

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4177553号
(P4177553)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 G	1/00	(2006.01)	C 0 7 G 1/00
C 0 8 J	5/04	(2006.01)	C 0 8 J 5/04 C F B
C 0 8 J	7/02	(2006.01)	C 0 8 J 7/02 C F B A

請求項の数 34 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2000-511772 (P2000-511772)	(73) 特許権者	500454301
(86) (22) 出願日	平成9年9月12日(1997.9.12)		船岡 正光
(86) 国際出願番号	PCT/JP1997/003240		三重県津市一身田上津部田3010 アー
(87) 国際公開番号	W01999/014223		ツ山の手8-304
(87) 国際公開日	平成11年3月25日(1999.3.25)	(73) 特許権者	594095338
審査請求日	平成16年6月2日(2004.6.2)		株式会社マルトー
			三重県四日市市白須賀二丁目7番14号
		(74) 代理人	100105728
			弁理士 中村 敦子
		(72) 発明者	船岡 正光
			三重県津市鳥居町191-2
		審査官	山中 隆幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なリグニン誘導体、そのリグニン誘導体を用いた成形体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リグニン誘導体の製造方法であって、

リグニン中のフェニルプロパン単位のベンジル位の炭素原子にフェノール誘導体のフェノール性水酸基に対してオルト位の炭素原子が結合して形成されたジフェニルプロパン単位を有するリグノフェノール誘導体を、前記フェノール性水酸基が解離するアルカリ条件下で、当該フェノール性水酸基の酸素原子とベータ位の炭素原子とを結合させることにより、クマラン骨格がリグニンのフェニルプロパン単位の芳香核に結合したアリールクマラン単位を含むリグニン系ポリマーを得る工程、

を備える、方法。

【請求項2】

前記フェノール誘導体は、1 価のフェノール誘導体、2 価のフェノール誘導体、及び3 価のフェノール誘導体の1 種あるいは2 種以上であって、フェノール性水酸基の少なくとも一つのオルト位に置換基を有しないフェノール誘導体である、請求項1 に記載の方法。

【請求項3】

前記フェノール誘導体は、フェノール、クレゾール、メトキシフェノール、ナフトール、カテコール、レゾルシノール及びピロガロールから選択される1 種あるいは2 種以上であって、置換基を有していない少なくとも一つのオルト位を有している、請求項1 又は2 に記載の方法。

【請求項4】

前記アルカリ条件は、80℃以上160℃以下の加熱を伴う、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

リグニン誘導体であって、

請求項1～4のいずれかに記載の製造方法によって得られる、リグニン誘導体。

【請求項6】

リグニン中のフェニルプロパン単位の芳香核にクマラン骨格が結合して構成されるアリールクマラン単位を有するリグニン系ポリマーである、リグニン誘導体。

【請求項7】

リグニン中のフェニルプロパン単位のベンジル位の炭素原子にフェノール誘導体のフェノール性水酸基に対して炭素原子が結合して形成されたジフェニルプロパン単位を有する、請求項6に記載のリグニン誘導体。

10

【請求項8】

前記アリールクマラン単位を前記ポリマーの末端部に有する、請求項6又は7に記載のリグニン誘導体。

【請求項9】

前記フェノール誘導体は、1価のフェノール誘導体、2価のフェノール誘導体、及び3価のフェノール誘導体の1種あるいは2種以上であって、フェノール性水酸基の少なくとも一つのオルト位に置換基を有しないフェノール誘導体である、請求項6～8のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項10】

20

前記フェノール誘導体は、フェノール、クレゾール、メトキシフェノール、ナフトール、カテコール、レゾルシノール及びピロガロールから選択される1種あるいは2種以上であって、置換基を有していない少なくとも一つのオルト位を有している、請求項9に記載のリグニン誘導体。

【請求項11】

重量平均分子量が500以上2000以下である、請求項5～10のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項12】

リグニン誘導体の製造方法であって、

リグニン中のフェニルプロパン単位のベンジル位の炭素原子にフェノール誘導体の芳香族炭素原子が結合されて形成されたジフェニルプロパン単位を含むリグノフェノール誘導体を、導入された前記フェノール誘導体のフェノール性水酸基及び／又はリグニンに本来的に存在するフェノール性水酸基が解離するアルカリ下で、架橋性官能基形成化合物とともに加熱して、前記フェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に架橋性官能基を導入して架橋性官能基を有するジフェニルプロパン単位を含むリグニン架橋性体を得る工程を備える、製造方法。

30

【請求項13】

前記架橋性リグニン誘導体の取得工程は、40℃以上100℃以下で実施される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

40

前記架橋性官能基形成化合物は、ホルムアルデヒドである、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

前記フェノール誘導体は、m-クレゾール又はp-クレゾールである、請求項12～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

前記フェノール誘導体は、2,4-キシレノール又は2,6-キシレノールである、請求項12～15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

リグニン誘導体であって、請求項12～16のいずれかに記載の方法によって得られる

50

、誘導体。

【請求項 18】

リグニンのフェニルプロパン単位のベンジル位の炭素原子にフェノール誘導体の炭素原子が結合されて形成されたジフェニルプロパン単位を含むリグノフェノール誘導体中のフェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に架橋性官能基を有する、リグニン誘導体。

【請求項 19】

前記ジフェニルプロパン単位中のフェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に前記架橋性官能基を有する、請求項 18 に記載のリグニン誘導体。

【請求項 20】

前記リグニン中のフェニルプロパン単位の芳香族環のフェノール性水酸基に対するオルト位及び／又はパラ位に前記架橋性官能基を有する、請求項 18 又は 19 に記載のリグニン誘導体。

【請求項 21】

フェニルプロパンユニットに対する導入架橋性官能基のモル比が 0.3 以上 1.5 以下である、請求項 18 ～ 20 のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項 22】

前記フェノール誘導体は、m-クレゾール又は p-クレゾールである、請求項 18 ～ 21 のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項 23】

前記フェノール誘導体は、2,4-キシレノール又は 2,6-キシレノールである、請求項 18 ～ 22 のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項 24】

重量平均分子量が 2000 以上 10000 以下である、請求項 17 ～ 23 のいずれかに記載のリグニン誘導体。

【請求項 25】

請求項 5 ～ 11 及び 17 ～ 24 のいずれかに記載のリグニン誘導体をバインダーとして含有する成形体。

【請求項 26】

前記成形体の基材材料は、チップ状、ファイバー状、粉状のいずれかである、請求項 25 に記載の成形体。

【請求項 27】

前記成形体の基材材料はセルロース系材料である、請求項 25 又は 26 に記載の成形体。

【請求項 28】

前記リグニン誘導体は、請求項 17 ～ 24 のいずれかに記載のリグニン誘導体であり、これらのリグニン誘導体における前記架橋性官能基が架橋されている、請求項 25 ～ 27 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 29】

成形体の製造方法であって、

請求項 5 ～ 11 及び請求項 17 ～ 24 のいずれかに記載のリグニン誘導体をバインダーとして成形材料を成形する工程を備える、製造方法。

【請求項 30】

さらに、前記成形工程は、前記リグニン誘導体が供給された前記成形材料を加熱する工程である、請求項 29 に記載の製造方法。

【請求項 31】

前記リグニン誘導体は、請求項 17 ～ 24 のいずれかに記載のリグニン誘導体であり、前記加熱により前記リグニン誘導体における前記架橋性官能基を架橋する、請求項 30 に記載の製造方法。

【請求項 32】

前記リグニン誘導体は、請求項 5 ～ 11 のいずれかに記載のリグニン誘導体であり、前記

10

20

30

40

50

成形工程は、前記リグニン誘導体を溶媒に溶解した溶液を成形体の基材材料に供給し、その後、前記溶媒を留去する工程である、請求項 29 又は 30 に記載の製造方法。

【請求項 33】

成形体の処理方法であって、

請求項 5～11 のいずれかに記載のリグニン誘導体をバインダーとして含有する成形体に対して、前記リグニン誘導体に親和性のある溶媒を添加して前記リグニン誘導体を回収する工程を備える、方法。

【請求項 34】

成形体の処理方法であって、

請求項 17～24 のいずれかに記載のリグニン誘導体であって、前記架橋性官能基において架橋されていないリグニン誘導体をバインダーとして含有する成形体に対して、前記リグニン誘導体に親和性のある溶媒を添加して前記リグニン誘導体を回収する工程を備える、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

この発明は、木材の一構成成分であるリグニンをフェノール誘導体化して得られるリグノフェノール誘導体を利用する技術分野に関する。さらに、詳しくは、リグノフェノール誘導体をさらに二次的に処理して得られる新規な材料を用いて成形体を製造し、さらに、かかる成形体からこの材料及び成形体材料を回収して、再利用する技術分野に関するものである。

20

【0002】

〔発明の背景〕

近年、工業原料として枯渇の予想される石油、石炭等の化石資源に代わり、永続的使用が可能な森林資源に対する関心が高まっている。ここに、森林資源、すなわち、リグノセルロース系資源は、セルロースやヘミセルロース等の親水性炭水化物と疎水性のリグニン（ポリフェノール）とから構成され、これらは細胞壁中で相互侵入高分子網目（IPN）構造をとり、複雑に絡みあって複合体をなした状態となっている。リグノセルロース系資源には、かかる複合体の構造によって各種素材としての有用性が付与されている。ここに、従来からの、リグノセルロース系資源、すなわち、材料としての木材の利用形態を考えると、一つは、リグノセルロース系資源、すなわち、複合体のまま、切断、切削加工等して所定形状の建築用材あるいは家具用材として加工して利用したり、リグノセルロース系資源をチップやファイバー等として成形体製造用材料等として利用したりする直接的な利用形態であり、一つは複合体の構成成分であるセルロースのみを抽出してパルプ化する間接的な利用形態である。

30

【0003】

今後の化石資源の枯渇を考慮すると、これらの双方の利用形態において、リグノセルロース系資源の再利用を図ることが重要である。

【0004】

しかしながら、現状においては、直接利用形態のうち、建築用材等は、既に所定の形状を有し、比較的大型であるために、再利用のためには、通常、破碎、粉碎等の処理を要する。また、木質チップやファイバー等は、成形体で使用されている熱硬化性樹脂を分離することが困難である。このため、直接的利用形態においては、使用後には、リグノセルロース系資源は、再利用されことなく廃棄処分されることが多かった。

40

さらに、間接的利用形態においては、ファイバー化とシート化とを繰り返すことにより、セルロースについてのみ再生利用が図られている。

【0005】

このように、直接的利用形態においては、リグノセルロース系資源全体、すなわち、セルロースもリグニンも再利用されることはなく、間接的利用形態においても、他方の構成成分であるリグニンは、利用されあるいは再利用されていないのが現状である。リグニンは

50

、地球上において、セルロースに次いで多量に存在する有機物質である。本発明者は、リグニンの複合体構成材料としての機能に着目し、リグノセルロース系資源から、機能化した形態で抽出することについて、既に出願している。第1の出願は、特願平1-55686号（特開平2-233701号公報）であり、第2の出願は、特願平8-92695号（本出願時において未公開である。）である。第1の出願は、リグノセルロース系資源をフェノール誘導体中含浸させた上で、濃酸と接触させることにより、リグニンにフェノール誘導体でグラフト化しつつ、セルロースと分離する方法を開示している。また、第2の出願は、第1の出願で取得したグラフト体をセルロース系の成形体材料のバインダーとして用いて、新規なセルロースーリグニン系成形体を製造する方法を開示している。

【0006】

10

〔発明の開示〕

そこで、本発明は、さらに、このグラフト体に対してさらに二次処理を施して、より機能が向上された新規な材料を提供するとともに、この新規材料を利用したセルロース系成形体を提供することをその目的とする。また、この新規材料を利用してセルロース系成形体の再利用する方法を提供することを目的とする。上記した目的を達成するために、本発明者は、以下の発明を創作した。

【0007】

本発明のリグニン誘導体の製造方法は、リグニンのフェニルプロパン基本単位のベンジル位の炭素原子に、フェノール誘導体のフェノール性水酸基のオルト位の炭素が結合されて形成されたジフェニルプロパン単位を含むリグノフェノール誘導体を、前記水酸基が解離しうるアルカリ下で、この水酸基の酸素原子とβ位炭素原子とを結合させることにより、クマラン骨格がリグニンのフェニルプロパン単位の芳香核に結合したアリールクマラン単位を含むリグニン系ポリマーを得る工程、を備える、方法である。本方法においては、前記フェノール誘導体は、1価のフェノール誘導体、2価のフェノール誘導体、及び3価のフェノール誘導体の1種あるいは2種以上であって、フェノール性水酸基の少なくとも一つのオルト位に置換基を有しないフェノール誘導体であることが好ましい。また、前記フェノール誘導体は、フェノール、クレゾール、メトキシフェノール、ナフトール、カテコール、レゾルシノール及びピロガロールから選択される1種あるいは2種以上であって、置換基を有していない少なくとも一つのオルト位を有していることができる。さらに、前記アルカリ条件は、80℃以上160℃以下の加熱を伴うことができる。前記フェノール誘導体は、好ましくはp-クレゾールである。

20

30

【0008】

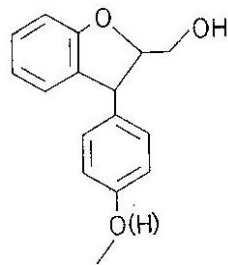
本発明のリグニン誘導体は、上記いずれかの製造方法によって得られる、リグニン誘導体である。また、本発明のリグニン誘導体は、リグニン中のフェニルプロパン単位の芳香核にクマラン骨格が結合して構成されるアリールクマラン単位を有するリグニン系ポリマー（以下、アリールクマラン体という。）である、リグニン誘導体である。本リグニン誘導体は、リグニン中のフェニルプロパン単位のベンジル位の炭素原子にフェノール誘導体のフェノール性水酸基に対して炭素原子が結合して形成されたジフェニルプロパン単位を有することができる。また、前記アリールクマラン単位を前記ポリマーの末端部に有することができる。さらに、前記フェノール誘導体は、1価のフェノール誘導体、2価のフェノール誘導体、及び3価のフェノール誘導体の1種あるいは2種以上であって、フェノール性水酸基の少なくとも一つのオルト位に置換基を有しないフェノール誘導体とすることができる。さらに、前記フェノール誘導体は、フェノール、クレゾール、メトキシフェノール、ナフトール、カテコール、レゾルシノール及びピロガロールから選択される1種あるいは2種以上であって、置換基を有していない少なくとも一つのオルト位を有することができる。本リグニン誘導体においては、重量平均分子量が500以上2000以下とすることができる。なお、アリールクマラン単位は、以下の化学式に示すように、リグニンのフェニルプロパン単位の芳香核にクマラン骨格が結合した構造を有している。

40

（化学式）

【化1】

50



【0009】

本発明のリグニン誘導体の製造方法は、リグニン中のフェニルプロパン単位の本ジルの炭素原子にフェノール誘導体の芳香族炭素原子が結合されて形成されたジフェニルプロパン単位を含むリグノフェノール誘導体を、導入された前記フェノール誘導体のフェノール性水酸基及び／又はリグニンに本来的に存在するフェノール性水酸基が解離するアルカリ下で、架橋性官能基形成化合物とともに加熱して、前記フェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に架橋性官能基を導入して架橋性官能基を有するジフェニルプロパン単位を含むリグニン架橋性体を得る工程を備える、製造方法である。本製造方法は、40℃以上100℃以下で実施される前記リグニン架橋性体の取得工程を備えることができる、さらに、前記架橋性官能基形成化合物は、ホルムアルデヒドとすることができる。さらに、前記フェノール誘導体は、m-クレゾール又はp-クレゾールとすることができる。さらにまた、前記フェノール誘導体は、2,4-キシレノール又は2,6-キシレノールとすることができる。この発明においては、好ましくは、前記フェノール誘導体はp-クレゾールであり、前記架橋性官能基形成化合物はホルムアルデヒドであり、前記架橋性官能基はヒドロキシメチル基である。

