

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 3월 13일 (13.03.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/038896 A1

- (51) 국제특허분류:
C08H 7/00 (2011.01) C08L 97/00 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008095
- (22) 국제출원일: 2013년 9월 6일 (06.09.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0099291 2012년 9월 7일 (07.09.2012) KR
- (72) 발명자: 겸
- (71) 출원인: 남재도 (NAM, Jae-Do) [KR/KR]; 135-993 서울시 강남구 개포로 516, 주공아파트 609-202, Seoul (KR). 김동관 (KIM, Dong Kwan) [KR/KR]; 137-921 서울시 서초구 서초중앙로 188 B동 2501호, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 남정훈 (NAM, Jung Hoon); 135-993 서울시 강남구 개포로 516, 주공아파트 609-202, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-919 서울시 강남구 테헤란로 52길 21 4층, Seoul (KR).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

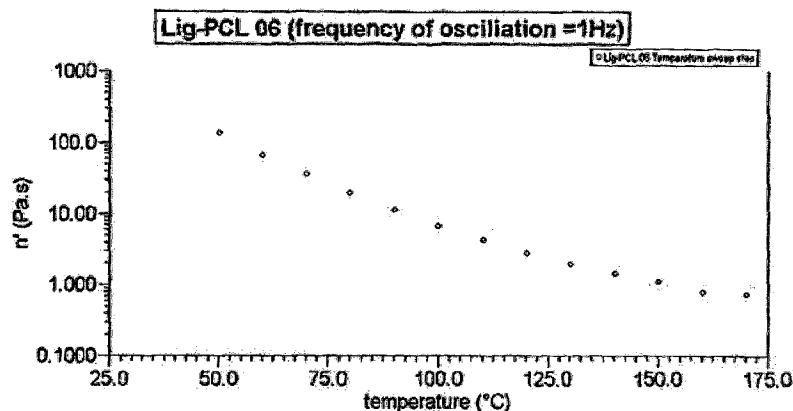
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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 제 21 조(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC LIGNIN CONDENSATION POLYMER, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 열가소성 리그닌축중합체 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic lignin condensation polymer which does not produce smoke or odor even at a normal melting process temperature and allows a melt viscosity to be measured even when being heated at 200 °C or higher. The thermoplastic lignin condensation polymer according to the present invention can be prepared through a reaction which grows a reactant to a linear or branched linear condensate while inhibiting cross-linking by selectively activating a hydroxyl group contained in lignin.

(57) 요약서: 본 발명은 일반적인 용융가공 온도에서도 연기나 냄새를 발생시키지 않고, 200°C 이상 가열 시에도 용융점도 측정이 가능한 열가소성 리그닌축중합체를 제공한다. 본 발명에 따른 열가소성 리그닌축중합체는 리그닌에 포함된 하이드록실 반응기를 선택적으로 활성화시켜서 가교반응을 억제시키면서 선형 또는 가지 친 선형으로 축합물로 성장시키는 반응방법으로 제조될 수 있다.



WO 2014/038896 A1

명세서

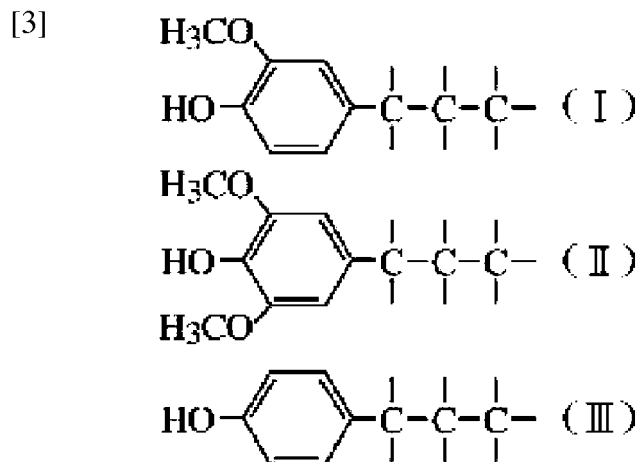
발명의 명칭: 열가소성 리그닌축중합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 용융가공이 가능한 열가소성 리그닌축중합체 및 이의 제조공정에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리그닌은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 함께 목재의 실질(實質)을 이루고 있는 성분으로, 셀룰로오스 외의 탄수화물과 결합하여 존재하는 페닐프로파노이드의 중합물이다. 화학구조는 3종의 페닐프로파노이드(하기 화학식 I-III)를 구성단위로 하여 복잡하게 중합한 수지상구조이다.



- [4] 따라서, 그 화학구조는 명확하지 않으나 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ 과 $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{O}_{18}$ 사이라고 추정하고 있다.
- [5] 리그닌은 침엽수에 25~30 %, 활엽수에 20~25 % 정도 함유되어 있으며, 바이오매스 생산공정, 크래프트(Kraft) 펄프공정 등에서 다량의 부산물로 얻어진다.
- [6] 예를 들어, 흑액은 크래프트 펄프공정에서 목재를 탈리그닌화(delignification)시키는 공정에서 생산되는 폐기물이다. 이 흑액에는 리그닌 잔류물, 헤미셀룰로오스, 무기화합물 등이 액상으로 녹아 있다. 리그닌은 이러한 흑액으로부터 추출할 수 있다(도 1 참조).
- [7] 전 세계적으로 약 1억톤/년의 흑액이 부산물로 생산되며 흑액의 처리과정은 비용이 매우 많이 들고 환경오염의 원인이 되기 때문에 이의 처리 방법이 매우 난감하다. 이 흑액에 포함된 리그닌은 약 3000 만톤/년 정도로 매우 많은 양으로 추정된다.
- [8] 현재 전 세계적으로 추출된 리그닌의 99% 이상은 연소 시키고 있는 현실이며, 오직 1% 내외의 리그닌이 농약의 담지체, 콘크리트용 첨가제, 계면활성제, 흡착제, 비료, 고무 첨가제, 탄소입자 원료 등으로 사용되고 있다. 이밖에

리그닌을 분해하여 페놀-포름알데히드 수지의 원료로 사용하는 방법이 있고, 우레아-포름알데히드, 에폭시 수지, 폴리프로필렌, 폴리스티렌과 같은 상용고분자 등에 혼합하는 블렌딩용으로 활용해 보기도 하였다. 그러나 이러한 리그닌은 물리적 첨가물로서 열안정성과 열가소성 고분자의 특성을 갖지 못하고 있기 때문에 응용이 확대되지 못하고 극히 소량의 리그닌이 연구용 수준에서 활용되고 있다.

- [9] 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 흑액으로부터 추출된 리그닌은 고동색의 분말로 얻어진다. 추출된 천연 리그닌은 열경화성 고분자로서 열가소성 특성이 없어 온도가 상승하더라도 고체 상태를 유지하기 때문에 용융가공이 불가능하다.
- [10] 추출된 리그닌을 가열하면 리그닌은 흑색의 분말로 변색된다(도 2 참조). 즉 가열하면 용융되지 않고 냄새와 연기를 발생하며 분말로 남아 있다. 또한 추출된 천연 리그닌은 분자량이 낮은 분자가 포함되어 있기 때문에 100°C에 접근하면 연기와 냄새를 발생한다. 또한 추출된 천연 리그닌은 친수성을 갖기 때문에 일반적인 고분자와 상용성이 없어 일반적인 고분자와 혼련 되어도 우수한 물성이 얻어지기 어렵다.
- [11] 기술적으로 열가소성 특성을 갖는 리그닌 물질을 얻기 어려운 이유는 리그닌이 2개 이상의 매우 많은 하이드록실 반응기를 갖고 있기 때문이다. 2개 이상의 반응기가 반응에 참여하면 당연히 3차원 가교반응이 발생하여 열경화성 물질이 생성된다. 이미 언급한 바와 같이 가교반응이 일어난 물질은 용융가공이 불가능하다. 크래프트 공정을 통해 나무의 추출물에서 얻어지는 리그닌은 가교된 열경화성 재료로서 용융가공이 불가능하다.
- [12] 고분자 또는 축합체 중에서 온도가 상승하면 액상으로 상변이가 발생하는 것을 열가소성 물질이라 정의하는 바, 리그닌이 열가소성 특성을 갖게 되면 그 활용도가 급격히 상승하게 될 것이 기대되는 많은 연구들이 이루어지고 있다.
- [13] 예를 들어, 대한민국특허공개 1991-0018395호에서는 증기 폭발된 리그노셀룰로오즈 재료를 추출하여, 물에 용해되지 않는 잔여의 리그노셀룰로오즈 재료를 얻은 다음 이를 알코올 또는 가성제 용액으로 추출하고, 이로부터 리그닌을 수거하여 할로카본 용매로 처리하여 열가소성 리그닌을 얻는 방법을 제기하고 있다. 이렇게 수거된 열가소성 리그닌은 평균분자량의 범위는 800~1,000 달톤이고 용융점의 범위가 약 125°C~135°C 라고 소개하고 있다. 그러나 이 방법에서는 천연물에서 열가소성을 갖는 리그닌만을 분리/수거하는 것으로서, 습득할 수 있는 열가소성 리그닌은 양이 적어서 경제성이 없고 분자량을 조절할 수 없기 때문에 천연 리그닌의 물성으로는 상용화 되지 못했다. 또한 열안정성이 낮아 일반적인 고분자 용융가공온도 180°C로 가열하면 리그닌이 분해되어 심한 연기와 냄새가 발생하기 때문에 점도측정이 불가능하고 일반적인 가공이 불가능하다.
- [14] 또한, 국제특허공개 WO2012/038259 호에서는 목재에서 리그닌을 추출하고

