

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 3일 (03.01.2019)

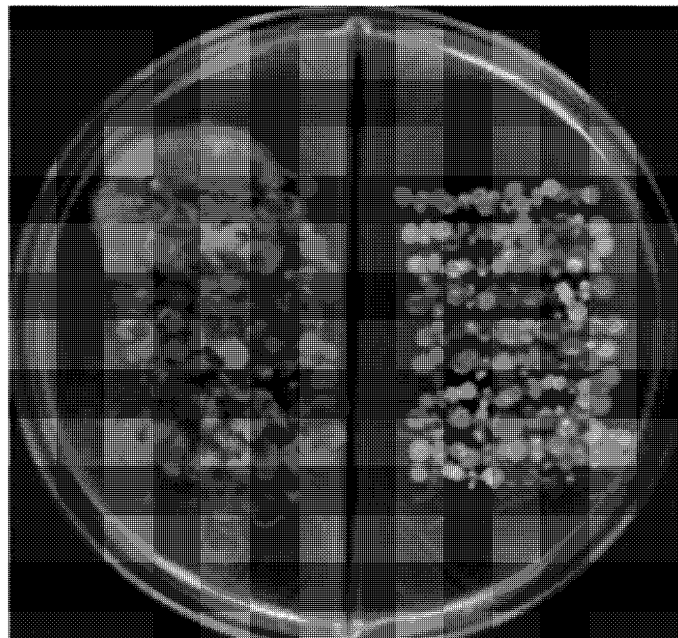


(10) 국제공개번호
WO 2019/004761 A1

- (51) 국제특허분류: **C07G 1/00** (2011.01) **C05F 11/00** (2006.01) **TY** [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007378 (72) 발명자: 임종구 (LIM, Jong-Koo); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 309동 1002호, Daejeon (KR).
- (22) 국제출원일: 2018년 6월 29일 (29.06.2018) (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).
- (25) 출원언어: 한국어 (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0083863 2017년 6월 30일 (30.06.2017) KR
- (71) 출원인: 지에스칼텍스 주식회사 (GS CALTEX CORPORATION) [KR/KR]; 06141 서울시 강남구 논현로 508, Seoul (KR). 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY)

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR MODIFIED LIGNIN AND FERTILIZER COMPOSITION CONTAINING MODIFIED LIGNIN

(54) 발명의 명칭: 변성 리그닌의 제조 방법 및 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물



(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for modified lignin, the method comprising the steps of: mixing hydrogen peroxide and lignin cakes to prepare a lignin solution; adding an iron ion to the lignin solution; centrifuging the iron ion-added lignin solution to remove a supernatant; and drying solids remaining after the removal of the supernatant, wherein the lignin cakes are prepared by acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. The present invention also relates to a fertilizer composition containing the modified lignin.

(57) 요약서: 본 발명은 과산화수소 및 리그닌 케이크를 혼합하여 리그닌 용액을 제조하는 단계; 상기 리그닌 용액에 철 이온을 첨가하는 단계; 상기 철 이온이 첨가된 리그닌 용액을 원심분리하고, 상층액을 제거하는 단계; 및 상층액이 제거되고 남은 고형물을 건조하는 단계를 포함하며, 상기 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해시켜 제조하는 것인, 변성 리그닌의 제조 방법에 대한 것이다. 또한 본 발명은 상기 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물에 대한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/004761 A1

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) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 변성 리그닌의 제조 방법 및 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 변성 리그닌의 제조 방법 및 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 휴믹산(humic acid)은 토양에 포함되는 생물 이외의 유기물 총체, 부식질 중 용제에 제거되지 않고 남아 있는 갈색 이나 흑색의 산성유기물로 pH2 이상의 산도에서만 녹는 휴믹물질이다. 휴믹산은 자연계에 용존 유기물질의 50% 이상을 차지하며, 용해 정도에 따라 많은 토양 내 물질 분포에 영향을 미친다. 휴믹산은 영양이 풍부하고 미생물 성장 및 식물의 뿌리 성장을 촉진하는데 효과적이며, 특히 유기 농법에서 인기 있는 비료 원료이다.
- [3]
- [4] 한편, 최근 새로운 석유 대체 자원으로서 목질계 바이오매스가 주목받고 있는데, 목질계 바이오매스는 셀룰로오스(Cellulose), 헤미셀룰로오스(Hemicellulose) 및 리그닌(Lignin)의 세 가지 주요 성분으로 구성되어 있다. 이 중 셀룰로오스(Cellulose)와 헤미셀룰로오스(Hemicellulose)는 탄수화물로서 효소 또는 산을 이용하여 당화 과정을 거친 후 미생물 발효를 통해 산업적으로 이용가능한 형태로 전환된다. 반면 리그닌은 대부분 지금까지 목질계 바이오매스의 처리 과정에서 제거되어야 할 산물로 여겨져 왔다. 그러나 리그닌은 바이오매스의 함량 중 상당 부분을 차지하는바, 최근에는 이러한 리그닌을 활용할 수 있는 방안에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [5]
- [6] 특히, 리그닌을 비료 분야에 이용하고자 하는 연구가 있는데, 예컨대, 한국등록특허 10-1188062호는 목질계 바이오매스와 비료가 균일하게 함유된 완효성 비료로서, 목질계 바이오매스에 함유된 리그닌이 가열가압에 의해 접착제가 되어 상기 바이오매스와 비료가 결합하여 성형체를 이루는 기술을 개시하고 있다. 또한 한국등록특허 10-0900455호는 벤토나이트, 리그닌, 당밀 등을 포함하는 무기질 비료의 입상화용 바인더에 대하여 개시하고 있다. 그러나 이러한 기술들은 리그닌을 가열가압에 의하여 셀룰로오스 간의 결합을 매개하는 접착제로 이용하거나, 비료 바인더의 성분으로 이용하는 것이며, 리그닌을 비료 자체의 유효성분으로 이용하는 것은 아니다.
- [7]
- [8] 이에 본 발명자들은 휴믹산과 같이 고부가가치를 갖는 비료 원료로서 이용하기 위하여 리그닌을 변성시키는 방법을 연구하던 중 특정 방법으로 리그닌을

