

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5671430号
(P5671430)

(45) 発行日 平成27年2月18日 (2015. 2. 18)

(24) 登録日 平成26年12月26日 (2014. 12. 26)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 97/00	(2006.01)	CO8L	97/00
CO8L 61/06	(2006.01)	CO8L	61/06
CO8H 7/00	(2011.01)	CO8H	7/00
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J	5/00 C F J

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-191553 (P2011-191553)	(73) 特許権者	312016056 ハリマ化成株式会社
(22) 出願日	平成23年9月2日 (2011. 9. 2)		兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
(65) 公開番号	特開2013-53205 (P2013-53205A)	(73) 特許権者	508114454
(43) 公開日	平成25年3月21日 (2013. 3. 21)		地方独立行政法人 大阪市立工業研究所
審査請求日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)		大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号
		(74) 代理人	100104318 弁理士 深井 敏和
		(72) 発明者	扇 剛士 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内
		(72) 発明者	石橋 良晃 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性リグニンおよびそれを含有するフェノール樹脂成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子中にベンゾオキサジン環を有する変性リグニンであって、
ベンゾオキサジン環のオキサジン環部分が、リグニン 1 モルに対して、アミン類を 3 ~ 20 モルおよびアルデヒド類を 6 ~ 40 モルの割合で用いて形成されるオキサジン環である、変性リグニン。

【請求項 2】

変性前のリグニンが、草本系植物由来である、請求項 1 に記載の変性リグニン。

【請求項 3】

変性前のリグニンが、H型の基本骨格を 5 質量%以上の割合で含有する、請求項 1 または 2 に記載の変性リグニン。

【請求項 4】

前記アミン類が、アニリンである、請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載の変性リグニン。

【請求項 5】

前記アルデヒド類が、パラホルムアルデヒドである、請求項 1 ~ 4 のいずれかの項に記載の変性リグニン。

【請求項 6】

フェノール樹脂および請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の変性リグニンを含有する、フェノール樹脂成形材料。

【請求項 7】

前記フェノール樹脂 100 質量部に対して、変性リグニンを 10 ~ 300 質量部の割合で含有する、請求項 6 に記載のフェノール樹脂成形材料。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の変性リグニン含有フェノール樹脂成形材料を成形して得られる、成形品。

【請求項 9】

リグニン 1 モルに対して、アミン類 3 ~ 20 モルとアルデヒド類 6 ~ 40 モルとを反応させる工程を含む、分子中にベンゾオキサジン環を有する変性リグニンの製造方法。

【請求項 10】

前記リグニン 1 モルに対して、アミン類が 3 ~ 10 モル、アルデヒド類が 6 ~ 20 モルの割合で用いられる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記リグニンが、乾燥粉末形態のリグニンである、請求項 9 または 10 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、変性リグニンおよびそれを含有するフェノール樹脂成形材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境保全の観点から植物由来原料のプラスチック材料への有効利用が期待されている。植物由来成分には、主としてセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどが含まれる。このうち、リグニンは、微生物などによって分解されにくく、溶剤に不溶で、かつ不融であるため取り扱いに不都合だけでなく、各種プラスチック材料との反応性に乏しい。そのため、リグニンは、プラスチック材料への有効利用という点では、これまで有用な用途が見出されていない。例えば、特許文献 1 にも記載のように、天然リグニンをそのままの状態ですべて熱硬化性プラスチックの 1 つであるフェノール樹脂と混合しても、その成形材料は成形性が悪く、成形が困難である。

【0003】

そこで、特許文献 1 には、リグニンと、フェノールまたはその誘導体と、アルデヒド類とを有機酸の存在下で反応させて得られるリグニン変性ノボラック型フェノール樹脂の製造方法が記載されている。

