

(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
2011年8月18日(18.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/099544 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 97/00 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052833
- (22) 国際出願日: 2011年2月10日(10.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-027547 2010年2月10日(10.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小船 美香 (KOBUNE, Mika) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 小山 直之 (KOYAMA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 後藤 昭人 (GOTOU, Akihito) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 菊地 郁子 (KIKUCHI, Ikuko) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 助川 智史 (SUKEGAWA, Tomofumi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2-5番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2011/099544 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY AND COMPOSITE MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形体及び複合成形体

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition containing lignin and a curing agent, which is characterized in that the lignin is soluble in an organic solvent and contained therein in an amount of 10-90% by mass. By using the resin composition, a molded body and a composite molded body, which are mainly formed from a plant-derived material and provided with flame retardancy and antibacterial properties, can be obtained.

(57) 要約: リグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを10~90質量%含む樹脂組成物を用いることにより、植物性資源を主原料とし、かつ難燃性、抗菌性を付与した成形体及び複合成形体を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、成形体及び複合成形体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びその樹脂組成物を含む成形体及び複合成形体に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、化学製品には石油、石炭などの化石資源を原料としていたが、近年、カーボンニュートラルの概念導入によりバイオマスプラスチックの需要が高まっている。近年、包装資材、家電製品の部材、自動車用部材などのプラスチックを植物由来樹脂（バイオプラスチック）に置き換える動きが活発化している。

[0003] 前記植物由来樹脂の具体例としては、ジャガイモやサトウキビやトウモロコシ等の糖質を醗酵させて得られた乳酸をモノマーとし、これを用いて化学重合を行い作製したポリ乳酸：PLA（Poly Lactic Acid）や、澱粉を主成分としたエステル化澱粉、微生物が体内に生産するポリエステルである微生物産生樹脂：PHA（Poly Hydroxy Alkanoate）、醗酵法で得られる1, 3-プロパンジオールと石油由来のテレフタル酸とを原料とするPTT（Poly Trimethylene Terephthalate）等が挙げられる。また、PBS（Poly Butylene Succinate）は、現在は石油由来の原料から作製されているが、今後においては、植物由来原料から作製する研究が開発されており、特にPBSの主原料の一つであるコハク酸を植物から作製する技術についての開発がなされている。

[0004] これらの植物由来原料を用いた樹脂は、電気／電子関係用部品、OA関連用部品または自動車部品に加え、便座・台所・風呂場まわり等のサニタリー分野、雑貨、建築資材などの幅広い分野に導入されている。特に、電気／電子関係用部品、OA関連用部品または自動車部品用途では、安全上の問題か

ら難燃性が要求される。

[0005] また、近年、これらに使われている製品において細菌や黴が繁殖し、人体に悪影響を及ぼすことが指摘されており、抗菌性を付与することが求められている。

[0006] これまでにも、植物由来原料を用いた樹脂、特にポリ乳酸樹脂の難燃化、抗菌化に関しては種々の試みがなされてきた。しかし、前記物性を向上させるために、石油系樹脂を用いており、その含有量を増やす分、環境負荷を低減化させる観点からの、化石資源使用量削減や二酸化炭素排出量削減の効果が低下してしまうという課題があった。

[0007] 公知の難燃剤としては、臭素系・ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、窒素化合物系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤が挙げられる（特許文献1及び2参照）。従来においても各種難燃剤が知られているが、上記の難燃剤は、有効に機能を発揮させるための添加量が多く、樹脂100質量部に対して10～30質量部、多いものでは50質量部程度必要とする場合もある。

これらの難燃剤は、化石資源を原料として合成されているものであるから、主材料として植物由来樹脂を用いたとしても、環境負荷削減効果は低いものとなっていた。

[0008] また、難燃剤自体の有害性も検討しなければならない。例えば、臭素系難燃剤は、焼却時に熱分解によりダイオキシン類が発生する。またリン系難燃剤は、化学物質過敏症（アレルギー）を引き起こす恐れもあり、今後において、難燃剤は、生体に無害かつ安全で、かつ少量であっても実用上十分な難燃効果が得られるものであることの要望が高まっている。

[0009] 抗菌性を付与する方法としては、抗菌剤を熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に練り込むか、あるいは表面に抗菌剤を塗布する方法がある（特許文献3参照）。現状では、抗菌剤としては無機系抗菌剤が主に練り込みに使用され、一方、有機系抗菌剤が主に液状で製品に塗布して使用されている。無機系抗菌剤の代表例は、銀などの金属で置換されたゼオライトや合成鉱物などが挙

げられ、有機抗菌剤としては、クロロヘキシジン、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0010] 一方、天然由来の抗菌剤の検討もされ始めている。天然物由来の有機系抗菌剤としては、ヒノキチオール、ワサオーロ（有効成分；アリルイソチオシアネート）、わさび、しょうが、等各種あり、天然物由来という長所はあるものの、一般的に樹脂の加工温度に耐えない、供給が限られて入手困難、樹脂との相溶性を改善するために他の添加剤を加えなければならない等の問題点があった。

リグニンは、植物から得ることができる。しかし、国内で容易に入手できるリグニンとして、例えば、製紙製造工程残渣から得られるリグニンスルホン酸塩が挙げられるが、水溶性であり、有機溶剤に難溶である。そのため、硬化剤及び硬化促進剤との相溶性が悪く、均質な硬化物を得るのが困難であった。また、リグニンスルホン酸塩には硫黄が含まれる。電子材料分野では、樹脂組成物中の硫黄が製品の安定性に悪影響を及ぼすことが知られている。このことから、硫黄量が多いリグニンを原料とした場合は、製品の使用が限定される恐れがある。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2007-002120号公報
特許文献2：特許第4423947号公報
特許文献3：特開2009-286933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] そこで本発明においては、環境負荷低減化の観点から、植物由来の樹脂組成物を提供することを目的とする。特に植物由来であるリグニンを主原料とし、かつ難燃性、抗菌性を付与した樹脂組成物、成形体及び複合成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は以下の通りである。