변성시키는 경우 비료로서 뛰어난 효과를 갖게 되는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 비료로서 활용 가능하도록 리그닌을 변성시키는 방법을 제공하는 것이다.

[11] 또한 본 발명의 또다른 목적은 상기와 같이 변성된 리그닌을 포함하는 비료 조성물을 제공하는 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리그닌 변성 방법 및 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명은 과거 부가가치가 낮았던 리그닌을 변성시켜 비료 조성물의 유효 성분으로 활용하는 것을 가능하게 한다.

[15] 또한 본 발명은 식물의 생육 증진 효과가 우수한 비료 조성물을 제공한다.

[16]

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 리그닌 케이크의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.

[18] 도 2는 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

[19] 도 3은 휴믹산 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 휴믹산 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

[20] 도 4는 리그닌 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 리그닌 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

[21] 도 5는 변성 리그닌(FeSO₄ 0.1g과 반응) 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 변성 리그닌(FeSO₄ 0.1g과 반응) 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

[22] 도 6은 변성 리그닌(FeSO₄ 0.5g과 반응) 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 변성 리그닌(FeSO₄ 0.5g과 반응) 및 NaCl이

첨가된 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

- [23] 도 7은 변성 리그닌(FeSO_4 0.7g과 반응) 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 식물의 백화 현상 정도를 보여준다. 왼쪽은 변성 리그닌(FeSO_4 0.7g과 반응) 및 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양한 식물이고(실험군), 오른쪽은 NaCl이 첨가된 MS 배지에서 배양된 식물(대조군)이다.

[24]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 본 발명은,
 [26] 과산화수소 및 리그닌 케이크를 혼합하여 리그닌 용액을 제조하는 단계;
 [27] 상기 리그닌 용액에 철 이온을 첨가하는 단계;
 [28] 상기 철 이온이 첨가된 리그닌 용액을 원심분리하고, 상층액을 제거하는 단계;및
 [29] 상층액이 제거되고 남은 고형물을 건조하는 단계를 포함하며,
 [30] 상기 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해시켜 제조하는 것인,
 [31] 변성 리그닌의 제조 방법에 대한 것이다.

[32]

- [33] 또한 본 발명은,
 [34] 본 발명의 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물에 대한 것이다.

[35]

- [36] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[37]

- [38] 리그닌 케이크

- [39] 본 발명의 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해시켜 제조하는 것이다. 바람직하게는 본 발명의 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해 시켜 수득한 페이스트에 물을 첨가하여 가수분해시키고, 가수분해물을 여과하여 수득한 고상 부분이다. 이 때 산 가수분해에 사용하는 산은 강산이며, 예컨대, 황산, 염산, 질산 등이 될 수 있다. 상기 산은 72 내지 78 중량%의 산을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 목질계 바이오매스를 산 가수분해하면, 액상과 페이스트 상태인 고상이 얻어지는데, 이 때 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 액상화 되고, 리그닌은 페이스트 내에 남게 된다. 상기 페이스트를 물과 함께 가수분해장치에 투입하여 산 농도를 25 내지 35 중량%가 되도록 조절한다. 그 후 75 내지 95 °C에서 30분 내지 2 시간 동안 가수분해 공정을 수행하여, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 6탄당(포도당 등)과 5탄당(자일로스 등)으로 전환시킨다. 그리고 가수분해물을 액상과 고상(페이스트)를 모두 포함한 채로 여과하여 (필터프레스 등 이용 가능) 액상(당 및 산의 혼합물) 및 고상(리그닌, 미반응 바이오매스, 미량의 당 및 산의

혼합물)으로 분리한다. 상기 고상을 건조하여 리그닌 케이크를 수득하게 된다.

[40]

[41] 본 발명의 목질계 바이오매스는 벚짚, 거대억새, 사탕수수부산물, 옥수수부산물, 스위치그라스, 포플라, 오일팜부산물, 참나무, 소나무 등과 같은 침엽수, 에너지작물 등이 될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[42]

[43] 본 발명의 리그닌 케이크의 수분 함량은 40 내지 60 중량%이며, pH는 0.5 내지 5로, 산성이다.

[44]

[45] 상기 리그닌 케이크를 제조 시 목질계 바이오매스를 산 처리가 아닌 염기 처리하여 리그닌 케이크를 제조하는 경우, 상기 리그닌 케이크를 이용하여 변성 리그닌을 제조하는 것이 어렵게 된다. 이 경우 변성 리그닌의 수율이 낮아지며, 리그닌의 변성이 제대로 일어나지 않게 된다.

