



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0023334
 (43) 공개일자 2008년03월13일

(51) Int. Cl.
C07G 1/00 (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01)
C08H 5/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7000272
 (22) 출원일자 2008년01월04일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년01월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/311263
 국제출원일자 2006년06월06일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/132199
 국제공개일자 2006년12월14일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00167103 2005년06월07일 일본(JP)

(71) 출원인
독립행정법인 과학기술진흥기구
 일본 사이타마, 가와쿠치시, 혼초, 4초메, 1-8
 (72) 발명자
후나오카 마사미츠
 일본국 미에 츠시 쿠리마마치야초 1577 미에 대학
 내
아오야기 미츠르
 일본국 미에 츠시 쿠리마마치야초 1577 미에 대학
 내
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 리그닌 유도체의 분리 및 회수 방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 분리하는데 유효한 리그닌 유도체의 분리·회수 기술을 제공하는 것이다. 본 발명에서는 이 목적을 위해 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체를 액성 매체 중에서 금속 산화물과 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하도록 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

리그닌 유도체의 분리 방법으로서,

상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며,

액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 분리 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 산화물은 티탄, 아연, 철, 코발트, 니켈, 구리, 주석, 인듐, 납 및 니오브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 산화물인 분리 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 금속 산화물은 산화티탄을 포함하는 분리 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 금속 산화물은 반도체인 분리 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 평균 입자 지름이 300 nm 이하인 금속 산화물의 입자를 함유하는 분리 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액성 매체는 수성 매체, 비수성 매체 및 이들 혼합액으로부터 선택되는 분리 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌 유도체는 상기 액성 매체 중에 용해 또는 분산되어 있는 분리 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리그닌 유도체는

(a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀화물인 리그노페놀 유도체

(b) 리그노페놀 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기가 도입되어 얻어지는 2차 유도체

(c) 리그노페놀 유도체를 알칼리 처리하여 얻어지는 2차 유도체, 및

(d) 리그노페놀 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기의 도입 및 알칼리 처리로부터 선택되는 2종 이상의 수식이 이루어져 얻어지는 고차 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상의 리

그닌 유도체인 분리 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 리그닌 유도체는 상기 리그닌 유도체(a)인 분리 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 리그닌 유도체는 상기 리그닌 유도체(b)인 분리 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 리그닌 유도체는 상기 리그닌 유도체(c)인 분리 방법.

청구항 12

청구항 1 내지 11 중 어느 한 항에 있어서,

알칼리 조건하에, 상기 리그닌 유도체를 유지한 상기 금속 산화물로부터 상기 리그닌 유도체를 분리시켜 상기 리그닌 유도체를 회수하는 회수 공정을 갖는 분리 방법.

청구항 13

리그닌 유도체의 제조 방법으로서,

상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며,

액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 분리 공정은 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 반응액 중의 상기 리그닌 함유 재료 중의 리그닌의 페놀 화합물의 유도체인 리그노페놀 유도체와 상기 금속 산화물을 접촉시켜, 상기 리그노페놀 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 공정인 제조 방법.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 분리 공정은 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 반응액 중에 상기 리그닌 함유 재료 중의 리그닌의 페놀 화합물의 유도체인 리그노페놀 유도체를 생성한 후에, 해당 반응액 중의 리그노페놀 유도체와 금속 산화물을 접촉시켜 상기 리그노페놀 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 공정인 제조 방법.

청구항 16

리그닌 유도체의 정제 방법으로서,

상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며,

액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 정제 방법.

청구항 17

리그닌 유도체를 포함하는 복합체로부터의 리그닌 유도체의 회수 방법으로서,

상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며,

액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 회수 방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 복합체는 사용이 끝난 제품인 회수 방법.

청구항 19

리그닌 유도체의 제조 방법으로서,

상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며,

금속 산화물에 유지시킨 상기 리그닌 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기의 각 관능기의 도입 반응 및 알칼리 처리 반응으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수식을 행하는 수식 반응 공정을 갖는 제조 방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 수식 반응 공정은 상기 금속 산화물상에 유지된 상태의 상기 리그닌 유도체를 수식하는 공정인 제조 방법.

청구항 21

청구항 19 또는 20에 있어서,

상기 수식 반응 공정은 수식된 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물상에 유지하는 공정인 제조 방법.

청구항 22

금속 산화물을 갖는, 리그닌 유도체의 분리용 담체.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 리그닌의 기본 골격인 페닐프로판 유닛에 페놀 화합물이 도입되어 얻어지는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 이 디페닐프로판 유닛이 수식 또는 개변 등을 하여 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체의 분리, 회수 및 제조 등에 관한 것이다.

배경기술

<2> 리그닌은 식물체에서 셀룰로오스와 복합화되어 리그노셀룰로오스로서 존재하고 있으며, 지구상에 존재하는 탄소 자원으로는 셀룰로오스에 다음가는 부존량을 가지고 있다. 현재, 리그닌은 주로 펄프 제조 공정의 부산물로서 생성되고 있다. 이렇게 해서 얻어진 리그닌은 펄핑(pulping) 공정의 종류에 따라, 예를 들면, 아세트산 리그닌, 술폰 리그닌 등으로 호칭되고 있다. 이와 같은 각종 리그닌은 천연 리그닌이 분해 및/또는 중축합한 구조를 갖는 동시에, 술폰산 등이 도입된 것으로 되어 있다. 이러한 불규칙하고 또한 강도가 개변된 구조이기 때문에, 그 용도는 극히 한정되어 있으며, 시멘트 등의 분산제나 바인더 등으로만 이용되고 있는 것이 현상이다.

<3> 그렇지만, 리그닌은 상기와 같이 셀룰로오스에 다음가는 자원량을 갖는 중요한 탄소 자원인 동시에 순환 및 재

생 이용이 가능한 자원이다. 따라서, 리그닌을 이용하기 쉬운 형태로 리그노셀룰로오스 재료로부터 분리하는 것이 요망되고 있다. 일본 특개평2-233701호 공보에는 리그닌을 리그노셀룰로오스계 재료로부터 그 구조 규칙성을 유지한 상태로 분리하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 리그노셀룰로오스계 재료를 미리 페놀 화합물로 용매화한 다음 진한 산과 접촉시킴으로써, 리그노셀룰로오스계 재료 중의 리그닌의 구조가 진한 산에 의해 크게 개변되는 것을 억제하는 동시에, 셀룰로오스로부터 해방할 수 있다는 것이다. 동시에 이 방법에 의하면, 리그닌의 기본 골격인 페닐프로판 유니트의 일정 부위에 페놀 화합물이 도입되어, 1,1-디페닐프로판 유니트가 생성되는 동시에 β 아릴 에테르 결합의 해열(解裂)에 의해 저분자화된 리그닌의 페놀 유도체(이하, 리그노페놀 유도체라고 함)를 얻을 수 있다.

발명의 상세한 설명

<4> 발명의 개시

<5> 이렇게 해서 얻어지는 리그노페놀 유도체를 반응계로부터 분리하기 위해, 리그노페놀 유도체의 물에 대한 용해도가 낮은 것을 이용하여, 물의 첨가에 의해 침전으로서 회수하는 방법이나 알칼리에 의한 중화에 의한 추출이 검토되어 오고 있다. 그러나, 침전 형성에 의한 분리 프로세스에서는 가능한 한 많은 리그노페놀 유도체를 회수하기 위해 자연 침강을 채용하는 것이 바람직하나, 많은 공정과 대량의 물을 필요로 한다는 문제가 있었다. 또, 리그노페놀 유도체 중 물에 용해한 분획을 회수할 수 없었다. 또, 알칼리 중화에 의한 분리 프로세스에서는 대량의 물을 필요로 하는 동시에 겔화의 억제나 양이온의 잔류 등 해결해야 할 기술적 과제가 있었다.

<6> 또, 유기용매를 이용한 정제 공정에서, 리그노페놀 유도체는 디에틸에테르나 헥산과 같은 무극성 용매로부터 석출시켜 정제하나, 이러한 무극성 용매 중에 일부의 분획이 용해한 채로 되어 있는 경우가 있다. 그러나, 무극성 용매는 대량 프로세스에 이용하기 위해서는 용매의 비점이 낮기 때문에 취급하기 어렵고, 여기에 용해되어 있는 리그노페놀 유도체 분획을 회수하여 이용하는 것이 곤란했었다. 또한, 유기용매로부터 리그노페놀 유도체를 회수함에 있어서는 에버포레이션(evaporation)을 이용하기 때문에, 에너지 비용이나 안전성의 문제 이외에, 폐기면에서의 문제도 있었다.

<7> 또한, 리그노페놀 유도체에 대해 여러 가지의 화학 수식이 가능하지만, 이러한 화학 수식 반응후에 반응 생성물을 분리 회수할 때 및 각종 리그노페놀 유도체를 이용한 복합 재료로부터 리그노페놀 유도체를 회수할 때 등에도 같은 문제가 있었다.

<8> 따라서, 본 발명은 1,1-디페닐프로판 유니트 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유니트로부터 유도되는 유니트를 갖는 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 분리하는데 유효한 리그닌 유도체의 분리·회수 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는, 본 발명은 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 간단하고 쉽게 분리, 제조, 정제 또는 회수하는 기술을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다. 또, 본 발명은 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 고율로 분리, 제조, 정제 또는 회수하는 기술을 제공하는 것을 다른 하나의 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 유기용매 등의 방산을 억제하여 리그닌 유도체를 분리, 제조, 정제 또는 회수하는 기술을 제공하는 것을 또 다른 하나의 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 스케일 업에 적합한 리그노페놀 유도체 등을 포함하는 혼합계로부터 리그노페놀 유도체 등을 분리, 제조, 정제 또는 회수하는 기술을 제공하는 것을 또 다른 하나의 목적으로 한다.

<9> 본 발명자들은 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계 중의 리그닌 유도체가 금속 산화물에 대해 선택적으로 유지되는 것을 발견하고, 나아가, 이 현상을 이용하여 금속 산화물을 리그닌 유도체의 분리 재료로서 이용함으로써 상기한 과제의 적어도 하나를 해결할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 수단이 제공된다.

<10> 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체의 분리 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유니트 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유니트로부터 유도되는 유니트를 갖는 리그닌 유도체이며, 액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 분리 방법이 제공된다.

<11> 이 분리 방법에서는 상기 금속 산화물은 티탄, 아연, 철, 코발트, 니켈, 구리, 주석, 인듐, 납 및 니오브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 산화물로 할 수 있다. 또, 상기 금속 산화물은 산화 티탄을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 금속 산화물은 반도체여도 된다. 또, 상기 금속 산화물은 평균

입경이 300 nm 이하인 금속 산화물의 입자를 함유할 수 있다.

- <12> 또, 이 분리 방법에서는 상기 액성 매체는 수성 매체, 비수성 매체 및 이들 혼합액으로부터 선택할 수 있으며, 상기 리그닌 유도체는 상기 액성 매체 중에 용해 또는 분산되어 있는 것이 가능하다.
- <13> 또, 이 분리 방법에서는 상기 리그닌 유도체는 이하의 (a) ~ (f)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상의 리그닌 유도체를 이용할 수 있다;
- <14> (a) 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 리그닌의 페놀화물인 리그노페놀 유도체
- <15> (b) 리그노페놀 유도체에 대해, 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기가 도입되어 얻어지는 2차 유도체
- <16> (c) 리그노페놀 유도체를 알칼리 처리하여 얻어지는 2차 유도체
- <17> (d) 리그노페놀 유도체에 대해, 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성 기의 도입 및 알칼리 처리로부터 선택되는 2종 이상의 수식이 이루어져 얻어지는 고차 유도체
- <18> (e) 상기 2차 유도체 중 가교성기 도입 반응에 의해 얻어지는 2차 유도체가 가교되어 있는 2차 유도체의 가교체
- <19> (f) 상기 고차 유도체 중 가교성기 도입 반응을 거쳐 얻어지는 고차 유도체가 가교되어 있는 고차 유도체의 가교체.
- <20> 상기 리그닌 유도체는 상기 리그닌 유도체(a)로 하는 것이 바람직하고, 상기 리그닌 유도체(b)로 하는 것도 바람직하며, 또한 상기 리그닌 유도체(c)로 하는 것도 바람직하다.
- <21> 또, 이 분리 방법은 알칼리 조건하에서, 상기 리그닌 유도체를 유지한 상기 금속 산화물로부터 상기 리그닌 유도체를 분리시켜 상기 리그닌 유도체를 회수하는 회수 공정을 가질 수 있다.
- <22> 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체의 제조 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛으로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며, 액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 제조 방법이 제공된다.
- <23> 또, 상기 분리 공정은 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 반응액 중의 상기 리그닌 함유 재료 중의 리그닌의 페놀 화합물의 유도체인 리그노페놀 유도체와 상기 금속 산화물을 접촉시켜, 상기 리그노페놀 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 공정으로 할 수 있다. 또, 상기 분리 공정은 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하고 혼합하여 얻어지는 반응액 중에 상기 리그닌 함유 재료 중의 리그닌의 페놀 화합물의 유도체인 리그노페놀 유도체를 생성후에, 해당 반응액 중의 리그노페놀 유도체와 금속 산화물을 접촉시켜 상기 리그노페놀 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 공정으로 할 수도 있다.
- <24> 또, 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체의 정제 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛으로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며, 액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 제조 방법이 제공된다.
- <25> 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체의 제조 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛으로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며, 금속 산화물에 유지시킨 상기 리그닌 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기의 각 관능기의 도입 반응 및 알칼리 처리 반응으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수식을 실시하는 수식 반응 공정을 갖는 제조 방법이 제공된다. 이 제조 방법에서는 상기 수식 반응 공정은 상기 금속 산화물상에 유지된 상태의 상기 리그닌 유도체를 수식하는 공정으로 할 수 있으며, 또 상기 수식 반응 공정은 수식된 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물상에 유지하는 공정으로 할 수 있다.
- <26> 또, 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체를 포함하는 복합체로부터의 리그닌 유도체의 회수 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 상기 1,1-디페닐프로판 유닛으로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이며, 액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 상기 리그닌 유도체

를 상기 금속 산화물에 유지시켜 분리하는 분리 공정을 갖는 회수 방법이 제공된다. 이 회수 방법에서는 상기 복합체는 사용이 끝난 제품이어도 된다.

