

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-533387

(P2015-533387A)

(43) 公表日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(51) Int.Cl.

**C08L 97/00** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/26** (2006.01)  
**C08H 7/00** (2011.01)

F 1

C08L 97/00  
C08L 23/06  
C08L 23/26  
C08H 7/00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-540736 (P2015-540736)  
(86) (22) 出願日 平成25年10月30日 (2013.10.30)  
(85) 翻訳文提出日 平成27年6月4日 (2015.6.4)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2013/067401  
(87) 國際公開番号 WO2014/070830  
(87) 國際公開日 平成26年5月8日 (2014.5.8)  
(31) 優先権主張番号 61/720,327  
(32) 優先日 平成24年10月30日 (2012.10.30)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(31) 優先権主張番号 14/066,666  
(32) 優先日 平成25年10月29日 (2013.10.29)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

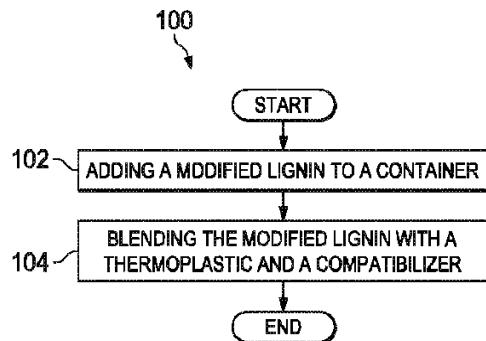
(71) 出願人 514286321  
サイクルウッド・ソリューションズ・イン  
ク  
アメリカ合衆国、アーカンソー州 727  
01、フェイエットヴィル、ウェスト・リ  
サーチ・センター ビルヴォード 700  
、スワイート 1420  
(74) 代理人 110001014  
特許業務法人東京アルパ特許事務所  
(72) 発明者 ニーム・カオ  
アメリカ合衆国、アーカンソー州 729  
16、フォート・スマス、クラクストン  
ウェイ 6601

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リグニンを熱可塑性物質及びカップリング剤又は相溶化剤とブレンドすること

## (57) 【要約】

一実施例において一つの合成物が提供され、修飾済リグニンと、熱可塑性物質と、相溶化剤とを含む。前記修飾済リグニンは、前記合成物の約5重量%から約50重量%であり得る。また、前記修飾済リグニンは、ヒドロキシプロピルリグニン(HPL)であり得る。一例において、前記熱可塑性物質は、高密度ポリエチレン(HDPE)を含んでもよい。他の一例において、前記熱可塑性物質は、低密度ポリエチレン(LDPE)を含んでもよい。更に他の一例において、前記熱可塑性物質は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を含んでもよい。前記相溶化剤は、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレンブレンド(MAh-g-Pe)であり得る。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

修飾済リグニンと、  
熱可塑性物質と、  
相溶化剤と、  
を備える合成物。

**【請求項 2】**

前記修飾済リグニンは、前記合成物の約 5 重量 % から約 50 重量 % の間である、請求項 1 の合成物。

**【請求項 3】**

前記修飾済リグニンは、ヒドロキシプロピルリグニン（HPL）である、請求項 1 の合成物。

**【請求項 4】**

前記熱可塑性物質は、高密度ポリエチレン（HDP-E）を含む、請求項 1 の合成物。

**【請求項 5】**

前記熱可塑性物質は、低密度ポリエチレン（LDP-E）を含む、請求項 1 の合成物。

**【請求項 6】**

前記熱可塑性物質は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を含む、請求項 1 の合成物。

**【請求項 7】**

前記相溶化剤は、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレンブレンド（M a h - g - P E）である、請求項 1 の合成物。

**【請求項 8】**

前記相溶化剤は、反応性ブレンド処理の間に形成される分岐、ブロック又はグラフト化共重合体である、請求項 1 の合成物。

**【請求項 9】**

前記合成物は、カップリング剤を使用して作成される、請求項 1 の合成物。

**【請求項 10】**

前記相溶化剤は、反応性重合体であり、前記合成物の形成の間、前記反応性重合体は、前記熱可塑性物質と混和性を有し、前記修飾済リグニンに付着した官能基に対して反応性を有し、その結果、ブロック又はグラフト化共重合体をその場で形成する、請求項 1 の合成物。

**【請求項 11】**

前記修飾済リグニンは、ポリエチレン（P E）熱可塑性物質及びリグニン相溶化剤として機能するグラフト化 P E とブレンドされる、請求項 1 の合成物。

**【請求項 12】**

前記合成物は、前記修飾済リグニンを約 45 重量 %、前記 P E 热可塑性物質を約 50 重量 %、前記 P E グラフト化リグニン相溶化剤を約 5 重量 % 含む、請求項 9 の合成物。