추출된 리그닌에서 열가소성리그닌을 용제로 녹여 내어 분리/수거한 후, 탄화공정을 통하여 탄소섬유를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 구체적으로 이 특허에서는 고온 안정화과정을 거친 후 유리전이온도 90~160°C, 분산도 28 미만, 애쉬 함량 1중량% 미만, 휘발성 성분 1중량% 미만의 열가소성 리그닌을 소개하고 있다. 그러나 상기 리그닌은 천연 리그닌인데, 천연 리그닌에는 열경화성 리그닌이 다량 포함되어 있고 열가소성 리그닌은 소량 포함되어 있기 때문에 경제성이 매우 낮고, 천연 리그닌으로부터 얻은 열가소성 리그닌은 수용성을 갖고 있고, 분자량이 크지 않아서 상용화될 수 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

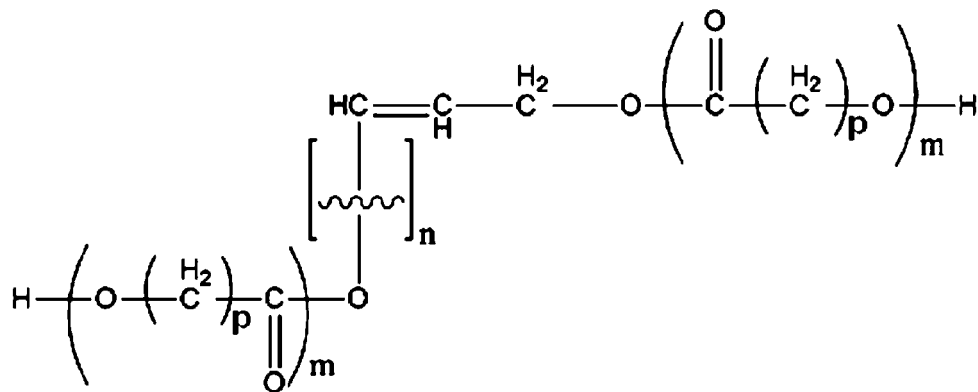
- [15] 천연 리그닌 중의 열경화성 리그닌과 열가소성 리그닌 모두를 화학적인 반응을 통하여 연결시켜서 열가소성 리그닌으로 전환시킬 수 있다면 그 경제성과 효용가치가 획기적으로 증대될 수 있을 것이다. 따라서 본 발명은 리그닌의 화학적인 반응을 통해 열안정성이 우수하고 특정 범위의 점도를 갖는 열가소성 리그닌축중합체 고분자를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [16] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 락톤계 화합물과 리그닌의 반응을 통하여 제조되는, 화학식 1의 구조를 포함하는 열가소성 리그닌축중합체를 제공한다.

- [17] [화학식 1]

[18]



- [19] 상기 식에서, m, n, p 는 반복단위를 나타내는 1 이상의 정수이며, $\sim$ 은 리그닌 단량체이다.
- [20] 상기 열가소성 리그닌축중합체는 중량평균분자량이 4,000 이상 600,000 이하이며, 180°C에서 10,000 Pa.s 이하의 용융점도를 가질 수 있다.
- [21] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 열가소성 리그닌축중합체는 중량감소량이 180°C에서 2% 이하이고 유리전이온도 또는 연화(softening)온도가 120°C 이상 180°C 이하이다.
- [22] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 리그닌축중합체는 리그닌축중합체

- 주 사슬 사이에 중간 사슬을 공중합물 또는 그래프트 형태로 포함할 수 있다.
- [23] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 리그닌축중합체는 락톤계 화합물과 리그닌의 반응을 통하여 중간체를 제조하는 과정을 거쳐 제조될 수 있다.
- [24] 또한, 이 중간체를 디클로로산, 산이무수물, 이가산 중에서 산 반응기를 2개 이상을 가지고 있는 반응물과 에스터 축합반응시키거나, 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 군에서 선택되는 하나 이상의 반응물과 우레탄 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [25] 상기 리그닌은 크래프트 펄프공정의 폐기물을 추출하여 얻어진 리그닌일 수 있다.
- [26] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 중간체와 상기 반응물을 리그닌의 하이드록실기 당량 대비 상기 반응물의 당량비, 즉 [반응물당량]:[리그닌당량] 1:1 ~ 10:1의 범위에서 액상 반응시킬 수 있다.
- [27] 또한 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 다이올 또는 폴리올을 [다이올 또는 폴리올 당량]:[리그닌 당량] 0.1 : 1 ~ 10 : 1 당량비 내에서 추가로 혼합하여 반응시켜서 리그닌축중합체 사이에 중간사슬을 공중합물 또는 그래프트 형태로 포함시키거나 리그닌축중합체를 선형으로 유도할 수 있다.
- [28] 상기 반응은 반응용매 없이 또는 극성 반응용매 중에서 실시될 수 있다.
- [29] 상기 반응은 아민계 촉매 또는 유기금속촉매 하에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [30] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 상기 리그닌축중합체를 포함하는 고분자 성형품을 제공한다. 고분자 100 중량부당 상기 리그닌축중합체를 1 ~ 60 중량부 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [31] 본 발명에 따르면, 리그닌이 열가소성 특성을 갖게 되면 용융가공이 가능하게 되기 때문에 일반 열가소성 플라스틱 성형공법인 압출, 사출, 섬유스피닝, 캘린더링, 진공성형, 프레스공법 등이 모두 가능하게 되고, 따라서 자동차, 전기전자, 토목, 건축, 일상용품 등의 고분자 수지로 활용되어 수요가 엄청나게 증대할 것이다. 기존의 고분자와 블렌딩을 통하여 친환경성을 증대시킬 수 있고 재료의 원가를 낮출 수 있다. 또한 열안정성, 강도, 탄성, 충격강도, 연화점, 열변형온도 등의 상승이 기대된다.

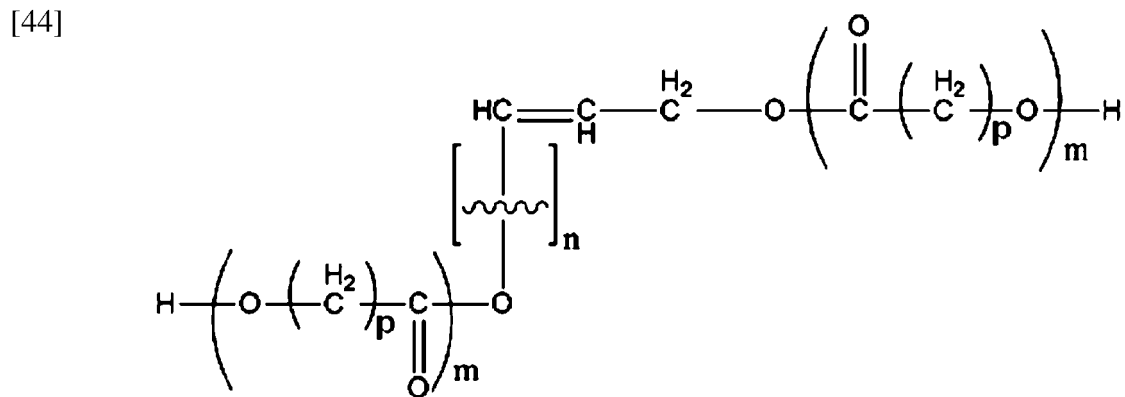
도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 크래프트 공정에서 부산물로 생산된 흑액, 리그닌 침전 후 흑액의 모습, 그리고 최종 추출되어 건조된 리그닌 파우더의 사진이다.
- [33] 도 2는 도 1의 리그닌을 200°C로 가열했을 때 모습을 보여주는 사진이다.
- [34] 도 3은 다양한 주파수에서 온도의 함수(승온속도 3°C/min)로 측정한 유전율(A), 손실계수(B) 및 이온전도도(C)와, 순수한 리그닌, 100°C 및 200°C로 각각 처리된 리그닌 및 리그닌축중합체에 대한 DSC 분석결과이다.

- [35] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에서 얻은 리그닌축중합체를 200°C로 가열했을 때 모습을 보여주는 사진이다.
- [36] 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에서 얻은 리그닌축중합체의 점도를 온도에 따라 측정한 결과를 나타낸다.
- [37] 도 6은 TGA 법을 이용하여 실시예 1의 리그닌축중합체와 크래프트 리그닌(비교예)의 중량감소를 비교한 결과이다.
- [38] 도 7은 실시예 2에서 제조한 리그닌축중합체의 FT-IR 측정결과이다.
- [39] 도 8은 본 발명에 따른 리그닌축중합체를 이용하여 제조된 사출시편 사진이다.
- [40] 도 9는 순수한 PP와 리그닌축중합체가 포함된 PP 복합재료의 용융특성을 보여주는 그래프이다.
- [41] 도 10 내지 도 12는 폴리프로필렌, 마섬유 및 리그닌축중합체의 함량을 다양하게 변화시켜 제조된 시편의 인장강도, 인장신율 및 인장탄성율을 각각 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

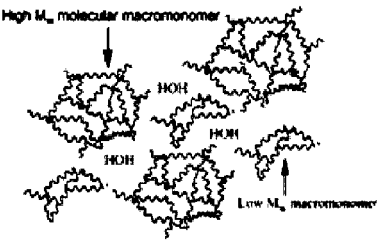
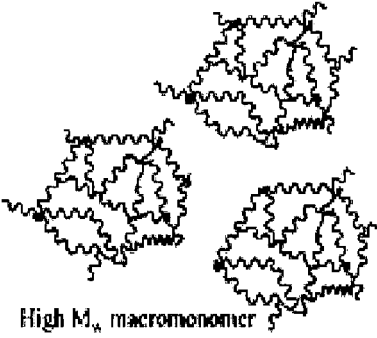
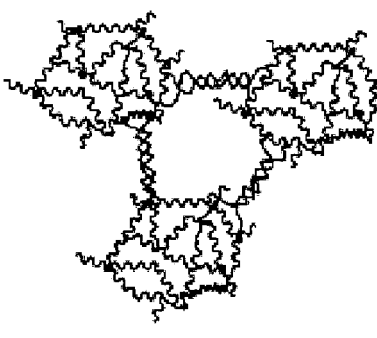
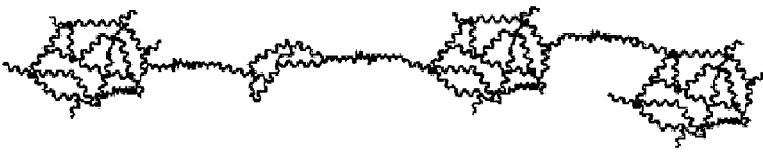
- [42] 본 발명에 따른 열가소성 리그닌축중합체는 일반적인 용융가공 온도에서도 연기나 냄새를 발생시키지 않고, 180°C 이상 가열 시에도 용융점도 측정이 가능하다.
- [43] 본 발명에 따른 리그닌축중합체는 중량평균분자량이 4,000 이상 600,000 이하이며, 180°C 이상에서 10,000 Pa.s 이하의 용융점도를 가질 수 있으며, 락톤계 화합물과 리그닌의 반응을 통해 제조되어 화학식 1의 구조를 주쇄 중에 포함한다. [화학식 1]