<27> 아울러, 본 발명에 의하면, 금속 산화물을 갖는, 리그닌 유도체의 분리용 담체가 제공된다.

<28> **발명을 실시하기 위한 바람직한 형태**

<29> 본 발명의 리그닌 유도체의 분리 방법은 상기 리그닌 유도체가 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 그 유도체 유닛을 갖는 유도체로서, 액성 매체 중에서 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시키는 것에 의해, 상기 리그닌 유도체를 상기 금속 산화물에 유지시켜 상기 액성 매체로부터 분리하는 분리 공정을 갖는 것을 특징으로 한다. 또, 본 발명의 리그닌 유도체의 제조 방법 및 리그닌 유도체의 회수 방법은 이러한 분리 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

<30> 이 분리 방법의 분리 공정에 의하면, 액성 매체에 포함되는 리그닌 유도체는 고상(固相)인 금속 산화물로 유지되기 때문에, 용매 증류제거(solvent distillation) 등의 방법에 따르지 않고 통상의 고액분리 방법, 예를 들면, 원심분리, 자연 침강, 여과 등의 방법에 의해 상기 액성 매체로부터 용이하게 분리된다. 금속 산화물을 고정상으로 한 경우에도 마찬가지로 리그닌 유도체는 상기 액성 매체로부터 용이하게 분리된다. 따라서, 종래 용매에 대한 용해성의 상위나 입자 밀도 등을 이용한 분리 회수 방법으로는 회수가 곤란했었던 분획도 용이하게 회수할 수 있게 된다. 또, 대량의 용매를 이용하지 않고 리그닌 유도체를 분리 회수할 수 있게 된다. 또한, 이들 결과, 리그닌 유도체의 분리 회수에 이용하는 에너지를 억제하는 동시에 환경에 대한 부하를 저감할 수 있다.

<31> 또, 이 분리 공정에 의하면, 액성 매체에 용해되어 있는 리그닌 유도체도 용해하지 않고 분산되어 있는 리그닌 유도체도 금속 산화물에 유지시켜 분리할 수 있다. 이렇기 때문에, 종래 회수하는 것이 곤란했었던 리그닌 유도체의 분획을 용이하게 회수하는 것이 가능하게 된다.

<32> 본 발명을 한정하는 것은 아니나, 본 발명에서의 리그닌 유도체는 리그닌의 기본 골격인 페닐프로판 유닛의 α 위치에 페놀 화합물이 도입되어 얻어지는 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 그 유도체 유닛을 가지며, 또 선형(linear) 구조를 가질 수 있기 때문에, 종래의 술폰 리그닌 등의 공업용 리그닌과는 다른 특성을 가지고 있다. 즉, 본 발명의 리그닌 유도체는 술폰 리그닌 등이 나타내는 음이온성 폴리머로서의 특성과는 다른 특성을 가지고 있으며, 이렇기 때문에 금속 산화물과 접촉해서 그 표면에 유지됨으로써 금속 산화물을 액성 매체에 분산하기 어렵게 하는 표면 또는 계면 상태를 형성하고, 이 결과 액체 매체로부터 금속 산화물 및 리그닌 유도체가 용이하게 분리되는 것으로 추론된다.

<33> 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물(고상) 입자는 응집하는 경향에 있다. 리그닌 유도체를 함유하는 액성 매체에 금속 산화물 입자를 첨가하면, 예를 들면, 분명한 액성 매체의 성상의 변화(예를 들면, 리그닌 유도체 용액의 경우에는 그 용액의 색이 리그닌이 용해되어 있는 것에 의한 착색 상태에서 무색으로 되는 동시에, 백색이었던 산화 티탄 등의 금속 산화물 입자가 착색하여 침전함)를 따라 신속하게 침전한다. 이와 같이 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물 입자는 서로 반발하기보다 서로 흡인하여 응집하는 경향이 있는 것이 분명하다. 또한, 이러한 금속 산화물에 의한 리그닌 유도체의 분리 현상은 금속 산화물이 입자인 경우에 한정되지 않고, 필터 상이었거나, 입자가 충전된 칼럼이거나 해도 똑같이 발생하는 것이며, 리그닌 유도체는 금속 산화물의 형태에 관계없이 금속 산화물(고상)층 혹은 금속 산화물을 함유하는 고상층으로 분리되게 된다.

<34> 또, 본 발명의 리그닌 유도체의 분리용 담체는 상기 리그닌 유도체를 유지시키기 위한 요소로서 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이 분리용 담체에 의하면, 액성 매체 중에서 금속 산화물에 상기 리그닌 유도체가 유지되기 때문에, 금속 산화물과 상기 액성 매체와의 분리에 의해 상기 리그닌 유도체가 상기 액성 매체로부터 분리된다.

<35> 또한, 본 발명의 리그닌 유도체를 포함하는 복합 재료의 제조 방법으로서, 상기 리그닌 유도체는 디페닐프로판 유닛 및/또는 그 유도체 유닛을 갖는 리그닌 유도체로서, 이 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물을 포함하는 성형 재료를 성형하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다. 이 제조 방법에 의하면, 금속 산화물의 표면에 상기 리그닌 유도체가 유지되어 있기 때문에, 이러한 상태의 금속 산화물을 성형함으로써 상기 리그닌 유도체와 금속 산화물과의 복합 성형체를 얻을 수 있다.

<36> 이하, 본 발명을 실시하기 위한 바람직한 형태에 대해, 우선 모든 실시 형태에 공통되는 리그닌 유도체 및 금속 산화물에 대해 설명하는 동시에, 리그닌 유도체의 분리 방법, 리그닌 유도체의 제조 방법, 리그닌 유도체의 정제 방법, 리그닌 유도체의 회수 방법, 리그닌 유도체를 포함하는 복합 재료의 제조 방법 및 분리용 담체에 대해

설명한다.

<37> (리그닌 유도체)

<38> 본 발명에서의 리그닌 유도체란, 1,1-디페닐프로판 유닛 및/또는 이 1,1-디페닐프로판 유닛로부터 유도되는 유닛을 갖는 리그닌 유도체이다. 이 리그닌 유도체로는 리그닌의 기본 유닛인 페닐프로판 유닛의 벤질 위치(즉해 C1 위치, 이하 간단히 "C1 위치"라고 함)에 페놀 화합물이 그 오르토 위치 또는 파라 위치에서 그래프트한 1,1-디페닐프로판 유닛을 갖는 리그닌 유도체인 리그노페놀 유도체와, 그 개변체를 들 수 있다. 이하, 리그노페놀 유도체에 대해 설명하고, 이어서 각종 개변체(수식체)에 대해 설명한다.

<39> (리그노페놀 유도체)

<40> 리그노페놀 유도체는 상기한 바와 같이 1,1-디페닐프로판 유닛을 가지고 있다. 또, 리그노페놀 유도체는 리그닌의 기본 유닛인 페닐프로판 유닛도 유지할 수 있다. 리그노페놀 유도체에서의 1,1-디페닐프로판 유닛은 페놀 화합물이 그 페놀성 수산기의 오르토 위치 혹은 파라 위치에서 리그닌 중의 페닐프로판 유닛의 상기 C1 위치의 탄소 원자에 결합하여 형성된다. 도 1에 이 반응을 나타낸다. 이 반응에서는 페놀 화합물은 상기 C1 위치에 대해 선택적으로 도입된다. 이렇기 때문에, 출발 원료인 리그닌의 페닐프로판 유닛의 C1 위치에서의 여러 가지 결합을 해방하여, 리그닌의 다양성을 저감하고, 또 저분자량화할 수 있다. 또한, 이 결과, 종래의 리그닌에는 없었던 각종 용매에 대한 용해성이나 열유동성 등 각종 특성을 발현하는 것이 이미 알려져 있다.

<41> 일반적으로, 분리 정제된 리그노페놀 유도체는 그 외관(색), 용해성 등의 성상에서 종래의 공업 리그닌과는 분명하게 다르다. 이러한 성상에서의 상위는 페놀 화합물의 도입 및 그 고분자 구조에 의거하는 것으로 추측된다. 리그노페놀 유도체는 통상 리그노셀룰로오스계 재료 등의 천연 재료로부터 취득된다. 이 때문에, 얻어지는 리그노페놀 유도체에서의 도입 페놀 화합물의 양이나 그 분자량은 원료가 되는 리그닌 함유 재료의 리그닌 구조 및 반응 조건에 의해 변동되어, 그 성상이나 물성은 반드시 일정하지는 않다. 또, 리그닌에서의 기본 유닛인 페닐프로판 유닛은, 예를 들면, 도 2에 예시하는 바와 같이 각종 형태가 있으며, 이들 기본 유닛은 식물의 종류에 따라 다르다. 그러나, 대략 일반적으로 리그노페놀 유도체는 이하와 같은 성상 등을 가지고 있다고 말할 수 있다. 단, 본 발명에서의 리그노페놀 유도체를 이하의 성질을 갖는 것으로 한정하는 취지는 아니다.

<42> (1) 중량 평균 분자량이 2000 ~ 20000 정도이다.

<43> (2) 분자 내에 공역계를 거의 갖지 않으며 그 색조는 극히 연한 색이다. 전형적으로는 연한 핑크계 백색 분말이다.

<44> (3) 침엽수의 리그노셀룰로오스 유래로 약 170℃, 활엽수의 리그노셀룰로오스 유래로 약 130℃에서 고-액상 전이점을 갖는다.

<45> (4) 메탄올, 에탄올, 아세톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드 등에 용이하게 용해된다.

<46> 또한, 리그노페놀 유도체에서는 C1 위치에 대한 페놀 화합물의 도입 형태는 그 페놀성 수산기를 통하여 도입되어 있는 것도 있는 것이 알려져 있다. 또, 리그노페놀 유도체에서는 페놀 화합물이 그래프트되어 있지 않은 페닐프로판 유닛도 가지고 있는 일이 많다.

<47> 다음에, 리그노페놀 유도체를 제조하는데 바람직한 방법에 대해 설명한다. 리그노페놀 유도체는 리그닌 함유 재료를 페놀 화합물로 용매화한 후, 산을 첨가하여 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

<48> (리그닌 함유 재료)

<49> 리그닌 함유 재료는 천연 리그닌을 함유하는 리그노셀룰로오스계 재료를 포함한다. 리그노셀룰로오스계 재료는 목질화한 재료, 주로 목재인 각종 재료, 예를 들어, 목분, 칩 이외, 폐재, 단재, 폐지 등의 목재 자원에 부수되는 농산 폐기물이나 공업 폐기물을 들 수 있다. 또, 이용하는 목재의 종류로는 침엽수, 활엽수 등 임의의 종류의 것을 사용할 수 있다. 또한, 리그노셀룰로오스계 재료로는 각종 초본식물, 그에 관련된 농산 폐기물이나 공업 폐기물 등도 사용할 수 있다. 또, 리그닌 함유 재료로는 천연 리그닌을 함유하는 재료뿐만 아니라, 리그노셀룰로오스 재료를 펄핑 처리한 후에 얻어지는 이른바 변성된 리그닌을 함유하는 폐액인 흑액도 이용할 수 있다.

<50> 리그닌 함유 재료 또는 리그닌 함유 재료 중의 리그닌을 미리 페놀 화합물에 의해 용매화한다. 리그닌 함유 재

료를 페놀 화합물로 용매화하기 위해서는 액체의 페놀 화합물을 리그닌 함유 재료에 공급해도 되고, 액체 혹은 고체의 페놀 화합물을 적당한 용매에 용해하여 리그닌 함유 재료에 공급해도 된다. 리그닌 함유 재료 중의 리그닌과 페놀 화합물이 충분히 접촉하여 친화할 수 있도록 도달되면 된다. 충분히 리그닌에 페놀 화합물이 도달된 후에는 과잉의 페놀 화합물을 증류제거해도 된다. 또, 리그닌 함유 재료에 대한 페놀 화합물의 송달에 이용한 용매를 증류제거하는 것이 바람직하다. 페놀 화합물에 의한 용매화는 구체적으로는 액체의 페놀 화합물에 리그닌 함유 재료를 침지하거나, 액체 혹은 고체의 페놀 화합물을 해당 페놀 화합물이 용해하는 용매에 용해시킨 것을 리그닌 함유 재료에 함침시키는 등으로 실시할 수 있다.