**【請求項 13】**

前記修飾済リグニンは、トランスエステル化リグニンである、請求項 1 の合成物。

**【請求項 14】**

前記相溶化剤は、不活性ポリオレフィンを活性化し、その結果、前記修飾済リグニンのなかに分岐共重合体を形成する、請求項 1 の合成物。

**【請求項 15】**

前記相溶化剤は、過酸化物と二官能性薬剤とを含み、その結果、前記分岐共重合体を形成する、請求項 1 の合成物。

**【請求項 16】**

修飾済リグニンと、熱可塑性物質と、相溶化剤とをブレンドすることを備える方法。

**【請求項 17】**

前記修飾済リグニンは、前記ブレンドされた修飾済リグニンと熱可塑性物質と相溶化剤

10

20

30

40

50

との約 5 重量 % から約 50 重量 % である、請求項 16 の方法。

【請求項 18】

前記相溶化剤は、反応性重合体であり、前記化合物の形成の間、前記反応性重合体は、前記熱可塑性物質と混和性を有し、前記修飾済リグニンに付着した官能基に対して反応性を有し、その結果、ブロック又はグラフト化共重合体をその場で形成する、請求項 16 の方法。

【請求項 19】

トランスエステル化リグニンである修飾済リグニンと、  
熱可塑性物質と、  
相溶化剤と、  
を備える合成物。

【請求項 20】

前記修飾済リグニンは、前記化合物の約 5 重量 % から約 50 重量 % である、請求項 19 の合成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2012年10月30日に出願された米国仮出願第 61/720,327 号  
「リグニンを熱可塑性物質及びカップリング剤又は相溶化剤とブレンドすること」に対する米国特許法第 119 条 (e) による優先権の利益を主張する。これにより、この仮出願は、その全体が参考により組み入れられる。

【0002】

本開示は、概して合成物の分野に関し、特に、リグニンを熱可塑性物質及びカップリング剤又は相溶化剤とブレンドすることに関する。

【背景技術】

【0003】

木粉の重合体との加工性及び相溶性は、木材プラスチック複合材の発展とともに処理業者及び装置供給者が直面する二つの主な技術的障害である。木材プラスチック複合材は、曲げ及び衝撃強度の向上、耐湿性の向上、収縮率の低減及び耐候性の改善などの性能上の利点をもたらす。これらの改善の裏にある鍵となる要素は、木材充填プラスチックの形成に組み入れられる添加剤である。添加剤の重要なグループの一つは、カップリング剤又は相溶化剤である。カップリング剤は、非極性プラスチック樹脂分子の高極性セルロース系木材充填剤との相溶性を向上させる薬剤である。木材充填剤の分散を助長することに加えて、カップリング剤又は相溶化剤は、セルロース分子と炭水化物を基礎とする重合体との結合を改善することにより、セルロース系木材繊維本来の強度が周囲のプラスチックへ転写するのを助けることができる。

【図面の簡単な説明】

【0004】

本開示並びにその特徴及び利点を更に完全に理解できるようにするために、以下の記述を添付された図面とともに参照する。そこにおいて、似た参照符号は、似た部分を表す。

【0005】

【図 1】本開示の一実施形態におけるリグニンを熱可塑性物質及びカップリング剤又は相溶化剤とブレンドすることに関連する可能な操作を図示する流れ図。

【発明の概要】

【0006】

実施例の詳細な説明

一実施例において一つの合成物が提供される。これは、修飾済リグニンと、熱可塑性物質と、相溶化剤とを含む。前記修飾済リグニンは、前記合成物の約 5 重量 % から約 50 重量 % の間であり得る。また、前記修飾済リグニンは、ヒドロキシプロピルリグニン (H P

L) であり得る。一例において、前記熱可塑性物質は、高密度ポリエチレン(HDPE)を含んでもよい。他の一例において、前記熱可塑性物質は、低密度ポリエチレン(LDPE)を含んでもよい。更に他の一例において、前記熱可塑性物質は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を含んでもよい。

#### 【0007】

前記相溶化剤は、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレンブレンド(MAh-g-PE)であり得る。更に、前記相溶化剤は、反応性ブレンド処理の間に形成される分岐、ブロック又はグラフト化共重合体であり得る。また、前記合成功物は、カップリング剤を使用して作成され得る。