(1) リグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを10～90質量%含むことを特徴とする樹脂組成物。

(2) リグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを30～90質量%含むことを特徴とする樹脂組成物。

(3) リグニンの重量平均分子量が100～10000である(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4) リグニンの重量平均分子量が500～10000である(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(5) リグニン中の硫黄原子の含有率が2質量%以下である(1)～(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) リグニンが、水のみを用いた処理方法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである(1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(7) リグニンが植物原料に水蒸気を圧入し、瞬時に圧力を開放することで植物原料を爆砕する水蒸気爆砕法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(8) 硬化剤がエポキシ樹脂である(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(9) 硬化剤がイソシアネートである(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(10) 硬化剤がアルデヒド又はホルムアルデヒドを生成する化合物である(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(11) 硬化剤が多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物から1つない

し2つ以上選択されたものである(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(12) 硬化剤が不飽和基を含む多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物から1つないし2つ以上選択されたものである(1)～(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(13) (1)～(12)のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて形成されてなる成形体。

(14) リグニン及び熱硬化性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～90質量%含むことを特徴とする複合成形体。

(15) リグニン及び熱硬化性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～60質量%含むことを特徴とする複合成形体。

(16) リグニン及び熱可塑性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～90質量%含むことを特徴とする複合成形体。

(17) リグニン及び熱可塑性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～60質量%含むことを特徴とする複合成形体。

(18) リグニンの重量平均分子量が100～10000である(14)～(17)のいずれかに記載の複合成形体。

(19) リグニンの重量平均分子量が500～10000である(14)～(17)のいずれかに記載の複合成形体。

(20) リグニン中の硫黄原子の含有率が2質量%以下である(14)～(19)のいずれかに記載の複合成形体。

(21) リグニンが、水のみを用いた処理方法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである(14)～(20)のいずれかに記載の複合成形体。

(22) リグニンが植物原料に水蒸気を圧入し、瞬時に圧力を開放することで植物原料を爆砕する水蒸気爆砕法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである(14)～(21)のいずれかに記載の複合成形体。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、化石資源使用量の削減、及び二酸化炭素の排出量の低減効果が得られ、環境負荷低減化に好適な樹脂組成物が提供でき、なおかつ、成形性、加工性に優れた植物由来樹脂組成物及び成形体を提供できた。また、リグニンを主原料とすることで、耐熱性に優れ、高強度な成形体を提供できた。
- [0015] 本発明によれば、リグニンを主原料としたことにより、前記効果に加え、難燃効果を付与した植物由来樹脂組成物を提供できた。
- [0016] 本発明によれば、リグニンを主原料としたことにより、前記効果に加え、抗菌効果を付与した植物由来樹脂組成物を提供できた。
- [0017] 本発明によれば、リグニンを主原料としたことにより、前記効果に加え、難燃かつ抗菌効果を付与した植物由来樹脂組成物を提供できた。
- [0018] 本発明は、リグニンを主原料とすることにより、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性を付与した樹脂組成物、成形体、複合成形体を提供する。
- [0019] 有機溶剤に可溶性リグニンを主原料とすることで、硬化剤との相溶性が向上し、容易に成形することが可能となった。
- [0020] 硫黄原子の含有率が2質量%以下のリグニンを主原料とすることで、不純物含有量の少ない樹脂組成物、成形体、複合成形体を提供する。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、上記本発明をさらに詳細に説明する。

本発明はリグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを10～90質量%含む樹脂組成物である。10質量%未満であると、リグニンに起因する効果(すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等)を十分に達成することができない。90質

量%を超えると成形性が劣化するおそれがある。この観点から、この樹脂組成物中のリグニンの含有量は、好ましくは30～90質量%、より好ましくは30～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%、特に好ましくは40～50質量%である。

なお、後述するとおり、この樹脂組成物は更に硬化促進剤を含んでいてもよく、また、硬化剤及び硬化促進剤が、リグニン原料からなることが好ましい。

[0022] リグニンの重量平均分子量は、ポリスチレン換算値において、100～10000が好ましく、溶媒溶解性の観点から100～5000がより好ましい。リグニンの重量平均分子量が5000以下のリグニンを有機溶剤に溶解すると各種の有機溶剤に対して良好に溶解する。さらに2000より小さいほうが溶解性に優れることから、溶媒溶解性の観点から100～2000が特に好ましい。一方、リグニンの構造を活かした樹脂組成物を得る観点では500より大きいほうが好ましく、さらに1000より大きいほうが好ましく、2000より大きいほうがさらに好ましい。よって、溶解性、成形性、樹脂組成物の両特性の観点から、リグニンの重量平均分子量は500～5000が好ましく、1000～5000がより好ましく、2000～5000が特に好ましい。

[0023] リグニンは植物から得られるポリフェノールを主成分とする。リグニンの基本骨格はヒドロキシフェニルプロパン単位を基本単位とする構造である。植物は親水性の線状高分子の多糖類（セルロースとヘミセルロース）と疎水性の架橋構造リグニンの相互侵入網目（IPN）構造を形成している。リグニンは植物の約25質量%を占め、不規則かつ極めて複雑なポリフェノールの化学構造をしている。本発明は植物から得られたこの複雑な構造をそのまま活かし、樹脂原料とすることで、難燃性、抗菌性を有する樹脂組成物を提供した。