<51> (페놀 화합물)

<52> 페놀 화합물로는 1가의 페놀 화합물, 2가의 페놀 화합물, 또는 3가의 페놀 화합물 등을 이용할 수 있다. 1가의 페놀 화합물의 구체적인 예로는 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 페놀, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 나프톨, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 안트롤, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 안트라퀴놀 등을 들 수 있다. 2가의 페놀 화합물의 구체적인 예로는 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 카테콜, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 레조르시놀, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 히드로퀴논 등을 들 수 있다. 3가의 페놀 화합물의 구체적인 예로는 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 피로가롤 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 1가의 페놀 화합물, 2가의 페놀 화합물 및 3가의 페놀 화합물 가운데 1종 혹은 2종 이상을 이용할 수 있으나, 바람직하게는 1가의 페놀을 이용한다.

<53> 1가 내지 3가의 페놀 화합물이 가지고 있어도 되는 치환기의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 임의의 치환기를 가지고 있어도 되나, 바람직하게는 전자 흡인성의 기(할로젠 원자 등) 이외의 기이며, 예를 들면, 탄소수가 1 ~ 4, 바람직하게는 탄소수가 1 ~ 3인 저급 알킬기 함유 치환기이다. 저급 알킬기 함유 치환기로는, 예를 들면, 저급 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기 등), 저급 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등)이다. 또, 아릴기(페닐기 등)의 방향족계의 치환기를 가지고 있어도 된다. 또, 수산기 함유 치환기여도 된다.

<54> 이러한 페놀 화합물은 그 페놀성 수산기에 대해 오르토 위치 혹은 파라 위치의 탄소 원자가 리그닌의 페닐프로판 유니트의 C1 위치의 탄소에 결합함으로써 1,1-디페닐프로판 유니트가 형성되게 된다. 따라서, 적어도 1개의 도입 사이트를 확보하기 위해서는 오르토 위치 및 파라 위치 가운데 적어도 하나의 위치에 치환기를 가지고 있지 않는 것이 바람직하다. 도 3에 나타내는 바와 같이 페놀 화합물의 페놀성 수산기의 오르토 위치 탄소 원자가 상기 C1 위치에 결합해서 형성된 유니트를 오르토 위치 결합 유니트라고 하고, 페놀 화합물의 페놀성 수산기의 파라 위치 탄소 원자가 상기 C1 위치에 결합해서 형성된 유니트를 파라 위치 결합 유니트라고 한다.

<55> 이상으로부터, 본 발명에서는 무치환 페놀 화합물 이외에, 적어도 하나의 무치환의 오르토 위치 혹은 파라 위치를 갖는 각종 치환 형태의 페놀 화합물의 1종 혹은 2종 이상을 적절히 선택해서 이용할 수 있다.

<56> 오르토 위치 결합 유니트를 갖는 리그노페놀 유도체를 선택적으로 얻기 위해서는 적어도 하나의 오르토 위치(바람직하게는 모든 오르토 위치)에 치환기를 가지고 있지 않은 페놀 화합물을 이용한다. 또, 적어도 하나의 오르토 위치(2 위치 혹은 6 위치)가 치환기를 갖지 않고, 파라 위치(4 위치)에 치환기를 갖는 페놀 화합물(전형적으로는 2,4 위치 치환 1가 페놀 유도체)이 바람직하다. 가장 바람직하게는 모든 오르토 위치가 치환기를 갖지 않고, 파라 위치에 치환기를 갖는 페놀 화합물(전형적으로는 4 위치 치환 1가 페놀 화합물)이다. 따라서, 4 위치 치환 페놀 화합물 및 2,4 위치 치환 페놀 화합물을 1종 혹은 2종 이상 조합해서 이용할 수 있다.

<57> 파라 위치 결합 유니트를 갖는 리그노페놀 유도체를 선택적으로 얻기 위해서는 파라 위치에 치환기를 가지고 있지 않은 페놀 화합물(전형적으로는 2 위치(혹은 6 위치) 치환 1가 페놀 화합물)이 바람직하고, 보다 바람직하게는 동시에 오르토 위치(바람직하게는 모든 오르토 위치)에 치환기를 갖는 페놀 화합물(전형적으로는 2,6 위치 치환 1가 페놀 화합물)을 이용한다. 즉, 2 위치(혹은 6 위치) 치환 페놀 화합물 및 2,6 위치 치환 페놀 중 1종 혹은 2종 이상을 조합해서 이용하는 것이 바람직하다.

<58> 이상으로부터, 페놀 유도체의 바람직한 구체예로는 p-크레졸, 2,6-디메틸 페놀, 2,4-디메틸 페놀, 2-메톡시 페놀(Guaiacol), 2,6-디메톡시 페놀, 카테콜, 레조르시놀, 호모카테콜, 피로가롤 및 플로로글루시놀 등을 들 수 있다. p-크레졸을 이용함으로써 높은 도입 효율을 얻을 수 있다.

<59> (산)

<60> 페놀 화합물로 용매화한 리그닌 함유 재료와 접촉시키는 산으로는 특별히 한정하지 않으며, 리그노페놀 유도체를 생성할 수 있는 범위에서 각종 무기산이나 유기산을 사용할 수 있다. 따라서, 황산, 인산, 염산 등의 무기산 이외에, p-톨루엔 술폰산, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로 아세트산, 포름산 등을 사용할 수 있다. 리

그닌 함유 재료로서 리그노셀룰로오스계 재료를 사용하는 경우에는 셀룰로오스를 팽윤시키는 작용을 가지고 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 65 중량% 이상의 황산(바람직하게는 72 중량%의 황산), 85 중량% 이상의 인산, 38 중량% 이상의 염산, p-톨루엔 술폰산, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로 아세트산, 포름산 등을 들 수 있다. 바람직한 산은 85 중량% 이상(바람직하게는 95 중량% 이상)의 인산, 트리플루오로 아세트산 또는 포름산이다.

<61> 리그닌 함유 재료 중의 리그닌을 리그노페놀 유도체로 변환하여 분리하는 방법으로는 각종 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 리그닌 함유 재료에, 액체 형상의 페놀 유도체(상기에서 설명한 것, 예를 들면, p-크레졸)를 침투시켜, 리그닌을 페놀 유도체에 의해 용매화시키고, 이어서 리그노셀룰로오스계 재료에 산(상기에서 설명한 것, 예를 들면, 72% 황산)을 첨가하고 혼합하여 셀룰로오스 성분을 용해한다. 이 방법에 의하면, 리그닌이 저분자화되고, 동시에 그 기본 구성 단위의 C1 위치에 페놀 화합물이 도입된 리그노페놀 유도체가 페놀 화합물상으로 생성된다. 이 페놀 화합물상으로부터 리그노페놀 유도체가 추출된다. 리그노페놀 유도체는, 예를 들면, 리그닌 중의 벤질 아릴 에테르 결합이 개열하여 저분자화된 리그닌의 저분자화체의 집합체로서 얻어진다. 도 4는 페닐프로판 유니트를 갖는 천연 리그닌에 대해 상분리 처리를 실시함으로써, 본 발명에서의 리그노페놀 유도체를 얻게 되는 것을 나타내고 있다.

<62> 페놀 화합물상으로부터의 리그노페놀 유도체의 추출은, 예를 들면, 다음의 방법으로 실시할 수 있다. 즉, 페놀 화합물상을 매우 과잉의 에틸에테르에 첨가하여 얻은 침전물을 모아서 아세톤에 용해한다. 아세톤 불용부를 원심분리에 의해 제거하고, 아세톤 가용부를 농축한다. 이 아세톤 가용부를 매우 과잉의 에틸에테르에 적하하고, 침전 분획을 모은다. 이 침전 분획으로부터 용매를 증류제거하여 리그노페놀 유도체를 얻는다. 또한, 조(crude) 리그노페놀 유도체는 페놀 화합물상이나 아세톤 가용 분획을 간단히 감압 증류에 의해 제거함으로써 얻을 수 있다.

<63> 또, 리그닌 함유 재료에, 고체상 혹은 액체상의 페놀 화합물을 용해한 용매(예를 들면, 에탄올 혹은 아세톤)를 침투시킨 후, 용매를 증류제거(페놀 화합물의 수작)했을 경우에도, 앞의 방법과 마찬가지로 리그노페놀 유도체가 생성된다. 이 방법에서는 생성된 리그노페놀 유도체는 액체 페놀 화합물로 추출 분리할 수 있다. 혹은, 전체 반응액을 과잉의 수중에 투입하여 불용 분획을 원심분리로 모으고, 탈산한 후, 건조한다. 이 건조물에 아세톤 혹은 알코올을 첨가하여 리그노페놀 유도체를 추출한다. 또한, 이 가용 분획을 제1의 방법과 마찬가지로, 과잉의 에틸에테르 등에 적하하여 리그노페놀 유도체를 불용 분획으로서 얻을 수도 있다. 이상, 리그노페놀 유도체의 조제 방법의 구체적인 예를 설명했지만, 이것들로 한정되는 것이 아니라, 이것들에 적절히 개량을 가한 방법으로 조제할 수도 있다.

<64> 또한, 페놀 화합물에 의한 리그닌의 용매화와 진한 산에 의한 탄수화물의 팽윤에 기초한 조직 구조의 파괴를 조합하여 리그닌의 불활성화를 억제하면서, 리그노셀룰로오스계 재료를 탄수화물과 리그노페놀 유도체로 분리하는 방법은 일본 특개평2-233701호에 개시되어 있다. 이 밖에, 리그노페놀 유도체에 관한 보다 일반적인 기재 및 그 제조 프로세스에 대해서는 국제공개 W099/14223호 공보, 일본 특개평9-278904호 공보, 일본 특개2001-64494호, 일본 특개2001-261839호, 상청역 특개2001-131201호, 일본 특개2001-34233호, 일본 특개2002-105240호에 기재되어 있다(이들 특허문헌에 기재된 내용은 모두 인용에 의해 본 명세서 내에 받아들여지는 것으로 한다).

<65> (2차 유도체)

<66> 또, 본 발명에서 이용하는 리그닌 유도체는 이 리그노페놀 유도체에 대해 추가적으로 화학적인 수식을 실시해 얻어지는 2차 유도체를 포함하고 있다. 2차 유도체로는 리그노페놀 유도체로부터 유도되는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 리그노페놀 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기가 도입된 유도체를 들 수 있다. 또, 리그노페놀 유도체를 알칼리 처리해서 얻어지는 유도체를 들 수 있다.

<67> (아실기 도입 2차 유도체)

<68> 아실기가 도입된 2차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 1,1-디페닐프로판 유니트나 페닐프로판 유니트 등에 있는 페놀성 OH기의 수소 원자가 -COR기(아실기)로 치환된 구조를 가지고 있다. 아실기 도입 2차 유도체는 무수 아세트산 등의 아실화제와 리그노페놀 유도체를 반응시킴으로써 얻어진다. 아실기로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 발레릴기, 벤조일기 및 톨루오일기 등을 들 수 있으나, 바람직하게는 아세틸기이다. 해당 아실기 도입 반응에 의해 수산기가 보호된다. 이 때문에, 수산기에 의한 특성 발현이 억제되게 된다. 예를 들어, 수소 결합이 저감되어, 회합성을 저하시킬 수 있는 경우가 있다. 이 아실기 도입 반응은 일반적인 아

실기 도입 반응 조건을 리그노페놀 유도체에 적절히 적용하여 실시할 수 있다. 또한, 아세틸 클로라이드 등의 카르복시산 모노할라이드를 이용해도 아실기를 도입할 수 있다.

<69> (카르복실기 도입 2차 유도체)

<70> 카르복실기가 도입된 2차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 페놀성 수산기의 수소 원자가 -CORCOOH기로 치환된 구조를 가지고 있다. 이러한 카르복실기 도입 2차 유도체는 산 디클로라이드 등의 산 디(혹은 그 이상의)할라이드를 이용하여 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기를 에스테르화하는 동시에 카르복실기를 도입함으로써 얻어진다. 예를 들면, 산 할라이드로는 아디프산 디클로라이드나 말레인산 디클로라이드, 테레프탈산 디클로라이드 등을 이용할 수 있다. 이들 산 할로겐화물을 이용한 에스테르화 반응에 대해서는 당업자에게 주지이며, 일반적인 반응 조건을 리그노페놀 유도체에 대해서도 적절히 적용해서 실시할 수 있다.