[46]

[47] 또한 리그닌 케이크의 수분 함량이 40 중량% 미만이거나 60 중량%를 초과하는 경우 마찬가지로 변성 리그닌의 제조 시 리그닌의 변성이 충분히 일어나지 않게 된다.

[48]

[49] 리그닌 용액을 제조하는 단계

[50] 본 발명의 변성 리그닌의 제조 방법은 과산화수소 및 리그닌 케이크를 혼합하여 리그닌 용액을 제조하는 단계를 포함한다. 이 때, 리그닌 케이크와 과산화수소는 35 내지 36 중량% 과산화수소를 기준으로 과산화수소 10 ml 당 리그닌 케이크 0.2 내지 1.5 g을 혼합하는 것이 바람직하다. 또한 리그닌 케이크와 과산화수소를 혼합한 후 이를 잘 섞어 리그닌 용액을 제조하는 것이 바람직하다.

[51]

[52] 철 이온을 첨가하는 단계

[53] 본 발명의 변성 리그닌의 제조 방법은 상기 리그닌 용액에 철 이온을 첨가하는 단계를 포함한다. 상기 철 이온은 황산제일철의 형태로 첨가될 수 있으며, 리그닌 케이크 : 황산제일철이 1 : 0.01 내지 10.0의 중량비가 되도록 첨가될 수 있다. 또한 산세수의 형태로 철 이온을 첨가할 수도 있다. 산세수는 탄소강을 압연한 후 열처리 단계에서 철 표면에 발생하는 얇은 산화막을 산 처리한(산세 공정) 후 발생하는 물이다. 산세수를 이용하는 경우 제철 공정 상 부산물을 재활용할 수 있을 뿐 아니라 철 이온이 균일하게 혼합된 용액을 대량으로 공급할 수 있다.

[54]

[55] 원심분리 및 상층액 제거 단계

[56] 본 발명의 변성 리그닌의 제조 방법은 상기 철 이온이 첨가된 리그닌 용액을

원심분리하고, 상층액을 제거하는 단계를 포함한다.

[57]

[58] 건조 단계

[59] 본 발명의 변성 리그닌의 제조 방법은 상층액이 제거되고 남은 고형물을 건조하는 단계를 포함한다. 이 때 건조는 동결건조, 자연건조, 열풍 건조 등 적절한 방법을 선택하여 수행할 수 있다. 이 때, 상층액이 제거되고 남은 고형물을 증류수 등 물을 이용하여 세척한 후 건조시키는 것이 혹시라도 있을 수 있는 미량의 성분들을 제거할 수 있어 바람직하다.

[60]

[61] 비료 조성물

[62] 본 발명은 본 발명의 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물에 대한 것이다. 상기 비료 조성물은 식물의 발아율 증진능, 식물의 백화 현상 억제능, 식물의 염저항성 증진능, 생육 증진능을 갖는다. 상기 식물은 특별히 제한되지 않으며, 고추, 상추, 배추, 감자 및 무를 포함하는 대부분의 쌍자엽 식물, 또는 벼, 보리 등의 단자엽 식물 등이 될 수 있다. 특히, 상기 식물은 염 스트레스를 받을 수 있는 간척지 등에서 재배하는 작물일 수 있다. 또한 상기 식물은 양배추, 참외, 딸기, 당근 등 채소 작물류, 장미, 튜립 등 화훼류, 포도, 사과 등 과수류, 잔디 등 초본류, 인삼, 담배 등 특용 작물류, 벼, 보리 등 식량 작물류, 알팔파, 귀리, 라이그라스 등 사료 작물류 등이 될 수 있다.

[63]

발명의 실시를 위한 형태

[64] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[65]

[66] <재료 및 방법>

[67] 본 발명에서는 목질계 바이오매스로 소나무를 사용하였다. MS 아가(agar) 배양액은 시판되는 MS 아가 배지를 구입하여 제조하였다. 휴믹산은 Sigma Humic acid를 구입하여 사용하였다. 과산화수소는 (주)대정화금 제품을 구입하여 사용하였다.

[68]

[69] <실시예 1>

[70] <1-1> 리그닌 케이크의 제조

[71] 목질계 바이오매스를 탈결정화장치(Decrystalyzer)에 75 중량% 황산과 함께 투입하여 반응을 시켜 바이오매스 중 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 액상화시키고 리그닌 성분은 고상인 페이스트 형태로 전환시켰다. 상기 페이스트를 가수분해장치(Hydrolyzer)에 물과 함께 투입하여 황산 농도가 30 중량%가 되도록 조절하였다. 그리고 이를 90 °C에서 1시간 동안 가수분해 반응을 시켜 가수분해물을 제조하였다. 상기 가수분해에 의하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 6탄당(포도당 등)과 5탄당(자일로스 등)으로 전환되었다. 액상과 고상(페이스트)를 모두 포함한 채로 가수분해물을 필터프레스에 공급하여 액상(당 및 황산의 혼합물)과 고상(리그닌, 미반응 바이오매스, 미량의 당 및 황산의 혼합물)을 분리하여 고상, 즉 리그닌 케이크를 제조하였다. 상기 리그닌 케이크는 자연건조되어 분말 형태로 이용되었다.

[72]

[73] <1-2> 리그닌 케이크의 물성 평가

[74] 상기 <1-1>에서 제조한 리그닌 케이크의 pH를 측정한 결과, pH는 2.5로 확인되었다. 이는 리그닌 케이크 내 잔존하는 미량의 황산 때문으로 판단되었다.