[0024] なお、本発明において、リグニンとは、植物中のリグニンをセルロース及びヘミセルロースと分離する工程において、物理的に粉碎又は化学的に分解

し、植物より分離したリグニンを意味する。また、分離工程において、用いた溶剤、触媒により、リグニンをアセチル化、メチル化、ハロゲン化、ニトロ化、スルホン化、フェノール化、硫化ナトリウムや硫化水素との反応等により作製されたリグニン誘導体も含んでいてもよい。また、リグニン以外の例えばセルロースやヘミセルロースのような成分が、多少含まれていても良い。

[0025] 植物からリグニンを分離し取り出す方法としては、クラフト法、硫酸法、爆砕法などが挙げられる。現在多量に製造されているリグニンの多くは、紙やバイオエタノールの原料であるセルロース製造時に残渣として得られる。入手可能なリグニンとしては、主に硫酸法により副生するリグニンスルホン酸塩があげられる。他にもアルカリリグニン、オルガノソルブリグニン、ソルポリシスリグニン、糸状菌処理木材、ジオキサリグニン及びミルドウッドリグニン、爆砕リグニンなどがある。本発明に用いるリグニンは取り出す方法によらず、上記記載のリグニンをを用いることができる。植物原料としては、リグニンが取り出せれば特に限定しないが、例えば、スギ、竹、稲わら、麦わら、ひのき、アカシア、ヤナギ、ポプラ、バガス、とうもろこし、サトウキビ、米穀、ユーカリ、エリアンサスなどが挙げられる。

[0026] リグニンの水酸基当量はどの範囲にあっても良いが、水酸基当量小さい(すなわち、リグニン一分子当たりの水酸基量が多い)と、架橋点が多くなることから、架橋密度を上げる効果がある。一方、水酸基当量大きい(すなわち、リグニン一分子当たりの水酸基量が少ない)と架橋点が少なくなることから、同じ架橋点数を得るためには、リグニンを多く添加する。この時、リグニン量が増加することから、環境負荷低減効果の大きい樹脂組成物となりえる。

架橋密度を高くする観点からは、水酸基等量が小さい方が良く、一方、樹脂生物及び成形体の環境負荷低減の観点からは、水酸基当量は大きい方が好ましい。水酸基当量はこれらのバランスを考え選択する。

前述したように、水酸基当量の値により、配合量を変える必要はある。し

かし、本発明のリグニン添加量は硬化剤と当量配合する1つの条件に限定されない。本発明はリグニンの水酸基当量によらず、リグニンの添加量に依存して、環境負荷低減、難燃、抗菌効果を付与するものである。

[0027] リグニンを取得する上記方法の中で、水を用いた分離技術を用いた方法が好ましく、特に、水蒸気爆砕法が好ましい。水蒸気爆砕法は高温高圧の水蒸気による加水分解と、圧力を瞬時に開放することによる物理的破碎効果により、植物を短時間に破碎するものである。この方法は硫酸法、クラフト法など他の分離方法と比較し、硫酸、亜硫酸塩等を用いることなく、水のみを使用するので、クリーンな分離方法である。この方法では、リグニン中に硫黄原子を含まないリグニン、又は、硫黄原子の含有率が少ないリグニンが得られる。通常、リグニン中の硫黄原子の含有率は、2質量%以下であるが、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。本発明者らは、さらに、爆砕物から有機溶剤によりリグニンを抽出することにより、リグニンの分子量を制御し得ることを見出した。

[0028] 本発明で用いるリグニンの抽出に用いる有機溶剤は、1種又は複数種のアルコールを含むアルコール溶媒、アルコールと水を混合した含水アルコール溶媒、そのほかの有機溶剤または、水と混合した含水有機溶剤を使用することができる。水にはイオン交換水を使用することが好ましい。水との混合溶媒の含水率は0質量%~70質量%が好ましい。リグニンは水への溶解度が低いため、水のみを溶媒とするとリグニンを抽出することが困難である。また、用いる溶媒を選択することにより、得られるリグニンの重量平均分子量を制御することが可能である。

[0029] 本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含んでいてもよい。本発明の樹脂組成物は、ワニス状にして、利用可能である。樹脂組成物に含まれる有機溶剤、あるいは、リグニンの抽出に用いられる有機溶剤としてはアルコール、トルエン、ベンゼン、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル）、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、酢酸メ

チル、酢酸エチル、アセトン、テトラヒドロフランなどがあり、これらは単独で又は二種類以上混合して用いることができる。樹脂組成物中の有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ワニス状では、10～80質量%である。

[0030] アルコールにはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクノヘキサノールなどのモノオール系とエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミンなどのポリオールが挙げられる。また、天然物質から得られるアルコールであることが、環境負荷低減化の観点で更に好ましい。具体的には、天然物質から得たメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリン、ヒドロキシメチルフルフラールなどが挙げられる。

[0031] 本発明で用いる硬化剤としてエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂にはビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールSグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールADグリシジルエーテル型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ、ビフェニル型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシがある。また、さらに天然由来物質から得られたエポキシ樹脂であることが環境負荷低減化の観点で好ましい。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステル類、エポキシ化アマニ油、ダイマー酸変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0032] また、硬化剤としては、上記のエポキシ樹脂が有するエポキシ基と、リグニンが有する水酸基とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。樹脂組成物中の硬化剤がリグニンの場合その含有量は、10～90質量%であることが好ましい。10質量%以上であると、リグニンに起因す

る効果（すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等）を十分に達成することができる。90質量%以下であると成形性の劣化が防止される。この観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、より好ましくは30～80質量%であり、更に好ましくは30～60質量%である。

[0033] 本発明で用いる硬化剤としてイソシアネートが挙げられる。イソシアネートには、脂肪族系イソシアネート、脂環族系イソシアネートおよび芳香族系イソシアネートの他、それらの変性体が挙げられる。脂肪族系イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等が挙げられ、脂環族系イソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。芳香族系イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等が挙げられる。イソシアネート変性体としては、例えば、ウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビューレット、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