#### 【0008】

特定の実装において、前記相溶化剤は、反応性重合体であり、前記合成功物を形成する間、前記反応性重合体は、前記熱可塑性物質と混和性を有し、前記修飾済リグニンに付着した官能基に対して反応性を有し、その結果、ブロック又はグラフト化共重合体をその場で形成する。また、前記修飾済リグニンを、ポリエチレン(PE)熱可塑性物質及びリグニン相溶化剤として機能するグラフト化PEとブレンドし得る。特定の例において、前記合成功物は、前記修飾済リグニンを約45重量%、前記PE熱可塑性物質を約50重量%、前記PEグラフト化リグニン相溶化剤を約5重量%含む。一つの実例において、前記修飾済リグニンは、トランスエステル化リグニンである。更に、前記相溶化剤は、不活性ボリオレフィンを活性化し、その結果、前記修飾済リグニンのなかに分岐共重合体を形成してもよい。更に、前記相溶化剤は、過酸化物と二官能性薬剤とを含み、その結果、前記分岐共重合体を形成し得る。

10

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

図1に移り、図1は、本開示の一実施形態における活動例を図示する概略流れ図100である。102は、修飾済リグニンを容器に添加することを含む。104は、前記修飾済リグニンを熱可塑性物質及び相溶化剤とブレンドすることを含む。

20

#### 【0010】

本開示の一定の技術例を示す目的のため、以下の基礎的情報を、本開示を正しく説明する基礎として示す。リグニンは、木材のなかにある天然の重合体であり、容易に入手でき、比較的安価なポリ芳香族ボリオールである。リグニンは、植物細胞壁のなかに存在し、天然に存在する全体量としてはセルロースの次に多い。大量のリグニンが、製紙の副産物として生産される。リグニンの構造は、一般に、前記木材の種類や処理条件によって異なる。通常、前記リグニンの巨大分子構造は化学的に複雑であり、リグニン分子を構成する主たるモノマー単位は、軟木の場合、2-メトキシ-4-プロピルフェノール(グアイアコール)であり、硬木の場合、グアイアコールと3,5-ジメトキシ-4-プロピルフェノール(シリングコール)との混合物である。リグニンを、安価かつ生分解可能/生再生可能な物質として広く利用できるようにするために、リグニンを熱可塑性物質とブレンドしたものが、向上した力学的その他の有用な特性を有する必要がある。これらの向上した特性は、対応するブレンドの単純な混合法則から予測される特性を上回るべきである。

30

#### 【0011】

ここで議論される文脈における「熱可塑性物質」という用語は、広い意味で用いられ、適切な重合体、複合体、ブレンド、物質などをすべて包含する意図で使われる。例えば、熱可塑性物質重合体は、特定の温度を超えると柔軟になり又は成形可能になり得る。更に、一定の例示的な重合体は、冷却により固体状態に戻り得る。大部分の熱可塑性物質は、高い分子量を有し、その鎖が分子間力により結合している。この性質により、熱可塑性物質は、再生することができる。分子間相互作用は、冷却により(例えば自然に)復活するからである。ここで使用する「熱可塑性物質」という用語は、熱硬化する重合体及び熱硬化性接着剤を含んでもよい。そのような熱可塑性物質は、多くの異なる形(例えば異なる分子量)で利用できてもよい。これらは、かなり異なる物理的特性を有するだろう。前記熱可塑性物質は、多くの異なる商品名、異なる略語で言及されてもよいし、二つ以上の化

40

50

学化合物を含んでもよい。

【0012】

カップリング剤は、一つの物質の他の物質との相互作用を増大させる添加剤である。通常のカップリング作用は、一次又は二次化学結合に基づくものであり、充填剤又は纖維を高分子基質に結合させるのに特に有用である。カップリング剤の例は、シラン、チタナート、ジルコナート及びアルミニスマートを含む。カップリング剤は、接着を促進し、反応を触媒し、分散、レオロジー、衝撃強度を改善し、相分離を防止し及び腐蝕を抑制し得る。また、カップリング剤は、六つの機能、すなわち、加水分解カップリング反応、触媒反応、官能基、熱可塑機能、架橋結合機能及び混合機能に関わり得る。

【0013】

相溶化剤は、望ましい目的の特性を有する、通常は混ざらない重合体の均一なブレンドの形成を助長する（例えば、ある物質の他の物質への溶解を促進する）任意の界面剤又は界面活性物質である。一般に、相溶化剤の鎖は、ブロック状構造を有し、一つのブレンド構成要素と混和性を有する一つの構成的ブロックと、他の一つのブレンド構成要素と混和性を有する第二のブロックとを有する。これらのブロック状構造は、予め形成し、非混和性ブレンドに添加してもよく、又は、ブレンド処理の間にその場で生成してもよい。後者の手順は、反応性相溶化と呼ばれ、両ブレンド構成要素の相互反応性が適切である。相溶化剤は、更に微細な構造を生成し、安定化することができる。

【0014】

重合体ブレンドの乳化は、微細相構造及び良好な機械的特性を得るために最も有効な道具として提案されている。前記発想を検証する方法の一つは、ブロック及びグラフト化共重合体を組織的に（例えば、分子構築、分子量の構成など）変化するよう仕立て、これらの添加剤の構造的特徴と、前記ポリブレンドの一般的特性との間の基本的な関係を導き出せるようにする。これらの関係は、ポリブレンドの乳化のための望ましい指針として用いることができる。