【0004】

特許文献 1 では、リグニンを酸分解し低分子量化して反応性を持たせ、フェノール樹脂と複合化させている。しかし、リグニンの低分子量化には、酸分解の場合は中和するなど煩雑な作業や相応の設備が必要であり、一般的には膨大なエネルギー（コスト）や大規模な設備が必要なため、低分子量化したリグニンをを用いた樹脂成形材料や成形品は現実的に使用できるものではない。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2008 - 156601 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明の課題は、溶媒を用いることなく、原料を短時間加熱するだけという簡易な製造方法で得られ、かつフェノール樹脂成形材料の成分として用いた場合に、成形材料の成形性を低下させることなく、成形品の機械的強度や耐水性を向上させる反応性を有する変性リグニンを提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、以下の構成からなる解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

(1) 分子中にベンゾオキサジン環を有する、変性リグニン。

(2) 前記ベンゾオキサジン環のオキサジン環部分が、アミン類およびアルデヒド類由来のオキサジン環である、(1)に記載の変性リグニン。

(3) 変性前のリグニンが、草本系植物由来である、(1)または(2)に記載の変性リグニン。

(4) 変性前のリグニンが、H型の基本骨格を5質量%以上の割合で含有する、(1)~(3)のいずれかの項に記載の変性リグニン。

(5) 前記アミン類が、アニリンである、(2)~(4)のいずれかの項に記載の変性リグニン。

(6) 前記アルデヒド類が、パラホルムアルデヒドである、(2)~(5)のいずれかの項に記載の変性リグニン。

(7) フェノール樹脂および(1)~(6)のいずれかの項に記載の変性リグニンを含有する、フェノール樹脂成形材料。

(8) 前記フェノール樹脂100質量部に対して、変性リグニンを10~300質量部の割合で含有する、(7)に記載のフェノール樹脂成形材料。

(9) 上記(7)または(8)に記載の変性リグニン含有フェノール樹脂成形材料を成形して得られる、成形品。

(10) リグニンと、アミン類と、アルデヒド類とを反応させる工程を含む、分子中にベンゾオキサジン環を有する変性リグニンの製造方法。

(11) 前記リグニン1モルに対して、アミン類が3~10モル、アルデヒド類が6~20モルの割合で用いられる、(10)に記載の製造方法。

(12) 前記リグニンが、乾燥粉末形態のリグニンである、(10)または(11)に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、リグニンを低分子化することなく、そのままの状態に反応性を有する変性リグニンが簡易な製造方法で得られ、この変性リグニンを含有するフェノール樹脂成形材料は、成形材料の成形性を低下させることなく、成形品の機械的強度や耐水性が向上するという効果が得られる。また、本発明のフェノール樹脂成形材料は、これまで殆ど廃棄処分されていたリグニンの有効利用を図ったバイオマスを含む熱硬化性樹脂であるため、環境保全にも役立つ。さらに、リグニンを低分子化することなくそのままの状態に用いることができるため、リグニンの低コストでの利用が可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の変性リグニンは、分子中にベンゾオキサジン環を有する。本発明の変性リグニンの原料となるリグニン(すなわち、変性前のリグニン)は、変性可能であれば、特に限定されない。なお、ベンゾオキサジン環は、下記式(I)で示される。