[0034] また、硬化剤としては、上記のイソシアネートが有するイソシアネート基と、リグニンが有する水酸基とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。樹脂組成物中の硬化剤がイソシアネートの場合その含有量は、10～90質量%であることが好ましい。10質量%以上であると、リグニンに起因する効果（すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等）を十分に達成することができる。90質量以下であると成形性の劣化が防止される。この観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、より好ましくは30～90質量%であり、更に好ましくは60～90質量%である。

[0035] 本発明で用いる硬化剤としてアルデヒド又はホルムアルデヒドを生成する化合物が挙げられる。アルデヒドとしては、特に限定されず、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、

プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられる。また、ホルムアルデヒドを生成する化合物としてはヘキサメチレンテトラミンが挙げられる。特にヘキサメチレンテトラミンが好ましい。これらを単独または2種類以上組み合わせ使用することもできる。また、硬化性、耐熱性の面からヘキサメチレンテトラミンが好ましい。

[0036] また、硬化剤としては、上記のアルデヒド又はホルムアルデヒドを生成する化合物と、リグニンが有するフェノールとを反応させることにより得られるものであることが好ましい。樹脂組成物中の硬化剤がアルデヒド又はホルムアルデヒドを生成する化合物の場合その含有量は、10～90質量%であることが好ましい。10質量%以下であると、リグニンに起因する効果（すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等）を十分に達成することができる。90質量%以下であると成形性の劣化が防止される。この観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、より好ましくは30～80質量%であり、更に好ましくは30～60質量%である。

[0037] 本発明で用いる硬化剤として多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物が挙げられる。多価カルボン酸の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族多価カルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸が挙げられる。多価カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、マロン酸無水物、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、アジピン酸無水物、ピメリン酸無水物、スベリン酸無水物、アゼライン酸無水物、エチルナジック酸無水物、アルケニルコハク酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物等の脂肪族多価カルボン酸無水物や、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、フタル酸無水物

等の芳香族多価カルボン酸無水物が挙げられる。

また、硬化剤としては、上記の多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物と、リグニンが有する水酸基とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。その含有量は、10～90質量%であることが好ましい。10質量%以下であると、リグニンに起因する効果（すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等）を十分に達成することができる。90質量%以下であると成形性の劣化が防止される。この観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、より好ましくは30～80質量%であり、更に好ましくは30～60質量%である。

[0038] 本発明で用いる硬化剤として不飽和多価カルボン酸または不飽和多価カルボン酸無水物が挙げられる。不飽和多価カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、クロトン酸、 α -エチルアクリル酸、 α -n-プロピルアクリル酸、 α -n-ブチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などが挙げられる。また、不飽和多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シス-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタル酸無水物などが挙げられる。

また、硬化剤としては、上記の不飽和多価カルボン酸または不飽和多価カルボン酸無水物と、リグニンが有する水酸基とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。その含有量は、10～90質量%であることが好ましい。10質量%以下であると、リグニンに起因する効果（すなわち、環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性等）を十分に達成することができる。90質量%以下であると成形性の劣化が防止される。この観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、より好ましくは30～80質量%であり、更に好ましくは30～60質量%である。

[0039] 本発明の樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでいてもよい。樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、0.1～10質量%であることが好ましい。10質量%以下であると反応が促進されすぎることがなく、反応制御が容易となり、成形が容易となる。この観点から、樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は

、より好ましくは0.1～5質量%であり、更に好ましくは0.1～3質量%である。

[0040] 硬化促進剤としては、シクロアミジン化合物、キノン化合物、三級アミン類、有機ホスフィン類、金属塩類、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類などが挙げられる。

[0041] 本発明の成形体は、前記の樹脂組成物を用いて形成されてなることを特徴とする。また、前記樹脂組成物の形状が、平均粒子径10～5000 μm の粒子、粉碎物、繊維状物から選ばれる形状であることが好ましい。本明細書において、「平均粒子径」は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

[0042] 本発明の成形体は前記の樹脂組成物を、通常、射出成形機、トランスファー成形機、コンプレッション成形機などの樹脂用の成形機により、圧縮、押し出し、または、射出され、製造（成形）されるが、製造（成形）条件などは特に限定されない。

なお、例えば、射出成形機により、本発明の成形用樹脂コンパウンド材料を、ノズル温度80～200 $^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力1～30MPa、型締圧力1～30MPa、金型温度50～300 $^{\circ}\text{C}$ 、硬化時間1分～100分の条件で射出、成形し、さらに50～300 $^{\circ}\text{C}$ で1～8時間熱処理し、十分に硬化させる。また、例えば、80～250 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したコンプレッション成形機の金型へ、本発明の成形用樹脂コンパウンド材料を充填し、1～30MPa、1分～100分間加圧し、硬化、成形し、さらに50～250 $^{\circ}\text{C}$ で1～8時間、熱硬化処理し、十分に硬化させる。

[0043] 本発明の複合成形体は、前記のリグニンと、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とする。

[0044] 本発明の複合成形体において使用される熱硬化性樹脂は、通常の成形材料として用いられる熱硬化性樹脂の中から任意に選ぶことができる。具体的に

はエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂（BT樹脂と通称されている）などが挙げられる。

[0045] 本発明の複合成形体において使用される熱可塑性樹脂は、通常の成形材料として用いられる熱可塑性樹脂の中から任意に選ぶことができる。このようなものとしては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂および各種の熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。また、さらに好ましくは、植物由来の熱可塑性樹脂であることが好ましい。具体的には、ポリ乳酸（PLA）、エステル化澱粉、ポリヒドロキシアルカン酸（PHA）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、コハク酸、イタコン酸や1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールなどをモノマーとして合成されるポリエステル樹脂等が使用でき、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

