

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4137800号
(P4137800)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.	F 1
B 2 7 K 3/34 (2006. 01)	B 2 7 K 3/34 Z
B 2 7 K 3/02 (2006. 01)	B 2 7 K 3/02 A

請求項の数 15 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-581949 (P2003-581949)	(73) 特許権者	504378434
(86) (22) 出願日	平成15年4月9日 (2003. 4. 9)		ラベイル
(65) 公表番号	特表2005-527403 (P2005-527403A)		フランス国, エフ-93304 オーベル
(43) 公表日	平成17年9月15日 (2005. 9. 15)		ビリエ, リュ アンドレ カルマン, 2
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/001110	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開番号	W02003/084723		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開日	平成15年10月16日 (2003. 10. 16)	(74) 代理人	100114188
審査請求日	平成18年4月4日 (2006. 4. 4)		弁理士 小野 誠
(31) 優先権主張番号	02/04448	(74) 代理人	100140523
(32) 優先日	平成14年4月10日 (2002. 4. 10)		弁理士 渡邊 千尋
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース材料特に木材の処理方法及びこの方法により得られた材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リグノセルロース材料、特に少なくとも 1 つの木材片の化学処理方法であって、炭化水素質鎖を含む化学薬剤による含浸に該材料を付し、しかも該薬剤は酢酸／安息香酸の混合無水物を除く混合無水物から選ばれ、該薬剤は該材料への複数個の炭化水素質鎖の共有結合グラフトを与えるのに適していることを特徴とする方法。

【請求項 2】

グラフトが、有機無水物から選ばれた化学薬剤を用いてのリグノセルロース材料のエステル化方法により行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

処理が、周囲温度と 150℃の間、好ましくは 100と 140℃の間の温度にて行われることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

混合無水物が、第 1 炭化水素質鎖 R 及び第 2 炭化水素質鎖 R₁を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

R₁COOH が C₂～C₄カルボン酸を表しそして R₁COOH が C₆～C₂₄脂肪酸であり、しかもこれらの酸は飽和又は不飽和であることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

R₁COOH が C₂～C₄カルボン酸を表しそして R₁COOH が C₆～C₂₄脂肪酸であり、

10

20

しかもこれらの酸は飽和又は不飽和であることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

混合無水物が、酢酸／オクタン酸の混合無水物であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

含浸が、塩基触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

含浸が、中性触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項10】

含浸が、弱酸触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

含浸が、触媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

リグノセルロース材料の含浸が、浸漬法により行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

20

リグノセルロース材料の含浸が、吹付け法により行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

リグノセルロース材料の含浸が、オートクレーブ中で行われることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

方法が木材片に対して行われ、しかも木材種は特にオーク、マツ、モミ、キュルピクサ（curupixa）又はユーカリから選ばれることを特徴とする、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、リグノセルロース材料特に木材の処理方法及びこの方法により得られた材料に関する。

【0002】

本発明は、一層特に、木材を保護する方法であって、その耐久性及びその寸法安定性を高めるために、木材に疎水性を付与することを可能にする方法为目标とする。

【0003】

自然状態において、湿潤雰囲気と接触している木材又は一層特定のには食物繊維は、水を吸い取る傾向を有する、ということが知られている。

40

【0004】

この水を除去するために、乾燥が行われ得る。しかしながら、乾燥段階は木材から水を除去することを可能にするけれども、その本性の親水性を決して変性せず、その結果木材片は、この片が湿潤環境中に再びある時、乾燥中に除去された水を再吸収することが再び可能である。

【0005】

木材の親水性を低減し、それどころか除去さえし、そしてかくして長期（慣用的には、約10年）寸法安定性を付与するために、処理技法が探求されてきた。

【0006】

これらの技法の中で、2つの主要な群が記され得、しかしてこれらの群は熱処理という

50

物理的方法（一般に、150℃より大の温度にて）と物理化学的处理方法（一般に、120℃未満の温度にて）に区別される。

【0007】

本発明は、物理化学的处理方法に関する。

【0008】

これらの物理化学的处理は、トリフルオロ酢酸媒質から混合エステルを合成することを可能にする方法（特に、Arni等（Arni, 1961）、Matsuzaki等のいくつかの刊行物から知られたもの）を包含する。これらの方法は、毒性溶媒及び毒性触媒の使用の故に、工業的には実行可能でない。