【0010】

本発明のリグニン誘導体は、上記いずれかの製造方法によって得られるリグニン架橋性体である誘導体である。また、本発明のリグニン誘導体は、リグニンのフェニルプロパン単位の本ジルの炭素原子にフェノール誘導体の炭素原子が結合されて形成されたジフェニルプロパン単位を含むリグノフェノール誘導体中のフェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に架橋性官能基を有するリグニン架橋性体である。本リグニン誘導体は、前記ジフェニルプロパン単位中のフェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に前記架橋性官能基を有することができる。また、前記リグニン中のフェニルプロパン単位の芳香族環のフェノール性水酸基に対するオルト位及び／又はパラ位に前記架橋性官能基を有することもできる。また、フェニルプロパンユニットに対する導入架橋性官能基のモル比が0.3以上1.5以下とすることもできる。また、前記フェノール誘導体は、m-クレゾール又はp-クレゾールとすることもできる。前記フェノール誘導体は、2,4-キシレノール又は2,6-キシレノールとすることもできる。さらに、本リグニン誘導体は、重量平均分子量が2000以上10000以下とすることができる。本リグニン誘導体において好ましい架橋性官能基は、ヒドロキシメチル基である。

【0011】

本発明の成形体は、上記いずれかのリグニン誘導体をバインダーとして含有する成形体である。本成形体の基材材料は、チップ状、ファイバー状及び粉状のいずれかとすることができる。また、前記成形体の基材材料はセルロース系材料とすることができる。

【0012】

本成形体は、前記アリアルクマラン体を含んでもよい。アリアルクマラン体を含んだ成形体によると、アリアルクマラン体により、成形基材材料が結合されて、良好な強度及び耐水性を備えた成形体となっている。また、アリアルクマラン体は、前記アリアルクマラン体に親和性のある溶媒により、成形体から容易に抽出され、成形材料と分離される。この発明においては、前記成形基材材料は、セルロース系ファイバーであることが好ましい。セルロース系ファイバーは、入手が容易であり、しかも、アリアルクマラン体と容易に分離され、再び、多用途に利用されるからである。

【0013】

本成形体は、前記リグニン架橋性体を含んでいてもよい。リグニン架橋性体を含んだ成形体によると、リグニン架橋性体により成形基材材料が結合されて、良好な強度及び耐水性を備えた成形体となっている。本発明において好ましい形態は、リグニン架橋性体が前記架橋性官能基において架橋された形態である。架橋によりいっそう強度及び耐水性が向上されるからである。

【0014】

また、本発明の成形体の製造方法は、上記いずれかに記載のリグニン誘導体をバインダーとして成形材料を成形する工程を備える、製造方法である。本製造方法は、前記リグニン誘導体が供給された前記成形材料を加熱する成形工程を備えることができる。また、前記リグニン誘導体は、上記リグニン架橋性体であり、加熱により、前記リグニン誘導体における前記架橋性官能基を架橋することとしてもよい。さらに、前記リグニン誘導体は、アリールクマラン体であり、前記成形工程は、前記リグニン誘導体を溶媒に溶解した溶液を成形体の基材材料に供給し、その後、前記溶媒を留去する工程としてもよい。

10

【0015】

本発明の成形体の処理方法は、前記アリールクマラン体を含む成形体に、このアリールクマラン体の親和性のある溶媒を添加して、前記アリールクマラン体を回収することを特徴とする成形体の処理方法である。

【0016】

この発明によれば、成形体からバインダー材料であるアリールクマラン体が再利用可能に、効率的に分離抽出される。また、この処理により、同時に、成形基材材料も再利用可能に分離されうる。

20

【0017】

本発明の他の成形体の処理方法は、上記いずれかに記載のリグニン架橋性体であって、前記架橋性官能基において架橋されていないリグニン架橋性体をバインダーとして含有する成形体に対して、前記リグニン架橋性体に親和性のある溶媒を添加して前記リグニン誘導体を回収する工程を備える、方法である。

【0018】

この処理方法において、前記成形材料は、セルロース系ファイバーであることが好ましい態様である。前記成形材料がセルロース系ファイバーであると、リグノフェノール誘導体親和性溶媒で処理された結果、セルロース系ファイバーも同時に容易に分離される。リグノセルロース系材料としては、木材、廃材、端材、草本植物、農産廃棄物等を用いることができ、リグノセルロース系材料の有効利用や再利用が図られる。さらに、この発明においては、前記成形材料は、リグノセルロース系材料を解繊して得たセルロース系ファイバーであることが好ましい態様である。

30

【0019】

また、前記成形材料が、リグノセルロース系材料を解繊して得られたセルロース系ファイバーであると、リグノセルロース系材料を用いて、新規な成形体が形成される。しかも、セルロース系ファイバーは、入手が容易であり、リグノフェノール誘導体と容易に分離され、再び、多用途に利用される。特に、リグノフェノール誘導体がリグノセルロース系材料から得られる場合には、リグノセルロース系材料のセルロース成分とリグニン成分の双方が有効利用される。

40

【0020】

[発明の実施の形態]

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明において、アリールクマラン重合体及び架橋性リグニン誘導体は、本質的には、リグニン含有するリグノセルロース系材料から得られる。リグニン含有するリグノセルロース系材料は、植物の木質化した部分をいう。具体的には、針葉樹、広葉樹等の各種樹木や、イネ、トウモロコシ、サトウキビ等の各種草本植物をリグノセルロース系材料の原料として用いることができる。また、リグノセルロース系材料は、粉状、チップ状等形態を問わずに用いることができるが、粉状のものが、リグノフェノール誘導体を効率的に抽

50

出するのに都合がよい。また、リグノセルロース系材料は、リグノセルロース系材料の廃材、端材であってもよく、リグノセルロース系材料からなる飼料や農産廃棄物等も用いることができる。

【0021】

リグノセルロース系材料から、アリールクマラン体やリグニン架橋性体を得るには、まず初めに、リグノセルロース系材料中のリグニンをフェノール誘導体でグラフト化して、リグニンの基本骨格であるフェニルプロパン単位の専ら側鎖 α 位（ベンジル位）にフェノール誘導体を導入したリグノフェノール誘導体をリグノセルロース系材料中から得る必要がある（この工程を、一次誘導体化工程という。）。

【0022】

本明細書において、リグニンにおけるフェニルプロパン単位とは、図1に示す構造式に示す炭素数9個の構造を基本骨格とする単位をいう。なお、この構造において、芳香核に結合した $-O(H)$ の表現は、芳香核に結合した酸素原子に水素原子が結合して水酸基を構成する場合もあり、また、この酸素原子を介して他のフェニルプロパン単位とエーテル結合を構成する場合もあることを意味する。

【0023】

このフェニルプロパン単位には、基本単位の芳香核の側鎖 α 位、 β 位に、図2に示す各種構造等が付与されたものを含むものとする。また、芳香核に他の置換基や、他のフェニルプロパン単位との結合手を有するものも含むものである。かかる置換基等を備えた芳香核のバリエーションの例として、図3(a)から図3(d)に示すような4例を挙げることができる。芳香核のフェノール性あるいはエーテル性水酸基のオルト位に、1つ又は2つのメトキシル基がついたものや、一方のオルト位に、1つのメトキシル基、他方のオルト位に他の基本単位と結合する炭素原子を有するものも含まれるものとする。

【0024】

以下、本明細書及び図面において、リグニンのフェニルプロパン単位由来の芳香核は、これらの変形例を包含したものとして文章上記載され、あるいは図面上表現される。

本発明では、この側鎖 α 位に所定のフェノール誘導体を導入し、リグニンの構造不規則性を減少させ、さらに、得られたリグノフェノール誘導体に対して、2次誘導体化処理を施すことにより、より、機能的な材料を提供するものである。

【0025】

現在、リグノセルロース系材料中のリグニンを、リグノフェノール誘導体として抽出する方法として2種類の方法がある。なお、リグノフェノール誘導体とは、リグニンのフェニルプロパン単位の側鎖 α 位に、フェノール誘導体がC-C結合で導入されたジフェニルプロパン単位を含んだ重合体を意味するものである。この重合体における導入フェノール誘導体の量や、分子量は、原料となるリグノセルロース系材料及び反応条件により変動するものである。

【0026】

第1の方法は、第1の出願（特開平2-233701号公報）に記載されている方法である。この方法は、例えば、図4に示すように、木粉等のリグノセルロース系材料に液体状のフェノール誘導体（クレゾール等）を浸透させ、リグニンをフェノール誘導体により溶媒和させた後、次に、リグノセルロース系材料を濃酸（一例として72%硫酸）を添加し混合して、セルロース成分を溶解する。この方法によると、リグニンを溶媒和したフェノール誘導体と、セルロース成分を溶解した濃酸とが2相分離系を形成する。フェノール誘導体により溶媒和されたリグニンは、フェノール誘導体相が濃酸相と接触する界面においてのみ、酸と接触し、酸との接触により生じたリグニン基本構成単位の高反応サイトである側鎖 α 位（ベンジル位）のカチオンが、同時にフェノール誘導体により攻撃されることになる。この結果、前記 α 位にフェノール誘導体がC-C結合で導入される。また、ベンジルアリールエーテル結合が解裂することにより低分子化される。この結果、リグニンが低分子化され、かつ、その基本構成単位のベンジル位にフェノール誘導体が導入されたリグノフェノール誘導体がフェノール誘導体相に生成される（図6参照）。このフェノール

10

20

30

40

50

誘導体相から、リグノフェノール誘導体が抽出される。リグノフェノール誘導体は、リグニン中のベンジルアリアルエーテル結合が解裂して低分子化されたリグニンの低分子化体の集合体の一部として得られる。なお、ベンジル位へのフェノール誘導体の導入形態は、そのフェノール性水酸基を介して導入されているものもあることが知られている。

【0027】

フェノール誘導体相からのリグノフェノール誘導体の抽出は、例えば、次の方法で行うことができる。すなわち、フェノール誘導体相を大過剰のエチルエーテルに加えて得た沈殿物を集めて、アセトンに溶解する。アセトン不溶部を遠心分離により除去し、アセトン可溶部を濃縮する。このアセトン可溶部を、大過剰のエチルエーテルに滴下し、沈殿区分を集める。この沈殿区分から溶媒を留去した後、五酸化リン入りデシケータ中で乾燥し、乾燥物としてリグノフェノール誘導体を含む低分子化体、粗リグノフェノール誘導体を得る。なお、粗リグノフェノール誘導体は、フェノール誘導体相を単に減圧蒸留により除去することによって得ることもできる。なお、アセトン可溶部を、そのままリグノフェノール誘導体溶液として、二次誘導体化処理に用いることもできる。

10

【0028】

第2の方法は、図5に示すように、リグノセルロース系材料に、固体状あるいは液体状のフェノール誘導体を溶解した溶媒（例えば、エタノールあるいはアセトン）を浸透させた後、溶媒を留去する（フェノール誘導体の収着工程）。次に、このリグノセルロース系材料に濃酸を添加してセルロース成分を溶解する。この結果、第1の方法と同様、フェノール誘導体により溶媒和された状態のリグニンは、濃酸と接触して生じたリグニンの高反応サイト（側鎖 α 位）のカチオンがフェノール誘導体により攻撃され、フェノール誘導体が導入される。また、ベンジルアリアルエーテル結合が解裂してリグニンが低分子化される。得られるリグノフェノール誘導体の特性は、第1の方法で得られるものと変わりはない。そして、リグノフェノール誘導体を液体フェノール誘導体にて抽出する。液体フェノール誘導体相からのリグノフェノール誘導体の抽出も、第1の方法と同様にして行うことができる。あるいは、濃酸処理後の全反応液を過剰の水中に投入し、不溶区分を遠心分離にて集め、透析し、乾燥する。この乾燥物にアセトンあるいはアルコールを加えてリグノフェノール誘導体を抽出する。さらに、この可溶区分を第1の方法と同様に、過剰のエチルエーテル等に滴下して、リグノフェノール誘導体を不溶区分として得る。

20

【0029】

この方法においても、同様に、アセトン可溶部をリグノフェノール誘導体溶液として、二次誘導体化処理に用いることもできる。

30

これらの2種類の方法においては、第2の方法が、なかでも特に後者、すなわち、リグノフェノール誘導体をアセトンあるいはアルコールにて抽出分離する方法が、フェノール誘導体の使用量が少なくすむため、経済的である。また、この方法が、少量のフェノール誘導体で、多くのリグノセルロース系材料を処理できるため、リグノフェノール誘導体の大量合成に適している。

【0030】

図7には、これらの方法によってリグニン側鎖の α 位にフェノール誘導体が選択的に導入される状態を示す。リグニンのフェニルプロパン単位にフェノール誘導体が導入されたこと及びその導入量は、 $^1\text{H-NMR}$ により確認することができる。フェニルプロパン単位の側鎖 α に選択的に導入されたことは、同じく $^1\text{H-NMR}$ 及び核交換解析にて確認することができる。

40

【0031】

さらに、図8には、これらの方法による、天然リグニンから、リグノフェノール誘導体への変換工程が、天然リグニンと、リグノフェノール誘導体の部分的構造の変化を示すことにより表されている。また、図9(a)及び図9(b)には、フェノール誘導体としてクレゾールをリグノセルロース系材料に導入した場合のリグノフェノール誘導体（リグノクレゾール）試料と脱脂木粉よりBjorkman法により調製したMilledwood lignin（以下、摩砕リグニンという。）試料のUVスペクトルを示し、図10（

50

a) 及び図 (b) には、図 9 のそれぞれの試料のイオン化示差スペクトル (ΔE_i スペクトル) を示す。図 9 (a) (b) 及び図 10 (a) (b) において、リグノフェノール誘導体は、それぞれ、280 nm 及び 300 nm で非常にシャープなピークを示し、さらに、従来のリグニン試料に見られる長波長側のピーク、ショルダーは、リグノフェノール誘導体では、全く認められなかった。このことは、第 1 次誘導体化工程において、リグニンのフェニルプロパン単位の側鎖 α 位での選択的フェノール化以外の共役系の生成等複雑な 2 次構造変性がほとんど生じていないことと、それに伴い兵役系が消失して構造多様性が減少していることを示している。なお、用いたリグノクレゾールは、前記第 1 法により、木粉 1 g あたり 10 ml の p-クレゾールと、7.2 % 硫酸 20 ml を用いて、25 °C で 60 分間攪拌して得られたものである。UV スペクトル測定に際しては、メチルセロソルブに溶解した。 ΔE_i スペクトル測定に際しては、メチルセロソルブ及び 1 N 水酸化ナトリウム溶液にて測定した。

10

【0032】

図 11 には、摩砕リグニン試料と、脱脂木粉を Tappi 法によって調製した硫酸リグニン試料 (図 11 (a)) と、図 9 で用いたリグノフェノール誘導体 (リグノクレゾール) の IR スペクトル (KBr 法) (図 11 (b)) を示す。リグノフェノール誘導体の IR スペクトルは、7.2 % 硫酸のみを用いて調製された硫酸リグニンに比較して、各吸収が非常にシャープであり、分子の剛直化を引き起こす自己縮合が生じていないことを示している。また、兵役カルボニル基に帰属される 1650 cm^{-1} 近傍にはほとんど吸収を示さない。逆に 800 cm^{-1} 近傍には、フェノール核の隣接 2 H に基づく強い吸収が認められる。この結果は、UV スペクトルの結果と一致するものである。