本発明の複合成形体は、リグニンを3～90質量%含むことが必要である。3質量%未満であると、リグニンを含むことによる効果が得られない。リグニンの効果を十分に得るためには、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。90質量%を超えると成形性が劣化するおそれがある。成形性の観点からは、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。したがって、複合成形体中のリグニンの含有量は、3～90質量%であり、好ましくは10～80質量%であり、更に好ましくは30～80質量%である。

この複合成形体は、硬化剤を含んでいてもよく、更に硬化促進剤を含んでいてもよい。これら硬化剤及び硬化促進剤としては、上記の樹脂組成物に用いられたものと同様のものが挙げられる。また、この複合成形体のリグニン

として、上記のリグニンを含む樹脂組成物を用いてもよい。すなわち、この複合成形体は、上記の樹脂組成物と、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂とを含むものであってもよい。

- [0046] 本発明の複合成形体はリグニンをフィラとして熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂に添加し、リグニンによる上記効果（環境負荷低減化、耐熱性、難燃性、抗菌性）を付与したものであることを特徴とする。この場合、前述している樹脂組成物と異なり、リグニンは熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂と反応していなくても良く、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂に相溶、分散していれば良い。
- [0047] 本発明で得られる成形体及び複合成形体は任意の形に成形加工が可能である。例えば、電気／電子関係用部品、OA関連用部品または自動車部品、便座・台所・風呂場まわり等のサニタリー部品、雑貨、建築資材などの幅広い分野の各種部品に使用できる。
- [0048] 本発明の成形体及び複合成形体は、曲げ強度が、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上、特に好ましくは180MPa以上である。100MPa以下であると、使用する部品、製品によっては、割れ、破損しやすく、耐久性に劣る恐れがある。曲げ強度は必ずしも高くなくても良いが、高強度であればあるほど、使用可能な部品、製品が多くなり、選択肢が増加することから、より高い曲げ強度であることが好ましい。なお、曲げ強度の測定方法は、後述する。
- [0049] 本発明の成形体及び複合成形体は、ガラス転移温度が、部品、製品の使用環境によるが、好ましくは100℃以上であり、より好ましくは150℃以上、特に好ましくは、200℃以上である。ガラス転移温度が高いと、耐熱性が高く、使用可能な部品、製品が多くなり、選択肢が増加することから、より高いガラス転移温度であることが好ましい。このガラス転移温度の測定方法は、後述するとおりである。
- [0050] 本発明の樹脂組成物、成形体、複合成形体においては、必要に応じて各種添加剤成分、可塑剤（鉱油、シリコンオイル等）、滑剤、安定剤、酸化防止

剤、紫外線吸収剤、離型剤、防黴剤、高強度化繊維剤（ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維など）、無機充填材、有機充填材などをポリマー成分の重合時やポリマー成形体の成形加工時に配合することもできる。また、他の公知の難燃剤や抗菌剤と併用しても良い。さらに、環境負荷低減の観点から、紙粉、木粉、セルロース粉末、籾殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質、澱粉等の粉末状を添加しても良い。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0052] 〔製造例 1〕

（リグニンの抽出）

リグニン抽出原料としては、竹を使用した。適当な大きさにカットした竹を水蒸気爆砕装置の 2 L の耐圧容器に入れ、3.5 MPa の水蒸気を圧入し、4 分間保持した。その後バルブを急速に開放することで爆砕処理物を得た。洗浄液の pH が 6 以上になるまで得られた爆砕処理物を水により洗浄して水溶性成分を除去した。その後、真空乾燥機で残存水分を除去した。得られた乾燥体 100 g にアセトン 1000 ml を加え、3 時間攪拌した後、ろ過により繊維物質を取り除いた。得られた濾液から抽出溶媒（アセトン）を除去し、リグニンを得た。得られたリグニンは常温（25℃）で茶褐色の粉末であった。

[0053] 〔重量平均分子量測定〕

示差屈折計を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてリグニンの分子量を測定した。多分散度の小さいポリスチレンを標準試料として用い、移動相をテトラヒドロフランとして使用し、カラムとして株式会社日立ハイテクノロジーズ製ゲルパック GL-A 120S と GL-A 140S とを直列に接続して分子量測定を行った。その重量平均分子量は 29000 であった。

[0054] 〔硫黄原子の含有率測定〕

前記リグニンの硫黄原子の含有率は燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法により定量した。装置は株式会社三菱化学アナリテック製自動試料燃焼装置（AQF-100）及び日本ダイオネクス株式会社製イオンクロマトグラフ（ICS-1600）を用いた。前記リグニン中の硫黄原子の含有率は0.034質量%であった。

[0055] （溶剤溶解性）

溶剤溶解性としては、前記有機溶剤可溶リグニン1gを、有機溶剤10m lに加えて評価した。常温（25℃）で容易に溶解した場合は○、50～70℃で溶解した場合は△、加熱しても溶解しなかった場合を×として、評価した。溶剤群1としてアセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、溶剤群2としてメタノール、エタノール、メチルエチルケトンとして溶解性を評価した結果、溶剤群1ではいずれも○、溶剤群2ではいずれも△の判定であった。

[0056] 〔水酸基当量測定〕

前記で得られたリグニンの水酸基当量は無水酢酸ーピリジン法により水酸基価、電位差滴定法により酸価を測定し求めた（下記の水酸基当量の単位は、グラム／当量であって以下g／eq. で表わす。）。水酸基当量は130g／eq. であった。

[0057] （フェノール性水酸基とアルコール性の水酸基のモル比測定）

リグニンのフェノール性水酸基とアルコール性水酸基のモル比（以下P／A比）を以下の方法で決定した。リグニン2gのアセチル化処理を行い、未反応のアセチル化剤を留去し、乾燥させたものを、重クロロホルムに溶解させ、¹H-NMR（BRUKER社製、V400M、プロトン基本周波数400.13MHz）により測定した。アセチル基由来のプロトンの積分比（フェノール性水酸基に結合したアセチル基由来：2.2～3.0ppm、アルコール性水酸基に結合したアセチル基由来：1.5～2.2ppm）からモル比を決定したところ、P／A比は1.5であった。