【0009】

木材鋸屑に関して行われた追加の研究により、強酸触媒（媒質の固有の酸度を更に増す）の存在下でのエステル化が該鋸屑に疎水性を付与することを可能にすることが実証されてきた。これらの研究は、次の刊行物の主題を成した。すなわち、Vaca-Garcia C.及びBorredon M.E., 1999, セルロース及びリグノセルロース廃物の溶媒不含脂肪酸アシル化, パート2：脂肪酸との反応, Bioresource Technology, 70, 135～142。

【0010】

酸触媒の存在下でのこの方法の主要な欠点は木材鋸屑の質量損失であり、しかしてこの質量損失は、鋸屑を構成するバイオポリマーの分解から生じる。処理後の鋸屑の色変化もまた観察され得る。

【0011】

上記の技法と同様な技法は、木材片に適用され得ない。これは、ヘミセルロース分子及びセルロース分子が部分的に加水分解され、しかしてオリゴマーの形成によって分子量の減少、並びに機械的性質の低下及びまた処理木材片の外観の劣化をもたらすことになることが分かった故である。

【0012】

本発明は、クラック（「亀裂」）、クラックリング（「ひび」）、スプリット（「割れ目」）又は色変化の発生を生じることになることなく、バルク木材に疎水性を付与する一方、経時寸法安定性を保証する方法を提供することにより、これらの欠点を克服することを目的とする。

【0013】

かくして、本発明の主題は、リグノセルロース材料特に少なくとも1つの木材片の化学処理方法であって、炭化水素質鎖を含む化学薬剤による含浸に該材料を付し、しかも該薬剤は酢酸／安息香酸の混合無水物を除く混合無水物から選ばれ、該薬剤は該材料への複数個の炭化水素質鎖の共有結合グラフトを与えるのに適していることを特徴とする方法である。

【0014】

これらの手段によって、リグノセルロース材料特に木材の表面及び芯部における保護は、そのヒドロキシル官能基の変性により改善される。

【0015】

本発明の好ましい具体的態様において、追加的に、次の手段の一つ及び／又は他のものに頼ることが随意に可能である。すなわち、

— グラフトが、有機無水物から選ばれた化学薬剤を用いてのリグノセルロース材料のエステル化方法により行われる。

— 処理が、周囲温度と150℃の間好ましくは100と140℃の間の温度にて行われる。

— 有機無水物が、混合無水物である。

— 混合無水物が、第1炭化水素質鎖R及び第2炭化水素質鎖R₁を含む。

— RがC₂～C₄カルボン酸を表しそしてR₁がC₆～C₂₄脂肪酸であり、しかもこれらの酸は飽和又は不飽和である。

— R₁がC₂～C₄カルボン酸を表しそしてRがC₆～C₂₄脂肪酸であり、しかもこれらの

10

20

30

40

50

酸は飽和又は不飽和である。

- － 混合無水物が、酢酸／オクタン酸の混合無水物である。
- － 含浸が、塩基触媒の存在下で行われる。
- － 含浸が、中性触媒の存在下で行われる。
- － 含浸が、弱酸触媒の存在下で行われる。
- － 含浸が、触媒の不存在下で行われる。
- － リグノセルロース材料の含浸が、浸漬法により行われる。
- － リグノセルロース材料の含浸が、吹付け法により行われる。
- － リグノセルロース材料の含浸が、オートクレーブ中で行われる。
- － 処理方法が木材片に対して行われ、しかも木材種は特にオーク、マツ、モミ、キュルピクサ (curupixa) 又はユーカリから選ばれる。

10

【0016】

本発明の別の側面によれば、本発明はまた、上記で目標とされた方法に従って処理された木材片であって、リグノセルロース繊維が均質でありかつ滑らかな外観を示すことを特徴とする木材片を目標とする。