【0010】

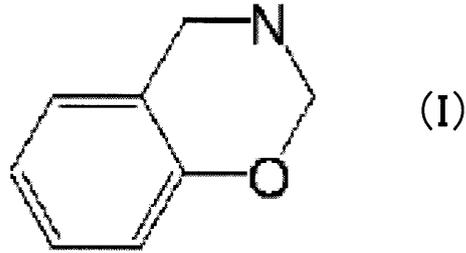
10

20

30

40

【化1】



10

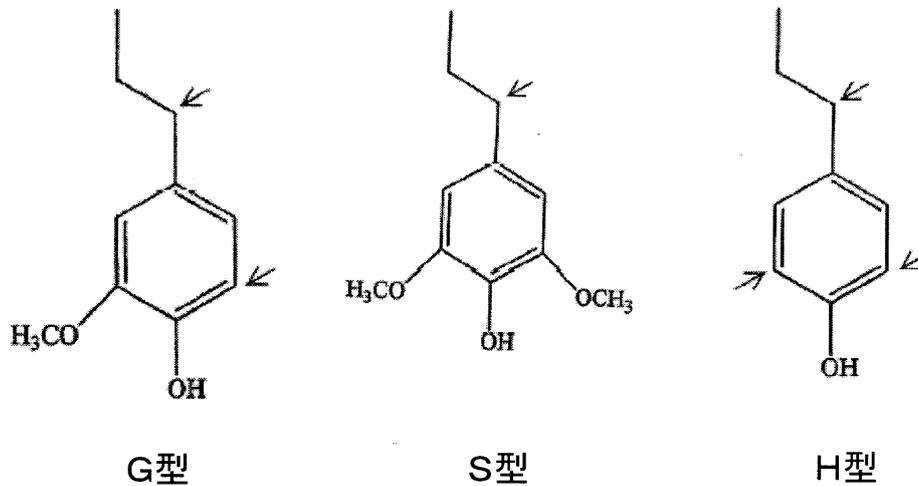
【0011】

リグニンは、例えば、ソーダ法によるパルプ製造など、パルプから紙を製造する際に排出される「黒液」と称する廃液中に含まれる。リグニンの基本骨格は、主としてG型、S型およびH型が存在する。なお、式中の矢印()は、反応性の高い炭素原子を示す。

【0012】

【化2】

20



30

【0013】

一般的に、針葉樹のパルプ廃液から得られるリグニンは、G型を基本骨格とし、広葉樹のパルプ廃液から得られるリグニンは、G型およびS型を基本骨格とする。すなわち、木本系植物由来のリグニンは、H型を基本骨格とするリグニンを含まない。

40

【0014】

一方、草本系植物由来のリグニンは、H型、G型およびS型の全てを含み、H型を含有する点で木本系植物由来のリグニンと基本骨格が異なる。

【0015】

G型がフェノール骨格部分のオルト位にメトキシ基(-OCH₃)を1つ有し、S型がオルト位にメトキシ基を2つ有しているのに対し、H型には、オルト位にメトキシ基を有していない。ベンゾオキサジン環によるフェノール性水酸基の変性には、フェノール骨格のオルト位が空いている必要がある。そのため、H型を含む草本系植物由来のリグニンは

50

、H型を含まない木本系植物由来のリグニンよりも芳香核のオルト位の修飾が少ないため、より反応性の高い変性リグニンを作製することができる。

【0016】

したがって、本発明に用いられるリグニンは、草本系植物由来のリグニンが好ましく、麦わら、稲わらなど由来のリグニンがより好ましい。また、本発明に用いられるリグニンは、好ましくはH型の基本骨格を5質量%以上、より好ましくは10質量%以上の割合で含有する。H型の割合が多いほど、上記のように反応性が高いベンゾオキサジン変性リグニンが得られやすい(フェノール骨格部分が変性(環化)されやすい)。なお、本発明に用いられるリグニンは、草本系植物由来のリグニンに限定されるわけではなく、草本系植物由来のリグニンと木本系植物由来のリグニンを、混合して用いてもよく、反応性は若干劣るものの、木本系植物由来のリグニンのみを用いてもよい。

10

【0017】

原料となるリグニンは、例えば、乾燥粉末の形態で用いられる。乾燥方法は特に限定されず、粉末化の前後いずれに行ってもよい。例えば、乾燥炉を用い、100~200で20分~2時間程度乾燥すればよい。