[0058] [製造例 2]

リグニン抽出原料として、杉を使用しリグニンを抽出した。3.8 MPa の水蒸気を圧入し、2 分間爆砕した以外は製造例 1 と同様に処理しリグニンを得た。製造例 1 と同様に水酸基当量、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基のモル比、溶剤溶解性、重量平均分子量、硫黄原子の含有率を測定した。表 1 に結果を示す。

[0059] [比較製造例 1, 2]

比較として、製紙製造工程残渣から得られる高純度部分スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム（品名バニレックス N、日本製紙株式会社製）及びリグニンスルホン酸マグネシウム（品名サンエキス P 3 2 1、日本製紙株式会社製）を用いた。製造例 1 と同様に溶剤溶解性、硫黄原子の含有率を測定した。表 1 に結果を示す。

重量平均分子量は有機溶剤に不溶なため、製造例 1 とは異なる方法で測定した。示差屈折計を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて、標準試料としてポリエチレングリコール、移動相として炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アセトニトリル混合液、カラムとして株式会社日立ハイテクノロジーズ製ゲルパック GL-W550 を用いて分子量測定を行った。また、水酸基当量及びフェノール性水酸基とアルコール性水酸基のモル比測定は溶媒に溶解しなかったため測定ができなかった。

[0060]

[表1]

表1

	原料 (品名)	Mw	Mw/Mn	硫黄量 (質量%)	溶解性			エポキシ樹脂 との相溶性	水酸基当 量 (g/eq.)	P/A
					溶媒1	溶媒2	水			
製造例1	竹	2900	2.3	0.034	○	△	x	○	130	1.5
製造例2	杉	1800	1.9	0.009	○	△	x	○	116	0.9
比較製造例1	パニックス	4800	13.0	2.5	x	x	x	○	—	—
比較製造例2	サンエクス	5200	9.4	5.8	x	x	x	○	—	—

M_w : 重量平均分子量、M_n : 数平均分子量

溶解性 : ○常温で容易に溶解する、△50～70℃で溶解する、×溶解しない

溶媒 1 : アセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン

溶媒 2 : メタノール、エタノール、メチルエチルケトン

P/A : フェノール性水酸基とアルコール性水酸基のモル比

[0061] 製造例 1、2 のリグニンの硫黄量はそれぞれ、0.034 質量%、0.009 質量%であった。一方、比較製造例 1、2 の硫黄量はそれぞれ、2.5 質量%、5.8 質量%であり、硫黄を多く含んでいた。

[0062] リグニン溶解性の高い溶媒はアセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフランであった。メタノール、エタノール、メチルエチルケトンに常温（25℃）では難溶であり、50～70℃に加熱することにより溶解した。また、水には溶解しなかった。一方で、リグニンスルホン酸塩である比較製造例 1、2 は水に良く溶解するが、表 1 に示した有機溶剤には難溶であり、エポキシ樹脂との相溶性が悪かった。

[0063] 以下の実施例では、製造例 1 で作製したリグニンを用いた。

[0064] [実施例 1]

(樹脂組成物の作製)

製造例 1 で得たリグニン 100 g に硬化剤としてビスフェノール F 型エポキシ樹脂（品名 YDF-8170C、東都化成株式会社製、エポキシ当量 156 g/e q.）72 g、硬化促進剤として 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（品名キュアゾール 2PZ-CN、四国化成工業株式会社製）1 g を添加し、150℃の加熱ロールで 5 分混練した。得られた混練物を粉砕機により粉砕し、目開きが 1 mm の篩にかけ、平均粒径 0.6 mm 粒子（粉砕物）樹脂組成物を得た。この平均粒子径は、レーザー回折散乱方粒度分布測定装置 LS 13 320（ベックマン・コールター株式会社製）を用いて求めた。

[0065] (成形体の作製)

180°Cに加熱したコンプレッション成形機の金型へ前記に得られた樹脂組成物を充填し、4MPa、10分加圧し、硬化させた。さらに200°Cで4時間硬化処理し、十分に硬化させ、リグニンを55質量%含む成形体を得た。

[0066] [3点曲げ試験]

作製した電子機器用筐体の曲げ強度及び曲げ弾性率はマイクロフォース精密試験機（インストロン社製）を用い、3点曲げ試験により評価した。50×5×1mmの試験片を用い、支点間距離30mm、試験速度1mm/分で測定した。その結果、曲げ強度は202MPa、曲げ弾性率は4.7GPaであった。

[0067] [ガラス転移温度測定]

JIS K7244に準じて、粘弾性スペクトロメータ（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、EXSTAR DMS6100）を用いて貯蔵弾性率及び損失正接を測定し（サンプルサイズ：長さ40mm、幅5mm、厚さ1mm、チャック間20mm、25°C～350°C、昇温速度5°C/分、引張りモード、合成波（2Hz、1Hz、0.4Hz、0.2Hz、0.1Hz））、1Hz時の損失正接のピーク温度をガラス転移温度とした。成形体のガラス転移温度は135°Cであった。

[0068] (難燃性試験)

難燃性の評価としては、UL耐炎試験規格（UL-94）に準じて行った。試験片として前記筐体を、厚さ3mm、長さ130mm、幅13mmに切り出して使用した。この規格では、難燃性を有する組成物はその難燃性の大きな順にV-0、V-1、V-2、HBと格付けされる。試験片は、水平燃焼試験で燃焼速度40mm/分以下であり、HB相当の難燃性であった。

[0069] (抗菌性試験)