- [45] 상기 식에서, m, n, p 는 반복단위를 나타내는 1 이상의 정수이고,
- [46]  은 리그닌 단량체이다.
- [47] 상기 m은 락톤계 화합물로부터 유래된 반복단위이고, n은 리그닌으로부터 유래한 반복단위이며, p는 락톤계 화합물 내 메틸렌기의 반복단위이다. m과 n은 리그닌 축중합체의 분자량에 따라 조절될 수 있기 때문에 그 상한은 특별한 의미를 갖지 않는다. 상기 p 는 락톤계 화합물의 탄소수에 따라 정해지는 것으로서, 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10일 수 있다.
- [48] 상기 용융점도는 낮으면 낮을수록 바람직하기 때문에 그 범위의 하한은 특별한

- 의미를 갖지 않는다. 굳이 언급하자면, 1 Pa.s 이상이라고 할 수 있다.
- [49] 상기 용융점도는 콘애플레이트(cone-and-plate) 또는 플레이트-플레이트 리오미터(plate-plate rheometer)를 사용하여 10 rad/s 의 속도로 5°C/min 상승온도에서 측정하였을 때의 값이 바람직하다.
- [50] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 열가소성 리그닌축중합체는 유리전이온도와 고분자의 연화현상이 중첩하여 발생하기 때문에 DSC(differential scanning calorimetry) 등으로 구별하기 어렵다. 따라서 유전(dielectric) 분석법을 이용하여 10 Hz에서 측정하였을 때 유전율(permittivity) 값이 5 에 도달하는 온도를 유리전이온도 또는 연화온도로 간주하는 경우, 유리전이온도 또는 연화온도가 120°C 이상 160°C 이하이다(도 3 참조).
- [51] 본 발명에 따른 열가소성 리그닌축중합체는 리그닌에 포함된 하이드록실 반응기를 선택적으로 활성화 시켜서 가교반응을 억제시키면서 선형(linear) 또는 가지 친 (grafted) 선형으로 축합물로 성장시키는 반응방법으로 제조될 수 있다.
- [52] 리그닌 분자에 포함되어 있는 하이드록실기의 수는 분자량에 따라 다르다. 크래프트 공정을 통해 얻어지는 리그닌의 분자량이 2000~3000 범위라고 할 때, 약 15~20개의 하이드록실기를 가지고 있다고 볼 수 있는 바, 이들 중에서 2개~10개의 하이드록실기 만을 선택적으로 반응시켜서 리그닌분자를 연결시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2개~5개의 하이드록실기가 반응에 참여하도록 조절할 수 있다.
- [53] 본 발명에 따른 열가소성 리그닌축중합체는 온도를 상승시키면 용융상태가 된다(도 4 참조). 또한, 특수한 전처리를 통하여 열가소성 부분만을 분리/수거하지 않은 상태의 천연리그닌의 점도는 측정이 불가능한 반면 본 발명의 열가소성 리그닌축중합체는 점도가 온도가 상승함에 따라 감소 한다는 것을 알 수 있다. 특히 용융가공온도인 180°C 이상에서 10,000 Pa.s 이하의 낮은 점도를 얻을 수 있다(도 5 참조).
- [54] 표 1은 리그닌 분자의 개략적인 구조와 온도변화에 따른 구조 변화를 보여준다. 또한 본 발명에 따른 열가소성 리그닌축중합체의 개략적인 구조도 함께 보여준다.
- [55] 표 1

[Table 1]

물질	개략적 구조	특징
리그닌		가교된 저분자량, 고분자량 리그닌, 물, 불순물
80~125로 가열된 리그닌		저분자량 리그닌과 물 증발
150 이상으로 가열된 리그닌		리그닌 가교결합
락톤계 화합물		선택적으로 사용
디클로로산, 산 이무수물, 이가산, 또는 이소시아네이트		
열가소성 리그닌축중합체	 열가소성 용융	

[56] 상기 표 1에도 나타내었듯이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기

리그닌을 락톤계 화합물과 반응시켜 중간체를 제조한 후 이를 디클로로산, 산이무수물, 이가산 중에서 산 반응기를 2개 이상을 갖는 반응물과 에스터 축합반응을 통하거나, 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 군에서 선택되는 하나 이상의 반응물과 우레탄 반응 반응을 통하여 열가소성 리그닌축중합체를 제조할 수 있다. 이하에서 차례대로 설명한다.

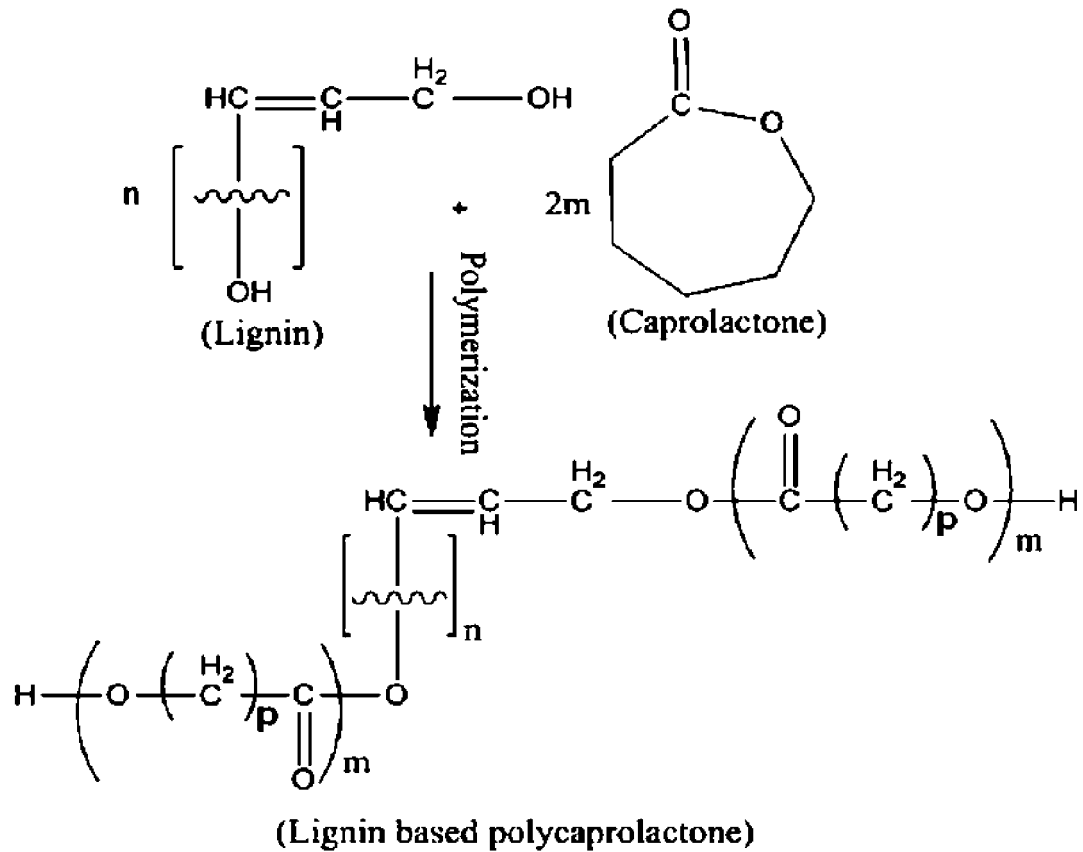
- [57] 먼저, 본 발명의 일 구현예에 따라, 리그닌 분자내 하이드록실기와 반응하는 산 반응기를 2개 이상을 갖는 다기능 산 (acid) 군 물질로는 디클로로산, 산이무수물 또는 이가산이 있다.
- [58] 디클로로산의 구체적인 예로는, 숙시닐클로라이드, 글루타릴클로라이드, 아디포일클로라이드, 피메로일클로라이드, 수베로일클로라이드, 아제라오일클로라이드, 세바코일클로라이드, 1,9-노난디카르복실산클로라이드 및 1,10-데칸디카르복실산 클로라이드, 옥살릴클로라이드, 말로닐클로라이드, 이소프탈릴클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 등이 사용될 수 있다.
- [59] 산 이무수물(dianhydrides) 계열의 물질로는 말레산 이무수물 (malleic anhydride), 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride), 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실산 이무수물(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride), 3,4,9,10-퍼릴렌테트라카복실산 이무수물(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride), 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(4,4'-oxydiphthalic dianhydride), 4,4'-이소프로필리엔디페녹시)-비스(프탈산 무수물(4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride), 2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐 헥사플루오로프로판 이수물(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride) 등이 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [60] 이가산(diacids)으로는 테레프탈산, 무수프탈산, 세바스산, 메타크릴산(MAA; methacryl acid), 숙신산(succinic acid), 도데칸디오익산(dodecanedioic acid), 이합체산(dimer acid), 수소화 이합체산(hydrogenated dimer acid), 말레인산(maleic acid), 아디픽산(adipic acid), 디리놀레익산(dilinoleic acid) 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [61] 한편, 리그닌 분자내 하이드록실기와 우레탄 반응을 할 수 있는 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 반응물의 예로는, 메틸렌 디이소시아네이트(MDI; methylene di-isocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI; toluene di-isocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI; isophorone di-isocyanate), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI; hexamethylene di-isocyanate), 자일렌 디이소시아네이트(XDI; xylene di-isocyanate) 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [62] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 리그닌의 하이드록실기 당량 대비 상기 반응물의 당량비, 즉 [반응물당량]:[리그닌당량]은 1:1 ~ 10:1의 범위에서 액상 반응시킨다.
- [63] 또한 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 다이올 또는 폴리올을 당량비, 즉 [다이올 또는 폴리올 당량]:[리그닌 당량] 0.1 : 1 ~ 10 : 1 당량비 내에서 추가로 혼합하여 반응시켜서 리그닌축중합체 사이에 중간사슬을 공중합물 또는 그래프트 형태로 포함시키거나 리그닌축중합체를 선형으로 유도할 수 있다.
- [64] 다이올 또는 폴리올의 예로는 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스터 폴리올, 글리세롤, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,1,1-트리스하이드록시메틸에탄 등이 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [65] 락톤계 화합물의 구체적인 예로서, 카프로락톤을 사용하는 경우의 반응식을 예로 들면 다음과 같다. 먼저 리그닌과 카프로락톤이 중합반응하여 리그닌계 폴리카프로락톤을 형성할 수 있다.
- [66] 상기 표 1에도 나타내었듯이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 리그닌을 락톤계 화합물과 반응시켜 중간체를 제조한 후 이를 디클로로산, 산이무수물, 이가산 중에서 산 반응기를 2개 이상을 갖는 반응물과 에스터 축합반응을 통하거나, 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 군에서 선택되는 하나 이상의 반응물과 우레탄 반응 반응을 통하여 열가소성 리그닌축중합체를 제조할 수 있다. 이하에서 차례대로 설명한다.
- [67] 먼저, 본 발명의 일 구현예에 따라, 리그닌 분자내 하이드록실기와 반응하는 산 반응기를 2개 이상을 갖는 다기능 산 (acid) 군 물질로는 디클로로산, 산이무수물 또는 이가산이 있다.
- [68] 디클로로산의 구체적인 예로는, 숙시닐클로라이드, 글루타릴클로라이드, 아디포일클로라이드, 피메로일클로라이드, 수메로일클로라이드, 아제라오일클로라이드, 세바코일클로라이드, 1,9-노난디카르복실산클로라이드 및 1,10-데칸디카르복실산 클로라이드, 옥살릴클로라이드, 말로닐클로라이드, 이소프탈릴클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 등이 사용될 수 있다.
- [69] 산 이무수물(dianhydrides) 계열의 물질로는 말레산 이무수물 (maleic anhydride), 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride), 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실산 이무수물(1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride), 3,4,9,10-퍼릴렌테트라카복실산 이무수물(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride), 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산 이무수물(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(4,4'-oxydiphthalic dianhydride), 4,4'-이소프로필리덴디페녹시)-비스(프탈산 무수물(4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride),