20

【0033】

図 12 には、図 9 で用いたリグノフェノール誘導体 (リグノクレゾール) と、そのアセテート (図 12 (a)) と、摩砕リグニン試料のアセテート (図 12 (b)) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。アセトキシルプロトンの領域 ($1.6 \sim 2.5\text{ ppm}$) は導入クレゾールのメチルプロトンと重複しているが、シグナルパターンからリグノフェノール誘導体が極めて多くのフェノール性水酸基を有すること、そして、脂肪族水酸基もなお保持していることが明らかであった。また、メトキシルプロトン及び脂肪族側鎖プロトン ($2.50 \sim 5.20\text{ ppm}$) の明確化が認められ、天然リグニンの不規則性が減少したものと考えられる。また、これらのスペクトルにおける各種ピークの積分値から、脂肪族性水酸基、芳香族性水酸基の量を定量することができ、また、導入したフェノール誘導体 (本スペクトルでは p-クレゾール) の量も定量することができる。

30

【0034】

図 13 には、フェノール誘導体として p-クレゾールを、各種起源のリグノセルロース系材料 (木粉) に導入して得たリグノフェノール誘導体の収量 (木粉に含まれるリグニンに対する重量%で表したものであり、導入したクレゾールを含んだ形態での収量を示す) を示す。針葉樹、広葉樹共、樹種間で分離性にほとんど差は認められなかった。なお、これらのリグノフェノール誘導体は、前記第 1 法により、各種起源の木粉 1 g あたり 10 ml の p-クレゾールと、7.2 % 硫酸 20 ml を用いて、25 °C で 60 分間攪拌して得られたものである。

40

【0035】

図 14 には、各種起源のリグノセルロース材料 (木粉) にクレゾールを導入して得られた各種リグノクレゾール材料 (図 10 のリグノクレゾール材料と同一の条件で得たもの) の特性 (元素分析結果、導入クレゾール量、外観、溶解溶媒) を示す。単離過程における構造変性が最も小さいとされる摩砕リグニン試料と比較して、リグノフェノール誘導体は、クレゾールの結合に基づき針葉樹、広葉樹とも炭素含量が 5 % 高く、酸素含量が 5 % 低い。導入クレゾールは針葉樹約 25 % (約 0.65 mol/C9)、広葉樹約 30 % (約 0.9 mol/C9) であり、その結合位置は 90 % 以上がリグニンの側鎖 α 位であることがわかっている。また、重量平均分子量は、針葉樹由来リグノフェノール誘導体で 3000 ~ 4000 であり、広葉樹で若干低い。また、リグノフェノール誘導体は、メタノール

50

、エタノール、アセトン等種々の溶媒に速やかに溶解した。

【0036】

さらに、リグノフェノール誘導体の外観は、濃酸処理を被り、多量のクレゾールが導入されているにもかかわらず、わずかにピンクがかった白色である。これは、従来、硫酸、塩酸触媒下でフェノール化したリグニンが黒色を呈することに比較して大きく異なっている。

【0037】

図15には、各種起源から図10の試料と同一の条件で得られたリグノフェノール誘導体（リグノクレゾール）中の水酸基量を示す。リグノフェノール誘導体では、側鎖 α 位にベンジル水酸基を有さず、一方側鎖 γ 位水酸基は、摩砕リグニンと同程度保持されている。フェノール性水酸基は、処理過程におけるリグニン中のベンジルアリアルエーテルの解裂と、クレゾールの導入の結果、非常に多くなっている。

10

【0038】

（アリアルクマラン重合体合成の出発物質としてのリグノフェノール誘導体）

本発明のアリアルクマラン重合体を合成するのに用いるリグノフェノール誘導体は、導入されたフェノール誘導体のフェノール性水酸基のオルト位の炭素がリグニンのフェニルプロパン単位の側鎖 α 位炭素と結合したものである必要がある。すなわち、図16に示される構造を基本骨格として有するものである必要がある。図16においては、導入フェノールの芳香核は、水酸基以外に置換基がない状態で記載したが、本発明において、用いるリグノフェノール誘導体の導入フェノール核は、かかる構造に限定する趣旨でなく、他の置換基を有していてもよい。本明細書、請求の範囲及び図面において、フェニルプロパン単位に導入されているフェノール誘導体は、各種置換基を備えたフェノール誘導体を包含するものとして文章上記載され、図面上表現される。

20

【0039】

かかる導入フェノールのこのフェノール性水酸基が、アルカリ下において解離し、隣接基関与効果の発現によりアリアルクマラン構造を形成するからである。したがって、本発明のアリアルクマラン重合体合成に使用するリグノフェノール誘導体を合成するためのフェノール誘導体としては、一つのフェノール性水酸基の少なくとも一つのオルト位がフリーであること、つまり、置換基がないことが必要である。このオルト位がリグニン母体との結合部位となるからである。具体的には、フェノールや、クレゾール等のアルキルフェノール、メトキシフェノールやナフトール等の1価のフェノール誘導体であって、カテコール、レゾルシノール等の2価のフェノール誘導体、さらに、ピロガロール等の3価のフェノールであって、フェノール性水酸基のオルト位に置換基がないものを挙げることができる。このようなリグノフェノール誘導体を得られたかどうかは、 $^1\text{H-NMR}$ 、核交換解析によって確認することができる。

30

【0040】

（架橋性リグニン誘導体合成の出発物質としてのリグノフェノール誘導体）

本発明の架橋性リグニン誘導体を合成するのに用いるリグノフェノール誘導体は、特に限定しない。本発明においては、架橋性官能基はフェノール性水酸基のフリーなオルト位あるいはパラ位を導入部位としており、このような導入部位は、リグニンのフェニルプロパン単位に本来的に存在している。リグノフェノール誘導体のジフェニルプロパン単位のいずれかの部位に架橋性官能基が導入されれば、架橋性リグニン誘導体として成立するからである。

40

【0041】

ただし、導入フェノール誘導体側にも架橋性官能基を導入して、導入量を増加させたり、導入量を調整したりすることは、導入するフェノール誘導体を選択することにより達成できる。すなわち、架橋性官能基は、フェノール性水酸基が解離するアルカリ条件下において、フェノール性水酸基のオルト位あるいはパラ位に導入されるので、リグノフェノール誘導体において、導入フェノールのフェノール性水酸基のオルト位及びパラ位のうち少なくとも1つの部位がフリーであれば、導入フェノール誘導体側にも架橋性官能基が導

50

入される。

本発明のリグノフェノール誘導体を得る工程においては、リグニンのフェニルプロパン単位の側鎖 α 位炭素と、フェノール誘導体のフェノール性水酸基のオルト位あるいはパラ位の炭素とが結合するので、架橋性リグニン誘導体を得るには、少なくとも、一つのフェノール性水酸基の二つのオルト位と一つのパラ位のうち、2つの部位がフリーであれば、一つは、フェニルプロパン単位への結合部位となった後、もう一つの架橋性官能基導入部位が残存しうる。

【0042】

逆に、2, 4-キシレノールや2, 6-キシレノール等、フェノール性水酸基のオルト位及びパラ位のうち2以上の部位が置換基で置換されているフェノール誘導体を導入したリグノフェノール誘導体にあつては、もはや、導入フェノール誘導体に架橋性官能基導入部位は存在しないため、架橋性官能基は、リグニン母体側のみに導入されることになる。したがって、反応性の異なる架橋性官能基導入部位を有するフェノール誘導体や、導入部位数がないか、あるいは異なるフェノール誘導体を1種あるいは2種以上を組み合わせるリグニンに導入することにより、リグノフェノール誘導体における架橋性官能基の導入部位数を制御することができ、結果として、架橋性リグニン誘導体の架橋密度を制御することができる。

10

【0043】

導入フェノール誘導体側にも架橋性官能基を導入するのに好ましいフェノール誘導体としては、フェノール、クレゾール（特に、*m*-クレゾール）を挙げることができる。また、導入フェノール誘導体に架橋性官能基を導入しないのに好ましいフェノール誘導体としては、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノールを挙げることができる。

20

【0044】

（アリアルクマラン体の製造）

リグノフェノール誘導体からアリアルクマラン体を得るには、前記所定のリグノフェノール誘導体、すなわち、フェノール誘導体のフェノール性水酸基のオルト位の炭素がリグニン母体の側鎖 α 位の炭素に結合したリグノフェノール誘導体に対してアルカリ処理を行うことによる。

【0045】

本アルカリ処理は、側鎖 α 位に導入したフェノール誘導体のフェノール性水酸基を解離させ、隣接基関与効果により、側鎖 β 位の炭素との結合を形成すると同時に、 β -アリアルエーテル結合を解裂させうる工程である。この処理によって、以下の構造式に示すクマラン構造を側鎖 α 位に形成させることができる。この処理は、また、導入フェノール誘導体のフェノール性水酸基と β 位の炭素との間で結合形成による、導入フェノールのフェノール性水酸基のエーテル化と、リグニン中の母体のベンゼン核における新たなフェノール性水酸基の発現につながる。このことから、本アルカリ処理は、フェノール性水酸基（フェノール活性）を、 α 位導入フェノール誘導体からリグニン母体側への変換を達成するものでもある。

30

【0046】

本アルカリ処理は、具体的には、リグノフェノール誘導体をアルカリ溶液に溶解し、一定時間反応させ、必要あれば、加熱することにより行う。

40

この処理に用いることのできるアルカリ溶液は、リグノフェノール誘導体中の導入フェノール誘導体のフェノール性水酸基を解離させることができるものであればよく、特に、アルカリの種類及び濃度、溶媒の種類等を限定するものではない。アルカリ下において前記フェノール性水酸基の解離が生じれば、隣接基関与効果により、クマラン構造が形成されるからである。

【0047】

例えば、*p*-クレゾールを導入したリグノフェノール誘導体では、NaOH水溶液を用いることができる。なお、アルカリ溶液のアルカリ濃度0.5～2N範囲で、処理時間2時間の場合、アルカリ溶液の濃度の大小によっては、リグノフェノール誘導体からアリアル

50

クマラン体生成に伴う低分子化の程度には、ほとんど差が出ないことが確認されている。

【0048】

また、アルカリ溶液中のリグノフェノール誘導体は、加熱されることにより、容易にクマラン構造を発現する。加熱に際しての、温度、圧力等の条件は、アリアルクマラン体の生成を損なわない範囲において、特に限定することなく、設定することができる。例えば、アルカリ溶液を100℃以上に加熱することにより、効果的にアリアルクマラン体を得ることができる。さらに、アルカリ溶液を加圧下において、その沸点以上に加熱して、さらに効率的にアリアルクマラン体を得ることもできる。

【0049】

同じアルカリ溶液で同濃度においては、加熱温度が120℃から140℃の範囲では、加熱温度が高い程、β-アリアルエーテル結合の解裂による低分子化が促進されることがわかっている。また、該温度範囲で、加熱温度が高い程、リグニン母体由来の芳香核由来のフェノール性水酸基が増加し、導入されたフェノール誘導体由来のフェノール性水酸基が減少することがわかっている。したがって、低分子化の程度及びフェノール性水酸基部位のα位導入フェノール誘導体側からリグニン母体のフェノール核への変換の程度を、反応温度により調整することができる。すなわち、低分子化が促進され、あるいは、より多くのフェノール性水酸基部位がα位導入フェノール誘導体側からリグニン母体へ変換されたアリアルクマラン体を得るには、高い反応温度が好ましい。加熱温度は、好ましくは、80℃以上160℃以下である。80℃を大きく下回ると、反応が十分に進行せず、160℃を大きく越えると、好ましくない反応が派生しやすくなるからである。より好ましくは、100℃以上140℃以下である。また、好ましくは、加圧下で加熱される。このような処理の一例として、0.5NNaOH水溶液をアルカリ溶液として用い、オートクレーブ内140℃、加熱時間60分という条件を好ましいものとして挙げることができる。特に、この処理条件は、p-クレゾールで誘導体化したリグノフェノール誘導体に好ましく用いられる。

【0050】

アルカリ溶液中におけるリグノグラフト誘導体の低分子化処理は、例えば、冷却等により反応が停止され、1N塩酸等、適当な酸によりpHを2程度にまで下げてフェノール性水酸基をOH基として再生し、得られた沈殿物を遠沈して、中性となるまで洗浄し、凍結乾燥後に、さらに、五酸化リン上乾燥する。この結果、クマラン骨格を有するリグニン由来の誘導体、アリアルクマラン体を得ることができる。

【0051】

アリアルクマラン体とは、図17に示すように、リグニンのフェニルプロパン単位の芳香核の側鎖α位炭素原子に導入したフェノール核が、そのフェニルプロパン単位とクマラン骨格を形成した構造（アリアルクマラン単位）を含有するリグニン誘導体である。重量平均分子量は、500～2000であることが好ましく、また、アリアルクマラン単位を0.3～0.5mol/C9（基本単位）を備えるものが好ましい。アリアルクマラン体には、このアリアルクマラン単位のみからなる単量体、アリアルクマラン単位を有する基本単位を部分的（少なくとも末端部）に有する重合体のいずれをも意味し、さらに、かかる単量体及び重合体の混合物のアリアルクマラン体というものとする。アリアルクマラン体は、このアリアルクマラン体を得る工程において得られた、ベンジルアリアルエーテルやβアリアルエーテル解裂による単なる低分子化体を含む状態であってもよい。通常、アルカリ反応液中には、単量体及び重合体の他、かかる低分子化体を含む混合状態としてアリアルクマラン体を得る。図18に、フェノール誘導体としてp-クレゾールを用いたリグノフェノール誘導体から得られたアリアルクマラン単位の一例を示す。

【0052】

（アリアルクマラン体の構造）

このようにして得られたアリアルクマラン体中のクマラン骨格、フェノール性芳香核の分布、導入クレゾール量、水酸基量及び全体構造は、核交換法、¹H-NMR等で確認することができる。アリアルクマラン体のUVスペクトル（溶媒：テトラヒドロフラン）とI

10

20

30

40

50

R スペクトル (K B r 法) を、図 1 9 及び 2 0 に示す。

【0053】

(リグニン架橋性体の製造)

リグニン架橋性体とは、リグノフェノール誘導体のフェノール性水酸基のオルト位及び／又はパラ位に架橋性官能基が導入されたものをいうものとする。重量平均分子量は 2 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 であることが好ましく、架橋性官能基の導入量は 0. 3 ～ 1. 5 m o l / C 9 単位であることが好ましい。架橋性官能基としては、ヒドロキシメチル基が好ましい。リグニン架橋性誘導体は、使用するリグノフェノール誘導体のフェノール性水酸基を解離しうる状態下において、リグノフェノール誘導体に架橋性官能基を形成しうる化合物を混合し反応させることによって得られる。

10

【0054】

リグノフェノール誘導体のフェノール性水酸基が解離しうる状態は、通常、適当なアルカリ溶液中において形成される。使用するアルカリの種類、濃度及び溶媒は、グラフト体のフェノール性水酸基が解離するものであれば、特に種類を限定することなく使用することができる。例えば、水酸化ナトリウム 0. 1 N 水溶液を用いることができる。

【0055】

リグノフェノール誘導体に導入する架橋性官能基は、特に限定するものではない。リグニン母体側の芳香核、あるいは、導入フェノール誘導体の芳香核に導入可能なものであればよい。具体的には、ホルムアルデヒドやグルタルアルデヒドやジイソシアネート等の重合性化合物とリグノフェノール誘導体中のフェノール性水酸基が解離しうる状態でこれらの化合物とを混合することにより、前記芳香核に架橋性反応基を導入することができる。このようなアルカリ下では、 β アリールエーテル結合も解裂されるため、リグノフェノール誘導体は同時に低分子化される。

20

【0056】

リグノフェノール誘導体に架橋性官能基形成化合物とを混合するのに際して、架橋性官能基を効率よく導入する観点からは、架橋性官能基形成化合物をリグノフェノール誘導体中のリグニンのフェニルプロパン単位の芳香核及び／又は導入フェノール核の 1 モル倍以上添加することが好ましい。より、好ましくは、1 0 倍モル以上であり、さらに好ましくは 2 0 モル倍以上である。