【0017】

本発明の好ましい具体的態様において、追加的に、次の手段の一つ及び／又は他のものに頼ることが随意に可能である。すなわち、

- － 処理リグノセルロース繊維の吸収度が、本質的に3.5%付近にある。
- － 処理リグノセルロース繊維の膨潤度が、実質的に3.5%付近にある。

20

【0018】

本発明の他の特徴及び利点は、添付図面に関して非制限的例として与えられるその具体的態様の一つについての以下の説明中に明らかになるであろう。

【0019】

本発明の主題である方法の好ましい具体的態様によれば、本方法は、炭化水素質鎖を含む化学薬剤でリグノセルロース材料（特に、少なくとも1つの木材片のような）を含浸することに存し、しかも該薬剤は該材料への複数個の炭化水素質鎖の共有結合グラフトを与えるのに適している。

【0020】

用語「炭化水素質鎖」は、いかなるヘテロ脂肪族、ヘテロ芳香族、脂肪族又は芳香族鎖をも意味するように理解される。

30

【0021】

含浸は、周囲温度と150℃の間好ましくは100と140℃の間の温度にて行われる。

【0022】

化学薬剤は、有機無水物好ましくは混合無水物から選ばれる。

【0023】

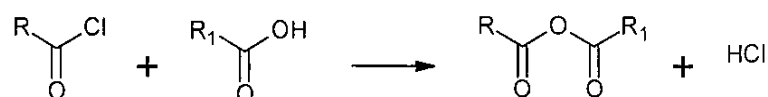
混合無水物の製造段階は、化学薬剤でのリグノセルロース材料（たとえば、少なくとも1つの木材片）の含浸段階の前に行われる。

【0024】

40

第1方法によれば、酸塩化物及びカルボン酸エステルから次の反応に従って

【化1】



【0025】

50

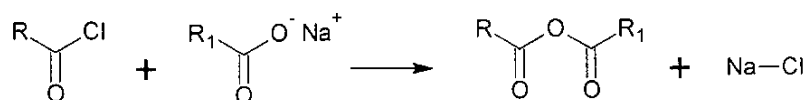
第1方法の代替形態（Rの位置とR₁の位置を取り替えることに存する）によれば、
【化2】



【0026】

10

第2方法によれば、酸塩化物及びカルボン酸塩から次の反応に従って
【化3】



【0027】

20

第3方法によれば、線状カルボン酸無水物及び脂肪酸から次の反応に従って
【化4】



【0028】

30

R及びR₁基は、異なる長さの脂肪族鎖である。非制限的例として、RはR₁より短いと考えられる。

【0029】

Rは、例として、C₂～C₄カルボン酸（酢酸、プロピオン酸又は酪酸）を表し、一方R₁はC₆～C₂₄脂肪酸であり、しかもこれらの酸は飽和又は不飽和（たとえば、ヘキシル酸、オクタン酸又はオレイン酸）である。

【0030】

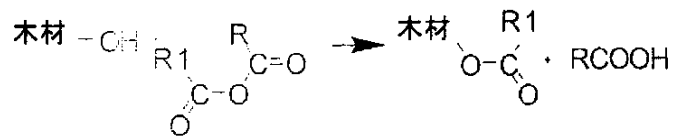
混合無水物は、純粋にて又は混合物として用いられ得、そしてこの場合において、異なるカルボン酸の混合物（この混合物から所望混合無水物の合成が行われる）からの結果に由来し得る。

40

【0031】

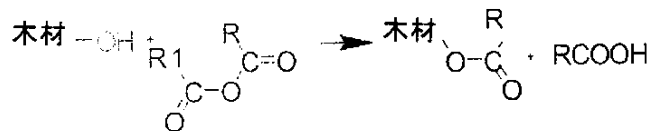
上記の方法の少なくとも一つにより得られた混合無水物は、次いで、この混合無水物（たとえば、酢酸／オクタン酸無水物）を木材片にグラフトするように木材片を含浸するために用いられ、しかしてこのグラフトは、次の反応による木材のエステル化を含む。すなわち、