<71> (아미드기 도입 2차 유도체)

<72> 아미드기가 도입된 2차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 2중 결합 혹은 상기 카르복실기를 갖는 2차 유도체의 해당 카르복실기에 아미드기(-CONHR)를 갖는 구조를 가지고 있다. 아미드기의 R로는 탄소수 1 ~ 5 정도의 저급 직쇄 혹은 분기 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 9 정도의 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로알킬기, 알킬아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있다. 아미드기 도입 2차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 2중 결합 혹은 상기 카르복실기 도입 반응후에 해당 카르복실기에 대해 아미드기를 도입함으로써 얻어진다. 이들 부분에 대한 아미드기 도입 반응에 대해서는 종래 공지와 각종 시약 및 조건을 적절히 선택해서 이용할 수 있다.

<73> (가교성기 도입 2차 유도체)

<74> 가교성이 도입된 2차 유도체는 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기의 오르토 위치 및/또는 파라 위치에 가교성기를 갖는 구조를 가지고 있다. 이러한 가교성기 도입 2차 유도체는 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기를 해리할 수 있는 상태하에서, 리그노페놀 유도체에 가교성기 형성 화합물을 혼합해서 반응시키는 것에 의해 얻어진다. 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기가 해리할 수 있는 상태는 통상 적당한 알칼리 용액 중에서 형성된다. 사용하는 알칼리의 종류, 농도 및 용매는 리그노페놀 유도체의 페놀성 수산기가 해리하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 0.1 N의 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있다.

<75> 이와 같은 조건하에서, 가교성기는 페놀성 수산기의 오르토 위치 또는 파라 위치에 도입되므로, 이용한 페놀 화합물의 종류나 조합에 의해, 가교성기의 도입 위치가 대략 결정된다. 즉, 오르토 위치 및 파라 위치에서 2 치환되어 있는 경우에는 도입 페놀핵에는 가교성기는 도입되지 않으며, 리그닌 모체축의 페놀성 방향핵에 도입되게 된다. 모체축의 페놀성 방향핵은 주로 리그노페놀 유도체의 폴리머 말단에 존재하기 때문에, 주로 폴리머 말단에 가교성기가 도입된 프리폴리머를 얻을 수 있다. 또, 오르토 위치 및 파라 위치에서 1 치환 이하의 경우에는 도입 페놀핵과 리그닌 모체의 페놀성 방향핵에 가교성기가 도입되게 된다. 따라서, 폴리머 사슬의 단말 이외에, 그 길이에 걸쳐 가교성기가 도입되어 다관능성의 프리폴리머를 얻을 수 있다.

<76> 리그노페놀 유도체에 도입하는 가교성기의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 리그닌 모체축의 방향핵, 혹은 도입 페놀 화합물의 방향핵에 도입 가능한 것이면 된다. 가교성기로는 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 1-히드록시발레릴알데히드기 등을 들 수 있다. 가교성기 형성 화합물로는 구핵성 화합물로서, 결합후에 가교성기를 형성하거나 혹은 유지하는 화합물이다. 예를 들어, 포름알데히드나 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 글루타르알데히드류 등을 들 수 있다. 도입 효율 등을 고려하면 포름알데히드를 이용하는 것이 바람직하다.

<77> 다음에, 알칼리액 중에 리그노페놀 유도체와 가교성기 형성 화합물이 존재하는 상태에서, 필요에 따라 이 액체를 가열함으로써 가교성기가 페놀핵에 도입된다. 가열 조건은 가교성기가 도입되는 한 특별히 한정되지 않으나, 40 ~ 100°C가 바람직하다. 40°C 미만에서는 가교성기 형성 화합물의 반응율이 매우 낮아 바람직하지 않고, 100°C 보다 높으면 가교성기 형성 화합물 자신의 반응 등과 같은 리그닌에 대한 가교성기 도입 이외의 부반응이 활발하게 되므로 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 50 ~ 80°C이며, 예를 들면 약 60°C가 특히 바람직하다. 반응은 반응액을 냉각하는 등에 의해 정지하고, 적당한 농도의 염산 등에 의해 산성화(pH 2 정도)하며, 세정, 투석 등에 의해 산, 미반응의 가교성기 형성 화합물을 제거한다. 투석후 동결건조 등에 의해 시료를 회수한다. 필요하면 오산화이인 상에서 감압 건조한다.

<78> 이렇게 해서 얻어지는 가교성의 2차 유도체는 리그노페놀 유도체 중의 페놀성 수산기에 대한 오르토 위치 및/또는 파라 위치에 가교성기를 갖게 된다. 본 2차 유도체의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 통상은 2000 ~ 20000, 바람직하게는 2000 ~ 10000 정도이다. 또, 가교성기의 도입량은 통상 0.01 ~ 1.5 몰/C9 단위

정도인 것이 많다.

- <79> (알칼리 처리에 의한 2차 유도체)
- <80> 알칼리 처리에 의한 2차 유도체의 한 형태는 아릴 쿠마란 유닛을 가지고 있다. 아릴 쿠마란 유닛은 도 5에 나타내는 바와 같이 리그닌의 페닐프로판 유닛의 C1 위치에 그 오르토 위치에서 도입된 페놀 화합물이 그것이 도입된 페닐프로판 유닛과 쿠마란 골격을 구성하는 것이다. 즉, 아릴 쿠마란 유닛은 리그닌 유도체의 오르토 위치 결합 디페닐프로판 유닛이 변환되어 형성되는 것이다. 또한, 알칼리 처리에 의한 2차 유도체는 아릴 쿠마란 유닛 이외에, 미변환된 오르토 위치 결합 디페닐프로판 유닛, 파라 위치 결합 디페닐프로판 유닛 및 페닐프로판 유닛으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 유닛을 가질 수도 있다.
- <81> 오르토 위치 결합 유닛, 즉 도입한 페놀 화합물의 페놀성 수산기의 오르토 위치가 C1 위치에 도입된 오르토 위치 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체에서는 알칼리 처리에 의해, 도 4에 나타내는 바와 같이 도입 페놀 화합물의 페녹시드 이온에 의한 C2 위치 탄소의 공격이 발생한다. 일단 이 반응이 발생하면, C2 위치의 아릴 에테르 결합이 개열하고, 예를 들면, 완화된 알칼리 처리에서는 도 4에 나타내는 바와 같이 리그노페놀 유도체가 오르토 위치 결합 유닛을 갖는 경우, 해당 도입 페놀 유도체의 해당 페놀성 수산기가 개열하고, 발생한 페녹시드 이온이 C2 아릴 에테르 결합을 구성하는 C2 위치를 분자내 구핵 반응적으로 공격하고, 해당 에테르 결합을 개열시켜 저분자화할 수 있다. C2 아릴 에테르 결합의 개열에 의해, 리그닌의 모핵에 페놀성 수산기가 생성되게 된다(도 4 우측, 점선원 내 참조). 또, 해당 분자내 구핵 반응에 의해, 도입 페놀핵이 그것이 도입된 페닐 프로판 단위와 쿠마란 골격을 형성한 구조(아릴 쿠마란 유닛)가 발현된다. 이러한 결과, 페놀 유도체측에 있던 페놀성 수산기(도 4 좌측, 점선원 내)가 리그닌 모핵측(도 3 우측, 점선원 내)에 이동된 것이 된다. 이와 같은 변화에 의해, 이 2차 유도체는 리그노페놀 유도체와는 다른 광흡수 특성을 가질 수 있게 된다.
- <82> 알칼리 처리 반응은 리그노페놀 유도체를 알칼리와 접촉시킴으로써 실시한다. 바람직하게는 가열한다. 예를 들면, 해당 알칼리 처리는 구체적으로는 리그노페놀 유도체를 알칼리 용액에 용해하고, 일정 시간 반응시키고, 필요하면 가열함으로써 실시한다. 이 처리에 이용할 수 있는 알칼리 용액은 리그노페놀 유도체 중의 도입 페놀 화합물의 페놀성 수산기를 해리시킬 수 있는 것이면 되며, 특별히 알칼리의 종류 및 농도, 용매의 종류 등은 한정되지 않는다. 알칼리하에서 상기 페놀성 수산기의 해리가 생기면, 인접기 관여 효과에 의해 쿠마란 구조가 형성되기 때문이다. 예를 들면, p-크레졸을 도입한 리그노페놀 유도체에서는 수산화나트륨 용액을 이용할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 용액의 알칼리 농도 범위는 0.5 ~ 2N으로 하고 처리 시간은 1 ~ 5시간 정도로 할 수 있다. 또, 알칼리 용액 중의 리그노페놀 유도체는 가열되는 것에 의해 용이하게 쿠마란 구조를 발현한다. 가열시의 온도, 압력 등의 조건은 특별히 한정하는 일 없이 설정할 수 있다. 예를 들면, 알칼리 용액을 100℃ 이상(예를 들면, 140℃ 정도)으로 가열함으로써 리그노페놀 유도체의 저분자화를 달성할 수 있다. 또한, 알칼리 용액을 가압하에서 그 비점 이상으로 가열하여 리그노페놀 유도체의 저분자화를 실시해도 된다.
- <83> 또한, 같은 알칼리 용액으로 같은 농도에서는 가열 온도가 120℃ ~ 140℃의 범위에서는 가열 온도가 높을수록 C2-아릴 에테르 결합의 개열에 의한 저분자화가 촉진되는 것을 알고 있다. 또, 상기 온도 범위에서, 가열 온도가 높을수록 리그닌 모체 유래의 방향족 유래의 페놀성 수산기가 증가하여, 도입된 페놀 화합물 유래의 페놀성 수산기가 감소하는 것을 알고 있다. 따라서, 저분자화의 정도 및 페놀성 수산기 부위의 C1 위치 도입 페놀 화합물측으로부터 리그닌 모체의 페놀핵에 대한 변환의 정도를 반응 온도에 의해 조절할 수 있다. 즉, 저분자화가 촉진되고, 혹은 보다 많은 페놀성 수산기 부위가 C1 위치 도입 페놀 화합물측으로부터 리그닌 모체로 변환된 아릴 쿠마란체를 얻기 위해서는 80 ~ 140℃ 정도의 반응 온도가 바람직하다.
- <84> 오르토 위치 결합 유닛에서의 C1 페놀핵의 인접기 관여에 의한 C2-아릴 에테르의 개열은 상술한 바와 같이 아릴 쿠마란 구조의 형성을 수반하나, 반드시 아릴 쿠마란이 효율적으로 생성하는 조건하(140℃ 부근)에서 실시할 필요는 없고, 재료에 따라, 혹은 목적에 따라 보다 높은 온도(예를 들면 170℃ 부근)에서 실시할 수도 있다. 이 경우, 일단 생성한 쿠마란 환은 개열하여, 도입 페놀 화합물측에 페놀성 수산기가 재생된다. 또한, 아릴기 이동에 수반하는 분자 형태 변동에 의한 공역계의 새로운 발현에 의해 리그노페놀 유도체나 상기한 아릴 쿠마란 유닛을 갖는 2차 유도체와는 다른 광흡수 특성을 발현시킬 수 있다.
- <85> 이상으로부터, 알칼리 처리에서의 가열 온도는 특별히 한정되지 않으나, 필요에 따라 80℃ 이상 200℃ 이하에서 실시할 수 있다. 80℃를 크게 밀돌면 반응이 충분히 진행하지 않고, 200℃를 크게 넘으면 바람직하지 않은 부반응이 과생하기 쉬워지기 때문이다.
- <86> 아릴 쿠마란 유닛의 형성과 그에 따른 저분자화를 위한 처리의 바람직한 일례로는 0.5N의 수산화나트륨 수용

액을 알칼리 용액으로서 이용하고, 오토클레이브 내 140℃에서 가열 시간 60분이라는 조건을 들 수 있다. 특히, 이 처리 조건은 p-크레졸 또는 2,4-디메틸 페놀로 유도체화한 리그노페놀 유도체에 바람직하게 이용된다. 또, 새로운 공역계의 발현을 수반하는 알칼리 처리의 일례로는 0.5N의 수산화나트륨 수용액을 알칼리 용액으로서 이용하여, 오토클레이브 내 170℃에서 가열 시간 20분 ~ 60분이라는 조건을 들 수 있다.

<87> (고차 유도체)

<88> 이상 설명한 바와 같이 리그노페놀 유도체에 대해 각종 화학 수식을 실시하는 것에 의해 각종 2차 유도체를 얻을 수 있으나, 이들 2차 유도체에 대해서, 새로운 화학 수식, 예를 들면, 상기한 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기 등의 도입 처리 및 알칼리 처리의 어느 것 혹은 2종 이상을 실시함으로써, 리그노페놀 유도체의 고차 유도체를 얻을 수 있다. 이 경우, 실시된 처리에 의해 발생한 구조적 특징을 조합하여 유지하는 고차 유도체를 얻을 수 있다. 예를 들면, 알칼리 처리와 가교성기 도입 반응에 의하면, 아릴 쿠마란 유니트나 새로운 공역계 등의 구조와 소정 부위에 도입된 가교성기를 갖는 고차 리그닌 유도체를 얻을 수 있다. 또, 알칼리 처리와 아실기 도입 반응 등의 수산기 보호 처리에 의하면, 아릴 쿠마란 유니트나 새로운 공역계 등의 구조와 아실기 등의 수산기 보호기를 갖는 고차 리그닌 유도체를 얻을 수 있으며, 가교성기 도입 반응과 아실기 도입 반응 등의 수산기 보호 처리와의 조합에 의하면, 소정 부위에 도입된 가교성기와 아실기 등의 수산기 보호기를 갖는 고차 리그닌 유도체가 얻어진다.