2,2'-비스-(3,4-디카복시페닐 헥사플루오로프로판

이수물(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride) 등이 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.

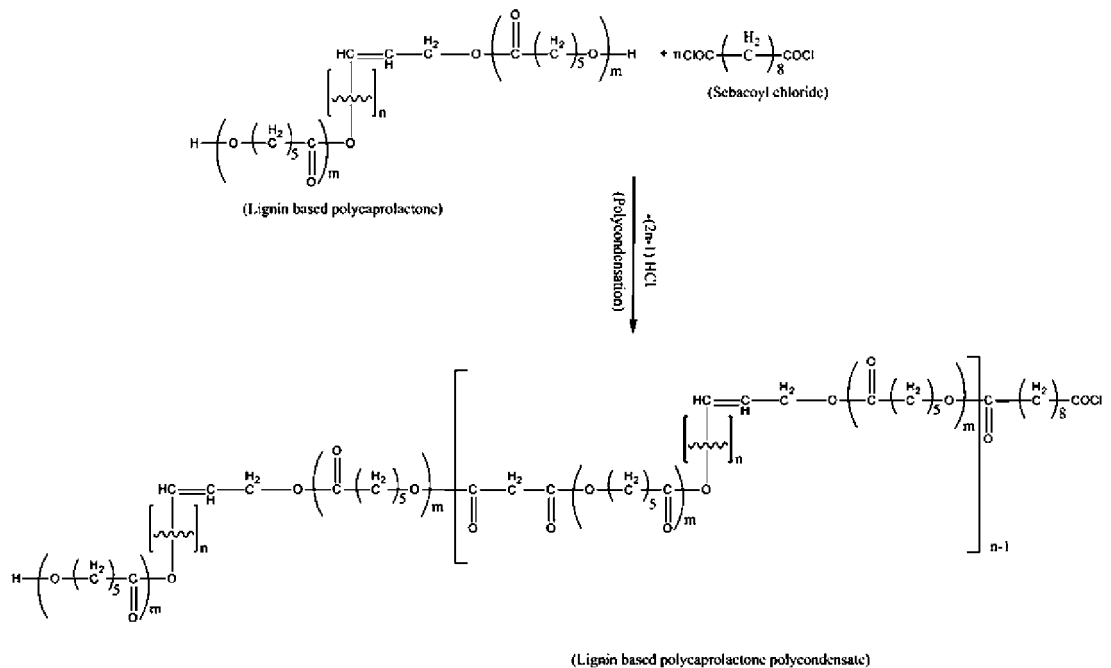
- [70] 이가산(diacids)으로는 테레프탈산, 무수프탈산, 세바스산, 메타크릴산(MAA; methacryl acid), 숙신산(succinic acid), 도데칸디오익산(dodecanedioic acid), 이합체산(dimer acid), 수소화 이합체산(hydrogenated dimer acid), 말레인산(maleic acid), 아디픽산(adipic acid), 디리놀레익산(dilinoleic acid) 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [71] 한편, 리그닌 분자내 하이드록실기와 우레탄 반응을 할 수 있는 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 반응물의 예로는, 메틸렌 디이소시아네이트(MDI; methylene di-isocyanate), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI; toluene di-isocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI; isophorone di-isocyanate), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI; hexamethylene di-isocyanate), 자일렌 디이소시아네이트(XDI; xylene di-isocyanate) 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [72] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 리그닌의 하이드록실기 당량 대비 상기 반응물의 당량비, 즉 [반응물당량]:[리그닌당량]은 1:1 ~ 10:1의 범위에서 액상 반응시킨다.
- [73] 또한 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 다이올 또는 폴리올을 당량비, 즉 [다이올 또는 폴리올 당량]:[리그닌 당량] 0.1 : 1 ~ 10 : 1 당량비 내에서 추가로 혼합하여 반응시켜서 리그닌축중합체 사이에 중간사슬을 공중합물 또는 그라프트 형태로 포함시키거나 리그닌축중합체를 선형으로 유도할 수 있다.
- [74] 다이올 또는 폴리올의 예로는 디에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에스터 폴리올, 글리세롤, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-트리하이드록시헥산, 1,1,1-트리스하이드록시메틸에탄 등이 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [75] 락톤계 화합물의 구체적인 예로서, 카프로락톤을 사용하는 경우의 반응식을 예로 들면 다음과 같다. 먼저 리그닌과 카프로락톤이 중합반응하여 리그닌계 폴리카프로락톤을 형성할 수 있다.
- [76]



[77]

[78] 이와 같이 제조된 리그닌계 폴리카프로락톤은 디클로로산과 반응하여 리그닌계 폴리카프로락톤의 중축합체를 형성할 수 있다.

[79]



[80] 본 발명에서, 리그닌과 반응하여 열가소성 리그닌축중합체를 형성할 수 있는

물질, 즉 디클로로산, 산이무수물 또는 이가산과 같이 산 반응기를 2개 이상 갖고 있는 반응물 또는 이소시아네이트기를 2개 이상 갖고 있는 반응물은 서로 혼합하여 사용하거나 반응의 순서를 임의로 조절하는 것도 가능하다. 예를 들어, 다기능성 산과의 반응, 폴리올과의 반응 및 리그닌과의 반응을 순차적으로 수행하거나, 폴리올과 리그닌을 동시에 다기능성 산과 반응시켜서 리그닌분자 간 사슬을 성장시키는 것도 가능하나, 특별히 한정되지 않는다.

- [81] 상기 반응은 각 반응물질을 용매 없이 또는 용매에 녹인 후 반응물의 특성에 따라 60~150°C에서 10분~4시간 동안 실시할 수 있다. 반응용매는 극성유기용매로서 디메틸아세트아민, DMSO 등을 사용할 수 있다.
- [82] 촉매는 일반적인 아민계통 촉매 또는 유기금속촉매를 사용할 수 있다. 아민계통 촉매의 예를 들면 디메틸싸이클로헥실아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 테트라에틸렌디아민, 트리에틸아민, 테트라메틸렌부탄디아민(TMBDA), 펜타메틸디프로필렌트리아민, N-(3-디메틸아미노프로필)-N,N-디이소프로판올아민, 1,3,5-(트리스(3-디메틸아미노)프로필)-헥사하이드로-s-트리아진 등이 사용될 수 있다.
- [83] 유기금속촉매로는 수은, 납, 주석 (예: 디부틸틴 디라우레이트), 비스무스 (예: 비스무스옥타노에이트), 아연 등을 포함하는 유기금속촉매를 사용할 수 있다.
- [84] 이상과 같이 제조된 리그닌축중합체는 상용고분자와 블렌딩되어 압출과 사출공정을 통하여 복합재료를 제조하는데 이용될 수 있다.
- [85] 구체적으로 본 발명에 다른 리그닌축중합체는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 상용수지와 블렌딩되어 성형품 제조에 사용될 수 있다.
- [86] 성형품에 요구되는 물성에 따라 당업계에서 통상적으로 사용되는 기타 강화제를 더 포함할 수 있다. 특히 기계적물성과 난연성 등을 개선하기 위하여 친환경적인 마섬유, 대나무섬유 등 천연물에서 얻어진 섬유, 셀룰로오즈섬유 등을 강화제로 사용하여 블렌딩에 사용할 수 있고, 나노강화제로서 몬모릴나이트, 카본 나노튜브, 산화그래핀, 환원그래핀, 그래핀 등을 함께 배합하여도 좋다.
- [87] 본 발명에 따른 열가소성 리그닌 축합체의 배합량은 바람직하게는 고분자 수지 100 중량부당 1~60 중량부, 더욱 바람직하게는 5~30 중량부 일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니고, 원하는 물성에 따라 조절할 수 있다.