[75]

[76] 한편, 리그닌 케이크의 약 55 중량%는 물로 확인되었다.

[77]

[78] <1-3> 변성 리그닌의 제조

[79] 과산화수소(H₂O₂ 35~36 중량%) 20 ml에 상기 <1-1>에서 제조한 리그닌 케이크 분말 1 g을 넣고, 마그네틱바를 이용하여 실온에서 13 rpm으로 교반하여 리그닌 용액을 제조하였다. 한편, 증류수 10 ml에 황산제일철(FeSO₄)을 각각 0.1g, 0.5g, 0.7g 씩 넣고, 이를 녹인 후, 여기에 상기 리그닌 용액을 각각 1 ml 씩 10분 간격으로 5회에 걸쳐 넣고 총 2시간 동안 교반하였다. 그 후 3,000 rpm으로 15분간 원심분리한 후 상층액을 제거하고, 증류수를 이용하여 2회 세척한 후, 동결 건조하여 변성 리그닌 분말을 제조하였다.

[80]

[81] <실험예 2> 식물 생육 실험

[82] 30 % 락스를 이용하여 애기장대 씨앗의 표면을 세척하여, 씨앗에 붙어 있을 수 있는 불순물들을 제거하였다. 세척 후 24시간 동안 4 °C에서 암 처리하였다.

[83]

[84] 한편, MS agar 배양액에 상기 <1-3>에서 제조한 변성 리그닌을 1,060mg/L 농도로 희석한 후 씨앗을 닛팅하였다. 그리고 23 °C 챔버에서 48시간 동안 보관하고, 그 후 현미경을 이용하여 발아율(radicle emergence)을 평가하였다. 발아율은 애기장대 씨앗을 50개씩 3번 반복 평가하여 통계 처리하여 수득하였다. 한개의 dish에 50개의 씨앗을 뿌린 후 일정 시간 후 현미경으로 관찰하여 씨앗에서 뿌리(radicle)가 나면 발아가 된 것으로 간주하여 counting을 하였다. dish를 한 조건당 3개씩 해서 통계처리한 것이다.

[85]

[86] 한편, 비교예들로는 상기 변성 리그닌 대신 휴믹산, 리그닌을 사용하였으며, 그 외 조건들은 변성 리그닌 실험군들과 동일하게 유지하였다. 또한 대조군으로는 아무런 비료 시료를 첨가하지 않은 MS 배지를 사용하였다. 한 실험군 당 3개 그룹으로 시험하였고, 그룹 당 150 개 애기장대 씨앗들을 사용하였다.

[87]

[88] 그 결과, 변성 리그닌을 이용 시 발아율이 증진되는 것이 확인되었다(표 1).

[89]

[90] [표1]

	MS배지	휴믹산	리그닌	변성 리그닌0.1 g 첨가군	변성 리그닌0.5 g 첨가군	변성 리그닌0.7 g 첨가군
발아율(%)	42	48	35	62	59	43

[91]

[92] <실험예 3> 식물 염 저항성 테스트

[93] 애기장대 씨앗을 MS agar 배지에 닳팅하여 일주일 동안 배양하여 발아시켰다. 한편, MS agar 배지에 시료들, 즉 휴믹산(humic acid), 리그닌, 및 상기 <1-3>에서 제조한 변성 리그닌을 1,060 mg/L로 희석하여 첨가하고, 그 후 추가적으로 250 mM NaCl을 희석하여 첨가하였다. 그 후 발아된 애기장대를 상기 시료 및 NaCl이 첨가된 MS agar 배지에 옮긴 후 7일 동안 배양하였다. 그리고 애기장대 잎의 백화 현상을 관찰하였다. 이 때, 대조군으로는 아무런 비료 시료를 첨가하지 않고 NaCl만 첨가한 MS 배지를 사용하였다.

[94]

[95] 그 결과, 변성 리그닌이 첨가된 실험군은 NaCl 스트레스로 인한 백화 현상이 억제된 것으로 확인되었다(도 2: MS 배지, 도 3: 휴믹산, 도 4: 리그닌, 도 5: 변성 리그닌 (FeSO₄ 0.1g과 반응) 첨가군, 도 6: 변성 리그닌 (FeSO₄ 0.5g과 반응) 첨가군, 도 7: 변성 리그닌 (FeSO₄ 0.7g과 반응) 첨가군, 도 2 내지 7에서 왼쪽은 실험군이고, 오른쪽은 대조군이다).

[96]