<89> 또한, 이상 설명한 각종의 리그닌 유도체는 가열, 빛, 방사선 조사 등의 각종 에너지 조사가 이루어져 있어도 된다. 이들 중 어느 한 에너지 조사에 의해, 리그닌 유도체의 중합 등이 촉진되거나, 새롭게 형성되는 공역계에 의해 광흡수역이나 흡수 강도를 증대시킬 수 있다. 에너지 조사는 특별히 한정되지 않으며, 열선, 각종 광선, 방사선, 전자빔을 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 이들 에너지 조사는 리그닌 유도체의 분리 추출이나 순환 이용 등의 과정에서 실시할 수 있으며, 특히 공역계의 증가가 의도되어 있지 않아도 된다. 또한, 후술하는 바와 같이 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물에 대해 이들 에너지 조사를 실시할 수도 있다.

<90> (금속 산화물)

<91> 금속 산화물은 액성 매체 중에서 리그닌 유도체를 유지할 수 있는 것이면 되며, 특별히 한정하지 않고 전형 금속 및 천이 금속으로부터 1종 또는 2종 이상을 선택할 수 있다. 또한, 단순 산화물외 복합 산화물이어도 된다. 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 금속 산화물 반도체를 구성하는 금속인 티탄, 아연, 철, 코발트, 니켈, 구리, 주석, 인듐, 납, 니오브 등의 산화물을 이용할 수 있다. 구체적으로는 TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , Nb_2O_5 , PbO , In_2O_3 으로 할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 TiO , Nb_2O_5 이다. 가장 바람직하게는 TiO 이다.

<92> 금속 산화물로서, 예를 들면, 상기한 TiO_2 등의 반도체인 금속 산화물을 이용함으로써, 태양 전지용의 광증감제로서 이용할 수 있는 리그닌 유도체를 유지하는 반도체를 얻을 수 있다.

<93> 금속 산화물의 형태는 특별히 한정하지 않고, 분말(입자), 입상, 시트상 혹은 플레이트상, 막상, 혹은 이 이외의 3차원 형상을 갖는 각종 성형물이어도 된다. 막상으로서 이용하는 경우에는 적당한 재료 표면에 금속 산화물의 상을 적절히 층상 등에 형성해서 이용할 수 있다. 금속 산화물 상을 담지시키는 재료로는 특별히 한정하지 않고 다른 금속 산화물이어도 되고, 플라스틱, 금속 등이어도 된다. 또, 이와 같은 재료의 형태는 입상이어도 되고, 플레이트상 등이어도 되며, 이미 설명한 각종 성형물의 형태를 취할 수 있다. 어느 형태여도, 리그닌 유도체는 금속 산화물 입자 표면에 유지된다.

<94> 금속 산화물 입자를 이용하는 경우, 입자 지름은 특별히 한정하지 않고, 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 유지하여 고액 분리에 의해 분리할 수 있으면 되나, 평균 입자 지름으로서 500 nm 이하인 것이 바람직하다. 500 nm 이하이면 리그닌 유도체를 유지하여 고액 분리 가능한 상태를 형성하기 쉽기 때문이다. 보다 바람직하게는 300 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이며, 한층 바람직하게는 50 nm 이하이다. 가장 바람직하게는 20 nm 이하이다. 평균 입자 지름의 측정방법은, 예를 들면, TEM이나 SEM 등의 전자현미경을 이용한 관찰에 의한 입자 지름 측정방법(개수 기준에 의함)을 채용할 수 있다.

<95> 금속 산화물의 형태를 성형물로서 이용할 때에는 성형물은 치밀질이어도 다공질이어도 되나, 바람직하게는 다공질이다. 성형물의 형상은 성형물의 이용 형태에 따라 다르다. 예를 들면, 성형물이 입상인 경우에는 그대로 이용할 수 있는 이외에, 컬럼 등에 충전할 수 있으며, 시트상이나 플레이트상의 경우에는 필터로서 이용할 수 있다.

<96> 리그닌 유도체가 금속 산화물 표면에 유지되는 현상은 해명되어 있지는 않으나, 리그닌 유도체와 표면 근방의

금속 등과의 사이의 착체 형성 또는 리그닌 유도체의 금속 산화물 표면에 대한 화학적 상호 작용에 의한 흡착에 의한 것으로 추측된다. 착체는 금속 산화물 중의 금속 원자에 리그닌 유도체 중의 수산기의 산소 원자가 배위하는 것에 의한 것이 아닌가하고 추측된다. 또한, 이러한 추측 및 추론은 본 발명을 구속하는 것은 결코 아니다.

<97> (리그닌 유도체의 분리 방법)

<98> 다음에, 리그닌 유도체를 금속 산화물을 이용하여 분리하는 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 분리 방법은 액성 매체 중에서 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 리그닌 유도체를 금속 산화물에 유지시켜 액성 매체로부터 분리하는 분리 공정을 가지고 있다. 이하, 본 발명의 방법에서의 분리 공정에 대해 설명한다.

<99> (분리 공정)

<100> (액성 매체)

<101> 액성 매체의 종류는 특별히 문제되지 않으며, 수성 매체, 비수성 매체 및 이들 혼합액을 적절히 이용할 수 있다. 액성 매체의 태양은 리그닌 유도체를 분리할 필요성이 생긴 혼합계의 태양(예를 들면, 리그노페놀 유도체나 2차 유도체나 고차 유도체의 제조시)이나 리그닌 유도체의 종류나 리그닌 유도체의 용해성에 따라 여러 가지이다.

<102> 수성 매체로는 물 이외에 물에 가용인 유기용매와의 혼합액을 들 수 있다. 이러한 유기용매로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 1급 알코올, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세토니트릴 등을 들 수 있다. 물과의 혼합액을 구성할 때, 유기용매는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

<103> 또, 비수성 매체로는 통상의 유기용매를 이용할 수 있다. 유기용매로는 상기한 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 1급 알코올, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세토니트릴, 페놀 등의 극성 용매 이외에, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, n-헥산, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름 등의 비극성 용매를 들 수 있다. 이러한 유기용매는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

<104> 이러한 액성 매체의 액성은 특별히 한정되지 않으나, 산성 및 중성인 것이 바람직하다. 금속 산화물에 대한 리그닌 유도체의 유지는 산성 및 중성구역에서 발생하는 경향이 관찰되고 있기 때문이다. 바람직하게는 pH는 8 이하이며, 보다 바람직하게는 7 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 이하이다. 또한, 산성측의 pH의 한도는 특별히 한정하지 않으나, 산화티탄에 대한 수소 이온의 흡착, 황산을 혼합계에 포함하는 경우에 황산에 대한 산화티탄의 용해를 고려하면 pH는 1 이상인 것이 바람직하다.

<105> 리그닌 유도체는 금속 산화물과 접촉되기 전에는 액성 매체에 용해하고 있어도 되고 콜로이드 입자나 불용 입자의 상태로 존재하고 있어도 된다. 즉, 분리 공정에 제공될 때의 리그닌 유도체를 함유하는 액성 매체는 리그닌 유도체 용액 이외에, 리그닌 유도체 콜로이드액, 리그닌 유도체 현탁액 등(분산액) 중 어느 상태여도 된다. 본 발명의 분리 방법에 의하면, 리그닌 유도체의 존재 상태에 관계없이 금속 산화물과의 접촉에 의해 리그닌 유도체를 유지할 수 있다.

<106> 이러한 분리 공정에서는 액성 매체 중에 그 밖의 가용성 성분이나 불용성 성분이 포함되어 있어도, 리그닌 유도체가 선택적으로 금속 산화물에 유지된다. 이 때문에, 공존하는 불용 입자나 용해 성분이 있더라도 리그닌 유도체를 효율적으로 분리할 수 있다.

<107> 분리 공정은 액성 매체 중에서 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시켜, 리그닌 유도체를 금속 산화물에 유지시킴으로써 실시한다. 액성 매체 중에서 리그닌 유도체와 금속 산화물을 접촉시키기 위한, 리그닌 유도체와 액성 매체와 금속 산화물과의 혼합 순서 등은 특별히 한정하지 않고, 리그닌 유도체가 금속 산화물에 유지되는 범위이면 된다. 바람직하게는 리그닌 유도체를 함유하는 액성 매체를 미리 조제해 두고, 해당 액성 매체와 금속 산화물을 접촉시키도록 한다. 이렇게 함으로써 신속하게 리그닌 유도체를 금속 산화물에 유지시켜 액상으로부터 효율적으로 분리되기 때문이다. 이러한 실시 형태로는, 예를 들면, (1) 리그닌 유도체 용액 또는 분산액에 금속 산화물 입자를 첨가하기, (2) 리그닌 유도체를 함유하는 용액 또는 분산액을 금속 산화물의 다공질막 또는 금속 산화물을 담지시킨 필터를 통과시키기, (3) 리그닌 유도체를 함유하는 용액 또는 분산액을 금속 산화물 입

자 또는 금속 산화물상을 표면에 형성한 충전제를 충전한 칼럼에 도입하기 등을 들 수 있다.

- <108> 분리 공정에서의 온도는 특별히 한정되지 않고, 금속 산화물에 리그닌 유도체가 유지되는 온도이면 된다. 리그닌 유도체와 금속 산화물의 종류나 액성 매체의 종류 등에 따라서도 여러 가지 다른 경우가 있으나, 100℃ 이하이면 용이하게 분리 공정을 실시할 수 있다. 조작성을 고려하면 60℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40℃ 이하이다. 또, 하한은 조작성 등을 고려하면 0℃ 이상인 것이 바람직하다.
- <109> 또, 분리 공정에서는 리그닌 유도체를 함유하는 액성 매체에 대해 교반 등의 조작을 실시할 수도 있다. 금속 산화물과의 접촉 확률을 높이는데 바람직한 경우가 있기 때문이다.
- <110> 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물은 원심분리, 여과, 자연 침강 등의 통상의 고액 분리 방법에 의해 회수할 수 있다. 리그닌 유도체는 금속 산화물에 유지되어 있기 때문에 고액 분리를 용이하게 실시할 수 있다. 또, 유기용매를 포함하는 액성 매체에 용해한 리그닌 유도체는 종래 용매를 증류제거하여 리그닌 유도체를 회수하였으나, 본 발명에 의하면 열에너지를 이용하지 않고 회수가 가능하게 된다.
- <111> 또한, 금속 산화물의 입자 등을 이용하여 리그닌 유도체를 분리하는 경우에는 상기한 원심분리 등이 유효하지만, 이러한 금속 산화물의 회수 형태는 금속 산화물의 이용 형태에 의존한다. 즉, 금속 산화물을 미리 고정화한 경우, 예를 들면, 금속 산화물을 칼럼 충전 재료로 하는 리그닌 유도체 분리 칼럼의 형태로 하는 경우에는 리그닌 유도체는 분리 칼럼 내의 충전 재료에 유지된 상태이므로, 특별히 분리 회수할 필요는 없으며, 금속 산화물을 필터 재료로 하는 리그닌 유도체 분리 필터의 형태로 하는 경우에는 필터를 회수함으로써 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물을 회수할 수 있다.
- <112> (회수 공정)
- <113> 또한, 본 발명의 리그닌 유도체의 분리 방법은 리그닌 유도체의 회수 공정을 가질 수 있다. 회수 공정은 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물을 알칼리 조건하에 덩으로써, 금속 산화물로부터 리그닌 유도체를 회수하는 공정이다. 회수 공정에서의 알칼리 조건은 특별히 한정하지 않고, 리그닌 유도체를 유지한 금속 산화물을 리그닌 유도체가 금속 산화물로부터 분리할 수 있을 정도의 알칼리성으로 하면 된다. 리그닌 유도체가 금속 산화물로부터 분리되었는지의 여부는 알칼리성 액성 매체 중의 리그닌 유도체의 양이나 알칼리성 액성 매체의 색의 변화 및/또는 금속 산화물의 탈색 등에 기초하여 판단할 수 있다. 금속 산화물로부터 분리된 리그닌 유도체는 알칼리성 액성 매체 중에 용해 또는 분산된 상태로 회수되게 된다(그대로로 하였음).
- <114> 또한, 금속 산화물을 고정화하여 이용한 경우, 예를 들면, 리그닌 유도체 분리 칼럼을 이용한 경우에는 필요에 따라 적절히 분리 칼럼을 세정한 후, 분리 칼럼에 리그닌 유도체를 분리 가능할 정도의 알칼리성의 이동상을 공급하여 리그닌 유도체를 회수할 수 있다. 또, 리그닌 유도체 분리 필터를 이용한 경우에는 필터 재료를 필요에 따라 세정하고, 필터 재료를 알칼리성 액성 매체에 침지 등을 함으로써 리그닌 유도체를 회수할 수 있다.
- <115> 회수용 액성 매체로는 무기 또는 유기 알칼리를 포함하는 알칼리성 용매를 이용할 수 있다. 무기 알칼리로는 NaOH, KOH, NH₄OH 등을 들 수 있다. 유기 알칼리로는 트리에틸아민 등의 유기 아민류 등을 들 수 있다. 바람직하게는 NaOH 등의 무기 알칼리이다. 알칼리의 강도는 리그닌 유도체를 금속 산화물로부터 해방할 수 있을 정도이며 되고, 이미 기재한 바와 같이 리그닌 유도체가 금속 산화물에 유지되기 쉬운 중성 ~ 산성구역 pH(pH 8 이하)보다도 알칼리성이면 좋다. 용매는 물, 물과 유기용매와의 혼합액 및 유기용매로부터 적절히 선택해서 이용할 수 있다. 유기용매로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 1급 알코올, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세토니트릴 등의 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.
- <116> 회수 공정에서는 특별히 가열할 필요는 없으며, 가열하지 않아도 리그닌 유도체를 금속 산화물로부터 해방할 수 있다. 상기한 바와 같이 알칼리 조건하에서는 가열에 의해 알칼리 분해 반응이 발생할 가능성이 있기 때문에, 특별히 알칼리 분해 반응을 의도하지 않는 경우에는 100℃ 이하인 것이 바람직하다. 100℃ 이하이면, 리그닌 유도체의 알칼리 분해 반응을 효과적으로 회피하여 리그닌 유도체를 회수할 수 있다. 보다 바람직하게는 80℃ 이하 정도이며, 더욱 바람직하게는 60℃ 이하, 더욱 바람직하게는 40℃ 이하로 한다.
- <117> 리그닌 유도체를 유지하고 그 후 분리한 금속 산화물은 재이용이 가능하다. 잔류하는 표면 흡착물을 제거하는 세정 조작 및/또는 소성 조작이 유효하다. 무기 화합물 등은 물이나 산 또는 알칼리에 의해 세정함으로써 용이하게 제거할 수 있으며, 유기 화합물은 필요한 온도, 예를 들면, 200℃ 정도 혹은 그 이상의 소성에 의해서 용