【0015】

ブレンド構成要素の一つと混和性を有し、第二のブレンド構成要素に付着した官能基に対して反応性を有する反応性重合体を添加することにより、ブロック又はグラフト化共重合体がその場で形成される。この手法は、予め形成したブロック又はグラフト化共重合体の添加と比べ一定の長所がある。一般に、反応性重合体は、フリーラジカル共重合により、又は、反応性基のグラフトを化学的に不活性な重合体鎖に溶着させることにより、生成できる。更に、反応性重合体は、必要な部位（すなわち、非混和性重合体ブレンドの界面）だけにブロック又はグラフト化共重合体を生成し得る。グラフト化共重合体及び特にブロック共重合体は、ブレンドに添加され又はブレンド内で形成されたのち、ミセルを形成し得るが、予め形成された構造の場合のほうが、臨界ミセル濃度を超える可能性が事実上高い。これは、相溶化剤の効率に関する障害となる。また、直鎖状反応性重合体の溶融粘度は、予め形成したブロック又はグラフト化共重合体と比べると、少なくとも予め形成した共重合体と反応性ブロックとが似たような分子量である場合、低い。重合体の分子量が小さいほど、界面への拡散が速くなる。これは、一分以下のオーダーであり得る反応性ブレンドに使われる短い処理時間の観点から重要である。

【0016】

重合体ブレンド相溶化のまったく異なる戦略は、分子量が小さい薬剤（の混合物）を添加することに依存する。実際の相溶化剤、分岐、ブロック又はグラフト化共重合体は、反応性ブレンド処理の間に形成できる。添加する薬剤（例えば、不活性ポリオレフィンを活性化し、その結果、分岐共重合体を形成する過酸化物。ブロック共重合体を形成する二官能性薬剤。分岐／グラフト化共重合体を形成する過酸化物と二官能性薬剤との混合物。）により、様々な手順を区別してもよい。相溶化は、界面張力を弱めることによるのではなく、熱力学的に非平衡な微細構造に閉じ込めることによって達成できる。これは、前記ブレンド構成要素の少なくとも一つに反応し得る選択的架橋結合試薬の添加（すなわち動的加硫）によって達成される。

10

20

30

40

50

## 【0017】

特定の実施形態では、修飾済リグニンを、ポリエチレン(PE)及び、PEグラフト化リグニン相溶化剤などのジブロック相溶化剤とブレンドし得る。[前記「リグニン」という用語は、化学化合物の広い分類を包含する意味である。例えば、例示的な化学化合物は、木材、植物の二次細胞壁、一定の藻類などに由来し得る。そのような物質はすべて、広い用語「リグニン」に包含される。]前記ジブロック相溶化剤は、前記修飾済リグニンと、前記PEとの間の界面活性を増大させることができる。前記相溶化剤の前記PE部分は、前記PEと混和性を有することができる一方、前記リグニン部分は、前記修飾済リグニンと混和性を有することができる。一例において、前記ブレンドは、修飾済リグニン約45%と、PE約50%と、PEグラフト化リグニン相溶化剤約5%とからなってもよい。

10

## 【0018】

他の一実施形態では、一つの薬剤(例えば過酸化物)を相溶化しないブレンドに添加してもよい。修飾済リグニン/PEブレンドでは、前記過酸化物に由来するラジカルが、均等結合切断によってラジカルを生成することにより、前記化学的に不活性なポリオレフィンを活性化すると考えられる。次の工程において、前記修飾済リグニンとPEマクロラジカルとを結合して、分岐した修飾済リグニンPE共重合体を形成する。これは、相溶化剤としての役割を果たす。このようにその場で相溶化剤を形成することに加えて、PEの架橋結合や修飾済リグニンの分解も発生する。更に、前記ブレンド構成要素の晶出に影響してもよい。

20

## 【0019】

木材プラスチック複合材に使用される重合体は、大部分がPE(特にHDPE)などのポリオレフィンである。一実施形態では、ポリプロピレン(PP)及びマレイン酸化ポリオレフィンをカップリング剤として使用し得る。マレイン酸化ポリオレフィンは、重合体骨格上に無水マレイン酸官能基をグラフト化したPE又はPPで大部分が構成される。グラフト化は、重合体鎖のなかで又は末端のオレフィン基で過酸化物試薬が反応することで行われ得る。前記グラフト化ポリオレフィンは、似たような合成物の重合体に溶解し、その後冷却したとき、前記基本重合体とともに共晶出し得る。また、前記無水マレイン酸基は、セルロース系繊維の表面でヒドロキシル基と反応して、強い共有結合性のエステル結合を形成できる。マレイン酸化ポリオレフィン添加剤は、ペレットの形で利用可能であり、一般的な押出成形又は射出成形設備に添加することができる。木材プラスチック複合材に採用される他のカップリング剤は、オルガノシラン、脂肪酸誘導体、長鎖塩素化パラフィン及び(グラフト化の代わりに)重合体骨格のなかに酸無水物を組み入れたポリオレフィン共重合体を含む。