산업상 이용가능성

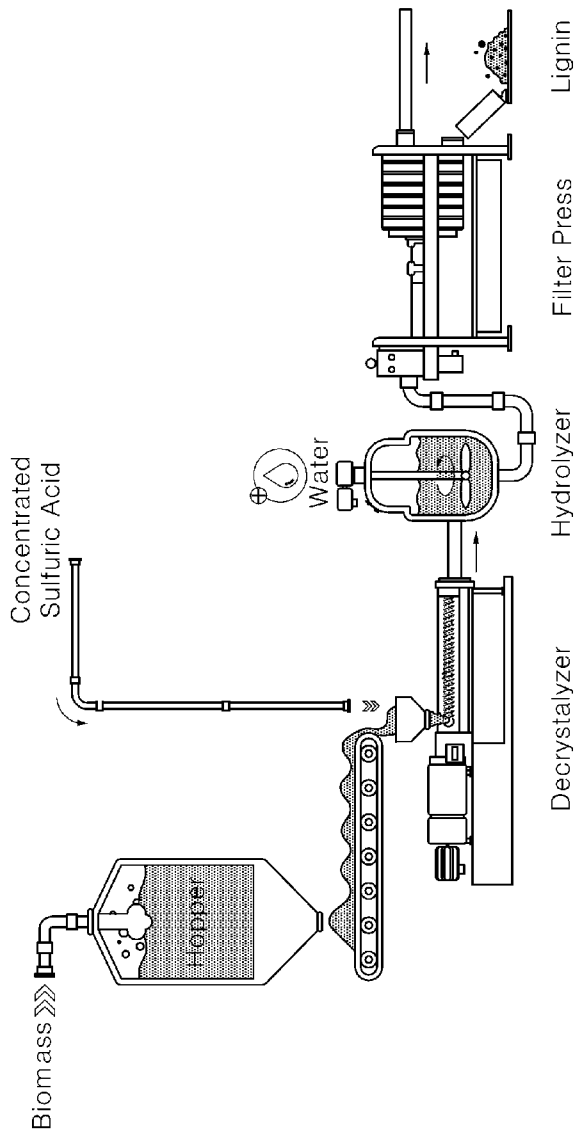
[97] 본 발명은 과산화수소 및 리그닌 케이크를 혼합하여 리그닌 용액을 제조하는 단계; 상기 리그닌 용액에 철 이온을 첨가하는 단계; 상기 철 이온이 첨가된 리그닌 용액을 원심분리하고, 상층액을 제거하는 단계; 및 상층액이 제거되고 남은 고형물을 건조하는 단계를 포함하며, 상기 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해시켜 제조하는 것인, 변성 리그닌의 제조 방법에 대한

것이다. 또한 본 발명은 상기 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물에 대한 것이다.

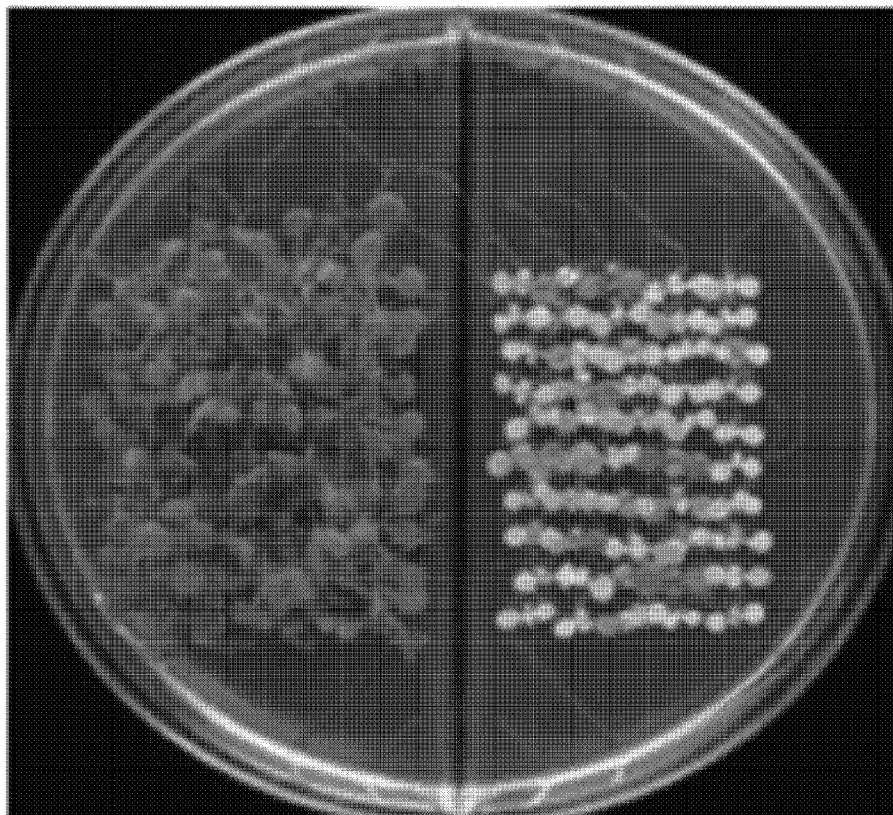
청구범위

- [청구항 1] 과산화수소 및 리그닌 케이크를 혼합하여 리그닌 용액을 제조하는 단계;
상기 리그닌 용액에 철 이온을 첨가하는 단계;
상기 철 이온이 첨가된 리그닌 용액을 원심분리하고, 상층액을 제거하는 단계; 및
상층액이 제거되고 남은 고형물을 건조하는 단계를 포함하며,
상기 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해시켜 제조하는 것인,
변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 리그닌 케이크는 목질계 바이오매스를 산 가수분해 시켜 수득한 페이스트에 물을 첨가하여 가수분해시키고, 가수분해물을 여과하여 수득한 고상 부분인 것을 특징으로 하는 변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 리그닌 케이크의 pH는 0.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 리그닌 케이크의 수분 함량은 40 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 철 이온은 황산제일철의 형태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 리그닌 용액을 제조하는 단계는 과산화수소 10 ml 당 리그닌 케이크 0.2 내지 1.5 g을 혼합하여 수행하는 것을 특징으로 하는 변성 리그닌의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1항의 방법으로 제조된 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 비료 조성물은 식물의 발아율 증진능을 갖는 것을 특징으로 하는 비료 조성물.
- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 비료 조성물은 식물의 백화 현상 억제능을 갖는 것을 특징으로 하는 비료 조성물.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 비료 조성물은 식물의 염 저항성 증진능을 갖는 것을 특징으로 하는 비료 조성물.