【0057】

次に、アルカリ液中にフェノール誘導体と架橋性官能基形成化合物が存在する状態で、あるいは、必要あればこの液を加熱することにより、架橋性官能基が導入フェノール核に導入される。加熱条件は、架橋性官能基が導入される限り、特に限定はしないが、4 0 °C ～ 1 0 0 °C が好ましい。4 0 °C より低ければ、架橋性官能基形成化合物の反応率が非常に低く、1 0 0 °C より高ければ、架橋性官能基形成化合物自身の反応など、リグニンへの架橋性官能基導入以外の副反応が活発化するからである。より好ましくは、5 0 °C ～ 8 0 °C であり、さらに好ましくは、約 6 0 °C である。

30

【0058】

反応は、反応液を冷却等することにより停止され、適当な濃度の塩酸等により酸性化（例えば、p H を 2 程度）し、洗浄、透析等により、酸、未反応の架橋性官能基形成化合物を除去する。透析後凍結乾燥等にて試料を回収する。必要あれば、五酸化リン上で減圧乾燥する。

40

【0059】

(リグニン架橋性体の構造)

このようにして得られたリグニン架橋性体中のフェノール性水酸基 o ー位あるいは p ー位に目的とする官能基が導入されたか否か及び全体構造は、核交換法、¹ H - N M R 等で確認することができる。

【0060】

アリールクマラン体の U V スペクトル (溶媒: テトラヒドロフラン) と I R スペクトル (K B r 法) を、図 2 1 及び図 2 2 に示す。なお、図 2 3 に、リグニン、リグノフェノール

50

誘導体、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体を構造変換の一例を示す。本例は、フェノール誘導体としてp-クレゾールを用い、架橋性官能基としてヒドロキシメチル基を導入した例である。

【0061】

(リグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体及び架橋性リグニン誘導体の特性の確認方法)

1. クマラン単位生成の確認及びフェノール性芳香核の分布の定量

アリアルクマラン体の構造、具体的には、アリアルクマランの基本単位の構造は、過ヨウ素酸酸化処理を組み合わせた核変換法によってクレゾール核及びリグニン芳香核（主としてグアイアシル核）のフェノール性の頻度をアルカリ処理前後で比較することにより、確認できる。核交換法は、図24に示すように、三フッ化ホウ素（ BF_3 ）および大過剰のフェノールが存在する媒体中において、リグニンのようなフェノール系ポリマーからフェノールモノマーを定量的に取得する手法である。この核交換法におけるリグニンとフェノールとの反応は、リグニン側鎖 α 位に媒体フェノールが導入されてリグニン芳香核との間でジフェニルメタン型構造を形成し、さらに、このリグニン芳香核がグアイアコール等として遊離され、残った導入媒体フェノールのDPM化とフェノール核の遊離を繰り返すものである。この反応が定量的であることを応用しリグニンのフェニルプロパン単位における脂肪族側鎖へのフェニル核の結合位置を解析することができる。

【0062】

また、過ヨウ素酸酸化処理は、図25に示すように、フェノール性芳香核を定量的に破壊することが知られており、この手法を応用して、核交換法と組み合わせると、リグニン芳香核及び α 位導入フェノール核における水酸基の分布を解析することができる。核交換法を応用して、クレゾール核及びグアイアシル核のフェノール性の頻度を測定し、かつクマラン単位の生成を確認する方法を以下に示す。以下の説明においては、一例として、フェノール誘導体としてp-クレゾールを用いたリグノフェノール誘導体の一種である図23に例示するリグノクレゾールと、このリグノクレゾールを出発物質とした場合に得られた図26に示すアリアルクマラン体についての解析例を説明する。この解析例を応用することにより、他のアリアルクマラン体についても同様に、基本単位を確認することができる。なお、図26に記載される以下の記号については、以下のとおりとする。

【0063】

Gp：フェノール性グアイアシル核、GE：エーテル型グアイアシル核、CP： α 位に導入されたフェノール性クレゾール核、

CE： α 位に導入されたエーテル型クレゾール核、図26に示すように、このリグノクレゾールを核交換処理した場合、リグノクレゾールは α 位に高頻度でクレゾール核を有しているために、グアイアシル-クレゾール核間で初期よりDPM型構造が形成されていることになる。このため、迅速に核交換され、グアイアシル核のフェノール性に関わらず、グアイアシル核及びクレゾール核がモノマーとして遊離する。すなわち、クレゾールの遊離起源は、すべてのCPであり、グアイアシル核（グアイアコールやカテコール）の遊離起源は、GPおよびGEである。しかし、過ヨウ素酸酸化処理を行うと、クレゾール（CP）はすべてフェノール性であるため、クレゾール核は破壊されるとともにフェノール性グアイアシル核も破壊される。残存するのはエーテル型のグアイアシル核（GE）であり、核交換処理によって遊離するのは、非フェノール性グアイアシル核（GE）のみである。

【0064】

一方、このリグノクレゾールをアルカリ処理により低分子化して得たアリアルクマラン体を直接核交換処理すると、アルカリ処理前のグラフト体と同数のグアイアシル核とクレゾール核を遊離する。この低分子化処理体に対し、過ヨウ素酸処理を行ってから核交換処理を行うと、アリアルクマラン構造を形成するエーテル性のクレゾール核（CE）のみが遊離する。したがって、アルカリ処理前後の核交換単独処理と、過ヨウ素酸酸化分解と核交換との併用処理の計4種の反応を行って得られた、遊離フェノールの種類とその収率差に

よって、アルカリ処理反応中に α 位導入クレゾールが β 炭素をアタックしたかどうか（クマラン単位が形成されたか否か）、また、新たに、グアイアシル核にフェノール性が発現したかどうかを確認すること、すなわち、クマラン構造の生成を確認することができる。具体的手法を以下に示す。

【0065】

（リグノフェノール誘導体試料及びアリアルクマラン体試料の調製）

核交換処理及び過ヨウ素酸酸化処理に用いる各試料は、次のようにして調製した。リグノフェノール誘導体試料は、木粉にp-クレゾールを収着後、72%硫酸を加えて室温、60分間処理し、全反応液を過剰の水中に投入し、不溶区分を遠心分離にて集め、透析後、乾燥した。乾燥物からアセトン抽出し、その可溶区分を過剰のエチルエーテルに滴下、得られた不溶区分を P_2O_5 上で乾燥させることにより調製した。

10

【0066】

アリアルクマラン体試料は、上記より得られたリグノフェノール誘導体（リグノクレゾール）を0.5NNaOH水溶液中で、140℃、60分間処理後、1N塩酸にてpH2まで酸性化し、生じた沈殿物を中性になるまで洗浄し、凍結乾燥後、さらに P_2O_5 上にて乾燥することにより調製した。

【0067】

（核交換試薬の調製）

核交換処理に用いる試薬は、フェノール（ナカライデスク株式会社、試薬一級）、キシレン（ナカライデスク株式会社、試薬一級）、三フッ化ホウ素-フェノール錯塩（25%含有、ナカライデスク株式会社、試薬一級）の混合物であり、それぞれ、容量比で19:10:3で混合したものである。

20

【0068】

（核交換処理）

予め攪拌のための剛球が2個入った3ml容ステンレス製マイクロオートクレー部にリグノフェノール誘導体あるいはアリアルクマラン体試料を適量採取し、核交換試薬2mlを加えた。オートクレーブを密栓し、内容物の均一化のために10分以上攪拌した。その後、110℃のオイルバスにつけて4時間加熱した。なお、加熱中、30分毎にオートクレーブ内容物を攪拌した。反応終了後、オートクレーブをオイルバスから取り出して水中にいれ、冷却により反応を停止させた。オートクレーブについたシリコンオイルを完全にふき取った後、開封し、内容物を100ml容ビーカーに少量のジエチルエーテル（和光純薬株式会社、試薬一級）で洗浄しながら定量的に移した。そこに、既知量の内部標準物質（ジベンジル（東京化成工業株式会社、試薬特級）のベンゼン溶液（和光純薬工業株式会社、試薬一級）（12mg/ml）を加え、エーテル不溶物をガラス繊維ろ紙（Whatman

30

GF/A 4.5cm）にてろ過、ジエチルエーテルで数回洗浄した。ろ過物を300ml容分液ロートに移し、飽和食塩水および塩化ナトリウム（ナカライデスク株式会社、試薬一級）を加えて激しく降り混ぜ、 BF_3 を失活させた。エーテル層を回収し、試薬1mlに対して約10mlまで濃縮した。濃縮物を50ml容テフロンライナースクリュウバイアルに移し、無水硫酸ナトリウム（和光純薬株式会社、試薬一級）を加え、冷暗所にて一晩脱水した。

40

【0069】

（生成物の定量）

脱水したエーテル溶液から50 μ lを1ml容のテフロンライナースクリュウバイアルに取り、そこにピリジン（和光純薬工業株式会社、試薬特級）1滴およびビス-トリメチルシリル-トリフルオロアセトアミド（Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, BSTFA) (Aldrich、99+%) 100 μ lを加え、室温で1時間放置することによってTMS化処理を行った。遊離モノマーのTMS誘導体をガスクロマトグラフィー（GLC）にて定量した。モノマーの検量線から生成量を算出した。GLC条件は以下のとおりであった。

50

Apparatus: YANAGIMOTO G-3800 column: Cross linked
methyl silicon
capillary column (Quardrex S2006; 0.25mm
I. D. 50m length
0.25µm Film
thickness)
sensitivity: 10-1 attenuator: 1/1 column
temp.: initial temp.: 130°C, 6min: rate: 3, 0°C
/min: Final
temp.: 190°C Injection
temp.: 230°C Carrier gas: Helium Detector
: FID

10

【0070】

(過ヨウ素酸酸化処理試薬の調製)

メタ過ヨウ素酸ナトリウム (ナカライテスク株式会社、試薬特級) 15g に氷酢酸 (和光純薬工業株式会社、試薬一級) : 水 (3:2 (v/v) 溶液 500ml を加えた。過ヨウ素酸酸化試薬は、褐色試薬ビンに入れ、4°C に保存した。

【0071】

(過ヨウ素酸酸化処理)

20

リグノフェノール誘導体あるいはアリールクマラン体試料 100mg に対し、氷酢酸 1ml を加えて試料を可及的に溶解させ、過ヨウ素酸酸化処理試薬 15ml を加えて攪拌し、4°C で3日間処理を行った。処理後、攪拌下で200ml の冷水に滴下し、得られた沈殿物を遠心分離 (5°C、3500rpm、10min) にて回収、冷水で洗浄、凍結乾燥後、P₂O₅ 上で凍結乾燥したものを過ヨウ素酸酸化処理試料とした。この試料につき、前述の核交換処理を施し、引き続いて前述の生成物の定量法に従って生成物を定量した。

【0072】

2. 導入クレゾール量及び水酸基の定量

導入クレゾール及び水酸基の定量は、¹H-NMR によって行った。

導入クレゾール量及び水酸基量は ¹H-NMR により解析した。測定試料の調製は、グラフト体及びアリールクマラン体につき、そのままの状態のもの及びアセチル化したものについて行った。各試料 20mg、内部標準として p-ニトロベンズアルデヒド (PNB) 3mg を 1ml 容バイアルに精秤し、エッペンドルフピペットを用い、重水素化ピリジン : 重水素化クロロホルム (1:3) に完全に溶解させ (アセチル化試料については、重水素化クロロホルムのみで溶解)、測定試料とした。¹H-NMR による測定は、日立製 R-90H フーリエ変換型核磁気共鳴装置にて行った。得られたチャートの積分曲線から、以下の算出方法で導入クレゾール量を求めた。

30

【0073】

(解析)

以下、フェノール誘導体としてクレゾールを用いて得たリグノクレゾール、及びこのリグノクレゾールをさらに処理して得たアリールクマラン体及び架橋性リグニン誘導体について適用しうる解析例を示す。

40

【0074】

(1) 導入クレゾール量の定量 ¹H-NMR は、HITACHI R-90H フーリエ変換型核磁気共鳴装置にて行った。得られたチャートの積分曲線から、以下の算出方法で導入クレゾール量を求めた。

$$Iwt\% = \{Pwt / Pm \times Pn / Pi \times Ci / Cn \times (Cm - 1)\} / Lwt \times 100$$

$$I mol / C9 = \{Iwt\% / (Cm - 1)\} / \{(100 - Iwt\%) / Lm\}$$

ただし、Iwt% : 導入クレゾール量 (wt%)

Pwt : PNB の重量 (mg)

50

P_n : PNBにおける芳香核H数 (4)

P_i : PNBにおける芳香核4Hシグナルを示す領域 (8.40~7.80 ppm) の積分値

C_i : 導入クレゾールのけるメチル基3Hシグナルを示す領域 (2.40~1.60 ppm) の積分値

C_n : 導入クレゾールにおけるメチル基のプロトン数 (3)

C_m : 導入クレゾールの分子量 (108)

L_{w t} : リグノクレゾール (グラフト誘導体) の重量 (mg)

I_{m o l} / C₉ : 導入クレゾール量 (m o l / C₉)

L_m : リグニン1ユニットの分子量 (200)

10

【0075】

(2) 水酸基量の定量 ¹H-NMRの測定は、先の装置と同一の装置で、同一の試料調製法に基づいて行った。得られたチャートの積分曲線から以下の算出方法でフェノール性水酸基及び脂肪族性水酸基を求めた。

アセチル化試料の ¹H-NMRスペクトルは、フェノール性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域 (2.40~2.03 ppm) と脂肪族性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域 (2.03~1.60 ppm) が導入クレゾールのメチルプロトンのシグナルを示す領域 (2.40~1.60 ppm) とオーバーラップするため、以下の式によりそれぞれの積分値を補正した。

【0076】

20

$A_{ph} = A_{ph'} - O_{ph} \times A_{ar} / O_{ar}$ $A_{ali} = A_{ali'} - O_{ali} \times A_{ar} / O_{ar}$

A_{ph} : フェノール性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値 (補正值)

A_{ph'} : アセチル化試料におけるフェノール性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値 (補正值)

O_{ph} : オリジナル試料においてアセチル化試料のフェノール性アセトキシルプロトンとオーバーラップする領域 (2.40~2.03 ppm) の積分値

A_{ar} : アセチル化試料における芳香族プロトンのシグナルを示す領域 (7.80~6.30 ppm) の積分値

O_{ar} : オリジナル試料における芳香族プロトンのシグナルを示す領域 (7.80~6.30 ppm) の積分値

30

A_{ali} : 脂肪族アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値 (補正值)

A_{ali'} : アセチル化試料における脂肪族性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域 (2.03~1.60 ppm) の積分値

O_{ali} : オリジナル試料においてアセチル化試料のフェノール性アセトキシルプロトンとオーバーラップする領域 (2.03~1.60 ppm) の積分値

これらの補正值をもとに、水酸基量を求めた。

$phOHwt\% = (P_{wt} / P_m \times P_n / P_i \times A_{ph} / A_n \times OH_m) / [AL_{wt} - \{P_{wt} / P_m \times P_n / P_i \times (A_{ph} + A_{ali}) / A_n \times A_{cm} - 1\}] \times 100$

40

$aliOHwt\% = (P_{wt} / P_m \times P_n / P_i \times A_{ali} / A_n \times OH_m) / [AL_{wt} - \{(P_{wt} / P_m \times P_n / P_i \times (A_{ali} + A_{ph}) / A_n \times A_{cm} - 1)\}] \times 100$

$phOHmol / C_9 = (phOHwt\% / OH_m) / \{(100 - I_{wt}\%) / L_m\}$

$aliOHmol / C_9 = (aliOHwt\% / OH_m) / \{(100 - I_{wt}\%) / L_m\}$

phOHwt% : フェノール性水酸基量 (wt%)

P_{w t} : PNBの重量 (mg)

P_m : PNBの分子量 (151)

P_n : PNBにおける芳香核H数 (4)

50

P i : PNBにおける芳香核4Hシグナルを示す領域(8.40~7.80 ppm)の積分値
A p h : フェノール性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値(補正值)