[88]

발명의 실시를 위한 형태

- [89] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 들어 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이므로 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[90] <실시예 1>

[91] 크래프트 리그닌 제조

[92] 1000 ml 의 흑액(pH = 12, 무림제지)을 60°C에서 30분간 이산화탄소로 퍼징 한 후 용액의 pH를 9로 조정하자 침전이 생기기 시작하였다. 용액을 격렬하게 교반하면서 0.2M 알룸 5000 ml를 첨가하여 pH 4가 되도록 하였다. 침전물을 여과하여 48시간 동안 진공건조 하여 크래프트 리그닌을 얻었다.

[93]

[94] 리그닌축중합체 제조

[95] 2.5g의 크래프트 리그닌(수평균 분자량 6500, 중량평균 분자량 4700)을 22.5 ml의 디메틸아세트아미드(DMAc; Junsei Co., Japan)에 60°C에서 1시간 동안 녹이고, 카프로락톤(CL)을 리그닌 용액에 [CL]/[OH]lignin 당량비 2가 되도록 첨가한 후 80°C에서 반응시키고, 염화세바코일(SC; C₁₀H₁₆O₂Cl₂, Sigma-Aldrich)도 동일한 용매에 20중량%가 되도록 용해시켰다.

[96] [산]/[OH]lignin의 당량비가 1이 되도록 두 용액을 혼합하였고, 촉매로서 트리에틸아민(TEA; Sam Chun Co, South Korea)을 소량 천천히 첨가하였다. 반응 혼합액을 100°C로 가열하면서 교반했다. 이렇게 제조된 리그닌축중합체의 중량 평균 분자량은 약 9,600으로 확인되었다.

[97]

[98] 점도측정

[99] 실시예 1에서 제조된 리그닌축중합체의 점도는 콘앰플레이트(cone-and-plate) 점도계를 사용하여 온도에 따른 점도 변화를 측정하였다(Amplitude gamma = 3%, Angular Frequency omega = 10 rad/s, 온도 = 30 - 200°C, Temp. Rate = 5°C/min). 그 결과는 도 5로 나타내었고, 도 5로부터 실시예 1의 리그닌축중합체는 90°C에서의 용융점도가 10,000 Pa.s 이하이고, 180°C에서의 용융점도가 1,000Pa.s 이하로서 열가소성이므로 용융가공이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[100]

[101] 중량감소

[102] TGA 법(TGA-2050, TA Instrument Inc.)을 이용하여 실시예 1의 리그닌축중합체와 크래프트 리그닌(비교예)의 중량감소를 비교하였다(도 6 참조). 크래프트 리그닌은 80°C 근방에서 2%의 중량감소가 발생하는 것을 알 수 있고 이러한 중량감소는 가열될 때 발생한 연기와 냄새로 인한 것이다. 반면, 실시예 1의 리그닌축중합체는 200°C에 도달해서 약 1.5%의 중량감소가 발생하였다. 이 감소량은 리그닌의 분해와는 관계없이 수분이나 추가 중합반응에 의한 중량감소로 보이며 공정 중에서는 감지되지 않는다. 따라서, 일반적인 폴리프로필렌(PP)을 이용한 고분자공정에 적용가능함을 알 수 있다.

[103]

[104] <실시예 2>

[105] 2.5g의 크래프트 리그닌(수평균 분자량 6500, 중량평균 분자량 4700)을 22.5 ml의 DMAc에 60°C에서 1시간 동안 녹이고, 카프로락톤(CL)을 리그닌 용액에

[CL]/[OH]lignin 당량비 1이 되도록 첨가한 후 100°C에서 반응시키고, 말레산 무수물도 동일한 용매에 녹였다.

- [106] [COOH]/[OH]lignin의 당량비 3이 되도록 두 용액을 혼합하였고, 촉매로서 TEA를 소량 천천히 첨가하였다. 반응 혼합액을 100°C로 가열하면서 교반했다. 이렇게 제조된 리그닌축중합체의 중량 평균 분자량은 약 20,000이고 180°C에서의 용융점도는 10,000 Pa.s 이하로 확인되었다.

[107]

[108] **FT-IR 측정**

- [109] 도 7은 실시예 2에서 제조한 리그닌축중합체의 FT-IR(Bruker IFS-66/S spectrometer) 측정결과이다. 리그닌의 하이드록실기가 클로린과 반응하여 에스터기가 형성되는 것을 확인할 수 있고, 이는 리그닌 분자가 에스터 사슬을 통하여 연결되었다는 것을 확인시켜 주는 것이다.

[110]

[111] **<실시예 3>**

- [112] 카프로락톤(CL)을 리그닌 용액에 [CL]/[OH]_{lignin} 당량비 2가 되도록 첨가한 후 80°C에서 반응시키고, 이어서 [COCl]/[OH]_{lignin} 당량비 2가 되도록 염화세바코일 용액을 상기 리그닌계 폴리카프로락톤과 실온에서 혼합하였다. 혼합물을 격렬하게 교반하면서 TEA (TEA/SC 몰비 1)를 천천히 첨가하였다. 반응혼합물을 120°C로 유지한 후 여과하여 물로 세척하고 건조시켰다. 제조된 리그닌축중합체의 중량 평균 분자량은 약 10,500 이고, 유리전이온도는 143°C 이었다. 180°C에서의 용융점도는 10,000 Pa.s 이하로 확인되었다.

[113]

[114] **<실시예 4>**

- [115] 5g의 크래프트 리그닌(수평균 분자량 6500, 중량평균 분자량 4700)을 카프로락톤(CL)에 [CL]/[OH]lignin 당량비 2가 되도록 첨가한 후 80°C에서 반응시키고, 디메틸렌디이소시아네이트를 [NCO]/[OH]lignin의 당량비가 3이 되도록 두 용액을 혼합하였고, 촉매로서 TEA를 소량 천천히 첨가하였다. 1,4-부탄디올을 리그닌과 당량비 1:1로 혼합하여 첨가하고 반응 혼합액을 80°C로 가열하면서 교반했다. 이렇게 제조된 리그닌축중합체의 중량 평균 분자량은 약 100,000이고 180°C에서의 용융점도는 10,000 Pa.s 이하로 확인되었다.

[116]

[117] **<제조예 1>**

- [118] 실시예에서 제조된 열가소성 리그닌축중합체를 압출과 사출공정으로 통하여 복합재료를 제조하였다.

- [119] 폴리프로필렌(GS칼텍스 HT42), 실시예 3에서 제조한 리그닌축중합체, 마섬유(jute fiber)를 하기 표 2의 조성으로 배합하여 80°C 오븐에서 3시간 건조한 후 압출기(twin screw extruder)로 혼합 압출하여 펠렛을 제조하였다. 하기 표 2에서 펠렛의 조성은 PP의 중량을 100로 환산하였을 때의 중량을 나타낸다.

[120] 표 2

[Table 2]

	폴리프로필렌(P)	마섬유(J)	리그닌(L)	리그닌축중합체(M)
PP	100	0	0	0
PJ20	100	20	0	0
PJ20M5	100	20	0	5
PJ20L5M5	100	20	5	5
PJ20L5	100	20	5	0

[121] 펠렛을 80°C의 진공오븐에서 3시간 동안 건조한 후 표준 인장시험 시편(ASTM D638, Type 1), 아이조드 바(ASTM D256)로 사출성형하였다(Sumitomo Injection molding Machine; Promat 40/SG25A, 배럴온도 200°C, 다이온도 210 °C). 이렇게 제조된 사출시편의 모습은 도 8과 같다.

[122] 도 9는 DSC (differential scanning calorimetry)로 측정된 용융열 및 용융점을 보여주고 있다. 순수한 PP소재와 비교할 때 리그닌축중합체가 포함된 PP 복합재료도 PP와 동일한 용융특성을 보여준다는 것을 알 수 있다.

[123]

[124] 기계적 물성평가

[125] 제조예 1에서 제조된 시편을 사용하여 열가소성 리그닌축중합체를 압출과 사출공정으로 통하여 복합재료를 제조한 후 기계적물성을 ASTM D638법을 사용하여 측정하였다.