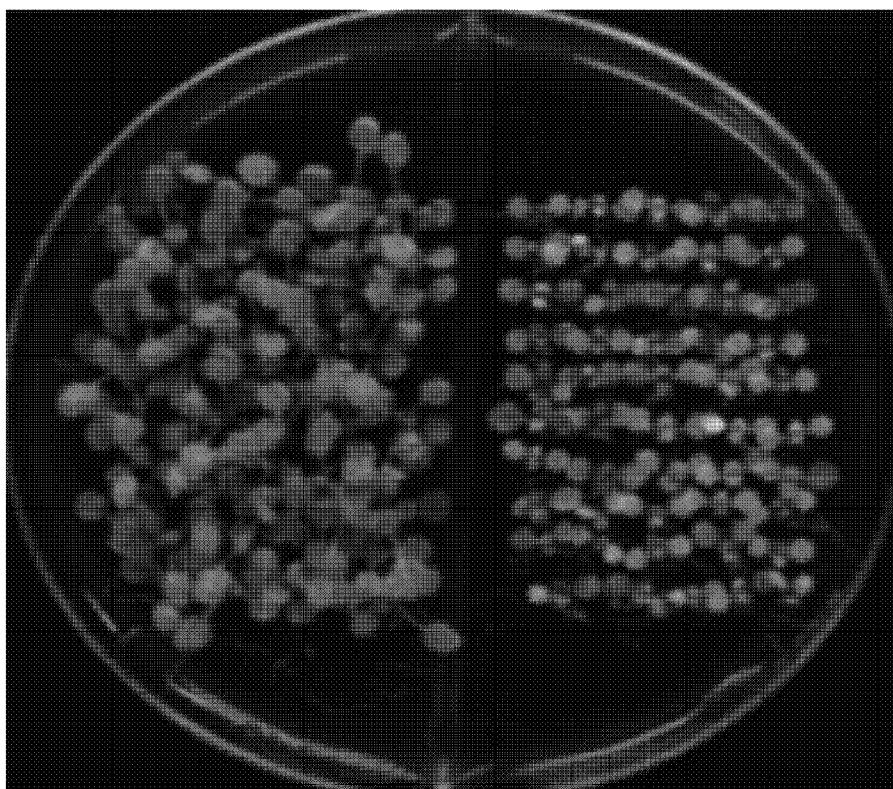
[도1]



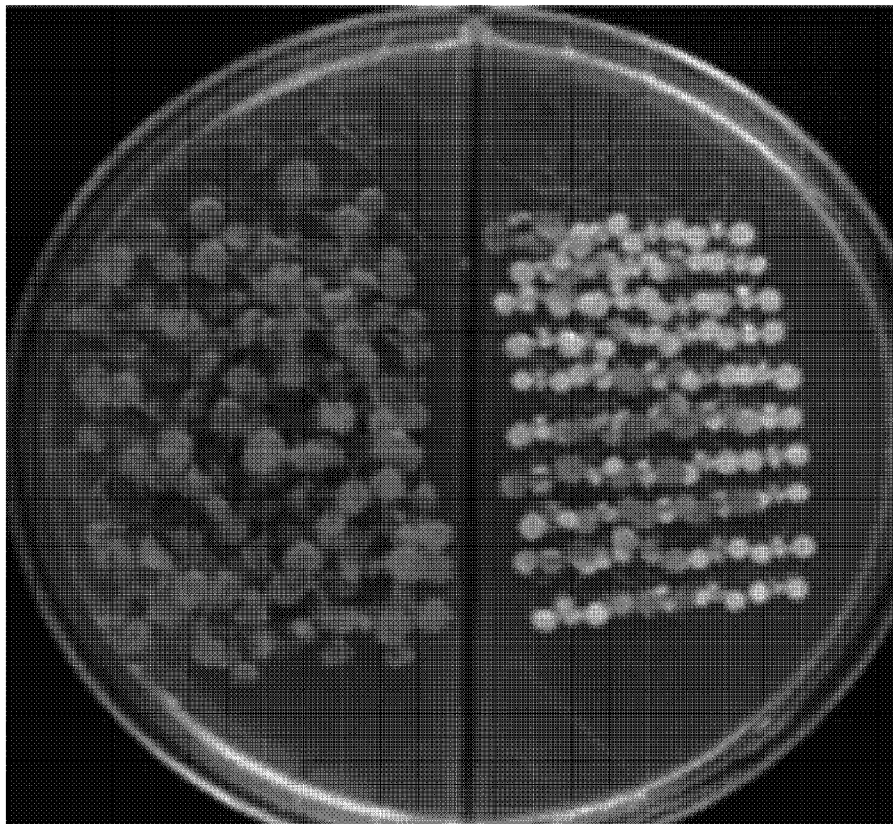
[도2]



