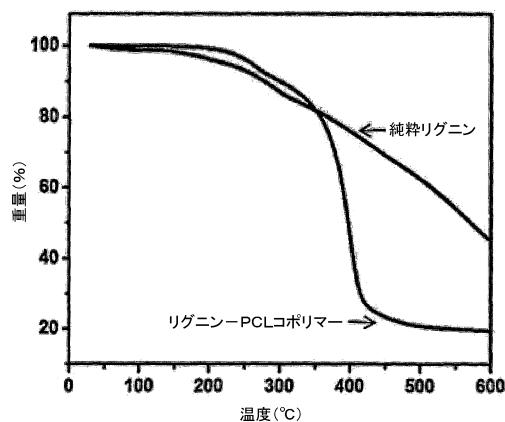
【図4】



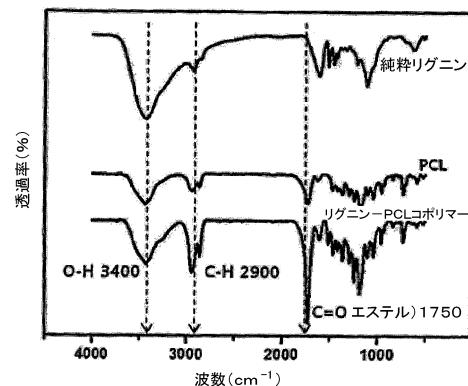
【図5】



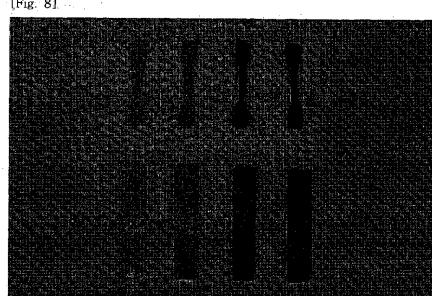
【図6】



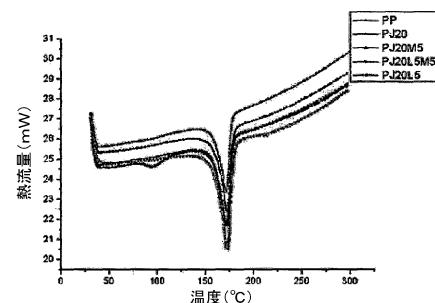
【図7】



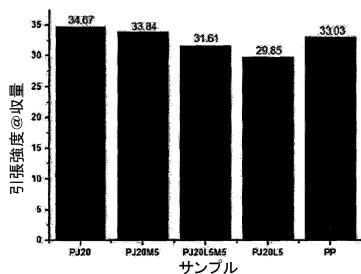
【図8】



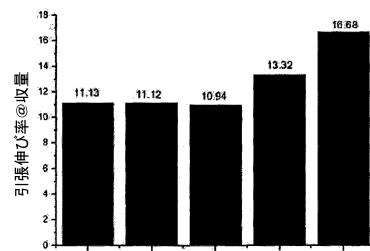
【図9】



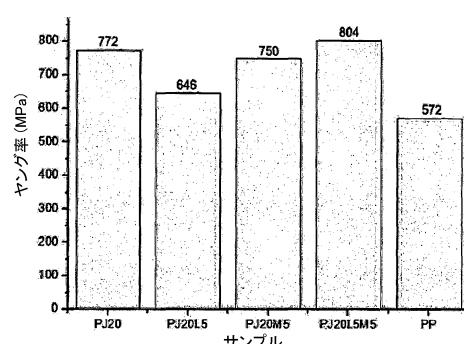
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(73)特許権者 515064799

キム , ドン・クワン

KIM , DONG KWAN

大韓民国 137 921 ソウル ソチョ グ ソチョジョンガン 口 188 ピー 250

1

B 2501, 188, SEOCHOJUNGANG RO, SEOCHO GU, SE
OUL 137 921, REPUBLIC OF KOREA

(74)代理人 110001818

特許業務法人R & C

(72)発明者 ナム , ジェ ド

大韓民国 135 993 ソウル ガンナム グ ゲポ 口 516 ジュゴン・アパートメン
ト 609 202

(72)発明者 キム , ドン・クワン

大韓民国 137 921 ソウル ソチョ グ ソチョジョンガン 口 188 ピー 250
1

(72)発明者 ナム , ジュン・ホーン

大韓民国 135 993 ソウル ガンナム グ ゲポ 口 516 ジュゴン・アパートメン
ト 609 202

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開2009-263414 (JP, A)

特開平11-071401 (JP, A)

特開2011-221489 (JP, A)

特開2011-042168 (JP, A)

特開2003-113326 (JP, A)

国際公開第2012/018422 (WO, A1)

T.Hatakeyamaら, Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives, Polymer, ELSEVIER, 2002年, 第43巻, 1177-1182頁

高野 俊幸, リグニンの利用に向けて, ネットワークポリマー, 2010年, 第31巻第5号, 213-223頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 64/42

C08G 81/00 - 85/00

C08H 1/00 - 99/00

C09H 1/00 - 9/04

C08L 1/00 - 101/14