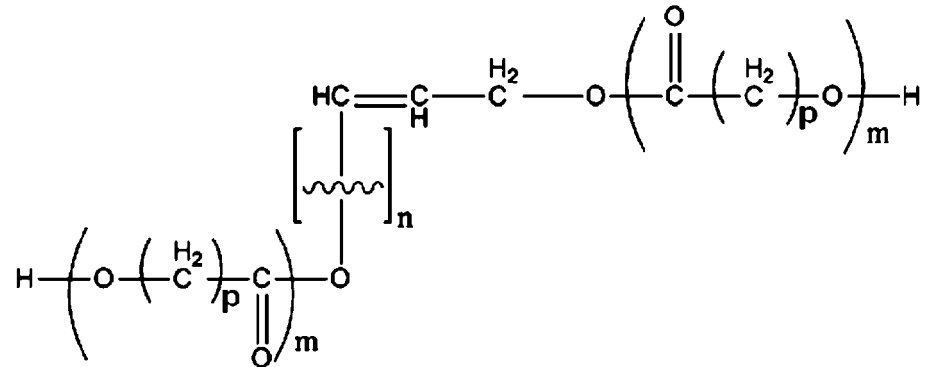
[126] 도 10 내지 도 12는 기존의 PP와 다양한 함량의 리그닌축중합체 및 마섬유를 변화시켰을 때 제조된 시편의 인장강도, 인장신율, 그리고 인장탄성율을 비교하고 있다. 리그닌축중합체와 마섬유를 포함한 시편의 인장강도와 인장탄성율은 순수한 PP소재에 비하여 비슷하거나 높고, 인장신율을 순수한 PP에 비하여 약간 낮다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[127] 본 발명에 따르면, 리그닌이 열가소성 특성을 갖게 되면 용융가공이 가능하게 되기 때문에 일반 열가소성 플라스틱 성형공법인 압출, 사출, 섬유스피닝, 캘린더링, 진공성형, 프레스공법 등이 모두 가능하게 되고, 따라서 자동차, 전기전자, 토목, 건축, 일상용품 등의 고분자 수지로 활용되어 수요가 엄청나게 증대할 것이다. 기존의 고분자와 블렌딩을 통하여 친환경성을 증대시킬 수 있고 재료의 원가를 낮출 수 있다. 또한 열안정성, 강도, 탄성, 충격강도, 연화점, 열변형온도 등의 상승이 기대된다.

청구범위

- [청구항 1] 락톤계 화합물과 리그닌의 반응을 통하여 제조되는, 화학식 1의 구조를 포함하는 열가소성 리그닌축중합체:
[화학식 1]



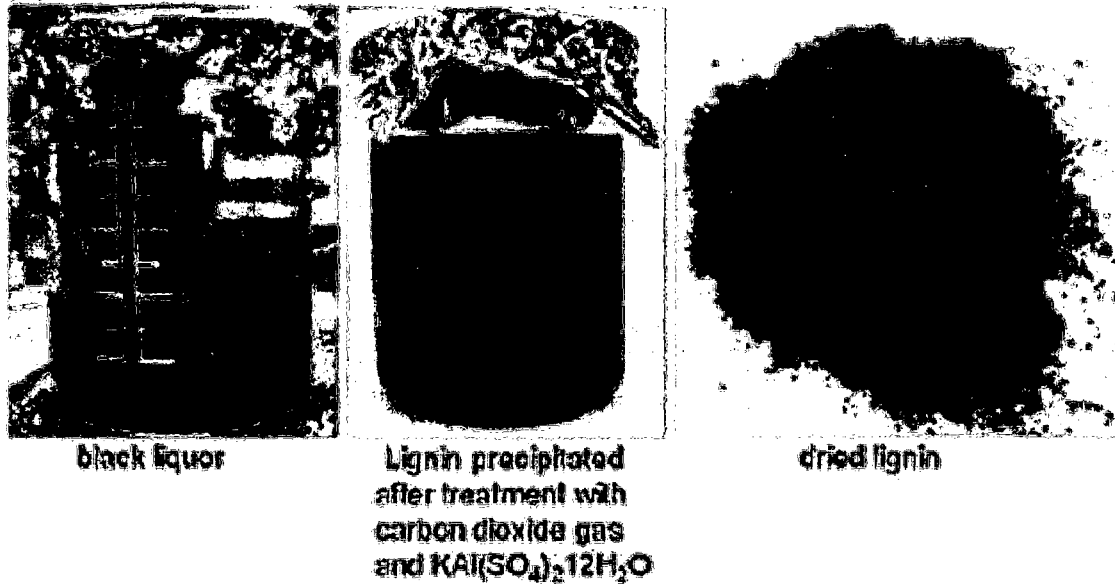
상기 식에서, m, n, p 는 반복단위를 나타내 는 1 이상의 정수이며, $\sim$ 은 리그닌 단량체임.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 중량평균분자량이 4,000 이상 600,000 이하이며, 180°C에서 10,000 Pa.s 이하의 용융점도를 갖는, 열가소성 리그닌축중합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 중량감소량이 180°C에서 2% 이하이고 유리전이온도 또는 연화온도가 120°C 이상 180°C 이하인 것을 특징으로 하는 열가소성 리그닌축중합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 리그닌축중합체는 리그닌축중합체 주 사슬 사이에 중간 사슬을 공중합물 또는 그래프트 형태로 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 리그닌축중합체.
- [청구항 5] 락톤계 화합물과 리그닌의 반응을 통하여 중간체를 제조하는 단계를 포함하는 열가소성 리그닌축중합체 제조 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 중간체를 디클로로산, 산이무수물, 이가산 중에서 선택된 산 반응기를 2개 이상을 갖는 반응물과 에스터 축합반응시키거나, 이소시아네이트 반응기를 2개 이상 가지고 있는 군에서 선택되는 하나 이상의 반응물과 우레탄 반응시키는 단계를 더 포함하는 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 반응물과 상기 중간체를 반응물 대비 리그닌과의 당량비 1:1 ~ 10:1 의 범위에서 액상 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 다이올 또는 폴리올을 [다이올 또는 폴리올 당량]:[리그닌 당량] 0.1 : 1 ~ 10 : 1 당량비 내에서 추가로 혼합하여 반응시켜서 리그닌축중합체 사이에 중간사슬을 공중합물 또는 그래프트 형태로 포함시키거나 리그닌축중합체를

- 선형으로 유도하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 반응은 반응용매 없이 또는 극성 반응용매 중에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 반응은 아민계 촉매 또는 유기금속 촉매 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 리그닌축중합체를 포함하는 고분자 성형품.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 고분자 100 중량부당 상기 리그닌축중합체를 1~60 중량부 포함하는 고분자 성형품.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 몬모릴나이트, 카본나노튜브, 그래핀으로부터 선택되는 나노강화제를 함께 포함하는 고분자 성형품.

[Fig. 1]

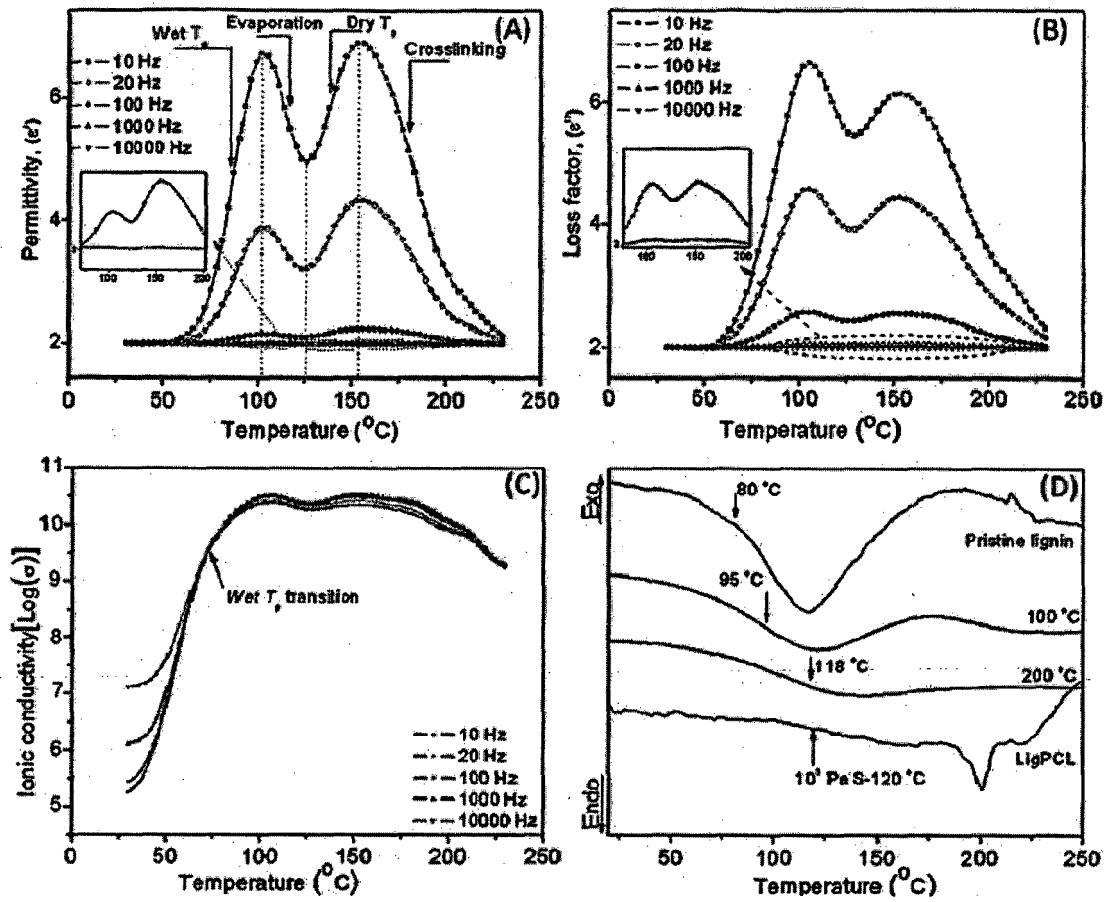
(b)



[Fig. 2]