【0018】

リグニンの粉末化は、ボールミル、ハンマーミル、ロールミルなど通常の粉砕装置だけでなく、ジェットミル(例えば、旋回流型ジェットミル、対向型ジェットミル、壁衝突型ジェットミルなど)、オングミル、乳鉢、多段石臼型混練押出機などを用いて行ってもよい。粉末化されたリグニンは、好ましくは0.1~1000 μ m、より好ましくは0.1~500 μ mの平均粒径を有する。

20

【0019】

本発明の変性リグニンは、リグニン分子中にベンゾオキサジン環を有するため、各種樹脂との反応性が向上する。すなわち、リグニン分子中のフェノール性水酸基(-OH)の反応性が乏しいため、本発明の変性リグニンは、この水酸基をベンゾオキサジン環に改質して反応性を向上させている。そのため、リグニンを使用する際に、酸分解して低分子量化するなどの煩雑な作業が不要となる。ベンゾオキサジン環は、好ましくは、リグニン粒子の表面に存在している。

【0020】

ベンゾオキサジン環は、リグニン分子中のフェノール骨格部分に形成される。例えば、リグニン、アミン類およびアルデヒド類を混合して反応させることにより、フェノール骨格部分で環化反応が進行し、上記式(I)で示されるベンゾオキサジン環が形成される。

30

【0021】

使用されるアミン類としては、例えば1級アミンが挙げられ、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ドデシルアミン、n-ノニルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アリルアミンなどのアルキルモノアミン類およびアルケニルモノアミン類、アニリン、p-シアノアニリン、p-プロモアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-キシリジン、2,5-キシリジン、3,4-キシリジン、-ナフチルアミン、-ナフチルアミン、3-アミノフェニルアセチレンなどの芳香族モノアミン類などが挙げられる。さらに、ベンジルアミン、2-アミノ-ベンジルアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,10-ジアミノデカン、2,7-ジアミノフルオレン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、9,10-ジアミノフェナントレン、1,4-ジアミノピペラジン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-オキシジアニリン、フルオレンテトラアミン、テトラアミンジフェニルエーテル、メラミンなども使用できる。これらの中でもアニリン、メチルアミンなどが好ましく、アニリンがより好ましい。アニリンは、分子中にフェニル基を有しており、そのフェニル基が、成形品の耐熱性をより向上させる。

40

【0022】

50

また、使用されるアルデヒド類としては、特に限定されず、ホルムアルデヒド類などが挙げられる。ホルムアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒドの水溶液であるホルマリン、あるいはその重合体であるパラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。使用されるアルデヒド類は、固体や液体などその状態は限定されない。特に、パラホルムアルデヒドは常温で固体（粉末）のため扱いやすく好ましい。

【0023】

リグニン、アミン類およびアルデヒド類は、理論上、当モル用いればよい（モル比で、リグニン：アミン類：アルデヒド類 = 1 : 1 : 2）。しかし、副反応としてアミン類およびアルデヒド類が反応するため、リグニンを十分に変性するためには、アミン類およびアルデヒド類を過剰に用いることが好ましい。例えば、リグニン 1 モルに対して、アミン類が 3 ~ 20 モル、好ましくは 3 ~ 10 モル、アルデヒド類が 6 ~ 40 モル、好ましくは 6 ~ 20 モルの割合で用いられる。なお、アミン類およびアルデヒド類を過剰に用いても、過剰量のアミン類やアルデヒド類、アミン類とアルデヒド類との副生成物は、反応して硬化系中に取り込まれるため、本発明の効果にほとんど影響を及ぼさない。

10

【0024】

反応温度は、好ましくは 50 ~ 200 程度、より好ましくは 100 ~ 150 程度である。また反応時間は、好ましくは 5 分 ~ 1 時間程度、より好ましくは 20 分 ~ 1 時間程度である。リグニン、アミン類およびアルデヒド類の反応は、溶媒を用いない無溶媒法で行うことができ、反応後に溶媒を除去する工程が不要となる。その結果、本発明の変性リグニンは、より簡易な方法で製造することができる。例えば、特開 2003 - 206390 号公報には、リグニンの利用とは一切関係ないが、1 級アミンとホルマリンとを用いたベンゾオキサジン環化反応の例が記載されている。