이하에 제거할 수 있다. 금속 산화물이 광촉매 작용을 갖는 경우에는 광촉매 작용에 의해 표면 유기 화합물을 분해 제거하는 것도 가능하다.

- <118> (리그닌 유도체의 제조 방법)
- <119> 본 발명에 의하면, 적어도 상기 분리 공정을 갖는 리그닌 유도체의 제조 방법도 제공된다. 이 제조 방법에 의하면, 리그닌 유도체를 생성시킨 반응계로부터 용이하게 리그닌 유도체를 분리할 수 있다. 리그닌 유도체의 제조 방법에서 상기 분리 공정을 실시하는 경우로는, 리그닌 유도체를 포함하는 액성 매체로서 리그닌 유도체의 합성 반응액인 경우가 해당한다.
- <120> 예를 들면, 리그노셀룰로오스계 재료로부터 리그노페놀 유도체를 합성한 후의 산성 수성 반응액(셀룰로오스를 포함함)에 대해서도 실시할 수 있다. 이러한 산성 반응액(현탁 상태)(pH는 1 ~ 4 정도)에서는 리그노페놀 유도체는 일부 물에 용해하여 대부분이 불용성 상태로 존재하며, 당분의 대부분이 물에 용해한 상태로 존재한다. 이 때문에, 일단 불용 분획을 회수한 뒤, 유기용매로 리그노페놀 유도체를 추출할 필요가 있다. 그렇지만, 이 산성 반응액에 금속 산화물 입자를 첨가하는 등 하여, 산성 반응액과 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 산성 반응액 중의 리그노페놀 유도체는 금속 산화물에 신속하게 유지되어 황색의 침전을 생성하고, 상청액은 투명해진다. 이것은 이 산성 반응액에서 불용성이었던 리그노페놀 유도체가 금속 산화물과 접촉해서 유지되어 침전한 것을 의미한다. 또한, 리그노셀룰로오스계 재료로부터의 리그닌의 리그노페놀 유도체로의 분리를 방해하지 않는 범위에서, 리그노페놀 유도체의 합성 중의 산성 반응액에 금속 산화물을 첨가할 수도 있다. 이렇게 함으로써, 합성되는 리그노페놀 유도체는 액성 매체 중에서 합성되면 신속하게 금속 산화물과 접촉해서 액상으로부터 고상층으로 분리되게 된다.
- <121> 리그닌 유도체로는 리그노페놀 유도체뿐만 아니라 각종 2차 유도체나 고차 유도체에도 적용할 수 있다. 예를 들면, 알칼리 처리 2차 유도체의 제조에 있어서는 리그노페놀 유도체를 알칼리하에서 가열하고, 반응을 정지시키기 위해 중화를 실시하지만, 이 중화할 때 또는 중화후에 반응액과 금속 산화물을 접촉시킴으로써 알칼리 2차 유도체를 금속 산화물에 유지시켜 분리할 수 있다.
- <122> 또, 아실기 등의 페놀성 수산기의 보호기를 도입한 2차 유도체의 합성시에도, 2차 유도체가 합성된 반응액과 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 이러한 2차 유도체를 금속 산화물에 유지시켜 분리할 수 있다.
- <123> 분리 공정을 실시할 때에는 반응액의 pH 등의 액성을 분리 공정에 이용하는 액성 매체에 바람직한 pH 등으로 적절히 조정할 수 있다. 또, 필요에 따라, 이러한 분리 공정후에, 리그닌 유도체의 회수 공정을 실시할 수 있다. 회수 공정을 실시함으로써, 리그닌 유도체는 알칼리성 매체에 용해 또는 분산된 상태로 회수된다.
- <124> 또, 금속 산화물은 리그닌 유도체의 제조시에서 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계로부터 리그닌 유도체를 분리할 뿐만 아니라, 리그닌 유도체의 합성시의 담체로서 이용할 수도 있다. 즉, 금속 산화물에 유지시킨 상기 리그닌 유도체에 대해 아실기, 카르복실기, 아미드기 및 가교성기의 각 관능기의 도입 반응 및 알칼리 처리 반응으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수식을 실시하는 수식 반응 공정을 실시하는 것이 가능하다. 금속 산화물에 유지된 상태에도, 2차 유도체화를 위한 소정의 조건하에 노출됨으로써, 리그닌 유도체에 소정의 수식이 실시되게 된다. 이렇게 함으로써, 리그닌 유도체를 금속 산화물상에서 순차로 수식할 수 있게 되어, 분리 등의 조작을 생략 또는 용이하게 할 수 있다.
- <125> 이 수식 반응 공정은 금속 산화물상에 유지된 상태의 상기 리그닌 유도체를 수식하는 공정으로 할 수 있다. 예를 들면, 아실화, 아미드화, 카르복실화 등의 수식에서는 금속 산화물에 유지된 상태의 리그닌 유도체를 그 유지 상태가 유지된 채로 수식할 수 있다. 그리고, 수식후의 리그닌 유도체도 그대로 용이하게 금속 산화물에 유지시킬 수 있다. 한편, 예를 들면, 알칼리 처리에 관해서는 리그닌 유도체가 금속 산화물로부터 분리하기 쉬운 조건이므로, 수식 반응 공정을 실시함으로써 리그닌 유도체는 금속 산화물로부터 분리되게 된다. 즉, 수식된 리그닌 유도체는 금속 산화물로부터 분리되어 알칼리 처리액층에 회수할 수 있다. 또한, 이러한 알칼리 처리액의 액성을 중성 ~ 산성구역에 중화함으로써, 알칼리 처리 반응을 정지시킬 수 있는 동시에, 알칼리 처리 유도체를 금속 산화물에 다시 유지시킬 수도 있다.
- <126> 이와 같이 금속 산화물에 유지시킨 리그닌 유도체에 대해 여러 가지 2차 유도체화 등의 수식 공정을 실시함으로써, 리그노셀룰로오스계 재료로부터 금속 산화물상에 유지하여 분리한 리그노페놀 유도체에 대해, 그대로 2차 유도체화 처리를 실시할 수 있게 된다. 또, 리그닌 유도체의 분리나 정제에 이용되어 리그닌 유도체를 유지한 상태인 금속 산화물에 수식 반응 공정을 실시함으로써, 리그닌 유도체의 분리나 정제 공정을 간략화하여 용이하게 수식을 할 수 있게 된다. 또한, 사용이 끝난 제품으로부터 금속 산화물을 이용하여 리그닌 유도체를 회수할

때, 금속 산화물에 유지된 상태인 리그닌 유도체에 수식 반응 공정을 실시함으로써, 리그닌 유도체의 재이용을 용이하게 할 수 있다. 따라서, 금속 산화물을 분리용 담체로서 이용함으로써, 리그닌 유도체의 순차적인 이용을 한층 용이하게 실시할 수 있다.

<127> (리그닌 유도체의 정제 방법)

<128> 또, 본 발명에 의하면, 적어도 상기 분리 공정을 갖는 리그닌 유도체의 정제 방법도 제공된다. 이 정제 방법에 의하면, 리그닌 유도체를 석출시킨 후의 정제 용매에 여전히 용해되어 있는 리그닌 유도체를 용이하게 회수할 수 있다.

<129> 리그노페놀 유도체 등의 리그닌 유도체는 분자량이나 페놀 화합물의 도입 양 등에 의해 용매에 대한 용해성이 다르기 때문에, 정제 공정에서 리그노페놀 유도체의 전 분획을 분리 회수하는 것은 곤란했었다. 특히, 저비점의 비극성 용매에 용해되는 리그노페놀 유도체의 분획은 용매의 비점의 낮음, 취급이나 안전성의 점에서 완전하게 회수하는 것은 곤란했었다. 즉, 리그닌 유도체를 정제하는 경우, 통상 리그닌 유도체를 용해하는 용매에 용해시킨 후, 리그닌 유도체를 석출시키는 용매 조건으로 리그닌 유도체를 석출시킨다. 이러한 경우, 리그닌 유도체는 반드시 전부가 석출되는 것은 아니며, 용해되어 있는 전체 리그닌 유도체 중 일부의 분획은 정제 용매에 여전히 용해된 상태로 존재하는 경우가 있는 것을 알고 있다. 이러한 경우라도, 리그닌 유도체를 용해하고 있는 정제 용매와 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 이러한 용매로부터도 리그닌 유도체를 분리 회수할 수 있다. 즉, 본 정제 방법에 의하면, 종래 회수 곤란했었던 리그닌 유도체의 분획도 회수할 수 있어, 리그닌 유도체를 높은 수율로 회수할 수 있게 된다.

<130> 예를 들면, 조 리그노페놀 유도체의 아세톤 용액에 대해 금속 산화물을 첨가하는 등과 같이 하여, 상기 아세톤 용액과 금속 산화물을 접촉시킴으로써, 금속 산화물에 리그노페놀 유도체를 유지시켜 리그노페놀 유도체를 고상층으로 분리시킬 수 있다. 또, 이 조 리그노페놀 유도체 아세톤 용액을 디에틸에테르에 적하하여 리그노페놀 유도체를 불용 분획으로 석출시킬 때, 일부의 리그노페놀 유도체는 이 경우의 액성 매체인 아세톤·디에틸에테르 혼합액에 용해된 채로 되어 있다. 이러한 때, 아세톤·디에틸에테르 혼합액에 금속 산화물을 첨가하면, 신속하게, 용해되어 있던 리그노페놀 유도체가 금속 산화물에 유지되어 침전이 생긴다. 이와 같이, 종래 회수가 곤란했었던 정제 용매에 대한 용해 분획도 용이하게 회수할 수 있다.

<131> 리그닌 유도체의 정제 방법에서, 리그닌 유도체를 용해하는 용매로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 등 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 갖는 1급 알코올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란 혹은 디메틸포름아미드, 에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세토니트릴, 페놀 또는 이러한 2종 이상의 혼합액, 혹은 이들의 1종 혹은 2종 이상과 물과의 혼합액을 채용할 수 있다. 바람직하게는 아세톤 등의 유기용매이다. 또, 리그닌 유도체를 정제시키는 용매로는 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, n-헥산, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로포름 등이 이용된다.

<132> 또한, 본 발명의 리그닌 유도체의 정제 방법에서도, 분리 공정후 회수 공정을 실시할 수 있다. 회수 공정을 실시함으로써, 리그닌 유도체는 알칼리성 매체에 용해 또는 분산된 상태로 회수된다.