【化 5】

又は R と R¹ の間の役割に関して逆に

10

【化 6】



【0032】

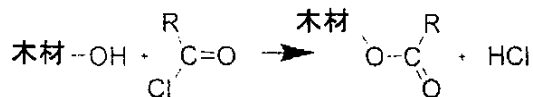
20

他のエステル化方法もまた、下記に想定された反応に従って用いられ得る。

【0033】

酸塩化物から出発すると、この反応は速いが、しかし HCl の発生が主要な欠点を成す。

【化 7】



30

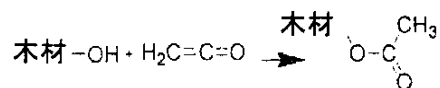
【0034】

例として、酸塩化物は、オクタノイルクロライド又はアセトイルクロライドから選ばれる。

【0035】

ケテンから出発されるが、反応体は高価であり、しかして工業的利点を制限する。

【化 8】



40

【0036】

例として、この反応は、たとえばオクタノイルクロライドと組み合わせられ得る。

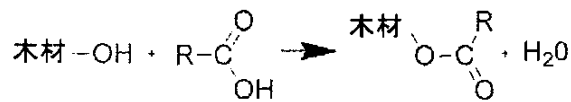
【0037】

カルボン酸から出発されるが、この反応は低い反応性を示し、そして共反応体すなわちピリジン、DCC、TsCl 又は TFAA (DCC : N, N-ジシクロヘキシルカルボジ

50

イミド、T S C l : p - トルエンスルホニルクロライド、T F A A : トリフルオロ酢酸無水物) の使用を必要とする。

【化 9】



10

【0038】

例として、用いられるカルボン酸は、酢酸又はオクタン酸から選ばれる。

【0039】

カルボン酸エステル（たとえば、メチルオクタノエート又はメチルアセテート）から出発されるが、R が CH_3 である場合（毒性の）メタノールの発生が起こることが観察され得る。

【化 10】



20

【0040】

木材混合エステルは、

●単段階にて、上記に記載されたものから選ばれた反応体の混合物でもって

●又は二段階にて、

○同じタイプの反応を2回用いることにより

○若しくは2つの異なる群からの2種の反応でもって

のどちらかにて得られ得る。

30

【0041】

加えて、本発明の一つの特徴によれば、これらのエステル化反応は、触媒の不存在下で又は塩基若しくは中性触媒（たとえば、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、脂肪酸塩、等のような）の存在下で又は弱酸触媒でもって又は強酸触媒（木材に対するその有害効果は、非常に希薄な濃度の使用により最小にされる）でもって行われ得る。

【0042】

本発明による方法の実施例が下記に与えられる。

【0043】

実施例1： 酢酸無水物1モルを、オクタン酸1モルに添加した。この混合物を、攪拌しながら140℃にて30分間加熱した。次いで、10×10×10cmの寸法を有する木材片をこの反応混合物中に浸し、そして一緒にされた内容物を140℃にて1時間加熱した。次いで、この木材片から表面水を除去し、そしてファンオープン中で乾燥した。

40

【0044】

実施例2： 酢酸無水物1モルを、オクタン酸1モルに添加した。この混合物を、周囲温度にて60分間攪拌した。次いで、10×10×10cmの寸法を有する木材片をこの反応混合物中に5分間浸し、そして次いで表面水を除去した。この木材片を、オープン中に120℃にて1時間置いた。

【0045】

本発明の主要な利点は、石油化学源の化合物よりむしろ植物源の非毒性混合無水物を用

50

いることに存する。

【0046】

この特定の選択は本発明の工業的实施に有利であり、何故ならそれは環境を保護することを目標とする処理を単純化するからである。

【0047】

用いられる処理方法が何であれ、リグノセルロース材料（我々の特定の場においては、木材片）に関してのその処理の形跡を経験的に見つけることができることが望ましい。

【0048】

リグノセルロース材料が付された処理の特徴を決定（すなわち、エステル官能基を介して結合された異なる炭化水素質鎖の存在及び触媒の有無（及びそのタイプ）の決定）することを可能にする様々な方法が想定される。

10

【0049】

炭化水素質鎖の存在を決定することを可能にする方法は、木材片を源とする試料をNaOH溶液で処理して、エステル官能基を加水分解しそして炭化水素質鎖をカルボン酸に転化することに存する。後者は、引き続いて、HPLC、GC、等のような慣用のクロマトグラフィー法により同定される。

【0050】

これらの方法の例は、木材片又はリグノセルロース材料（そのヒドロキシル官能基は、少なくとも2つの異なる炭化水素質薬剤によりアシル化されている）から出発して、エステルの混合物（たとえば、リグノセルロース材料のアセテート及びオクタノエート）を生じさせることに存し得る。