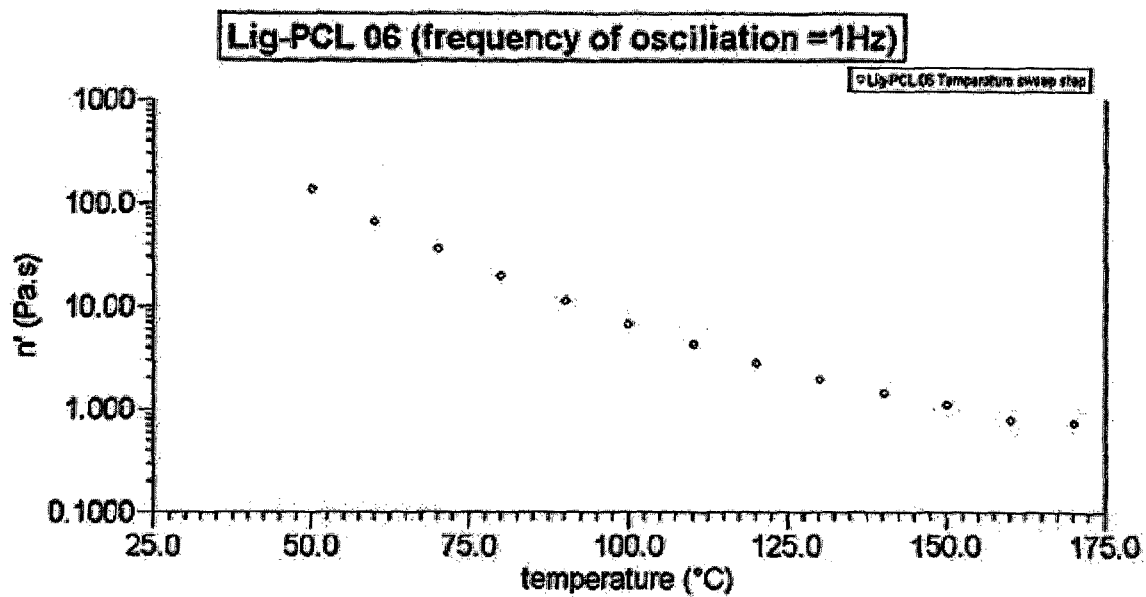
[Fig. 3]



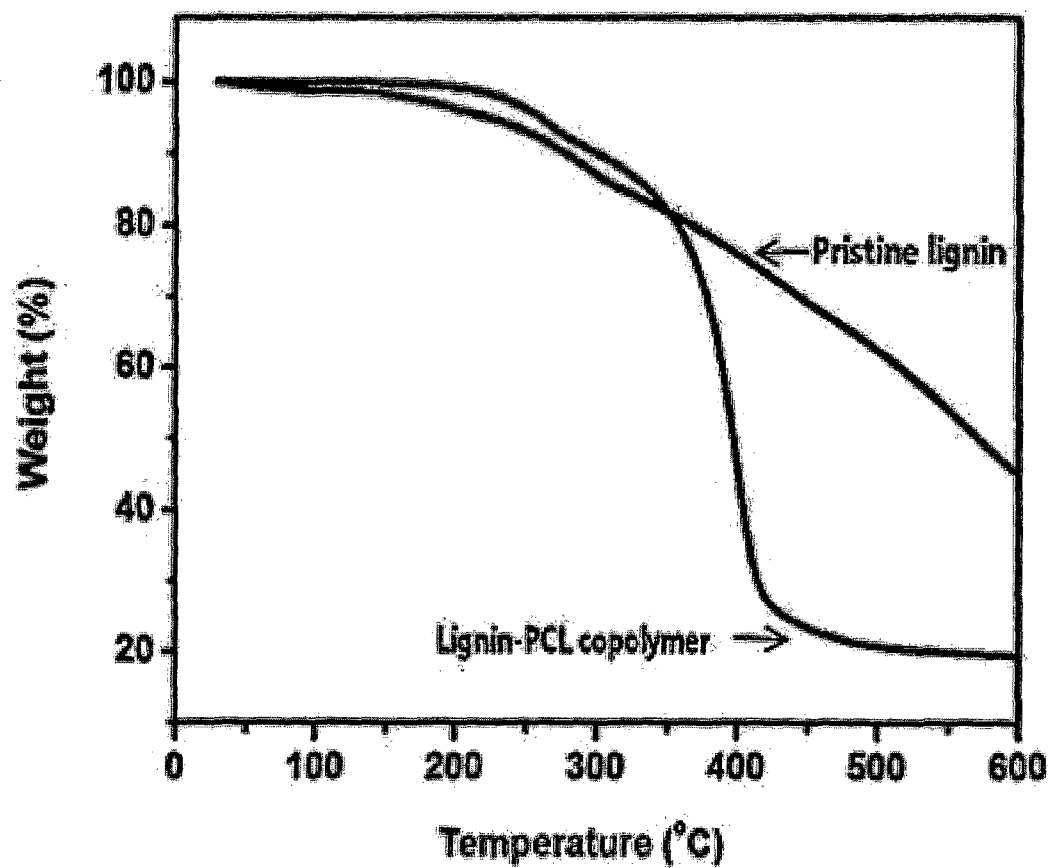
[Fig. 4]



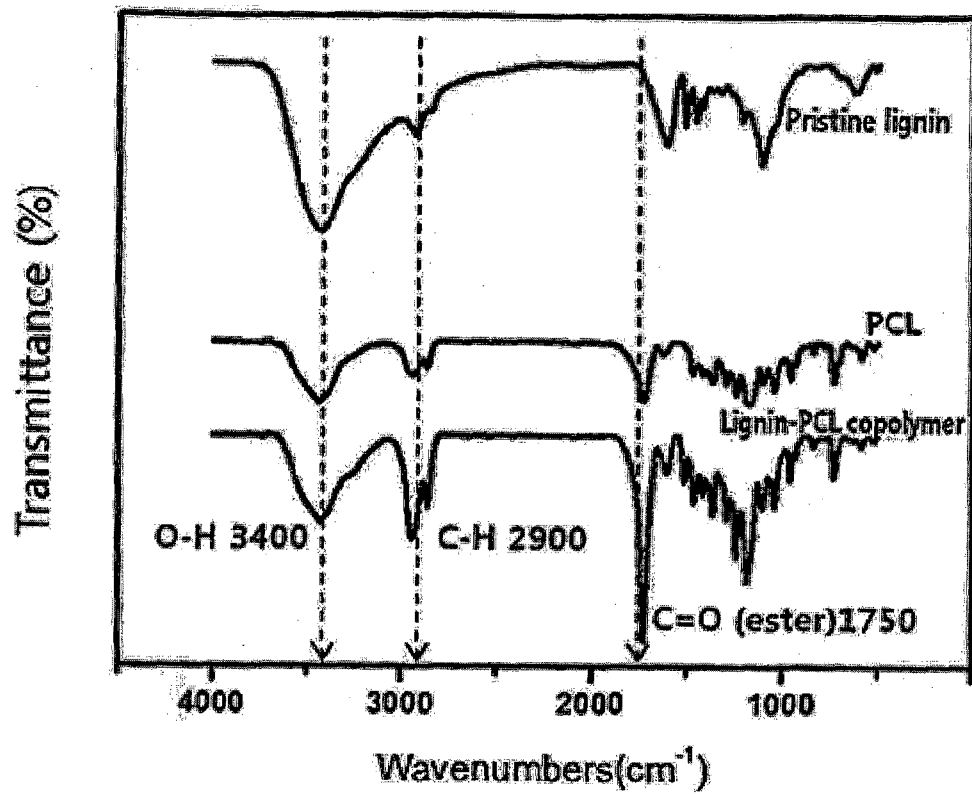
[Fig. 5]



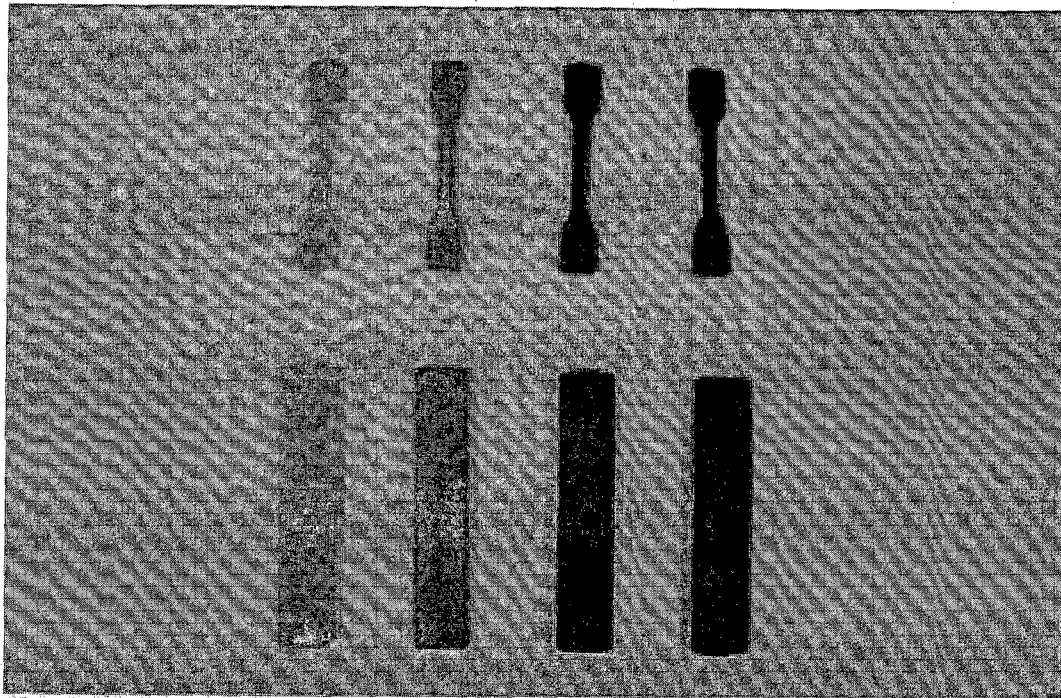
[Fig. 6]