30

## 【0020】

一実施形態では、修飾済リグニンを、熱可塑性物質及びカップリング剤又は相溶化剤に、総重量の約5%から約50%の間ブレンドし得る。一例では、ブレンドが、ヒドロキシプロピルリグニン(HPL)を25%、高密度PE(HDPE)を73%、無水マレイン酸グラフト化PEブレンド(MAh-g-PE)を2%含み得る。他の一例では、前記ブレンドが、HPLを35%、HDPEを63%、Mah-g-PEを2%含み得る。更に別の一例では、前記ブレンドが、HPLを25%、PPを73%、Mah-g-PPを2%含み得る。別の一例では、前記ブレンドが、PPを63%、HPLを35%、Mah-g-PPを2%含み得る。Mah-g-PE及びMah-g-PPは、目的の反応性相溶化剤である。前記無水マレイン酸末端は、反応により、修飾済リグニンとの共重合体を形成する。前記PE及びPP末端は、それぞれの重合体構成要素と混和性を有する。

40

## 【0021】

特定の実施形態において、前記修飾済リグニンは、トランスエステル化リグニンである。一般に、トランスエステル化とは、エステルの有機基R"をアルコールの有機基R'と交換する処理である。前記反応は、酸又は塩基触媒を加えることにより触媒してもよく、また酵素(生体触媒)、特にリバーゼ(E.C.3.1.1.3)の補助により達成してもよい。例えば、酸又は塩基の存在下で、平衡をシフトすることにより(例えば、高級ア

50

ルコールを過剰に用いることによって又は蒸留により低級アルコールを除去することによって) 低級アルコールを高級アルコールで置き換える。更に具体的には、本明細書に記載されるとおり、トランスエステル化は、リグニンからなり一定の熱可塑性物質とブレンドされた物質の特性を、その二つの重合体構成要素の間で起こる化学反応によって増強する方法を含んでもよい。M A h - g - P Eなどの相溶化剤を添加して、結果物の引張強度を改善し、また、トランスエステル化のレベルを制限すること。過度のトランセステル化は、熱硬化性物質の形成を招き、結果物の加工性を制限し得る。前記相溶化剤は、前記最終製品の25重量%まで含んでもよい。