20

【0051】

エステルのこの混合物は、次のやり方で特性決定され得る。特許請求の範囲に記載された方法により処理された木材又はリグノセルロース材料の試料を少なくとも80メッシュの粒子サイズに粉碎し、そして次いでエタノール水溶液（70%）を含有するフラスコ中に導入する。少なくとも1時間攪拌した後、エステル官能基の完全なケン化を達成するために、十分な量のNaOH水溶液（0.5M）を添加しそして攪拌を72h続行する。濾過して固体残渣を分離した後、炭化水素質化合物を対応するカルボン酸に転化するために、液をHCl水溶液（1M）でpH3に酸性化する。処理された木材又はリグノセルロース材料中に存在するエステル官能基に対応する様々なカルボン酸を分離しそして同定するために、この液はガスクロマトグラフィー（GC）により又は高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）により引き続いて分析され得る。

30

【0052】

触媒のタイプを同定することを可能にする方法は、下記に与えられる。

【0053】

かくして、第1方法は、抽出分の量を決定することに存する。この方法は、木材の抽出分（初期に存在する又は木材の分解から生じる）に対する様々な処理の影響を観測することを可能にする。処理されそして次いで微粉碎された木材を、異なる極性の数種の溶媒すなわち水、エタノール、アセトン及びシクロヘキサンでもっての抽出に付す。これらの抽出は、ソックスレー装置を用いて行われる。様々な溶媒でもってのソックスレーにおける抽出後の、処理木材試料の抽出分の量が、下記の表に照合されている。

40

【表 1】

	抽出後の質量損失 (%)			
	水	エタノール	アセトン	シクロヘキサン
触媒作用なしで	14.8	11.9	12.2	6.3
塩基触媒作用	17.1	16.2	10.6	1.8
強酸触媒作用	25.3	21.7	19.0	4.8

10

【0054】

分かり得るように、抽出溶媒が何であれ、これらの結果は視覚印象を確認する。すなわち、最大の分解を引き起こしそして反応の終わりににおいて最も多い量の抽出可能な化合物の形成をもたらすことになるのは、強酸触媒作用（0.3mol% H_2SO_4 ）による処理。多量の強酸（0.3mol%）については、木材片は黒ずみ、また崩壊しそして外観上の欠陥を示す傾向を有する。

【0055】

顕微鏡尺度にて、繊維の細胞壁は、酸触媒作用のために損傷されている。

【0056】

かくして、図1との比較において及び図2に関して、木材の表面は処理により滑らかにされたように見え、木材のこの表面は均質であるということが観察される。顕微鏡下で目視され得る木材の繊維（リグノセルロース繊維）は、図1におけるものと比較して損なわれていないように見える。一方、生成物は表面を剥ぎ取るというある種の作用を有するよう見えるが、しかしまたグラフトによって表面の均質化を可能にする。これはグラフト鎖が繊維を保護することが可能である故であり、しかしして顕微鏡下で繊維を見ることを不可能にする。

20

【0057】

同様に図3に関して、リグノセルロース繊維は、露出されているように見える。生成物の存在は、上記（図2）より顕著さがはるかに劣る。これは、写真が本発明の方法により処理されたブロックの内部を示すので合理的である。細断状態は、処理に因るか又はたぶん切断中における繊維の引裂けに因るかのどちらかに因る。

30

【0058】

定量的観点から、処理された及び処理されていないリグノセルロース繊維についての吸収値及び膨潤値が記載されている表が、下記に与えられている。

【表 2】

	未処理繊維	処理繊維
%での吸収	16	3.5
%での膨潤	6.5	3.5

40

【0059】

第2方法は、木材の構成成分の分析を含む。木材が処理される媒質のタイプに依存するので、木材のバイオポリマーは、すべてが同じ分解を受けるとは限らない。それ故、処理木材の組成は、処理により変動し得る。この方法は「ADF-NDF」法と称され、そしてセルロースC、ヘミセルロースH、リグニンL及び無機物IMの割合を知ることが可能にする。