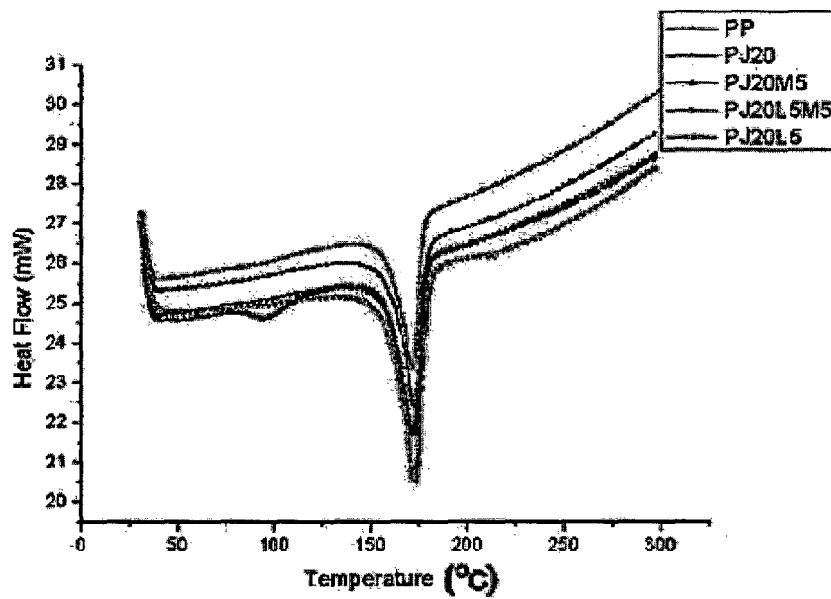
[Fig. 7]



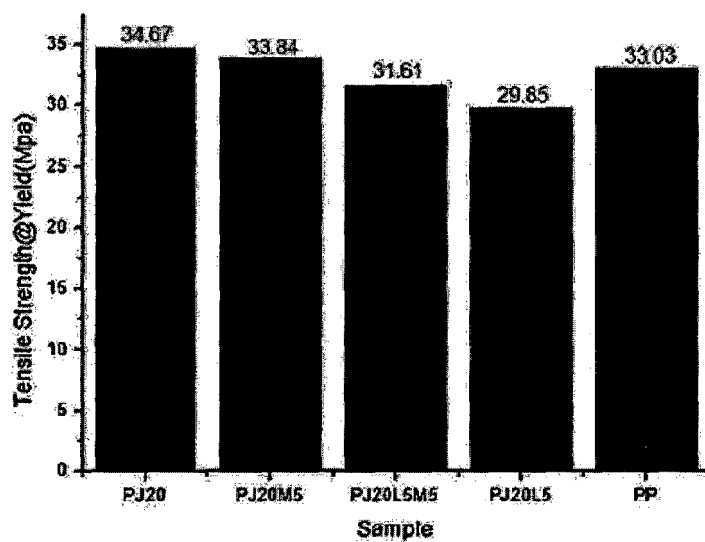
[Fig. 8]



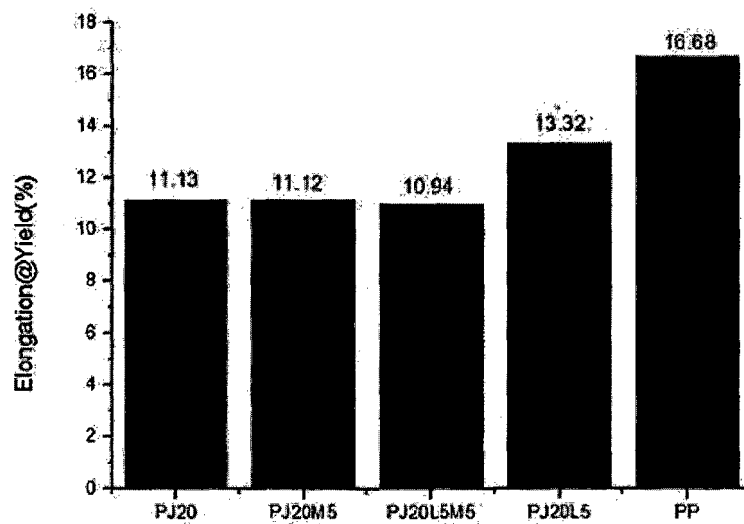
[Fig. 9]



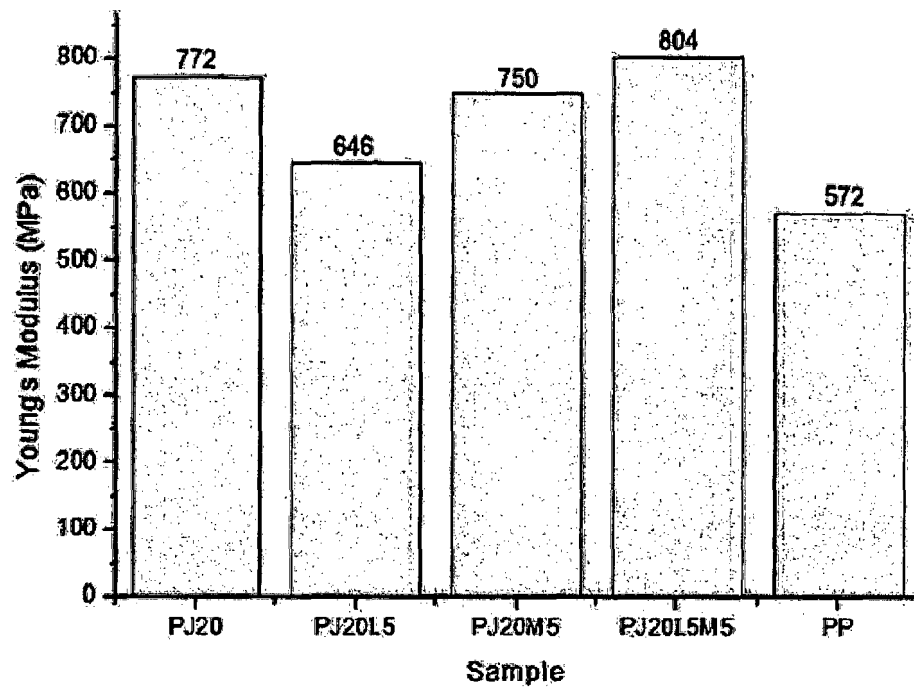
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/008095**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08H 7/00(2011.01)i, C07G 1/00(2011.01)i, C08L 97/00(2006.01)i, C08J 5/00(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)

C08H 7/00; C08H 8/00; C08B 3/00; D01F 9/00; C08J 9/02; D01F 9/17; C08H 5/02; C07G 1/00; C08L 97/00; C08J 5/00

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, polymerization, anhydride, lactone, isocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0242886 B1 (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO.,LTD) 01 February 2000	5
A	See the examples 1-5, claim 5	1-4,6-13
A	JP 2012-515241 A (BERND, Wohlmann et al.) 05 July 2012 See paragraphs [0003]-[0009], [0014], [0016] and [0021], claims 1-12	1-13
A	JP 11-071401A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL et al.) 16 March 1999 See paragraphs [0012]-[0015]	1-13
A	JP 11-029647A (NOBUO, Shiraishi et al.) 02 February 1999 See paragraphs [0012]-[0013], claims 1-5	1-13



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

20 DECEMBER 2013 (20.12.2013)

Date of mailing of the international search report

23 DECEMBER 2013 (23.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

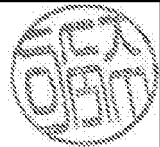
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/008095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0242886 B1	01/02/2000	NONE	
JP 2012-515241 A	05/07/2012	AR075021A1	02/03/2011
		AU 2010-205726 A1	01/09/2011
		AU 2010-205726 A1	22/07/2010
		CA 2749613 A1	22/07/2010
		CN102361914 A	22/02/2012
		EP 2387593 A1	23/11/2011
		TW201031692 A	01/09/2010
		US 2011-0274612 A1	10/11/2011
		WO 2010-081775 A1	22/07/2010
JP 11-071401A	16/03/1999	JP 3291523 B2	10/06/2002
JP 11-029647 A	02/02/1999	JP 3321736 B2	09/09/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08H 7/00(2011.01)i, C07G 1/00(2011.01)i, C08L 97/00(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08H 7/00; C08H 8/00; C08B 3/00; D01F 9/00; C08J 9/02; D01F 9/17; C08H 5/02; C07G 1/00; C08L 97/00; C08J 5/00 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, 중합, 무수물, 락톤, 이소시아네이트		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0242886 B1 (삼성중합화학주식회사) 2000.02.01	5
A	실시에 1-5, 청구항 5 참조 실시에 1-5, 청구항 5 참조	1-4, 6-13
A	JP 2012-515241 A (Wohlmann Bernd et al) 2012.07.05 식별번호 [0003]-[0009], [0014], [0016], [0021], 청구항 1-12 참조	1-13
A	JP 11-071401A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL 외 3명) 1999.03.16 식별번호 [0012]-[0015] 참조	1-13
A	JP 11-029647A (SHIRAIISHI NOBUO 외 2명) 1999.02.02 식별번호 [0012] -[0013], 청구항 1-5 참조	1-13
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 12월 20일 (20.12.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 12월 23일 (23.12.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이숙주 전화번호 +82-42-481-8445 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/008095

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0242886 B1	2000/02/01	없음	
JP 2012-515241 A	2012/07/05	AR075021A1	2011/03/02
		AU 2010-205726 A1	2011/09/01
		AU 2010-205726 A1	2010/07/22
		CA 2749613 A1	2010/07/22
		CN102361914 A	2012/02/22
		EP 2387593 A1	2011/11/23
		TW201031692 A	2010/09/01
		US 2011-0274612 A1	2011/11/10
		WO 2010-081775 A1	2010/07/22
JP 11-071401A	1999/03/16	JP 3291523 B2	2002/06/10
JP 11-029647A	1999/02/02	JP 3321736 B2	2002/09/09