JIS Z2801に準じて、黄色ぶどう球菌に対する抗菌性を評価した。試験片（成形体）上に菌液（生菌数 $2.5 \sim 10 \times 10^5$ 個/mL）0.4mLを播き、フィルムをかぶせ35°C±1°C、24時間培養した。試

験片（成形体）上の生菌数を測定するため、サンプリングし、サンプルを適宜希釈し、寒天平板培養にて $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、48時間培養して生菌数を得た。

$$R = [\text{Log} (B/A) - \text{Log} (C/A)] = [\text{Log} (B/C)]$$

R：抗菌活性値

A：無加工試験片における接種直後の生菌数の平均値（個）

B：無加工試験片における24時間後の生菌数の平均値（個）

C：抗菌加工試験片における24時間後の生菌数の平均値（個）

抗菌活性値2以上を抗菌性ありとした。成形した樹脂組成物の抗菌活性値は、黄色ブドウ球菌に対して3.2であり、抗菌性を示した。

[0070] 〔植物度及び環境負荷低減効果の指標〕

樹脂組成物及び成形体における植物度をバイオマス由来の材料の含有率（質量%）で示した。日本バイオマスプラスチック協会では、既存の化石資源由来のプラスチック製品と識別するため、「バイオマスプラ識別表示制度」を制定し、製品中のバイオマスプラスチック度が製品の全重量に対し、25質量%以上のプラスチック製品であることを認証基準としている。このことから、植物度25質量%以上で環境負荷低減効果ありとした。

[0071] 〔実施例2～5〕

製造例1で得たリグニン100gに対し、硬化剤としてビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、多官能ナフタレン骨格型エポキシ樹脂をそれぞれ、80、96、78、77g添加し、実施例1と同様に硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（品名キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製）1gを添加し、混練、成形し、リグニンを51～58質量%含む成形体を得た。実施例1と同様の方法で難燃性試験、抗菌性試験、3点曲げ試験、ガラス転移温度測定を行った。表2に結果を示す。

[0072] 〔比較例1〕

ビスフェノールF型エポキシ樹脂100g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール2gを添加し、180℃に加熱した金型へ充填し、10分硬化させた。さらに200℃で4時間硬化処理し、十分に硬化させ、リグニンを含まない成形体を得た。実施例1と同様の方法で難燃性試験、抗菌性試験、3点曲げ試験、ガラス転移温度測定を行った。表2に結果を示す。

[0073] [比較例2]

フェノールノボラック樹脂（品名HP-850N、日立化成工業株式会社、水酸基当量106g/eq.）100gにビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂147g、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール1gを添加し、実施例1と同様に、混練、成形し、リグニンを含まない成形体を得た。実施例1と同様の方法で3点曲げ試験、ガラス転移温度測定を行った。表2に結果を示す。

[0074] [比較例3]

比較製造例1のリグニンスルホン酸ナトリウム100gにビスフェノールF型エポキシ樹脂72g、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール1gを添加し、実施例1と同様に、混練した。その結果、リグニンスルホン酸とエポキシ樹脂が相分離し、均一な成形体が得られなかった。

[0075] [比較例4]

比較製造例2のリグニンスルホン酸マグネシウム100gにビスフェノールF型エポキシ樹脂72g、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール1gを添加し、実施例1と同様に、混練した。その結果、リグニンスルホン酸とエポキシ樹脂が相分離し、均一な成形体が得られなかった。

[0076]

[表2]

表2

	原料		配合量(質量%)				物性					評価		
	フェニール樹脂	エポキシ樹脂	フェニール樹脂	エポキシ樹脂	硬化促進剤	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	Tg (°C)	植物度 (質量%)	難燃性	抗菌性	環境負荷低減効果		
実施例1		YDF-8170C	58	41	1	202	4.7	135	55	HB	あり	あり		
実施例2		YD-8125	55	44	1	206	4.0	160	58	HB	あり	あり		
実施例3	リグニン (製造例1)	YDCN-700-10	51	48	1	194	3.8	198	51	HB	あり	あり		
実施例4		1032H60	56	43	1	174	3.9	225	56	HB	あり	あり		
実施例5		EXA-4710	56	43	1	147	3.8	233	56	HB	あり	あり		
比較例1	—	YDF-8170C	0	98	2	162	3.6	82	0	なし	なし	なし		
比較例2	フェニール /ポラック樹	YDF-8170C	40	59	1	150	3.2	128	0	—	—	なし		

YDF-8170C : ビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、東都化成株式会社製、エポキシ当量156 g/e q.

YD-8125 : ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、東都化成株式会社製、エポキシ当量173 g/e q.

YDCN-700-10 : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、新日鐵化学株式会社製、エポキシ当量209 g/e q.

1032H60 : 多官能ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、三菱化学株式会社、エポキシ当量170 g/e q.

EXA-4710 : 多官能ナフタレン骨格型エポキシ樹脂、DIC株式会社、エポキシ当量167 g/e q.

[0077] [実施例6]

製造例1で得たリグニン100gに、硬化剤として77gビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(YDF-8170C)、キュアゾール2PZ-CN1gを添加し、さらに樹脂全量に対して難燃補助剤として水酸化アルミニウムを85g添加し、実施例1と同様の方法で成形体を得た。リグニンを38質量%含む成形体を得られた。実施例1と同様の方法で難燃性試験を行った結果、V-1相当の難燃性があった。

[0078] [実施例7]

製造例1で得たリグニン100gに、硬化剤として77gビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(YDF-8170C)、キュアゾール2PZ-CN1gを添加し、さらに樹脂全量に対して難燃補助剤として水酸化アルミニウムを113g添加し、実施例1と同様の方法で成形体を得た。リグニンを34質量%含む成形体を得られた。実施例1と同様の方法で難燃性試験を行った結果、V-0相当の難燃性があった。