20

【0025】

さらに、本発明のフェノール樹脂成形材料（以下、単に「成形材料」と記載する場合がある）は、フェノール樹脂および上記変性リグニンを含有する。フェノール樹脂は特に限定されず、ノボラック型でもレゾール型でもいずれでもよく、これらを単独または併用して使用することができる。

【0026】

本発明の成形材料に含有されるフェノール樹脂および変性リグニンの含有量は特に限定されない。例えば、フェノール樹脂 100 質量部に対して、本発明の変性リグニンは好ましくは 10 ~ 300 質量部、より好ましくは 20 ~ 200 質量部の割合で含有する。フェノール樹脂および変性リグニンをこのような割合で含有すると、成形材料の粘度も上昇しにくく良好な成形性を有し、さらに得られる成形品の機械的強度や耐水性もより向上させることができる。

30

【0027】

変性リグニンは、例えば、乾燥粉末の形態で用いられる。乾燥方法は特に限定されず、粉末化の前後いずれに行ってもよい。例えば、乾燥炉を用い、50 ~ 150 で 20 分 ~ 2 時間程度乾燥すればよい。

【0028】

本発明の成形材料は、一般的にフェノール樹脂組成物に添加される充填剤、硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）、着色剤、可塑剤、安定剤、離型剤（ステアリン酸亜鉛、金属石鹸など）などの添加剤を含有してもよい。添加剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、例えば充填剤は、フェノール樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 10 ~ 300 質量部、より好ましくは 20 ~ 200 質量部の割合で含有する。

40

【0029】

本発明の成形材料は、通常の熱硬化性樹脂と同様、トランスファ成形、圧縮成形などの一般的な成形方法によって、成形品に加工される。得られた成形品は、優れた機械的強度、耐水性などを有する。

【実施例】

50

【0030】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】

(ベンゾオキサジン環を有する変性リグニンの調製)

麦わらを原料とするパルプ製造過程で生成した廃液から、約40 μmの平均粒径を有する草本系リグニン(H型の基本骨格を10質量%含有)を得た。次いで、得られた草本系リグニン、アニリンおよびパラホルムアルデヒドを、リグニン：アニリン：パラホルムアルデヒド=1：10：20のモル比となるように、反応容器に仕込んだ。次いで、反応容器を100℃で30分間保持した。

10

【0032】

得られた反応物(変性リグニン)を、フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)によって分析すると、1360 cm⁻¹付近および1496 cm⁻¹付近に、ベンゾオキサジン環に由来する特徴的な吸収が現れた。また、変性リグニンの示差走査熱量分析(DSC)により、草本系リグニンには観測されない反応による発熱ピークが観測された。以上の分析結果から、草本系リグニンが、ベンゾオキサジン環を有するリグニンに変性されていることを確認した。このようにして、ベンゾオキサジン環を有する反応性の変性リグニンを得た。

【0033】

(実施例1)

300質量部のノボラック型フェノール樹脂、150質量部の木粉および150質量部の上記変性リグニン、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを54質量部、および内部離型剤としてステアリン酸亜鉛を4.5質量部混合し、2本ロールにて100～110℃で3分間混練して、フェノール樹脂成形材料を得た。

20

【0034】

(実施例2、3および比較例1～3)

表1に記載の成分を表1に記載の割合で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてフェノール樹脂成形材料を得た。

【0035】

実施例1～3および比較例1～3で得られた成形材料を、トランスファ成形法を用いて、170℃で15分の条件で成形を行い、成形品を得た。

30

【0036】

<成形材料の成形性評価>

実施例1～3および比較例1～3で得られた成形材料について、示差走査熱量分析(DSC)挙動、溶融粘弾性挙動および熱重量分析(TG-DTA)挙動を調べた。その結果、硬化特性に差は認められず、変性リグニンを含有するか否かに拘らず、得られるフェノール樹脂成形材料は成形性に優れていた。