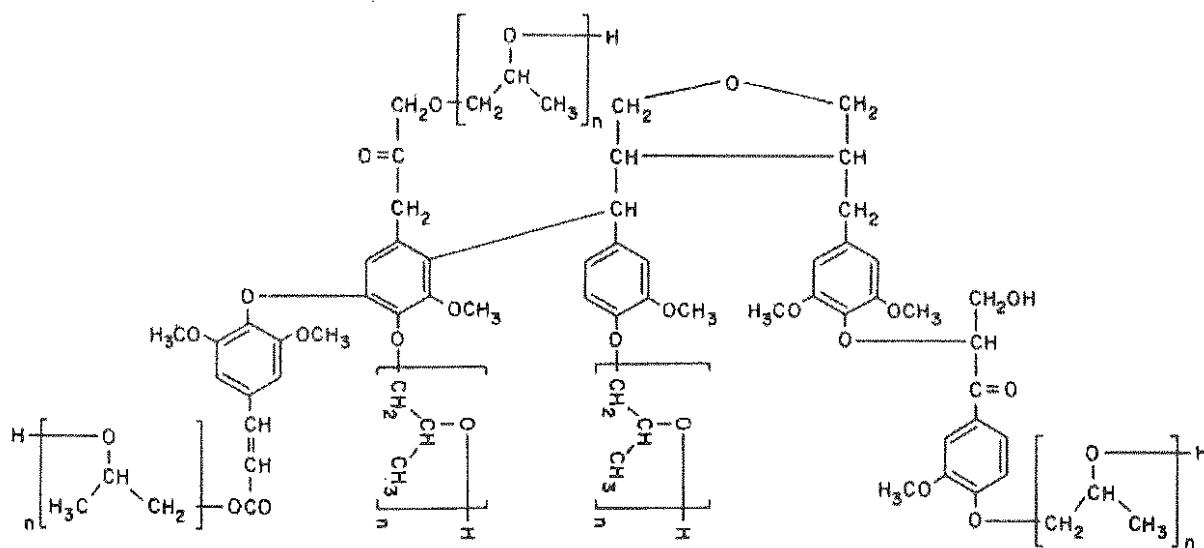
## 【0022】

一例では、トランスエステル化生産物は、ポリエステルとブレンドした化学修飾済リグニンから構成し得る。例えば、アセトキシプロピルリグニン又はヒドロキシプロピルリグニンのトランスエステル化を使って、トランスエステル化生産物を生産し得る。別の実施形態では、エステル交換を使って、トランスエステル化生産物を生産し得る。例えば、リグニンの酢酸エステルを使って、ポリエステル鎖のなかでカルボン酸基をアルコールオリゴマー単位で取り換えてよいし、その逆でもよい。これにより、ポリエステルオリゴマー単位(長い直鎖)をリグニンに共有結合できる一方、ポリエステル鎖のいくつかは短くなり、酢酸エステルで終わる。アセトキシプロピルリグニンは、利用可能な化学的官能基を多数有するので、この交換は、複数回生じ得る。

## 【0023】

一実施形態では、化学修飾済リグニンは、ヒドロキシアルキル化リグニン(ヒドロキシプロピル化リグニンなど)やアシル化リグニン(酢酸エステルなど)又は他のリグニン由来物質から選択し得る。

## [化1]



ヒドロキシプロピルリグニン(HPL)

ただし、 $n = 1$ 。

アセトキシプロピルリグニン(APL)

ただし、すべてのOH基を-Oアセチル(CO-CH<sub>3</sub>)基で置き換える。

## 【0024】

このように化学修飾済リグニンを一定の熱可塑性物質とブレンドしたものでは、トランスエステル化が、エステル結合のなかのアルコール基を別のアルコール基で置換することを伴い得る。その結果、ヒドロキシアルキル化リグニンが、近くのポリエステル巨大分子とトランスエステル化し、それによってリグニン上にポリエステルの断片を転移し得る。更に、トランスエステル化(又はエステル交換)は、アシル化リグニン(又はアシル化ヒドロキシプロピル化リグニン)を伴い得る。この実例では、リグニンのアルキルエステル(酢酸エステルなど)は、カルボン酸基をポリエステル鎖のアルコール末端断片と交換し

10

20

30

40

50

得る。これにより、長鎖ポリエステル断片をリグニンに共有結合し、同時にバルク特性を変化させ得る。

#### 【0025】

トランスエステル化リグニン／熱可塑性物質ブレンドで得られる増強された特性は、増加した引張強度、増加した弾性率、増加した圧縮強度、低減した熱膨張係数、抑制された生分解性制、及びその他の特性を含んでもよい。重要なのは、リグニン／熱可塑性物質ブレンドのトランスエステル化の程度を制御し又は制限することにより、大規模な架橋結合が生じないようにすることが望ましい点に留意することである。大規模な架橋結合は、リグニン／熱可塑性物質ブレンドの加工性（例えば、フィルム、繊維又は成型品への加工性）を低減し又は抑制し、熱硬化性物質をもたらし得る。ここで議論した修飾済リグニン、熱可塑性物質及び相溶化剤合成物は、例えば、合成樹脂、生分解可能物質などの分野で使用することができ、更に、袋（例えば、買い物袋、ごみ袋など）、シート、ライナー、農業用フィルム、梱包材料などのフィルム製品；カップ及びプレート、カトラリー、ボトルなどの形成成形品；玩具、植木鉢、コンピューターのケース、自動車部品などの射出成形品；パイプ、ホース、チューブなどの押出成形品、及び他の様々な消費財の生産に使用することができる。10

#### 【実施例】

#### 【0026】

##### リグニンの化学修飾反応

##### 高密度PE(HDPE)／ヒドロキシプロピルリグニン(HPL)／無水マレイン酸グラフト化PEブレンド(MAh-g-PE)

HDPE/HPL/MAh-g-PEのブレンドを二つ生産した。一つは、HDPE 73%、HPL 25%、MAh-g-PE 2%からなる。もう一つは、HDPE 63%、HPL 35%、MAh-g-PE 2%からなる。Theysohn TSK社の21mm二軸押出機を使って、各ブレンドを約7ポンド生産した。水浴を使って、前記押出機を出たままのストランドを冷却した。冷却後、ストランド造粒機でペレット化した。加熱プレスでフィルムをプレスすると、前記フィルムは、外見上均一かつ同質であった。20

#### 【0027】

各ブレンドについて、前記HDPEは、主供給機から添加した。前記HPL及びMAh-g-PEは、予め混合し、副供給機から供給した。前記押出機全体の温度範囲は、華氏350度と華氏400度との間に保持した。30