A n : アセトキシル基におけるメチル基のプロトン数(3)

O H m : 水酸基の質量数(17)

A L w t : アセチル化リグニンの重量(mg)

A a l i : 脂肪族性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値(補正值)

A c m : アセトキシル基の質量数(43)

p h O H m o l / C 9 : フェノール性水酸基量(mol / C 9)

I w t % : 導入クレゾール量(wt%)

10

L m : リグニン1ユニットの分子量(200)

a l i O H w t % : 脂肪族水酸基量(wt%)

a l i O H m o l / C 9 : 脂肪族水酸基量(mol / C 9)

【0077】

3. リグニン架橋性体のヒドロキシメチル基の定量

以下、ホルムアルデヒドを架橋性官能基形成化合物として使用して、架橋性官能基としてヒドロキシメチル基を導入した場合の例を挙げる。他の官能基を導入した場合も、同様に構造を決定することができる。ホルムアルデヒドはすべてヒドロキシメチル基として導入されるものとして以下の式にて算出した。

【0078】

20

H M w t % : ヒドロキシメチル基量(wt%)

P w t : PNBの重量(mg)

P m : PMBの分子量(151)

P n : PNBにおける芳香核H数(4)

P i : PNBにおける芳香核4Hシグナルを示す領域(8.40~7.80 ppm)の積分値

M i : ヒドロキシメチル基におけるメチレンシグナル(-CH₂-OAc)を示す領域(5.20~4.70 ppm)の積分値

M n : ヒドロキシメチル基におけるメチレンプロトン数(2)

H M m : ヒドロキシメチル基の質量数(31)

30

A p h : フェノール性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値(補正值)

A a l i : 脂肪族性アセトキシルプロトンのシグナルを示す領域の積分値(補正值)

A n : アセトキシル基におけるメチル基のプロトン数(3)

A L w t : アセチル化リグニンの重量(mg)

A c m : アセトキシル基の質量数(43)

H M m o l / C 9 : ヒドロキシメチル基量(mol / C 9)

I w t % : 導入クレゾール量(wt%)

L m : リグニン1ユニットの分子量(200)

$$H M w t \% = (P w t / P m \times P n / P i \times M i / M n \times H M m) / [A L w t - [P w t / P m \times P n / P i \times (A p h + A a l i) / A n \times (A c m - 1)]] \times 100$$

40

$$H M m o l / C 9 = (H M w t \% / H M m) / [\{(100 - (I w t \% + H M w t \%))\} / L m]$$

【0079】

4. 平均分子量

リグノフェノール誘導体、アリールクマラン体及びリグニン架橋性体における平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより行った。測定試料の調製は、精留し、脱気したテトラヒドロフラン(THF)(和光純薬工業株式会社製、試薬一級)約2mlと各誘導体約1mgを試験にいて、タッチミキサーにて攪拌し、完全に溶解させ、これに約4%のp-クレゾールのTHF溶液を内部標準物質として一滴加え、完全に均一化した後、COSMONIE Filter "S" でろ過して調製した。測定条件は以

50

下の通りであった。

【0080】

カラム：Shodcx KF802

及びKF804 溶媒

：THF 流量

：1ml/min 検出器：UV (280nm)

レンジ：0.32 試料量：50μl 検量線はPolystyrene

standard (Mw：390000、233000、100000、25000、9000、4000、2200、760) 及びビスフェノールA、p-クレゾールを用いて作成した。ただし、グラフト誘導体及びアリアルクマラン誘導体とポリスチレンの分子形態を考慮してポリスチレンの分子量にQファクターの比(0.5327)を乗ずることにより作成した。各試料の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)は以下の式にて算出し、分散比(Mw/Mn)も算出した。

$Mw = \sum (H_i \times M_i) / \sum H_i$ $Mn = \sum H_i / \sum (H_i / M_i)$

ただし、 H_i ：0.5ml毎に読みとったクロマトグラムの高さ M_i ：検量線から読みとった0.5ml毎の分子量 とする。

【0081】

(アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体以外の成形体の材料)

本発明の成形体の製造に用いる成形材料として、これらのリグニン誘導体以外に、成形基材材料として、天然あるいは合成の、ファイバー状、チップ状、粉状等の材料を用いる。成形基材材料の形態は、これらの形態に限定するものではなく、広く各種形態のものを用いることができる。ファイバー状の成形基材材料としては、天然、合成の各種炭化水素系ファイバー、金属ファイバー、ガラスファイバー、セラミックスファイバー等、あるいはこれらのリサイクルファイバー等の各種ファイバーを用いることができる。なかでも、セルロース系ファイバーが、入手が容易である点、再生可能である点で好ましい。セルロース系ファイバーとしては、機械パルプ、化学パルプ、セミケミカルパルプ、及びこれらのリサイクルパルプ等を、さらには、これらのパルプを原料として合成される人造の各種セルロース系ファイバー等を用いることができる。

【0082】

かかるセルロース系ファイバーの原料としては、針葉樹や広葉樹を原料とする木材繊維、コウゾ、ケナフ、マニラ麻、ワラ、バガスなどの非木材繊維のいずれをも利用可能である。また、セルロース系ファイバーは、リグノセルロース系材料から製造されたパルプ加工品であるボール紙、新聞紙等の各種製品を解繊して得たものを用いることもできる。

【0083】

チップ状の成形基材材料としては、天然、合成の各種炭化水素系、金属系、ガラス系、セラミックス系等の各種材料のものを用いることができる。炭化水素系のチップとしては、木材あるいは木材以外を材料とする天然のセルロース系チップを挙げることができ、金属系のチップとしては、アルミチップを挙げることができ、セラミックス製チップとしては、 Al_2O_3 や SiO_2 等のチップを挙げることができる。ファイバー状成形基材材料と同様の観点から、セルロース系のチップが好ましい。粉状の成形基材材料としては、上記チップ状の材料と同様の材料を用いた、粉砕により、あるいは本来的に粉状の成形材料を用いることができる。

【0084】

(アリアルクマラン体及び／又はリグニン架橋性体を用いた成形体の製造)

成形体を製造するには、アリアルクマラン体のみを使用することもでき、リグニン架橋性体のみを使用することもでき、さらには、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体との双方を使用することもできる。アリアルクマラン体及び／又はリグニン架橋性体(以下、2次誘導体等という。)を用いて成形体を製造するには、成形基材材料に2次誘導体等が溶融した状態あるいは溶媒に溶解した状態(以下、この状態を液化状態というものとする。)で添加された状態とし、この液化状態にある2次誘導体等を固体化させる。

【0085】

2次誘導体等は、液化状態から固体へ変化する際に粘結性を発揮する。すなわち、溶媒に溶解した状態から溶媒が留去されて固体として析出された際、あるいは、それ自体が溶融している状態から冷却により固体化する際に、粘結性を発揮する。このような粘結性発揮プロセスを利用することにより、2次誘導体等を成形基材材料同士を接着するバインダーとして用いることができる。したがって、通常、2次誘導体等は、成形体の製造に際しては、2次誘導体等溶液の状態で作成材料に添加されて液化状態で添加した状態とし、その後溶媒留去されるプロセス、あるいは、固体状態で添加されて、加熱溶融を経て、液化状態で添加した状態とし、その後冷却されるプロセスを経ることになる。

【0086】

ここに、2次誘導体等溶液とは、2次誘導体等を溶媒に溶解した状態の液体である。この誘導体溶液に用いる溶媒としては、アセトン、エタノール、メタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン及びこれらのそれぞれと水との混合液に溶解したものをを用いることができる。また、リグノセルロース系材料からの2次誘導体等を成分分離する工程において、得られる2次誘導体等溶液も用いることができる。例えば、成形体の製造方法として図27～31に示す工程からなる方法を挙げることができる。

【0087】

図27に示すように、セルロース系ファイバーを成形し、この成形体に、2次誘導体等溶液を含浸した後、溶媒を留去する。溶媒の留去により2次誘導体等は粘結性を発揮し、成形材料に対して接着性を発揮する。この結果、2次誘導体等がセルロース系ファイバーに添着されて、2次誘導体等がバインダーとして作用した状態の成形体を得られる。必要があれば、さらに、この成形体を加圧及び／又は加熱して成形してもよい。

【0088】

また、図28に示すように、セルロース系ファイバーを成形し、2次誘導体等溶液を含浸する。この後、この成形体を加圧及び／又は加熱することにより、同時に溶媒を留去させる。溶媒の留去により2次誘導体等は粘結性を発揮し、成形材料に対して接着性を発揮する。この結果、2次誘導体等がバインダーとして作用した状態のリグノフェノール系成形体を得られる。

【0089】

図27及び図28に示す方法によると、溶媒留去のステップで、2次誘導体等は、成形体の表層側に移動する。図29には、アリアルクマラン体を例として挙げて、表層への移動を示している。すなわち、成形体の表層に2次誘導体等が多く添着された状態となる。したがって、少量の2次誘導体等の添着で、表層側に2次誘導体等を多く存在させることができるため、表層側での2次誘導体等のバインダー作用によって、効率よく耐水性と強度が付与された成形体を得ることができる。ここで、特に疎水性の高い、アリアルクマラン体、すなわち、クレゾールによるリグノフェノール誘導体から合成したアリアルクマラン体を用いると、効果的に疎水性の高い成形体を得ることができる。

【0090】

さらに、図30に示すように、成形されていない状態のセルロース系ファイバーに2次誘導体等溶液を含浸した後、溶媒を留去する。この後、このファイバーを加熱及び／又は加圧して成形する。この方法によれば、2次誘導体等が、溶媒留去プロセスによって粘着性を発揮したことにより予めファイバーに添着されている。このように、予め2次誘導体等が固体状態で添着されたファイバーを用いて、加熱・加圧成形することにより、液化状態から固体状態を経て、全体に均一に2次誘導体等が含有された成形体を形成することができる。したがって、この方法は均一な物性を有する成形体の製造法として好ましい。

【0091】

さらに、図31に示すように、セルロース系ファイバーに、粉末状の2次誘導体等を混合して、加熱及び／又は加圧して成形する。なお、最終的な成形に先んじて、加圧して仮成形することもできる。かかる仮成形体に対しては、その後、加熱して成形し、必要あれば、加圧する。この方法によると、溶媒留去の工程が不要となる。また、成形体の全体に均

10

20

30

40

50

一に２次誘導体等が含有された成形体を形成することができ、均一な物性を有する成形体を製造できる。

【００９２】

なお、各種成形材料と２次誘導体等とから成形体を製造するに際しては、用いる成形材料の種類によって、成形前の仮成形工程、あるいは成形方法を各種選択し、付加し、さらに、他の追加的工程も付加することができる。例えば、成形材料としてファイバー状のパルプを用いる場合には、成形体を形成するのに、湿式法あるいは乾式法があり、湿式法と乾式法では、仮成形方法等も異なっている。

【００９３】

（リグニン架橋性体による成形体の製造）

リグニン架橋性体を用いた成形体では、リグニン架橋性体が添着された成形基材材料を加熱することによる架橋結合の形成による強化が可能である。加熱には、加圧が伴ってもよい。また、液化状態で架橋性誘導体を添着した成形基材材料からの溶媒留去工程に伴って加熱しても、架橋結合の形成が可能である。架橋性誘導体の架橋が行われた成形体においては、疎水性が向上されているとともに、特に、強度が向上されている。

【００９４】

（成形体からのアリアルクマラン体の回収）

さらに、図３２に示すように、本発明の成形体に再び溶媒を添加することによって、ファイバーとアリアルクマラン体とに分離して、それぞれを回収することができる。

アリアルクマラン体は、成形体からアリアルクマラン体に親和性のある溶媒（以下、本溶媒という。）により、この溶媒中に抽出される。この場合、本溶媒としては、アセトン、エタノール、メタノール、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン、これらそれぞれと水との混合液、アルカリ水溶液等を挙げることができる。簡便さを考慮すれば、アセトン、アルコールが好ましい。また、コストを考慮すると、アルカリ水溶液が好ましい。

【００９５】

アリアルクマラン体の回収は、具体的には、成形体の原型を維持した状態、あるいは小片に加工した状態で、アリアルクマラン体親和性溶媒に浸漬し、あるいは、浸漬に加えて攪拌する。この結果、アリアルクマラン体は、溶媒中に溶出される。成形体を小片とするとともに、溶媒中で攪拌することにより、迅速な分離抽出が可能となる。また、成形体原型を維持したい場合には、アリアルクマラン体親和性溶媒でも非水系の溶媒（例えばアセトン）に浸漬して、攪拌することなく放置して抽出する。特に、成形基材材料がセルロース系である場合に、アリアルクマラン誘導体を抽出すると同時に、成形体を解繊等して成形材料に分解したい場合には、アルカリ水溶液に浸漬し、攪拌を行う。このように、回収されたアリアルクマラン体は、再び、成形体の製造をはじめ各種分野において利用することができる。また、同時に分離された成形基材材料も、再び、成形体の製造をはじめとする各種加工品に利用することができる。

【００９６】

（成形体からのリグニン架橋性体の回収）

なお、リグニン架橋性体も、加熱によって架橋せずに成形体を製造した場合には、アリアルクマラン体と同様に、リグニン架橋性体親和性溶媒を用いて成形体から回収することができる。リグニン架橋性体親和性溶媒としては、アセトン、エタノール、メタノール、ジオキサン、これらそれぞれと水との混合液、アルカリ水溶液、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。簡便さを考慮すれば、アセトン、アルコールが好ましい。また、コストを考慮すると、アルカリ水溶液が好ましい。本発明によれば、各種リグノセルロース系材料に対して、フェノール誘導体と濃酸による相分離系プロセスを経て、リグノフェノール誘導体を得、この誘導体に対して、さらに二次誘導体化処理を施すことにより、アリアルクマラン体あるいはリグニン架橋性体を得てこれらと各種ファイバーとの複合化による成形体を製造することができる。成形体中の誘導体及びファイバー材料は、成形体から分離される。したがって、アリアルクマラン体及び架橋性体を成形体の材料として用いることにより、成形体の製造と分解とを繰り返し行えることになる。したがって、リグノセル

ローズ系材料を有効に再利用できる。

【0097】

本発明により得られたアリアルクマラン体は、紫外線吸収剤、タンパク質低吸着性リグニン素材としての用途を備えている。本発明により得られたリグニン架橋性体は、スイッチング素子、親水性高タンパク質吸着体、紫外線吸収剤等としての用途がある。

【0098】

[実施例]

以下、本発明を、実施例を挙げて具体的に説明する。以下の実施例においては、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体を用いたセルローズ系ファイバーの成形体の製造及び成形体からのそれぞれの誘導体の回収について説明する。実施例1から3にかけての工程を、図33に示す。

【0099】

(実施例1)

(リグノフェノール誘導体の合成)

リグノセルローズ系材料として、クロマツ (*Pinus Thunbergii*) を用い、以下の工程に従って、リグノフェノール誘導体としてリグノクレゾールを合成した。すなわち、クロマツ脱脂木粉に、このクロマツ脱脂木粉中のリグニンC₉単位あたり約3mol倍量のp-クレゾールを含むアセトン溶液を加えてよく攪拌し、一夜放置して、木粉にp-クレゾールを含浸させた。その後、木粉をバットに薄く広げて、アセトン臭がなくなるまで、ドラフト中で放置して、アセトンを留去した。なお、クロマツ脱脂木粉中のリグニンのC₉単位量は、クロマツ脱脂木粉中のリグニンの元素分析に基づいて算出されている。