【0037】

<成形品の物性評価>

実施例1～3および比較例1～3で得られた成形材料を用いて得られた成形品について、(1)耐熱性、(2)機械的強度、(3)電気絶縁性および(4)耐水性を評価した。結果を表1に示す。

40

【0038】

(1)耐熱性

耐熱性は、フェノール樹脂成形材料のガラス転移温度(T_g)を測定することによって評価した。まず、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製のDMS110を用いて、固体動的粘弾性を測定した(周波数1 Hz、昇温速度2℃/分)。固体動的粘弾性測定から得られるtan δ曲線のピーク温度を、T_gとした。

(2)機械的強度

機械的強度は、曲げ強度を測定することによって評価した。すなわち、JIS K69

50

11に準じて、クロスヘッド速度3mm/分およびスパン100mmにて曲げ強度を測定した。

(3) 電気絶縁性

電気絶縁性は、体積抵抗率を測定することによって評価した。すなわち、JIS K 6911に準じて、横河 - Hewlett - Packard社製のHP4339Aを用いて体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)を測定した。

(4) 耐水性

耐水性は、吸水率を測定することによって評価した。すなわち、成形品の質量と、沸騰水に2時間浸漬した後の成形品の質量とを測定し、その比率によって吸水率を算出した。吸水率が低いほど水分が吸収されにくく、耐水性に優れることを示す。

【0039】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
ノボラック型 フェノール樹脂 (質量部)	300	300	300	300	—	—
レゾール型 フェノール樹脂 (質量部)	—	—	—	—	300	300
木粉 (質量部)	150	150	—	—	150	150
変性リグニン (質量部)	150	—	300	—	150	—
リグニン (質量部)	—	150	—	300	—	150
ヘキサメチレン テトラミン (質量部)	54	54	36	36	—	—
ステアリン酸 亜鉛 (質量部)	4.5	4.5	3.0	3.0	4.5	4.5
耐熱性 (ガラス転移温 度)($^{\circ}\text{C}$)	207	203	195	192	232	233
機械的強度 (曲げ強度) (MPa)	70	59	81	32	82	65
電気絶縁性 (体積抵抗率) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.1×10^{12}	2.3×10^{12}	5.0×10^{14}	1.5×10^{14}	5.9×10^{12}	2.3×10^{12}
耐水性 (吸水率) (質量%)	0.84	1.55	0.50	4.00	0.75	2.60

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

変性リグニンを用いた実施例 1 は、未変性リグニンを用いた比較例 1 と比べて、電気絶縁性はほぼ同等であるが、良好な耐熱性を有し、かつ優れた機械的強度および耐水性を有することがわかる。

【 0 0 4 1 】

同様に、実施例 2 および比較例 2 ならびに実施例 3 および比較例 3 についても、それぞれ比較した。変性リグニンを用いた実施例 2 は、未変性リグニンを用いた比較例 2 と比べて、良好な耐熱性を有し、かつ優れた機械的強度、電気絶縁性および耐水性を有することがわかる。さらに、変性リグニンを用いた実施例 3 は、未変性リグニンを用いた比較例 3 と比べて、耐熱性はほぼ同等であるが、優れた機械的強度、電気絶縁性および耐水性を有することがわかる。

フロントページの続き

- (72)発明者 山野 宏司
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内
- (72)発明者 木村 肇
大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 松本 明博
大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内
- (72)発明者 大塚 恵子
大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪市立工業研究所内

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開昭57-130994(JP,A)
特開平03-060448(JP,A)
特開昭62-169896(JP,A)
特開平06-127998(JP,A)
特開平09-194244(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 97/00 - 97/02
61/00 - 61/34
C08F 8/00 - 8/50
C08J 5/00