#### 【0028】

##### PP／ヒドロキシプロピルリグニン(HPL)／無水マレイン酸グラフト化PPブレンド(MAh-g-PP) -

PP/HPL/MAh-g-PPのブレンドを二つ生産した。一つは、PP 73%、HPL 25%、MAh-g-PP 2%からなる。もう一つは、PP 63%、HPL 35%、MAh-g-PP 2%からなる。Theysohn TSK社の21mm二軸押出機を使って各ブレンドを約7ポンド生産した。水浴を使って、前記押出機を出たままのストランドを冷却した。冷却後、ストランド造粒機でペレット化した。加熱プレスでフィルムをプレスすると、前記フィルムは、外見上均一かつ同質であった。40

#### 【0029】

各ブレンドについて、前記PPは、主供給機から添加した。前記HPL及びMAh-g-PPは、予め混合し、副供給機から供給した。前記押出機全体の温度範囲は、華氏350度と華氏400度との間に保持した。

#### 【0030】

HPLと、直鎖低密度PE(LLDPE)と、MAh-g-PEとで、一つのブレンドを生産した。前記MAh-g-PEは、ジブロック相溶化剤としての役割を果たした。前記ブレンドの構成は、HPL 45%、LLDPE 50%、MAh-g-PE 5%である。Theysohn TSK社の21mm二軸押出機で前記ブレンドを約10ポンド生産した。前記LLDPEは、主供給機から添加した。前記HPL及びPEグラフト化リグニン50

は、予め混合し、副供給機から供給した。前記押出機全体の温度範囲は、華氏300度と華氏350度との間に保持した。水浴を使って、前記押出機を出たままのブレンドされたストランドを冷却した。冷却後、ストランド造粒機で前記ストランドをペレット化した。加熱プレスでフィルムをプレスすると、前記フィルムは、外見上均一かつ同質であった。

#### 【0031】

HPLと、ポリスチレン(PS)と、過酸化水素とでもう一つのブレンドを生産した。前記過酸化水素は、相溶化剤としての役割を果たした。前記ブレンドの構成は、HPL 48%、PS 50%、過酸化水素2%である。Theysohn TSK社の21mm二軸押出機で前記ブレンドを約10ポンド生産した。前記PSは、主供給機から添加した。前記HPL及び過酸化水素は、予め混合し、副供給機から供給した。前記押出機全体の温度範囲は、華氏300度と華氏350度との間に保持した。水浴を使って、前記押出機を出たままのブレンドされたストランドを冷却した。冷却後、ストランド造粒機で前記ストランドをペレット化した。

#### 【0032】

##### O S リグニンと M A h - g - P E を P C E で調合

無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン(MAh-g-PE)を相溶化剤として使用して、オルガノソルブリグニン(OSL)とポリエチレンのブレンドを生産した。リグニンとブレンドしたポリエチレン重合体は、低融点直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)であった。前記OSL:LLDPEのブレンド比は、15:85であり、Mah-g-PE 1%及びスリップ剤0.25%を伴った。Theysohn TSK社の21mm二軸押出機で前記ブレンドを押し出した。担体樹脂(LLDPE)をMah-g-PEペレットと混合した。前記混合物をホッパーから供給し、OSL粉末を前記スリップ剤と混合した。この混合物を、前記スクリュー押出機のほぼ中間から副供給した。前記調合されたストランドを2つの水浴で冷却し、切断してペレットにする前にエアナイフで過剰な水を吹き飛ばした。前記Mah-g-PE入りOSL:LLDPEブレンドは、よく滑る換気のよい均一なペレットを産み出した。押出プロー成形に先立って、得られたペレットを乾燥剤乾燥機のなかに一晩入れて、水分を0.5%未満まで下げた。前記ペレットを、2"垂直プローフィルムエアダイを備える1.5"単軸押出機でプローした。前記Mah-g-PE入りOSL:LLDPEブレンドは、従来の合成樹脂フィルムと似た感じの均一なフィルム状サンプルを産み出した。前記OSLは、Mah-g-PE 1%及び低融点LLDPEと15:85の比率でうまくブレンドできることがわかった。2%など、前記Mah-g-PEの量を増やすと、プローされたフィルムの混和性を改善できる。この手順は、低融点LLDPEとのOSLブレンドがプロー成形フィルムを産み出すのをMah-g-PEが補助できることを示す。