【0100】

次に、p-クレゾール収着水粉250gをビーカーに採り、72%硫酸1200mlをガラス棒で攪拌しながら加えた。約10分攪拌後、さらに攪拌機にて1時間攪拌し、その後、10Lの水に投入して、反応を停止させた。数日間放置後、沈殿区分を透析にて脱酸した。沈殿物を庫内温度40℃の乾燥機にて数日間乾燥後、アセトンにてリグノフェノール誘導体画分を抽出し、このアセトン画分を攪拌下大過剰のベンゼン：ヘキサン(2:1)(v/v)に滴下し、生じた沈殿物をエチルエーテルにて洗浄した。沈殿物を常温・常圧で乾燥後、さらに五酸化リン上で減圧乾燥し、リグノフェノール誘導体(リグノクレゾール)を得た。このリグノフェノール誘導体の分子量、導入クレゾール量、水酸基分布及びフェノール性頻度を図34及び図35に示す。

【0101】

(実施例2：アリアルクマラン体の合成)

ステンレス製オートクレーブに、実施例1で得たリグノフェノール誘導体4gを採り、0.5N水酸化ナトリウム水溶液80mlにて溶解後、140℃にて60分間加熱して反応させた。冷却により反応を停止させ、1N塩酸にてpHを2まで酸性化した後、生じた沈殿物を遠心分離にて集め、中性まで洗浄した。得られた沈殿物を凍結乾燥後、さらに五酸化リン上で減圧乾燥し、アリアルクマラン体を得た。得られたアリアルクマラン体の分子量、導入クレゾール量、水酸基分布及びフェノール性頻度を図34及び図35に示す。

【0102】

(実施例3：リグニン架橋性体の合成)

実施例1と同様の操作により、リグノクレゾールを得た。このリグノクレゾールの分子量、導入クレゾール量を図36に示す。このリグノフェノール誘導体20gを三口フラスコに採り、0.1N水酸化ナトリウム水溶液1.2lにて溶解後、37%ホルムアルデヒド溶液180ml(導入クレゾール及びリグニン母体芳香核に対して20モル倍量のホルムアルデヒドに相当する。)を加え、60℃、3時間加熱して架橋性官能基を導入した後、冷却にて反応を停止、5%塩酸にてpH2まで酸性化、全液を透析膜中に移し、酸及び未反応ホルムアルデヒドを除去した。透析後、凍結乾燥にて試料を回収し、さらに五酸化リン上で減圧乾燥して、リグニン架橋性体を得た。このリグニン架橋性体の分子量及び導入

クレゾール量を図36に示す。また、その水酸基分布及びヒドロキシメチル量を図37に示す。

【0103】

(実施例4：セルロース系ファイバーマットへの各種誘導体の添着)

セルロース系材料として、再生紙を用い、この再生紙を一晩水に浸し、十分に解繊後、直径約10cmの円筒を用いて、ファイバーを集積させ、その後、脱水、乾燥を経て、直径約100mm厚さ9mmの円盤状のマットを製造した。このファイバーマットから、強度試験用試料調製用として20mm×90mmのマット片A、吸水試験用試料調製用として20×20mmのマット片Bを電動丸鋸にて裁断し採取した。

【0104】

(1) 強度試験用マットの調製 このマット片Aに、実施例1で得たリグノフェノール誘導体、実施例2で得たアリアルクマラン体が、それぞれ重量%で5%、10%又は20%の割合になるように添着させた。また、マット片Aに、リグニン架橋性体が重量で15%の割合になるように添着させた。すなわち、前記リグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体をそれぞれアセトンに溶解して添着用溶液を調製し、直径10cmの円筒状のステンレス容器中にて、各種マット片Aに対してリグノフェノール誘導体及びアリアルクマラン体添着量が5%、10%あるいは20%となるように、また、実施例3で得たリグニン架橋性体添着量が15%となるように前記した添着用溶液の所定量をそれぞれ加えて、この溶液に一晩浸して、マット片A内に添着用溶液を十分に浸透させた。その後、1時間毎にマット片Aの上下面を返しつつ、アセトンを徐々に蒸発させ、各種誘導体をマット片Aへ添着させた。

【0105】

目視にて、容器内にアセトンがなくなった時点で、マット片Aを容器から取り出し、常温の送風乾燥器中でマット内部に残存するアセトンを蒸発させた。さらに、60℃の温度の乾燥器内で乾燥し、重量を測定した。誘導体添着後の重量からマットの初期重量を差し引いて、各種誘導体添着量を算出した。架橋性体を添着したマット片Aについては、架橋性体添着後、170℃、60分の加熱処理を行って加熱処理体を調製した。

【0106】

(2) 吸水試験用マットの調製 マット片Bに、実施例1で得たリグノフェノール誘導体、実施例2で得たアリアルクマラン体が、それぞれ重量%で5%、10%又は20%の割合になるように、強度試験用マットの場合と同様に添着させた。また、マット片Bに、リグニン架橋性体が重量で20%の割合になるように、強度試験用マットの場合と同様に添着させた。さらに、各種誘導体を添着したマット片Bを170℃、60分加熱して、それぞれ加熱処理体も調製した(ただし、リグニン架橋性体添着マット片については加熱処理体のみ調製した)。なお、後に述べる評価における比較対照のために、何も添着しないコントロールマット片を、添着工程以外は本実施例と同様の工程によって作製した。コントロールマット片についても、170℃、60分加熱して加熱処理体を調製した。

【0107】

(実施例5：評価)

このようにして調製した各種マットにつき、以下の項目について試験を行った。

(マットの外観)

各種マット片を目視にて観察した。

各種マット片は、全体的に茶色に着色しており、このマット片を熱処理して作製した加熱処理体は、いずれも色調が、均一に、濃色化されていた。

(マットの強度試験)

強度試験用マット片Aおよびコントロールマット片につき、スパン長を80mmとして、試験体の支持と載荷には、図38に示すような鋼製の装置を用いた。スパン中央の全幅に試験体の表面から集中荷重を加え、その荷重平均速度は2mm/minで行った。

この試験装置及び方法によって、荷重-たわみ曲線を測定し、この曲線から、曲げヤング係数(MOE)及び曲げ破壊係数(MOR)を算出した。また、Pmaxを算出した。

結果を、図 39 (a)、図 39 (b) 及び図 39 (c) に示す。

図 39 (a)、図 39 (b) 及び図 39 (c) の結果から、リグノフェノール誘導体に比較すると、アリアルクマラン体が P_{max} 、曲げヤング係数、曲げ破壊係数のいずれについても優れていた。したがって、アリアルクマラン体を添着した成形体は、対応するリグノフェノール誘導体を用いた成形体に比較して良好な強度を有していることが分かった。また、アリアルクマラン体は、リグノフェノール誘導体が低分子化されたものであっても、そのバインダーとしての機能は向上されていることがわかった。

一方、架橋性体を用いた成形体（加熱処理体）は、アリアルクマラン体を大きく上回る P_{max} 、曲げヤング係数、曲げ強度を有しており、架橋によって強度が大きく向上させることができることがわかった。

10

【0108】

（吸水試験）

バットの底部にステンレス製の網を置き、網底から水面までの距離が 3 cm となるように水を張り水温は 25℃ に一定に保った。そこに、吸水試験用に調製したマット片 B を浸漬し、試験体浮上しないでその上面を水面下 3 cm に維持するべく、ステンレス製の網を重りとしてマット片 B 上面に載置して 1 時間放置した。所定時間経過後、浸漬したマット片 B を取出し、ステンレス製の網上に取り出し、10 分後、試験体をろ紙上に手早く転がして表面の水滴を除去し、重量および寸法を測定し、水浸漬前に対する体積変化率を算出した。その結果を図 40～42 に示す。

【0109】

また、この水浸漬試験後のマット片 B を、乾燥器内において 105℃ で 15 時間放置し、取り出して放冷後、その重量および寸法を測定した。乾燥後のマット片 B の体積変化率を算出し、水浸漬試験後の体積変化率と対応させて、成形体の寸法安定性を評価した。結果を図 40～43 に併せて示す。

20

【0110】

図 40 の結果から明らかなように、リグノフェノール誘導体添着マット片 B の各種添着量の非加熱体と加熱処理体は、おおよそ 5～10% の体積変化率を呈し、乾燥後において、約 -3～2% の体積変化率を有していた。これに対し、アリアルクマラン体添着マット片 B（非加熱体および加熱処理体）では、水浸漬後においては、約 7～10% の体積変化率であったが、乾燥後は、約 -1～1% の体積変化率であった。すなわち、水浸漬後の体積変化率は、リグノフェノール誘導体添着成形体と同様であって大きな差はないが、再乾燥後は、ほぼ水浸漬前の体積と同程度といえる体積であった（図 41 参照）。したがって、アリアルクマラン体添着マット片 B の寸法安定性は、良好であるといえる。また、吸水率についても、ほぼリグノフェノール誘導体と同程度であった。

30

【0111】

また、架橋性体添着マット片 B については、水浸漬後において約 7% の体積変化率を有していたものの、再乾燥後には、ほぼ水浸漬前の体積に戻っており、寸法安定性が良好であることがわかった。吸水率については、アリアルクマラン体添着マット片 B およびリグノフェノール誘導体添着マット片 B のほぼ 60% の吸水率であり、架橋により耐水性が向上していることがわかった（図 42 参照、この図においては、添着量が 20% の各誘導体の加熱処理体と比較している）。

40

【0112】

これらの結果から、リグノクレゾールをさらに二次誘導体化したアリアルクマラン体及びリグニン架橋性体を成形基材材料に添着することによって、マットの吸水性が低下されることが明らかであった。この結果、水分に対する寸法安定性が付与されることになっていた。特に、この傾向は、リグニン架橋性体添着マット片 B（加熱処理体）において顕著であった。

【0113】

（実施例 6：ボードからのリグノクレゾール回収試験）

実施例 4 に準じて、リグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体、リグニン架橋性体の

50

それぞれを添着した吸水試験用マット片Bを調製し、これを回収試験用マット片として使用した。リグノフェノール誘導体添着体及びアリアルクマラン体添着体については、非加熱体と加熱処理体（170℃、60分）を調製して回収試験用マット片とし、リグニン架橋性体については、加熱処理体（170℃、60分）を回収試験用マット片とした。各誘導体の添着量はいずれも、セルロース系ファイバー重量あたり20重量%とした。これらのマットを、パイアル中でT H E約30mlに浸した。攪拌等を行うことなく、2日間放置後、浸漬液をろ過し、T H Eで洗浄後、ろ液及び洗浄液を合わせ、T H Eを留去後、得られた両分を回収画分とした。結果を図41に示す。

【0114】

図44の結果から明らかなように、アリアルクマラン体は、100%回収された。回収率が良好であることは、さらに、一方のセルロース系材料にもアリアルクマラン体が残存しないという点において有効である。なお、リグニン架橋性体は、その架橋構造のために痕跡程度しか回収されなかった。なお、リグノフェノール誘導体及びアリアルクマラン体の場合には、セルロース材料は、再利用可能な状態で回収された。

【0115】

このように本発明のリグニン誘導体及びその製造方法によれば、森林資源のリグノセルロース複合体構造の構成成分であるリグニンを有効に利用して、新たな機能材料を提供することができる。また、本発明の成形体によると、成形基材材料と容易に一体化され、かつ、再び分離して、成形基材材料及びバインダー材料ともに再利用できる成形体を提供できる。

第6の発明によると、耐水性及び強度を備えた成形体を提供できる。本発明の処理方法によると、アリアルクマラン体やリグニン架橋性体を有効に繰り返し利用できるとともに、成形基材材料も有効に再利用することができる。

【0116】

【図面の簡単な説明】

【図1】リグニンのフェニルプロパン単位を示す構造式である。

【図2】リグニンのフェニルプロパン単位の芳香核の側鎖 α 位及び β 位に付与されることのある構造を示す図である。

【図3】リグニンのフェニルプロパン単位の芳香核に置換基等が付与された場合を例示した図である。

【図4】リグノフェノール誘導体を合成する第1の方法を示した図である。

【図5】リグノフェノール誘導体を合成するための第2の方法を示した図である。

【図6】フェノール誘導体相と濃酸相との2相分離系における、フェノール誘導体相の界面での濃酸との接触を介したリグニンとフェノール誘導体との反応を示した図である。

【図7】リグニンの側鎖の α 位にフェノール誘導体が選択的に導入される状態を示す図である。

【図8】リグニンの側鎖の α 位にフェノール誘導体が導入されることにより構造変換されるリグニンの部分的構造を示した図である。

【図9】 図9（a）は、摩砕リグニンのUVスペクトルを示し、図9（b）はリグノフェノール誘導体のUVスペクトルを示す。

【図10】 図10（a）は、摩砕リグニンの示差スペクトルを示し、図10（b）は、リグノフェノール誘導体の示差スペクトルを示す。

【図11】 図11（a）は、摩砕リグニンのIRスペクトルであり、図11（b）は、硫酸リグニンのIRスペクトルであり、図11（c）は、リグノフェノール誘導体のIRスペクトルである。

【図12】 図12（a）は、リグノフェノール誘導体のアセテート体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルであり、図12（b）は、摩砕リグニンのアセテート体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

【図13】 各種起源のリグノセルロース材料からのリグノフェノール誘導体の収量を示す図表である。

【図 1 4】各種起源のリグノセルロース材料から得られたリグノフェノール誘導体の元素分析結果、導入クレゾール量、外観、及び溶解溶媒を示す図表である。

【図 1 5】各種起源のリグノセルロース材料から得られたリグノフェノール誘導体における水酸基の分布を示す図表である。

【図 1 6】アリアルクマラン体の製造に用いるリグノフェノール誘導体に必要な構成単位を示す図である。

【図 1 7】アリアルクマラン単位を示す図である。

【図 1 8】フェノール誘導体として p-クレゾールを用いて得られたリグノフェノール誘導体から得られたアリアルクマラン単位の一例を示す図である。

【図 1 9】アリアルクマラン体の UV スペクトルの一例である。

10

【図 2 0】アリアルクマラン体の IR スペクトルの一例である。

【図 2 1】リグニン架橋性体の UV スペクトルの一例を示す図である。

【図 2 2】リグニン架橋性体の IR スペクトルの一例を示す図である。

【図 2 3】リグニンからフェノール誘導体として p-クレゾールを用いて得たリグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体、及びリグニン架橋性体への構造変換の一例を示す図である。

【図 2 4】核交換法の原理を示す図である。

【図 2 5】過ヨウ素酸酸化処理の原理を示す図である。

【図 2 6】アリアルクマラン体に核交換法及び過ヨウ素酸酸化法を適用した構造解析の一例を示す図である。

20

【図 2 7】2 次誘導体等を用いたセルロース系成形体の製造工程を示す図である。

【図 2 8】2 次誘導体等を用いたセルロース系成形体の成形体の製造工程を示す図である。

【図 2 9】成形体から 2 次誘導体等を溶解した溶媒を留去させた際の、2 次誘導体等の成形体表面への移行を示した図である。

【図 3 0】2 次誘導体等を用いたセルロース系成形体の成形体の製造工程を示す図である。

【図 3 1】2 次誘導体等を用いたセルロース系成形体の成形体の製造工程を示す図である。

【図 3 2】成形体からの 2 次誘導体等及び基材構成材料の回収工程を示す図である。

30

【図 3 3】実施例 1 ないし 3 における工程を示した図である。

【図 3 4】リグノフェノール誘導体とその誘導体であるアリアルクマラン体の特性を示した図表である。

【図 3 5】リグノフェノール誘導体とその誘導体であるアリアルクマラン体の水酸基分布及びフェノール性頻度を示した図表である。

【図 3 6】リグノフェノール誘導体とその誘導体であるリグニン架橋性体の特性を示した図表である。

【図 3 7】リグノフェノール誘導体とその誘導体であるリグニン架橋性体の水酸基分布及びフェノール性頻度を示した図表である。

【図 3 8】強度試験における試験体の支持と載荷状態を示す図である。

40

【図 3 9】図 3 9 (a) は、Pmax を示すグラフ図である。図 3 9 (b) は、MOE を示すグラフ図である。図 3 9 (c) は、MOR を示すグラフ図である。