<133> (사용이 끝난 리그닌 유도체의 회수 방법)

<134> 본 발명에 의하면, 리그닌 유도체를 함유하는 재료, 제품 또는 사용이 끝난 제품 등의 각종 복합체로부터 리그닌 유도체를 회수하는 방법도 제공된다. 즉, 상기한 분리 공정이나 회수 공정은 리그닌 유도체를 함유하는 재료, 제품, 사용이 끝난 제품으로부터 리그닌 유도체를 회수하는 방법의 일부로서 실시할 수도 있다. 리그닌 유도체는 연화, 용융 또는 용액으로부터 석출할 때 등에서 점결성을 발휘하기 때문에 점착성 수지로서 기능한다. 이 때문에, 이러한 리그닌 유도체의 성질을 이용하여 각종 성형 재료를 성형한 성형체 등의 복합체를 구축할 수 있다. 또한, 이러한 복합체 및 그 제조 방법에 대해서는 일본 특개평9-278904호 공보, W099/014223호 공보 등에 기재되어 있다. 한편, 리그닌 유도체는 종래의 페놀계 수지와는 달리, 유기용매나 알칼리 수용액에 대한 용해성, 리그닌 유도체의 알칼리 처리(아릴 쿠마란 유닛의 발현 등)에 의한 저분자화를 이용하고, 이러한 복합체로부터 리그닌 유도체를 회수할 수 있다.

<135> 이러한 회수 방법은 리그닌 유도체를 포함하는 복합체에 리그닌 유도체를 용해하는 용매를 공급하고, 리그닌 유도체를 용해 용매에 용출시키는 용출 공정을 포함하고 있다. 또, 용출 공정은 복합체에 대해 이미 설명한 알칼리 처리를 실시하여, 복합체 중의 리그닌 유도체를 알칼리 처리 유도체화(저분자화)하는 동시에 용매에 용출시키는 것에 의해서도 실시할 수 있다. 또한, 이러한 용출 공정에서 리그닌 유도체를 함유하는 복합체를 붕괴시

키거나 또는 이러한 용출 공정에 앞서 리그닌 유도체를 함유하는 복합체를 세단(細斷) 등과 같이 하여 상기 용해 용매나 알칼리 처리에 이용하는 알칼리액과 리그닌을 접촉하기 쉽게 할 수도 있다. 리그닌 유도체의 용해 용매로는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 디옥산, 피리딘, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 알칼리 수용액, 혹은 이들의 1종 혹은 2종 이상의 혼합액, 혹은 이들의 1종 혹은 2종 이상과 물과의 혼합액을 채용할 수 있다.

<136> 본 발명의 회수 방법은 용출 공정을 실시해서 얻어지는 리그닌 유도체를 함유하는 용출액과 금속 산화물을 접촉시켜 상기 금속 산화물에 리그닌 유도체를 유지시키는 분리 공정을 가질 수 있다. 이렇게 함으로써, 리그닌 유도체를 용출시키는 용매에는 통상 협잡물(foreign substances)이 혼재하거나 또는 용해되어 있으나, 금속 산화물에 리그닌 유도체가 선택적으로 유지되기 때문에, 금속 산화물을 용출액으로부터 분리함으로써 용이하게 이러한 혼합계로부터 리그닌 유도체를 분리할 수 있다.

<137> 또, 본 발명의 회수 방법에서의 분리 공정은 용출 공정 중의 리그닌 유도체를 함유하는 용출액과 금속 산화물을 접촉시킴으로써 금속 산화물에 리그닌 유도체를 유지시켜도 된다. 즉, 용출 공정 중에서 분리 공정을 실시해도 된다. 분리 공정을 실시할 때에는 용출액의 pH 등의 액성을 분리 공정에 이용하는 액성 매체에서 바람직한 pH 등으로 적절히 조정할 수 있다.

<138> 이러한 본 발명의 리그닌 유도체의 회수 방법에 의하면, 용이하게 리그닌 유도체를 복합체로부터 회수할 수 있기 때문에 리그닌의 순환 이용을 효율적으로 실시할 수 있다.

<139> (금속 산화물을 갖는 리그닌 유도체의 분리용 담체)

<140> 본 발명에 의하면, 금속 산화물을 갖는 리그닌 유도체의 분리용 담체도 제공된다. 금속 산화물은 리그닌의 리그닌 유도체로서의 이용 사이클에서의 여러 가지 공정에서, 리그닌 유도체를 유지하여, 혼합계로부터 리그닌 유도체를 분리하여 회수하는 재료로서 기능한다. 이러한 분리용 재료에서는 금속 산화물은 분말 자체여도 되며, 예를 들면, 입자상, 화이버상, 시트상 등의 담체에 각종 형태(입자상, 막상 등)로 담지되어 있어도 된다.

<141> 금속 산화물은 그 자체, 리그닌에 유도체의 분리용 담체로서 이용할 수 있다. 따라서, 적당한 형태(형상이나 입경)로 함으로써 그대로 리그닌 유도체를 포함하는 혼합계에 투입해서 이용할 수 있다. 또, 금속 산화물을 어떠한 담체에 고정화하여 담지시킨 분리용 담체는 리그닌 유도체와의 접촉 면적을 용이하게 확보할 수 있기 때문에 효율적인 리그닌 유도체의 분리가 가능해진다. 또, 고액 분리도 용이해진다. 또한, 이와 같은 분리용 담체는 적당한 컬럼에 충전하는 컬럼 충전 재료로서 이용할 수 있으며, 그 결과 리그닌 유도체 분리 컬럼으로서 이용할 수 있다. 금속 산화물을 칼럼에 고정화함으로써, 리그닌 유도체의 효율적인 분리가 가능해진다. 이러한 담체로는, 예를 들면, 세라믹스, 유리, 플라스틱 등의 각종 입자를 이용할 수 있다. 이러한 입자에 금속 산화물을 담지시키기 위해서는 각종 복합화 방법을 이용할 수 있다. 세라믹스나 유리에 대해서는 소성을 수반하는 막형성 처리나 석출 처리 이외에 각종 물리화학적 방법을 이용할 수 있다. 입자 형태는 구상, 침상, 부정형상 등과 같이 특별히 한정하지 않고 이용할 수 있으며, 또 담체로는 관상체를 이용할 수 있다. 이러한 관상체의 내벽에 대해 금속 산화물을 고정화함으로써, 이 관상체를 그대로 분리용 담체로 이용할 수 있다. 이러한 관상체로는, 예를 들면, 플라스틱이나 실리카 등의 세라믹스나 유리체의 관상체(캐필러리)를 들 수 있다.

<142> 분리용 담체로는 금속 산화물을 필터에 담지시킨 형태를 들 수 있다. 금속 산화물은 필터의 표면에 담지되어 있어도 되고, 필터 재료인 필라멘트 등에 담지(반죽, 코팅 등)되어 있어도 된다. 이들 중 어느 형태에서도 필터 표면의 금속 산화물에 의해 리그닌 유도체를 유지시킬 수 있기 때문에, 리그닌 유도체를 함유하는 액성 매체를 여과함으로써 용이하게 리그닌 유도체를 분리하여 회수할 수 있다. 이러한 필터는 단체로서 이용할 수 있는 이외에 적당한 케이싱에 충전하여 필터 장치로서도 이용할 수 있다.

<143> (금속 산화물을 갖는 리그닌 유도체의 합성용 담체)

<144> 상기한 각종 형태의 분리용 담체는 그대로 리그닌 유도체의 합성용 담체로서 이용할 수 있다. 리그닌 유도체를 유지시킨 금속 산화물에 대해 각종 수식 반응 공정을 실시할 수 있기 때문이다.

<145> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 각종 형태에 의하면 리그닌 유도체를 종래 분리 회수 곤란했었던 혼합계로부터도 용이하게 분리할 수 있다. 따라서, 리그노셀룰로오스계 재료에 포함되는 리그닌 유래 자원을 효율적으로 이용할 수 있는 동시에, 셀룰로오스(헤미셀룰로오스를 포함함) 유래 자원의 효율적 이용도 가능해진다. 또, 용매의 사용, 열에너지의 사용, 유기용매의 확산 등을 억제하여 리그닌 유래 자원을 이용 및 순환 이용할 수 있다.

실시예

- <151> 이하, 본 발명을 구체적인 예를 들어 설명하겠으나, 이 구체적인 예는 본 발명을 구체적으로 설명하는 것으로서, 본 발명을 구속하는 것은 아니다.
- <152> (실시예 1: 리그노페놀 유도체의 아세톤 용액으로부터의 분리)
- <153> 아세톤으로 탈지한 건조 미국 솔송나무(western hemlock) 목분을 리그노셀룰로오스계 재료로 이용하고, 이 리그노셀룰로오스계 재료 중의 리그닌에 대해 페놀 화합물로 p-크레졸을 도입한 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸의 아세톤 용액(2.5 g/L) 50 ml에 산화티탄 입자(이시하라산업주식회사제 ST-01(평균 입자 지름 7 nm(X선에 의한 측정)) 0.2 g를 상온에서 자기 교반하에서 첨가하였다. 산화티탄 입자의 첨가 직후에 황색의 침전이 생성되고, 상청액은 무색투명해졌다. 이 액체를 5°C 하, 3000 rpm으로 원심분리하여 침전과 상청액으로 분리하였다. 상청액을 자외·가시분광 분석에 의해 정량한 바, 잔류하고 있는 리그노-p-크레졸의 양은 초기 농도인 2.5 g/L의 1% 이하(0.025 g/L 이하)였다. 즉, 리그노페놀 유도체의 아세톤 용액 중의 리그노페놀 유도체의 99% 이상을 산화티탄 입자와 함께 분리 회수할 수 있었다.
- <154> (실시예 2: 리그노페놀 유도체의 산성의 수성 매체로부터의 분리)
- <155> 아세톤으로 탈지한 건조 미국 솔송나무 목분인 리그노셀룰로오스계 재료 1000 g에, p-크레졸 500 g를 함유하는 아세톤 용액 5000 ml를 첨가하여 교반하고, 밀폐하여 하룻밤 방치하였다. 방치 후, 유리 병으로 교반하면서 아세톤을 증류제거하여, p-크레졸을 수착시킨(adsorbed) 목분을 얻었다. 이 수착 목분의 전량에 대해서 72% 황산 2 L를 첨가하여 재빠르게 교반하여, 점도가 저하한 후, 공기중 실온에서 1시간 자기 교반을 실시하였다. 이어서, 20 L의 이온 교환수에 교반하면서 투입하여 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸 입자가 분산된 연한 베이지 색을 띤 pH가 다른 2 종류의 산성 반응액(이온 교환수 20 L에 의한 세정 공정에서의 다른 단계의 반응액을 채취한 것임)을 얻었다. 이 산성 반응액 각 200 ml에 실시예 1에서 이용한 것과 같은 산화티탄 입자 5 g을 실온에서 첨가하였다. 산화티탄 입자의 첨가 직후에, 각각의 반응액에서 황색의 침전이 생성되고, 상청액은 투명해졌다. 얻어진 각 침전을 5°C 하, 3500 rpm으로 원심분리함으로써 회수하였다. 회수한 각 침전에 1 N 수산화나트륨 수용액 100 ml를 첨가하여 교반하면, 어느 경우에서도 용액이 갈색으로 착색하여 침전의 착색이 소실되었다. 착색이 침전(산화티탄 입자)으로부터 용액으로 이행한 것은 리그노페놀 유도체가 산화티탄 입자로부터 해방되어 1N 수산화나트륨 수용액으로 해방된 것을 의미하였다.
- <156> 또한, 산화티탄 입자를 포함하는 이 2 종류의 1N 수산화나트륨 수용액을 원심분리하여, 각각 산화티탄 입자와 갈색의 상청액으로 분리하였다. 각각의 갈색의 상청액에 2N 염산 50 ml를 첨가하고 중화하여 얻어진 베이지 색의 침전을 수세하고 건조시킴으로써 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸을 얻었다. 한편, 1N 수산화나트륨 수용액으로부터 펠릿으로서 회수한 산화티탄 입자의 2 종류의 백색 침전을 각각 상온에서 건조시킨 후, 다시 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸의 아세톤 용액(2.5 g/L)에 첨가한 결과 선명한 황색의 침전을 생성하였다. 이 침전은 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸을 유지한 산화티탄 입자였다. 이상으로부터, 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸을 1N 수산화나트륨 용액에 회수한 후 해당 용액을 중화함으로써 미국 솔송나무-리그노-p-크레졸을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또, 일단 리그닌 유도체를 유지한 산화티탄 입자는 리그닌 유도체를 해방한 후에도 재사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.
- <157> (실시예 3: 리그노페놀 유도체의 정제 용매로부터의 분리)
- <158> 아세톤으로 탈지한 건조 노송나무(cypress) 목분 및 건조 너도밤나무(beech) 목분으로부터 유래하는 노송나무/너도밤나무-리그노-p-크레졸 1 g을 아세톤 40 ml에 용해시키고, 200 ml의 디에틸에테르에 자기 교반하에 적하하였다. 얻어진 베이지 색의 침전을 제거한 황색의 상청액(아세톤/디에틸에테르 혼합액)에 실시예 1에서 이용한 것과 같은 산화티탄 입자 5 g를 실온에서 첨가하였다. 첨가 직후에 황색의 침전이 생기고, 상청액은 투명해졌다. 얻어진 침전은 5°C 하, 3500 rpm으로 원심분리하여 회수하였다. 이 침전에 1N 수산화나트륨 수용액 100 ml를 첨가하여 교반하면, 신속하게 갈색의 용액이 생성하여 침전의 착색이 소실되었다. 이것으로부터, 노송나무/너도밤나무-p-크레졸의 아세톤·디에틸에테르 가용 분획이 산화티탄 입자에 유지되어 분리되어 수산화나트륨 수용액으로 회수된 것을 알 수 있었다.
- <159> (실시예 4: 리그노페놀 유도체의 아세톤 용액으로부터의 분리)
- <160> 아세톤으로 탈지한 건조 너도밤나무 목분을 리그노셀룰로오스계 재료로 이용하고, 이 리그노셀룰로오스계 재료 중의 리그닌에 대해 페놀 화합물로 p-크레졸을 도입한 너도밤나무-p-크레졸의 아세톤 용액(5.0 g/L) 50 ml에 실시예 1과 같은 산화티탄 입자 1 g을 상온에서 자기 교반하에 첨가하였다. 산화티탄 입자의 첨가 직후에 황색의 침전이 생성되고, 상청액은 옅은 갈색이 되었다. 이 액체를 5°C 하, 4000 rpm으로 원심분리하여 침전과 상청액

으로 분리하였다. 상청액을 자외·가시분광 분석에 의해 정량한 바, 잔류하고 있는 리그노-p-크레졸의 양은 1.5 g/L이었다. 얻어진 침전은 5℃ 하, 3500 rpm으로 원심분리하여 회수하였다(회수율 약 70%). 또한, 이 침전에 1N 수산화나트륨 수용액 100 ml를 첨가하여 교반하면, 신속하게 갈색의 용액이 생성되어 침전의 착색이 소실되었다. 이상으로부터, 너도밤나무-리그노-p-크레졸은 수산화나트륨 수용액으로 회수된 것을 알 수 있었다.