#### 【0033】

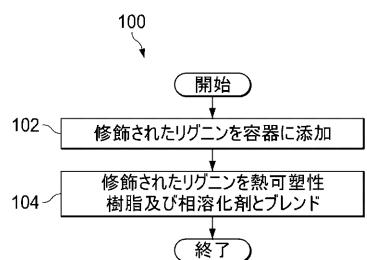
ここで議論した前記合成功物、物質、割合などの多くは、本開示の教示から逸脱することなく、変更し、修正し、改変し又は異なる物質と置換することが容易にできる点に留意されたい。同様に、記述した前記操作及び工程は、本開示のシステムによって又はそのなかで、実行してもよい可能なシナリオのいくつかを示すに過ぎない点に留意することが必須である。これらの操作のいくつかは、適切な場合に削除し又は除去し得るし、これらの工程は、議論した思想の範囲から逸脱することなく、大幅に修正し又は変更し得る。更に、これらの操作のタイミングは、大幅に改変しても、この開示で教示した結果を達成し得る。前述の議論は、例示及び議論のために提示したものである。前記システムは、相当な柔軟性を有し、議論した思想の教示から逸脱することなく、適切な配置、時系列、構成及び時限機構を提供し得る。同様の方向に沿って、前記範囲(例えばタイミング、温度、濃度などについて)は、本開示の範囲から逸脱することなく、大幅に変化させてもよい。

#### 【0034】

他の多くの変更、置換、変種、改変及び修正が、当業者によって確認され得る。本開示は、すべてのそのような変更、置換、変種、改変及び修正を、添付の請求の範囲に含むものとして、包含することを意図している。米国特許商標庁(USPTO)、更には、本出

願に基づいて発行されるすべての特許のすべての読者が、ここに添付した請求項を理解するのを助けるため、出願人は、以下の点に言及したい。すなわち、出願人は、(a)「そのための手段」又は「そのための工程」という文言が特定の請求項において明確に使用されない限り、いずれかの添付の請求項が、本願出願日に存在する米国特許法第112条第6項の適用を受けることを意図するものではなく、かつ、(b)本明細書のいかなる陳述も、さもなければ添付の請求項に影響しないいかなる方法によっても、本開示を限定することを意図するものではない。

【図1】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/067401
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>C08L 97/00(2006.01)i, C08L 23/06(2006.01)i, C08L 23/26(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L 97/00; C07G 1/00; C08L 23/06; C08L 23/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lignin, modify, polyolefin, compatibilizer, polyethylene, HPL, thermoplastic, maleic anhydride grafted, transesterified lignin.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LUO, FENG et al., "Effects of Compatibilizers on the Mechanical Properties of Low Density Polyethylene/Lignin Blends", Chinese Journal of Polymer Science, 2009, Vol. 27, No. 6, pages 833-842. See abstract; page 834, table 2.	1-20
Y	MARIOTTI, NICOLAS et al., "New Bio-composites Containing Industrial Lignins", Proceedings of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology, 27-31 August 2012, pages 1-9. See abstract.	1-20
A	CIEMIECKI, SCOTT L. et al., 'Multiphase Materials with Lignin: 1. Blends of Hydroxypropyl Lignin with Poly(methyl methacrylate)', Polymer, 1988, Vol. 29, pages 1021-1029. See abstract.	1-20
A	LI, YAN et al., "Alkylated Kraft Lignin-Based Thermoplastic Blends with Aliphatic Polyesters", Macromolecules, 2002, Vol. 35, No. 26, pages 9707-9715. See abstract.	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "U" 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) "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 " <sup>a</sup> 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 " <sup>a</sup> 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 " <sup>a</sup> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  05 February 2014 (05.02.2014)	Date of mailing of the international search report  <b>05 February 2014 (05.02.2014)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea  Facsimile No. +82-42-472-7140	Authorized officer  KIM, Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-8647	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT****International application No.  
PCT/US2013/067401**

<b>C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
A	WU, LEO C.-F. et al., "Engineering Plastics from Lignin. I. Synthesis of Hydroxypropyl Lignin", Journal of Applied Polymer Science, 1984, Vol. 29, Issue 4, pages 1111-1123. See abstract.	1-20
A	US 6172204 B1 (SARKANEN, SIMO et al.) 09 January 2001 See abstract; claim 1.	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational application No.  
**PCT/US2013/067401**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6172204 B1	09/01/2001	AP 200102362 D0 AT 240964 T AU 2000-54606 A1 AU 5460600 A BR 0011332 A CA 2376052 A1 DE 60002865 D1 DE 60002865 T2 EP 1189911 A2 EP 1189911 B1 IL 146849 D0 JP 2003-502293 A NO 20015894 A NO 20015894 D0 PL 352230 A1 WO 00-75153 A2 WO 00-75153 A3	31/12/2001 15/06/2003 28/12/2000 28/12/2000 21/05/2002 14/12/2000 26/06/2003 11/03/2004 27/03/2002 21/05/2003 25/07/2002 21/01/2003 15/01/2002 03/12/2001 11/08/2003 14/12/2000 19/04/2001

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ケヴィン・オデン

アメリカ合衆国、アーカンソー州 72701、フェイエットヴィル、イースト チェロキー ド  
ライブ 3115

F ターム(参考) 4J002 AH00W BB03X BB213