【図 4 0】リグノフェノール誘導体を用いたセルロース系成形体の体積変化率を示すグラフ図である。

【図 4 1】アリアルクマラン体を用いたセルロース系成形体の体積変化率を示すグラフ図である。

【図 4 2】リグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体のそれぞれを用いたセルロース系成形体の体積変化率を対比して示すグラフ図である。

【図 4 3】リグノフェノール誘導体、アリアルクマラン体及びリグニン架橋性体のそれぞれを用いたセルロース系成形体の吸水率及び体積変化率を対比して示す図表である。

50

【図 4 4】 成形体からの各種誘導体の回収率を示す図表である。

【図 1】

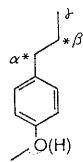


FIG.1

【図 2】

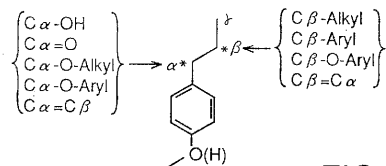


FIG.2

【図 3 (c)】

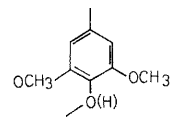


FIG.3 (c)

【図 3 (d)】

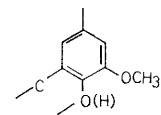


FIG.3 (d)

【図 3 (a)】

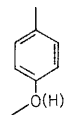


FIG.3 (a)

【図 3 (b)】

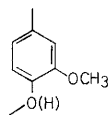


FIG.3 (b)

【図 4】

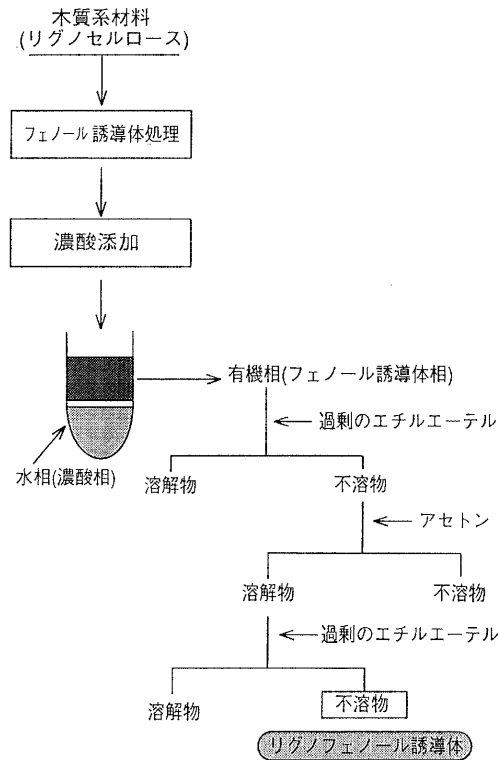


FIG.4

【図 5】

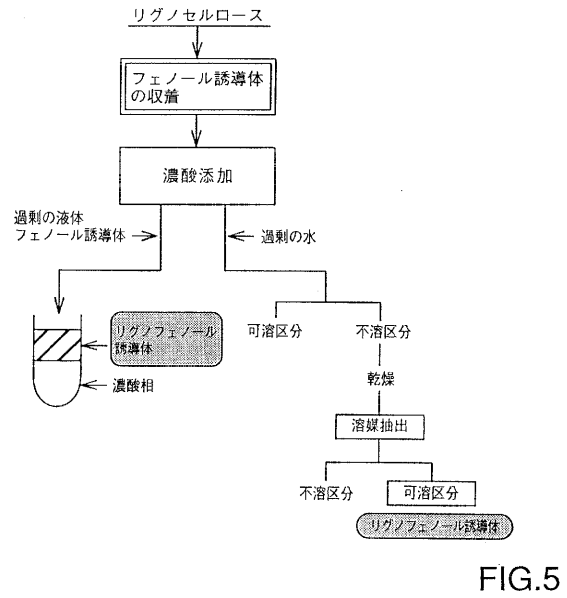


FIG.5

【図 6】

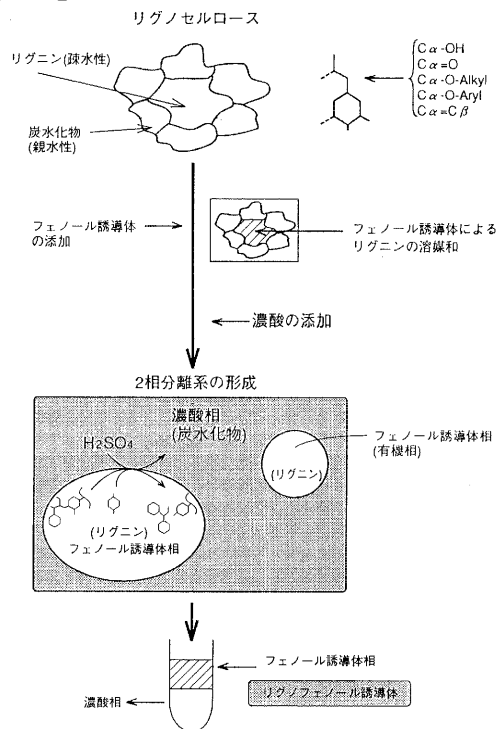


FIG.6

【図 7】

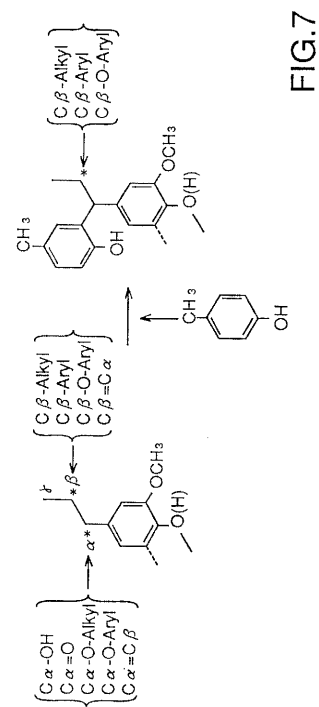


FIG.7

【図 8】

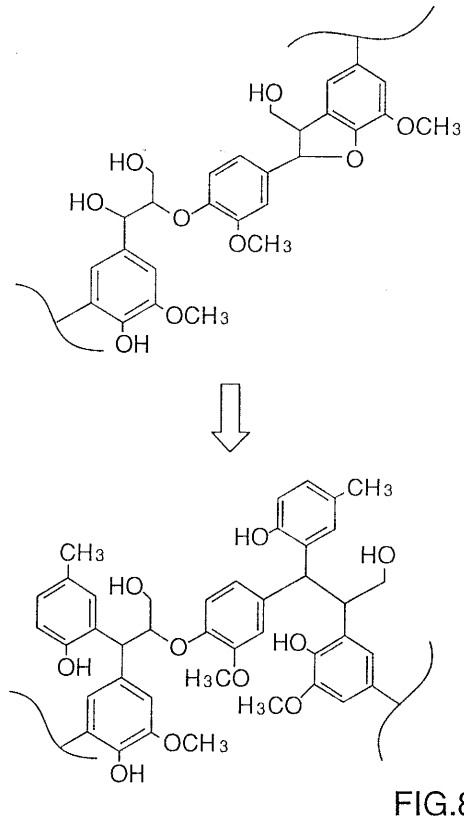


FIG.8

【図 9 (a)】

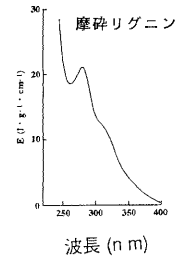


FIG.9 (a)

【図 9 (b)】

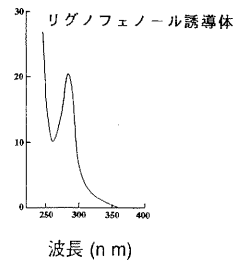


FIG.9 (b)

【図 10 (a)】

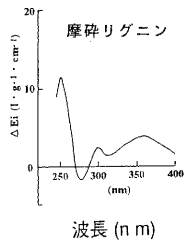


FIG.10 (a)

【図 10 (b)】

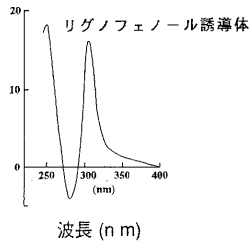


FIG.10 (b)

【図 11 (b)】

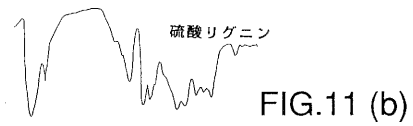


FIG.11 (b)

【図 11 (c)】

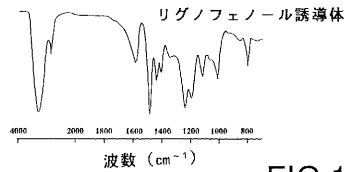


FIG.11(c)

【図 12 (a)】

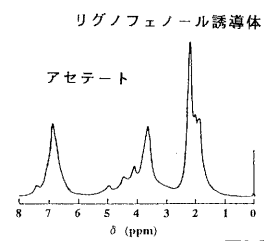


FIG.12 (a)

【図 11 (a)】

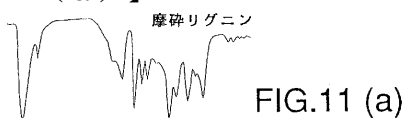


FIG.11 (a)

【図 12 (b)】

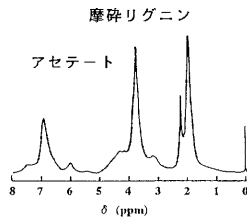


FIG.12 (b)

【図 13】

試料	収率 (% of Klason lignin)
Yezo spruce (<i>Picea jezoensis</i>)	108.2
Japanese fir (<i>Abies firma</i>)	111.8
Japanese cedar (<i>Cryptomeria japonica</i>)	110.3
Japanese birch (<i>Betula platyphylla</i>)	103.0
Japanese oak (<i>Quercus mongolica</i>)	109.3
Apitong (<i>Dipterocarpus grandiflorus</i>)	101.6

FIG.13

【図 14】

試料	元素分析結果			導入クレゾール		外観	溶解溶媒
	C	H	O	%	mol/Cg		
摩砕リグニン							
Yezo spruce (<i>Picea jezoensis</i>)	61.5	5.8	32.7				
リグノフェノール誘導体							
Yezo spruce (<i>Picea jezoensis</i>)	66.8	6.0	27.2	25.9	0.65		
Japanese fir (<i>Abies firma</i>)	66.5	5.8	27.7	25.0	0.62	Light pink	Methanol
Japanese cedar (<i>Cryptomeria japonica</i>)	66.2	5.9	27.9	24.8	0.62		Ethanol
							Acetone
Japanese birch (<i>Betula platyphylla</i>)	59.7	6.1	34.2				Diioxane
							THF
Japanese birch (<i>Betula platyphylla</i>)	64.3	6.0	29.7	30.9	0.90		Pyridine
Japanese oak (<i>Quercus mongolica</i>)	65.0	6.1	28.9	26.0	0.81		DME
Apitong (<i>Dipterocarpus grandiflorus</i>)	67.9	6.1	26.0	33.2	0.92	Light pink	etc.

FIG.14

【図 15】

試料	水酸基 (mol/Cg)		
	C _α	C _γ	Phenolic
摩砕リグニン			
Yezo spruce (<i>Picea jezoensis</i>)	0.35	0.80	0.35
リグノフェノール誘導体			
Yezo spruce (<i>Picea jezoensis</i>)	Trace	0.79	1.26
Japanese fir (<i>Abies firma</i>)	Trace	0.89	1.32
Japanese cedar (<i>Cryptomeria japonica</i>)	Trace	0.86	1.31
摩砕リグニン			
Japanese birch (<i>Betula platyphylla</i>)	0.53	0.82	0.32
リグノフェノール誘導体			
Japanese birch (<i>Betula platyphylla</i>)	Trace	0.80	1.51
Japanese oak (<i>Quercus mongolica</i>)	Trace	0.88	1.51
Apitong (<i>Dipterocarpus grandiflorus</i>)	Trace	0.91	1.58

FIG.15

【図 16】

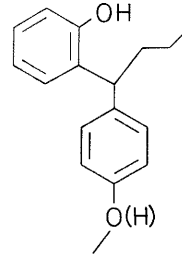


FIG.16

【図 17】

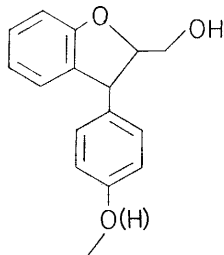


FIG.17

【図 18】

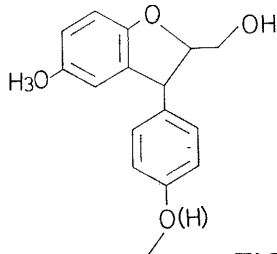


FIG.18

【図 19】

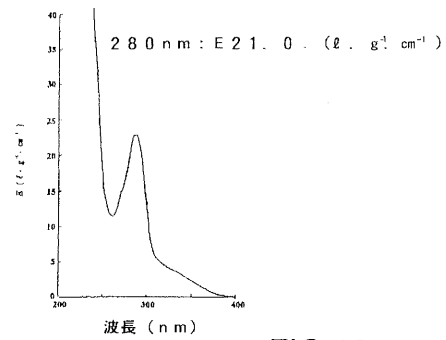
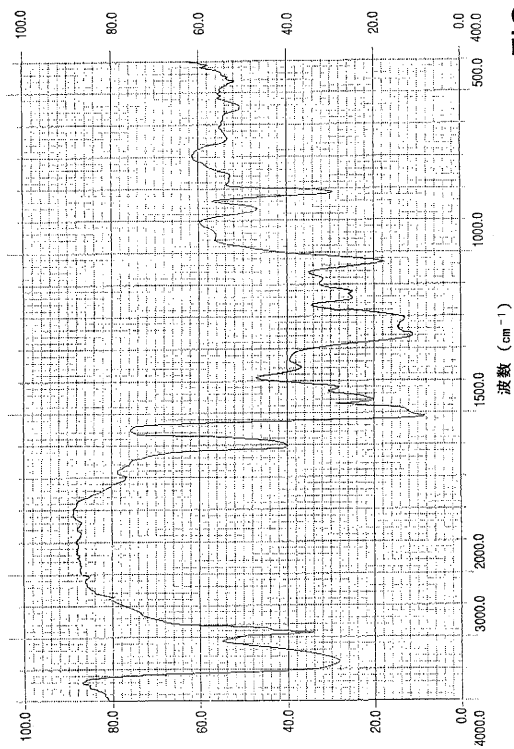