【0060】

様々なタイプの触媒と共に酢酸／オクタン酸混合無水物で処理されたオーク木材の組成

50

の分析に関するデータが、下記の表に照合されている。エステル化試料は木材混合エステルの分析についてのプロトコルに従ってケン化され、そして次いでソックスレー装置を用いて水での抽出により洗浄された後、ADF-NDF技法により分析された。この技法は、参考文献（「酸性洗浄繊維，中性洗浄繊維」，Van Soest P.J.及びWine R.H.，過マンガン酸塩でもっての酸性洗浄繊維中のリグニン及びセルロースの決定，J. Ass. Offic. Anal. Chem.，51（4），780～785（1968））に記載されている。

【表 3】

処理の特質	触媒	抽出分 (%)	セルロース (%)	ヘミセルロース (%)	リグニン (%)	様々な生成物 (%)	灰 (%)
未処理木材	—	5.0	50.9	17.6	20.5	5.4	0.6
強酸触媒作用	0.3mol% H ₂ SO ₄	22.4	49.7	14.7	8.5	4.4	0.3
塩基触媒作用	0.3mol% Na ₂ CO ₃	16.9	40.6	16.4	20.1	5.7	0.3
触媒作用なしで	—	12.5	41.4	17.5	17.1	10.8	0.7

10

20

【0061】

それ故、この分析は、強酸触媒作用での処理を特許請求の範囲に記載された処理から見分けることを可能にする。これは、リグニン及びヘミセルロースの量におけるより大きいかつ有意な減少が観測される故である。更に、水でのソックスレーを用いての抽出分の量は最も多い。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】図 1 は、未処理木材の試料の走査顕微鏡（SEM）写真図である。それは対照になり得る。

【図 2】図 2 は、強酸触媒の存在下で本発明の主題である方法に付された木材の試料の走査顕微鏡（SEM）写真図である。

30

【図 3】図 3 は、強酸触媒の存在下で本発明の主題である方法に付された木材の試料の別の走査顕微鏡（SEM）写真図である。

【図 1】

Figure 1



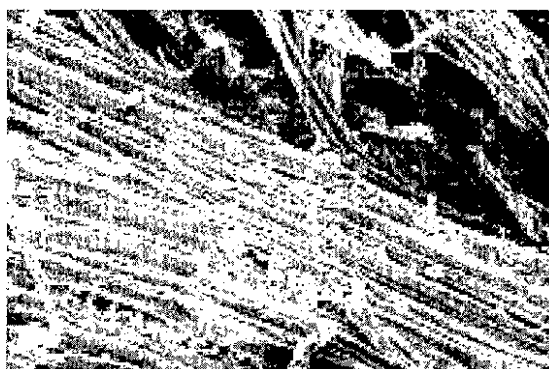
【図 2】

Figure 2



【図 3】

Figure 3



フロントページの続き

- (74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
- (72)発明者 マニユ, ミッシェル
フランス国, エフ-5 1 5 3 0 ムーシー, プラス ドゥ ラ ペ, 6
- (72)発明者 エル カスミ, シルアン
フランス国, エフ-5 1 0 0 0 シャロン アン シャンパーニュ, リュ ドゥ ファニユエール
, 5 2
- (72)発明者 デュピル, マキシム
フランス国, エフ-3 1 4 0 0 トゥールーズ, リュ ブランシャール, 1 8
- (72)発明者 モラル, マリー
フランス国, エフ-3 1 1 0 0 トゥールーズ, アンパース アベ サルバト, 9
- (72)発明者 バカーガルシア, カルロス
フランス国, エフ-3 1 5 0 0 トゥールーズ, バティマン ア, アブニユ ジャン リュー, 1
3 4
- (72)発明者 ティエボーラー, ソフィー
フランス国, エフ-3 1 2 4 0 ルニオン, リュ デュ ジェ, 2 3
- (72)発明者 ペイドゥカスタイン, ジェローム
フランス国, エフ-3 1 2 0 0 トゥールーズ, リュ アンドレ バスール, 6 7
- (72)発明者 ボールドン, エリザベート
フランス国, エフ-3 1 1 7 0 トゥールネフイーユ, アンパース ドゥ ラ メンセ, 6
- (72)発明者 ガセ, アントワーズ
フランス国, エフ-3 1 0 0 0 トゥールーズ, アレ ドゥ ブリアンヌ, 7 5

審査官 南澤 弘明

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B27K 3/00-3/50