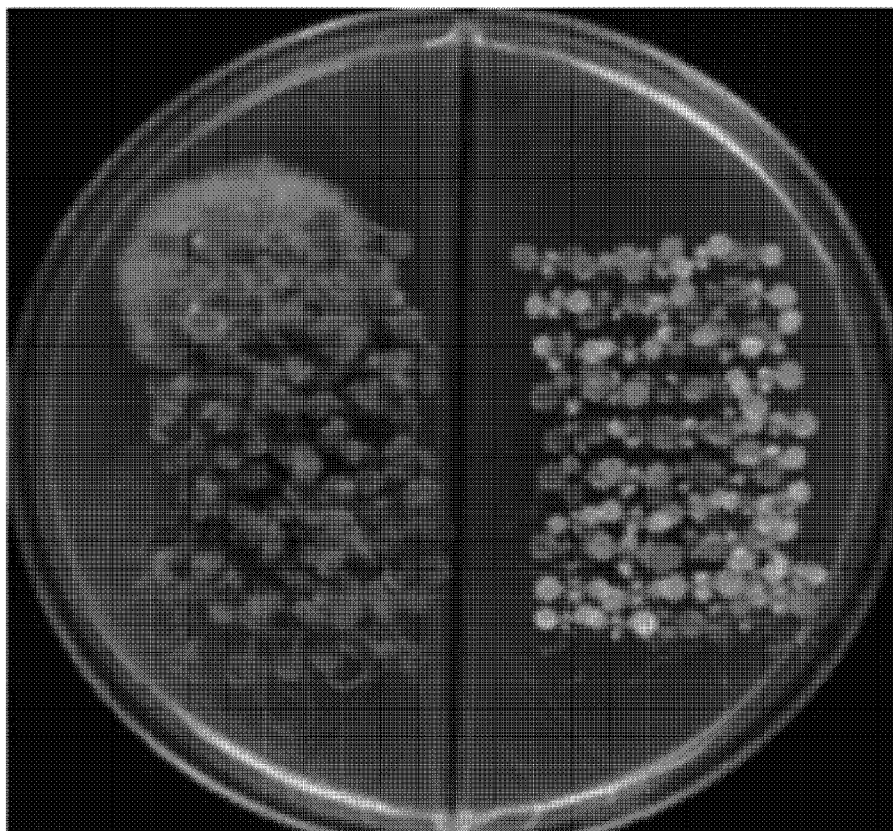
[도3]



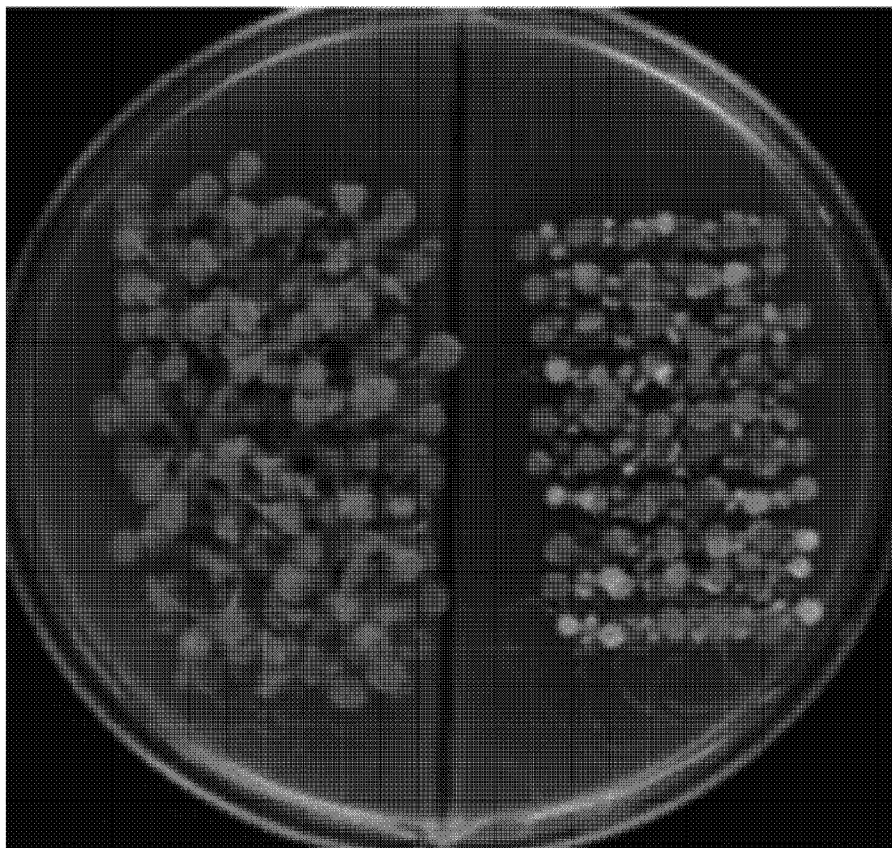
[도4]