FIG.19

【図 20】



【図 21】

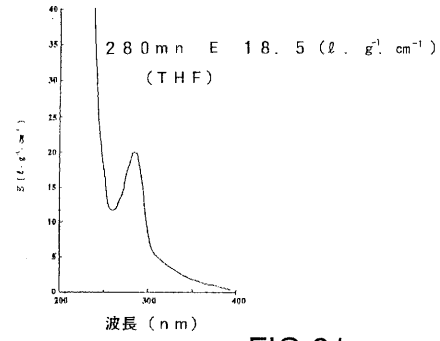
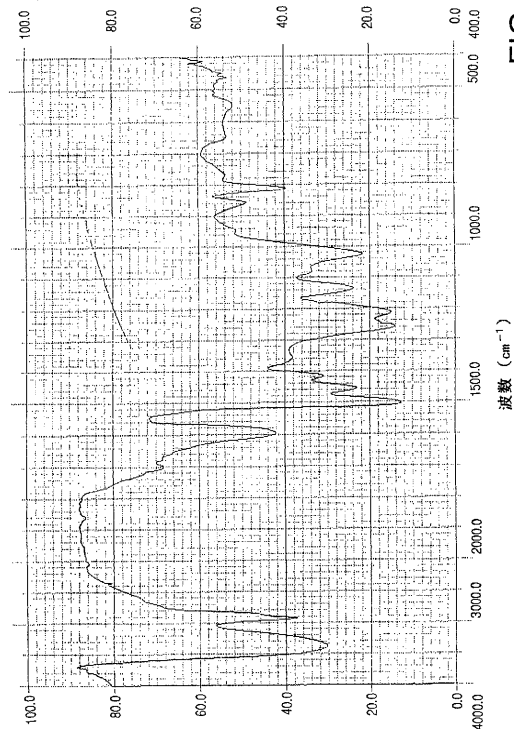
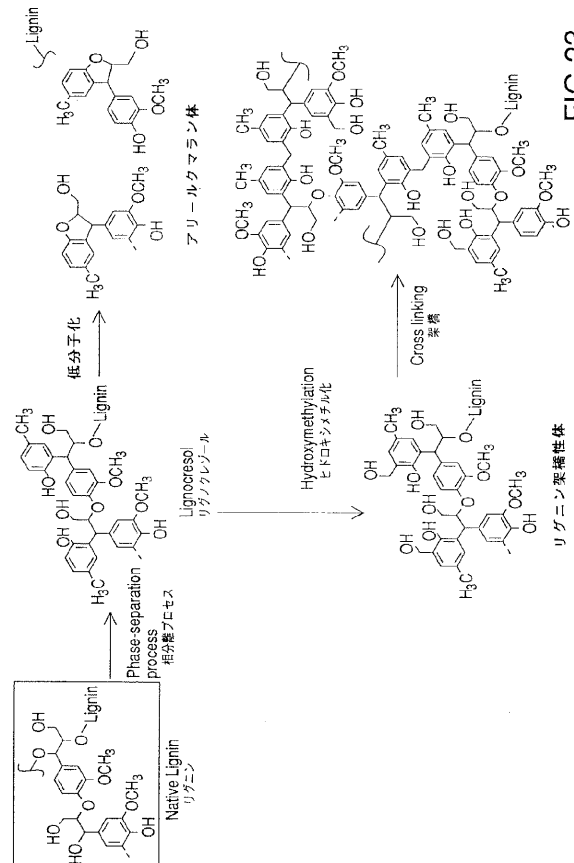


FIG.21

【図 22】



【図 23】



【図 24】

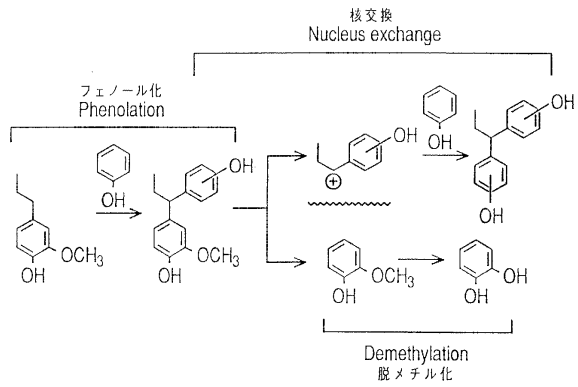


FIG.24

【図 2 5】

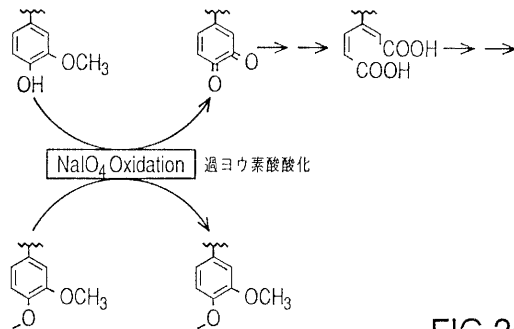


FIG.25

【图 2 6】

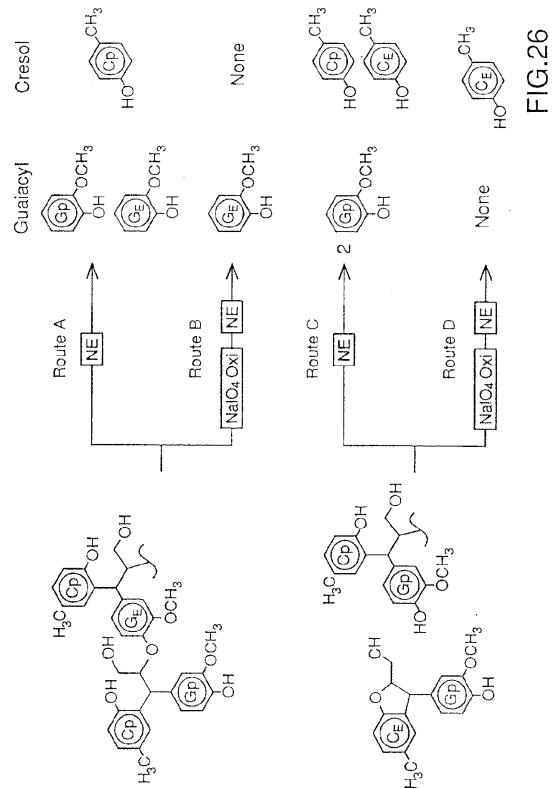


FIG. 26

【図 27】

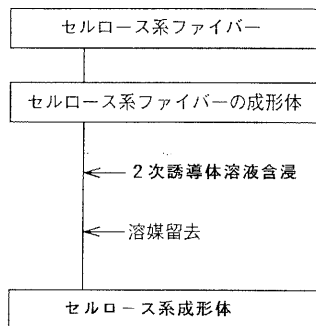


FIG.27

【図 28】

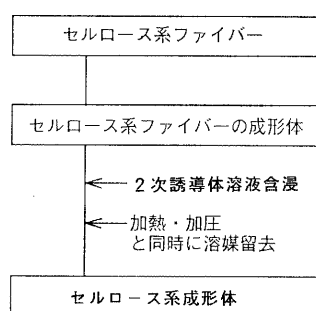


FIG.28

【図 29】

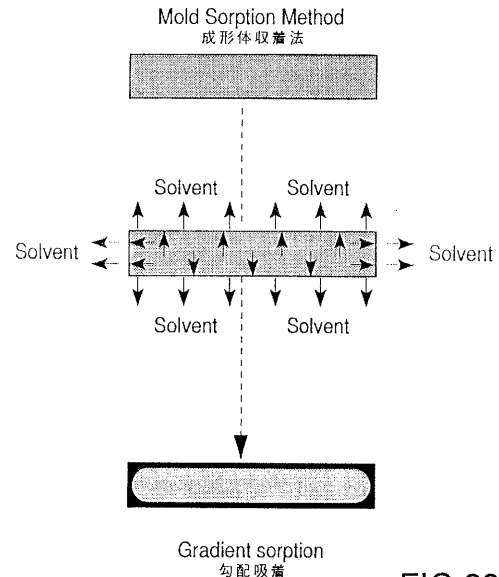


FIG.29

【図 3 0】

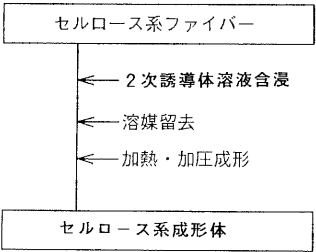


FIG.30

【図 3 2】

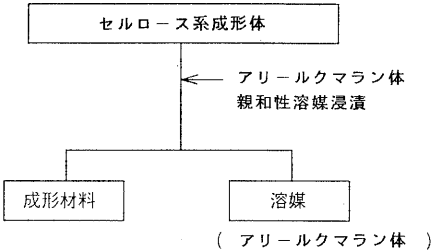


FIG.32

【図 3 1】

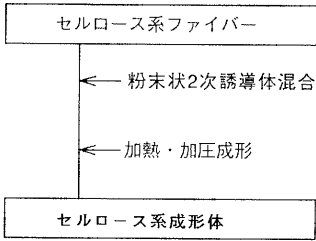


FIG.31

【図 3 3】

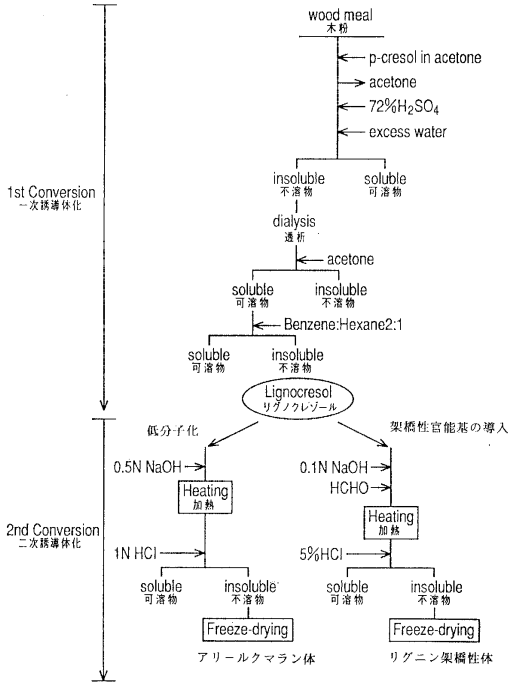


FIG.33

【図 3 4】

試料	収率 (%)	平均分子量			導入クレゾール量 Wt%	mol/C9
		Mw	Mn	Mw/Mn		
リグノクレゾール	—	8355	2737	3.053	26.70	0.68
アリールクマラン体	81.07	1261	576	2.190	24.41	0.60

FIG.34

【図 35】

試料	水酸基 (mol/C ₉)				フェノール性炭素の割合	
	Phenolic		Aliphatic		Guaiacyl	
	Wt%	mol/C ₉	Wt%	mol/C ₉	(% of total guaiacyl)	(% of total cresol)
リグノクレゾール	9.94	1.60	6.21	1.00	46.04	81.14
アリールクマラン体	9.75	1.51	7.68	1.19	67.09	67.83

FIG.35

【図 36】

試料	収率 (%)	平均分子量			溶入クレゾール量	
		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Wt%	mol/C ₉
リグノクレゾール	—	10691	3260	3.279	13.62	0.30
リグニン架橋性体	91.58	2894	919	3.149	13.76	0.30

FIG.36

【図 37】

試料	水酸基 (mol/C ₉)				ヒドロキシメチル基 (mol/C ₉)	
	Phenolic		Aliphatic			
	Wt%	mol/C ₉	Wt%	mol/C ₉	Wt%	mol/C ₉
リグニン架橋性体	7.75	1.06	10.55	1.44	6.90	0.56

FIG.37

【図 38】

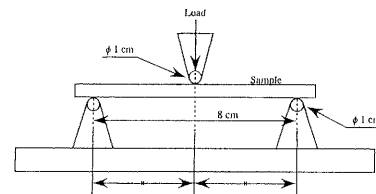


FIG.38

【図 39 (a)】

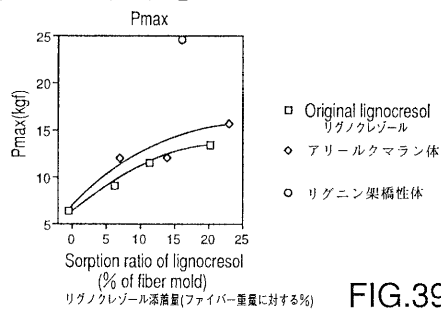


FIG.39 (a)

【図 39 (c)】

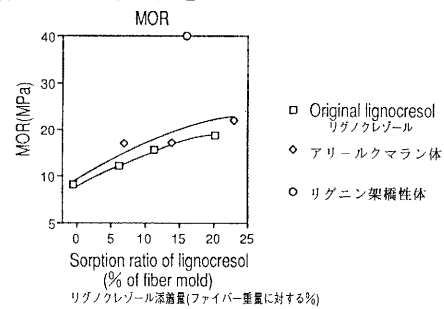


FIG.39 (c)

【図 39 (b)】

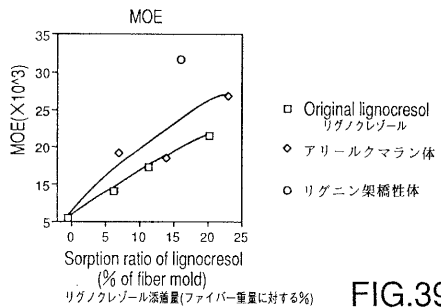


FIG.39 (b)

【図 4 0】

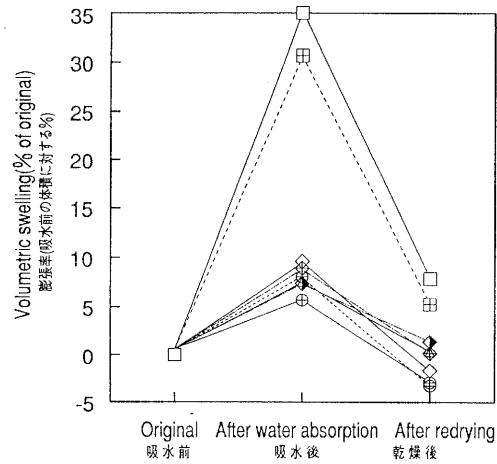


FIG.40

【図 4 1】

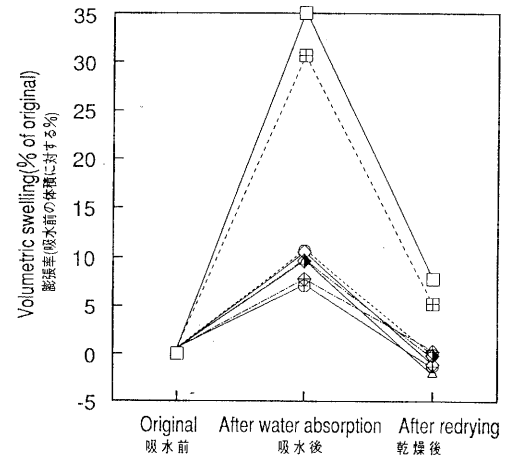


FIG.41

【図 4 2】

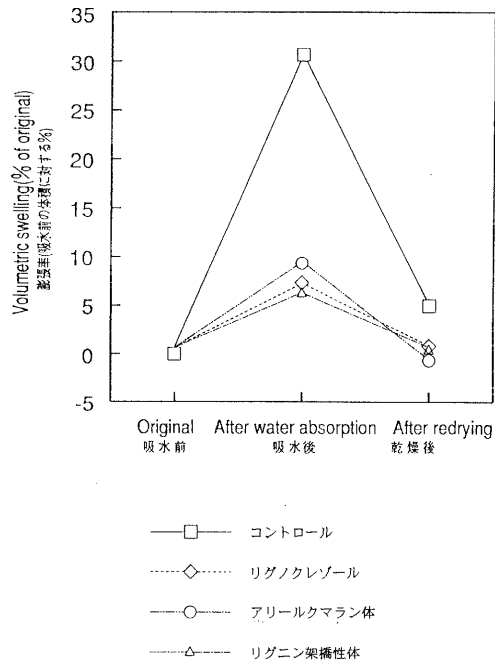


FIG.42

【図 4 3】

試料	比重	体積増大率*2	
		吸水後	乾燥後
コントロール	0.475	167.88	30.52
リグノクレゾール	0.557	15.69	7.43
アリールクマラン体	0.559	15.64	9.36
リグニン架橋性体	0.596	9.34	6.55

* 1 : 吸水前の重量に対する%
* 2 : 吸水前の体積に対する%

FIG.43

【図 44】

成形体からのリグニン誘導体の回収率（添着したリグニン誘導体の重量に対する％）

試料	非加熱体	加熱処理体
リグノクレゾール	99.28	94.10
アリールクマラン体	100.00	100.00
リグニン架橋性体	—	Trace

FIG.44

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第05010156 (US, A)

Richard M. Ede et al, Holzforschung, 1989年, vol.43, p.127-129

Seiichi Yasuda et al, Holzforschung, 1987年, vol.41, p.59-65

Josef Gierer et al, Can. J. Chem., 1977年, vol.55, p.593-599

Gosta Brunow, Holzforschung, 1991年, vol.45, p.37-40

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07G1/00-17/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

BIOSIS/WPI(DIALOG)

PubMed

JSTPlus(JDreamII)