<161> (실시예 5: 알칼리 처리 2차 유도체의 아세톤 용액으로부터의 분리)

<162> 아세톤으로 탈지한 건조 노송나무 목분을 리그노셀룰로오스계 재료로 이용하고, 이 리그노 셀룰로오스계 재료 중의 리그닌에 대해 페놀 화합물로 p-크레졸을 도입한 노송나무-리그노-p-크레졸을 1N NaOH 중, 140℃에서 1시간 알칼리 처리하여 노송나무-리그노-p-크레졸 알칼리 처리 2차 유도체를 얻었다. 이 2차 유도체의 아세톤 용액(2.5 g/L) 100 ml에 HPA-15R/폴리에틸렌글리콜(분자량 약 20000)/산화티탄 입자(일본에어로질주식회사 P25, 평균 입자 지름 25 nm(TEM 관찰하에서의 입자 지름 측정(개수 기준)에 의함))의 혼합 페이스트(100:10:4)를 450℃에서 소성시켜 얻어진 산화티탄 전극(1평방 센티미터의 전도성 유리상에 0.25 평방 센티미터의 면적으로 제작) 20매를 담그었다. 이 결과, 각 전극 표면이 황색으로 변화했다. 전극 침지 처리 종료후의 아세톤 용액에서의 2차 유도체의 농도를 자외·가시분광 분석으로 평가한 바, 20매의 다른 전극의 침지에 의해 아세톤 용액 중에 포함되어 있던 알칼리 처리 유도체의 약 10%가 감소되어 있었다. 즉, 전극 1 평방 센티미터당 약 2%의 노송나무-p-크레졸이 유지되고, 아세톤 용액으로부터 분리되었다.

<163> (실시예 6: 아세틸기 도입 2차 유도체의 아세톤 용액으로부터의 분리)

<164> 아세톤으로 탈지한 건조 너도밤나무 목분을 리그노셀룰로오스계 재료로 이용하고, 이 리그노셀룰로오스계 재료 중의 리그닌에 대해 페놀 화합물로 p-크레졸을 도입한 너도밤나무-리그노-p-크레졸을 아세틸기 도입 2차 유도체를 이하대로 조제하였다. 즉, 1.0 ml의 피리딘에 너도밤나무-리그노-p-크레졸을 용해시키고, 여기에 실온에서 1.0 ml의 무수아세트산을 첨가하여 교반한 후 48시간 정치하고, 40 ml의 냉수에 교반하여 적하하여 얻어진 침전을 건조하여 아세틸화 2차 유도체로 하였다.

<165> 이 2차 유도체의 아세톤 용액(4.0 g/L) 5.0 ml에 실시예 1에서 이용한 것과 같은 산화티탄 입자 100.0 mg를 첨가하였다. 이 결과, 용액의 착색이 감소하여 황백색의 침전이 생겼다. 이것으로부터, 아세톤 용액으로부터 2차 유도체의 아세톤 용액(5.0 g/L) 50 ml에 실시예 1과 같은 산화티탄 입자 1 g을 상온에서 자기 교반하에 첨가하였다. 산화티탄 입자의 첨가 직후에 황색의 침전이 생성되고, 상청액은 옅은 갈색이 되었다. 이 액체를 5℃ 하, 4000 rpm으로 원심분리하여 침전과 상청액으로 분리하였다. 상청액을 자외·가시분광 분석에 의해 정량한 결과, 잔류하고 있는 리그노-p-크레졸의 양은 1.5 g/L이었다. 얻어진 침전은 5℃ 하, 3500 rpm으로 원심분리하여 회수하였다(회수율 약 70%). 또한, 이 침전에 1N 수산화나트륨 수용액 100 ml를 첨가하여 교반하면, 신속하게 갈색의 용액이 생성되고, 침전의 착색이 소실되었다. 이상으로부터, 너도밤나무-p-크레졸은 수산화나트륨 수용액으로서 회수된 것을 알 수 있었다.

<166> (실시예 7: 금속 산화물상에서의 2차 유도체화)

<167> 실시예 1에서 얻어진 침전물 0.1 g을 1.0 ml의 피리딘 중에 분산시켜 교반하고, 여기에 실온에서 1.0 ml의 무수아세트산을 첨가하여 48시간 정치하고, 그 후 40 ml의 냉수에 교반하여 적하하여 얻어진 침전을 건조시켰다. 얻어진 0.55 g의 고체의 적외분광 분석 결과, 1740 cm⁻¹에서 흡수가 관찰되는 동시에 3300 cm⁻¹ ~ 3400 cm⁻¹에서 수소 결합의 흡수가 관찰되었다. 즉, 리그노페놀이 산화티탄에 유지되면서(수소 결합으로 추측됨), 리그노페놀에 대한 아세틸기의 도입 반응이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 아세틸화 반응 중에서의 리그노페놀의 피리딘에 대한 용출은 확인되지 않았다. 또, 얻어진 고체를 아세톤에 용해하여 교반하더라도 아세톤에 대한 아세틸화 유도체의 용출도 확인되지 않았다.

<168> 본 출원은 2005년 6월 7일에 출원된 일본 특허출원 제2005-167103을 우선권 주장의 기초로 하고 있으며, 인용에 의해 그 내용의 전부가 본 명세서에 포함된다.

산업상 이용 가능성

<169> 본 발명은 리그노셀룰로오스 자원의 유효 이용 및 순환 이용에 유용하다.

도면의 간단한 설명

<146> 도 1은 페닐프로판 유닛를 갖는 천연 리그닌을 포함하는 리그노셀룰로오스계 재료에 대해 페놀 화합물을 이용하는 상분리 처리에 의한 구조 변환에이다. 또한, 본 도면에 나타나는 것은 페놀 화합물로서 p-크레졸을 이용

한 구조 변환예이다.

<147> 도 2는 천연 리그닌에서의 페닐프로판 유닛의 각종 형태를 나타내는 도면이다.

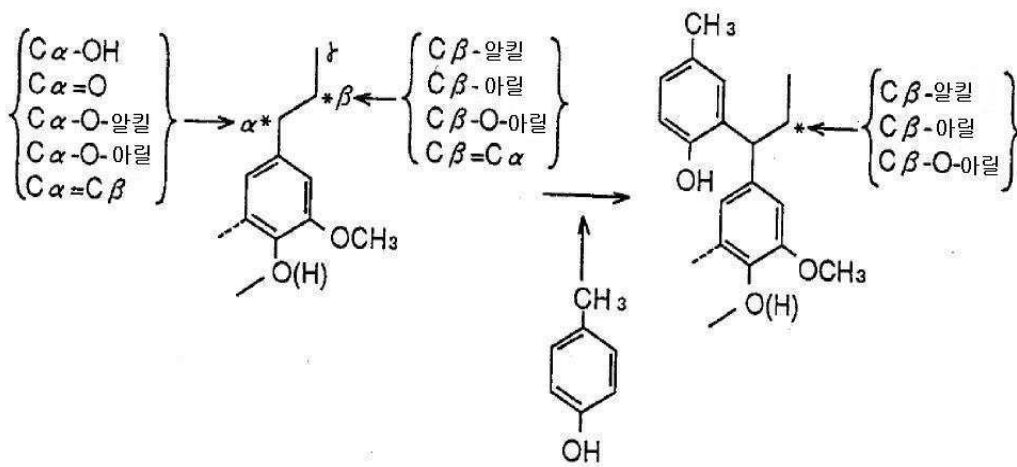
<148> 도 3은 리그노페놀 유도체 중에 형성될 수 있는 오르토 위치 결합 유닛과 파라 위치 결합 유닛을 각각 나타내는 도면이다.

<149> 도 4는 페닐프로판 유닛을 갖는 천연 리그닌을 포함하는 리그노셀룰로오스계 재료에 대해 페놀 화합물을 이용하는 상분리 처리에 의해 구조 변환하여 리그노페놀 유도체를 얻을 수 있는 것을 나타내는 도면이다.

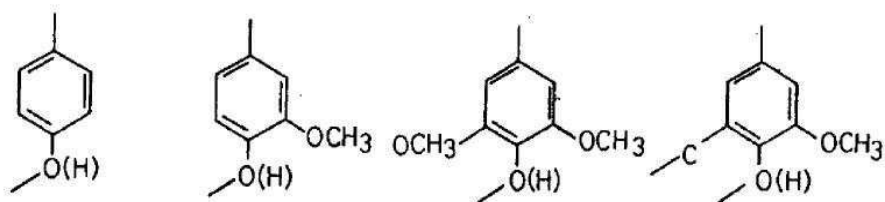
<150> 도 5는 오르토 위치 결합 유닛을 갖는 리그노페놀 유도체를 알칼리 처리한 경우의 구조 변환예를 나타내는 도면이다. 또한, 본 도면에 나타나는 것은 페놀 화합물로서 p-크레졸을 이용한 구조 변환예이다.

도면

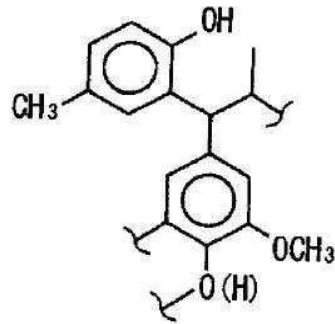
도면1



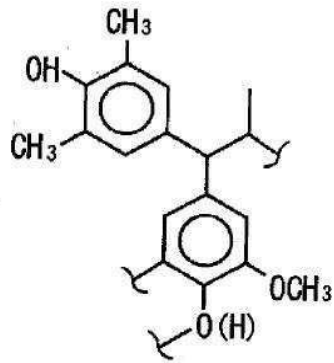
도면2



도면3



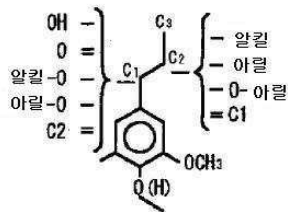
오르토 위치 결합 유니트



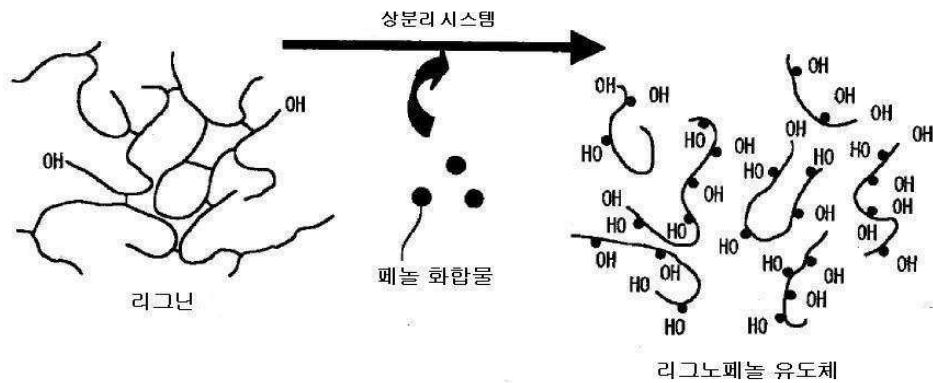
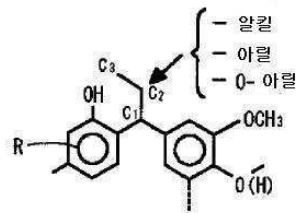
파라 위치 결합 유니트

도면4

페닐프로판 유니트



1, 1-디페닐프로판 유니트



도면5