[0079] [実施例8]

攪拌羽根のついた100mlの4ツロセパラブルフラスコに、製造例1で得られたリグニン100g、メチルエチルケトン(和光純薬工業株式会社製)100g、アクリルゴム30g(品番HTR-860、ナガセケムテック

ス株式会社) を入れ攪拌した。硬化促進剤としてジラウリン酸ジブチルすず (I V) (和光純薬工業株式会社製) 1. 5 g を加え、十分に攪拌した後、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート (和光純薬工業株式会社製) 1. 8 g を加え、混合脱胞し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を離型処理したPETフィルムに塗工し、温風乾燥機で120°C/2h、180°C/2h、200°C/2h処理し硬化させた。リグニンを67質量%含む成形体を得られた。

[0080] [実施例9]

製造例1で得たリグニン100gに硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン10g (品名ヘキサミンスーパーファイン、長春石油化学有限公司製)、フィラーとして球状シリカ (品名S430、株式会社マイクロン製) 50g を添加し、150°Cの加熱ロールで5分混練した。得られた混練物を粉砕機により粉砕し、目開きが5mmの篩にかけ、平均粒径3. 5mm粒子 (粉砕物) 樹脂組成物を得た。

[0081] 樹脂組成物を射出成形機により成形した。ノズル温度130°C、射出圧力13MPa、型締圧力14MPa、金型温度180°C、硬化時間3分で成形体を得た。さらに200°Cで4時間処理し十分に硬化させ、リグニンを63質量%含む成形体を得た。

[0082] [実施例10]

製造例1のリグニン (有機溶剤可溶リグニン) 100g、ポリ乳酸 (REVO DE、浙江海正生物材料股份有限公司製) 100g を混練機 (東洋精機株式会社製ラボプラストミル、型式4C150) を用い180°Cで5分間混練を行った後、プレス成形機を用い成形体を得た。リグニンを50質量%含む成形体を得た。また、得られた複合成形体の植物度は100質量%である。

請求の範囲

- [請求項1] リグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを10～90質量%含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] リグニン及び硬化剤を含む樹脂組成物であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを30～90質量%含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項3] リグニンの重量平均分子量が100～10000である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] リグニンの重量平均分子量が500～10000である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] リグニン中の硫黄原子の含有率が2質量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] リグニンが、水のみを用いた処理方法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項7] リグニンが植物原料に水蒸気を圧入し、瞬時に圧力を開放することで植物原料を爆砕する水蒸気爆砕法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 硬化剤がエポキシ樹脂である請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 硬化剤がイソシアネートである請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 硬化剤がアルデヒド又はホルムアルデヒドを生成する化合物である請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 硬化剤が多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物から1つないし2つ以上選択されたものである請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

脂組成物。

- [請求項12] 硬化剤が不飽和基を含む多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物から1つないし2つ以上選択されたものである請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて形成される成形体。
- [請求項14] リグニン及び熱硬化性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～90質量%含むことを特徴とする複合成形体。
- [請求項15] リグニン及び熱硬化性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～60質量%含むことを特徴とする複合成形体。
- [請求項16] リグニン及び熱可塑性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～90質量%含むことを特徴とする複合成形体。
- [請求項17] リグニン及び熱可塑性樹脂を含む複合成形体であって、リグニンが有機溶剤に可溶であり、リグニンを3～60質量%含むことを特徴とする複合成形体。
- [請求項18] リグニンの重量平均分子量が100～10000である請求項14～17のいずれかに記載の複合成形体。
- [請求項19] リグニンの重量平均分子量が500～10000である請求項14～17のいずれかに記載の複合成形体。
- [請求項20] リグニン中の硫黄原子の含有率が2質量%以下である請求項14～19のいずれかに記載の複合成形体。
- [請求項21] リグニンが、水のみを用いた処理方法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たりグニンである請求項14～20のいずれかに記載の複合成形体。
- [請求項22] リグニンが植物原料に水蒸気を圧入し、瞬時に圧力を開放すること

で植物原料を爆砕する水蒸気爆砕法によりセルロース成分、ヘミセルロース成分から分離し、有機溶剤に溶解させることにより得たリグニンである請求項 14～21 のいずれかに記載の複合成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08L97/00(2006.01) i, C08G59/40(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L97/00-97/02, C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2009-263549 A (Hitachi, Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0009], [0017], [0020], [0021], [0023] to [0031], [0041]; examples; table 1 (Family: none)	1-22
A	JP 2006-66237 A (Meidensha Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2008-138061 A (Meidensha Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text & US 2009/0281273 A1 & WO 2008/065866 A1 & DE 112007002864 T	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 March, 2011 (03.03.11)	Date of mailing of the international search report 15 March, 2011 (15.03.11)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-199209 A (Kanazawa University Technology Licensing Organization Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2008-213370 A (Toyota Auto Body Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 7-148712 A (Mokushitsu Shinsozai Gijutsu Kenkyu Kumiai), 13 June 1995 (13.06.1995), entire text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L97/00(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L97/00-97/02, C08G59/00-59/72

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2009-263549 A (株式会社日立製作所) 2009. 11. 12, 請求項 1 ~ 請求項 8, 段落【0001】, 【0009】, 【0017】, 【0020】, 【0021】, 【0023】 ~ 【0031】, 【0041】, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2006-66237 A (株式会社明電舎) 2006. 03. 09, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-138061 A (株式会社明電舎) 2008. 06. 19, 文献全体 & US 2009/0281273 A1 & WO 2008/065866 A1 & DE 112007002864 T	1-22

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、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 2011

国際調査報告の発送日

15. 03. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-199209 A (有限会社金沢大学ティ・エル・オー) 2005.07.28, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-213370 A (トヨタ車体株式会社) 2008.09.18, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 7-148712 A (木質新素材技術研究組合) 1995.06.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-22