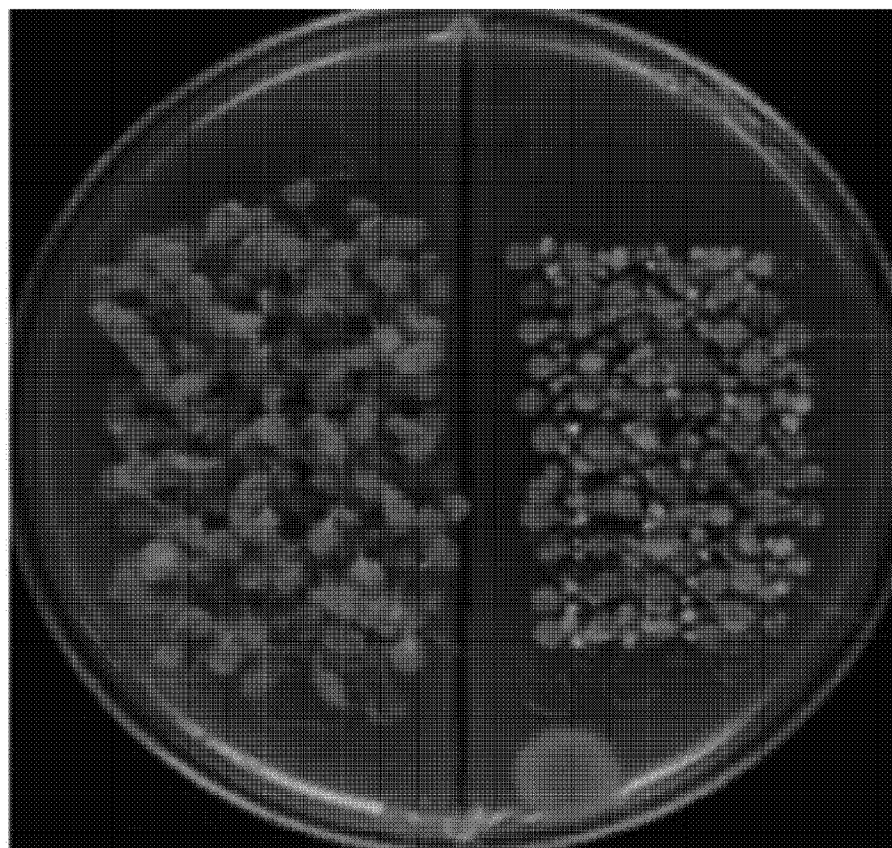
[도5]



[도6]



[도7]



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07G 1/00(2011.01)i, C05F 11/00(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)

C07G 1/00; C05B 17/00; C05F 5/00; C05G 1/00; C05G 3/00; C05F 11/00

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: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lignin, hydrogen peroxide, iron ion, fertilizer, plant germination, salt resistance, chlorosis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PASSAUER, Lars et al., "Activation of Pine Kraft Lignin by Fenton-type Oxidation for Cross-linking with Oligo(oxyethylene) Diglycidyl Ether", <i>Holzforschung</i> , 2011, vol. 65, pages 319-326 See pages 319-320.	1-10
Y	YOON, S.-Y. et al., "The Effect of Hemicelluloses and Lignin on Acid Hydrolysis of Cellulose", <i>Energy</i> , 2014, vol. 77, pages 19-24 See pages 20-21.	1-10
Y	HUANG, Yu-Lan et al., "Impact of Organic Fertilizers and Iron-fertilizers on Morus Alba L. Chlorosis in Paddy Soils", <i>Acta Agriculturae Zhejiangensis</i> , 2015, vol. 27, no. 11, pages 1984-1989 See abstract.	7-10
A	KR 10-2016-0078937 A (DAE DUCK FRD CO., LTD.) 05 July 2016 See the entire document.	1-10
A	KR 10-0900455 B1 (DO, Su Ja) 02 June 2009 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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)

"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

"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

"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

"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

30 OCTOBER 2018 (30.10.2018)

Date of mailing of the international search report

30 OCTOBER 2018 (30.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007378

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The present international application comprises multiple groups of inventions, as follows.

A. The invention of group 1: claims 1-6 pertain to a modified lignin manufacturing method which comprises adding hydrogen peroxide and iron ions to lignin

B. The invention of group 2: claims 7-10 pertain to a fertilizer composition comprising modified lignin manufactured by a method comprising adding hydrogen peroxide and iron ions to lignin

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/007378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0078937 A	05/07/2016	NONE	
KR 10-0900455 B1	02/06/2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07G 1/00(2011.01)i, C05F 11/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07G 1/00; C05B 17/00; C05F 5/00; C05G 1/00; C05G 3/00; C05F 11/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리그닌, 과산화수소, 철 이온, 비료, 식물 발아, 염 저항성, 백화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	PASSAUER, LARS 등, "Activation of pine kraft lignin by fenton-type oxidation for cross-linking with oligo(oxyethylene) diglycidyl ether", Holzforschung, 2011년, 65권, 페이지 319-326 페이지 319-320 참조.	1-10
Y	YOON, S.-Y. 등, "The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose", Energy, 2014년, 77권, 페이지 19-24 페이지 20-21 참조.	1-10
Y	HUANG, YU-LAN 등, "Impact of organic fertilizers and iron-fertilizers on morus alba L. chlorosis in paddy soils", Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2015년, 27권, 11호, 페이지 1984-1989 초록 참조.	7-10
A	KR 10-2016-0078937 A (대덕에프알디(주)) 2016.07.05 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-0900455 B1 (도수자) 2009.06.02 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 10월 30일 (30.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 30일 (30.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

본 국제 출원은 아래와 같이 복수의 발명군으로 구성되어 있습니다.

가. 제1발명: 리그닌에 과산화수소, 철 이온을 첨가하는 것을 포함하는 변성 리그닌의 제조 방법 관련 발명 [제1항-제6항]

나. 제2발명: 리그닌에 과산화수소, 철 이온을 첨가하는 것을 포함하는 방법으로 제조된 변성 리그닌을 포함하는 비료 조성물 관련 발명[제7항-제10항]

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2016-0078937 A

2016/07/05

없음

KR 10-0900455 B1

2009/06/02

없음