

# リグニンから芳香族ポリマー原料を作る技術



弘前大学



長岡技術科学大学



北海道大学



帯広畜産大学



東京農工大学



コニカミノルタ(株)

\* 本研究は科学技術振興機構 (JST) 未来社会創造事業の支援を受けて実施しました

## 三段階から成るリグニンからの芳香族モノマー・高分子素材生産

“三段階生産プロセス”を活用したバイオリファイナーリー技術

リグニンの低分子化

芳香族モノマーへの変換

芳香族素材への展開

### Task 1. リグニンの低分子化 (ケミカルプロセス)



弘前大学



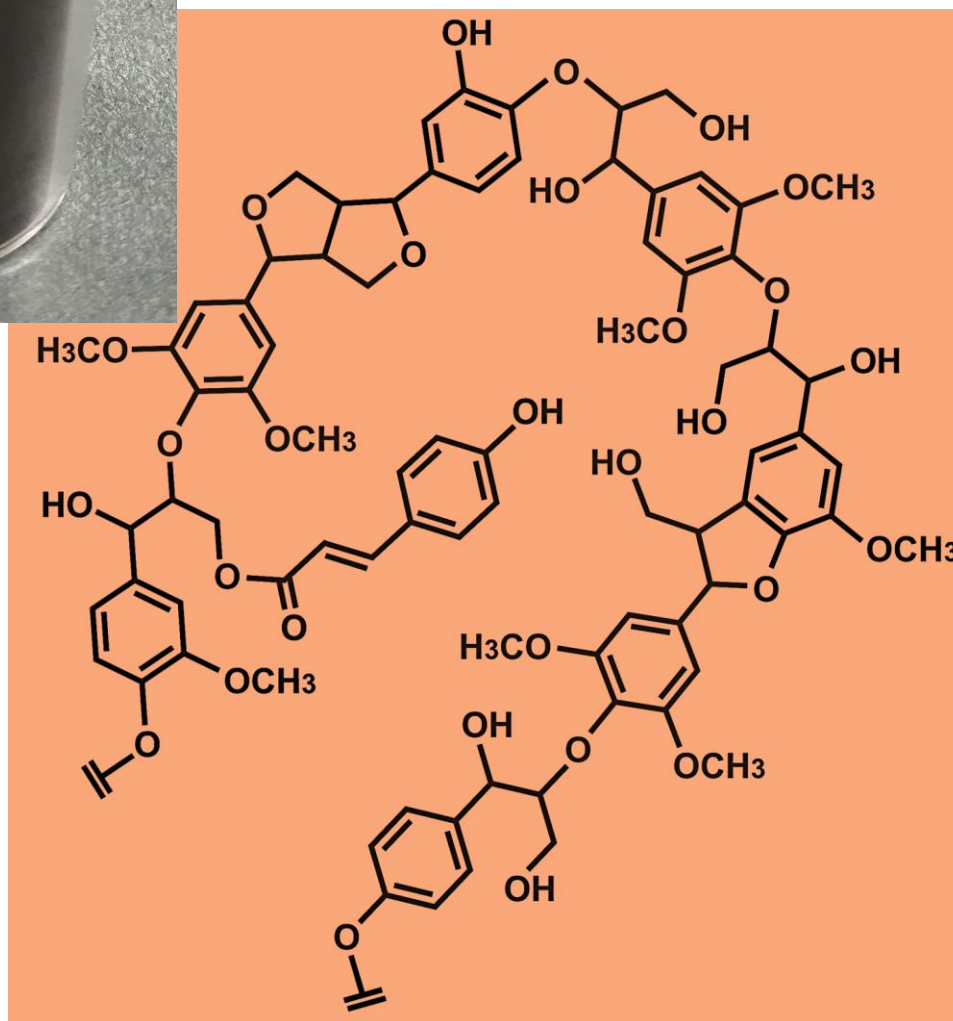
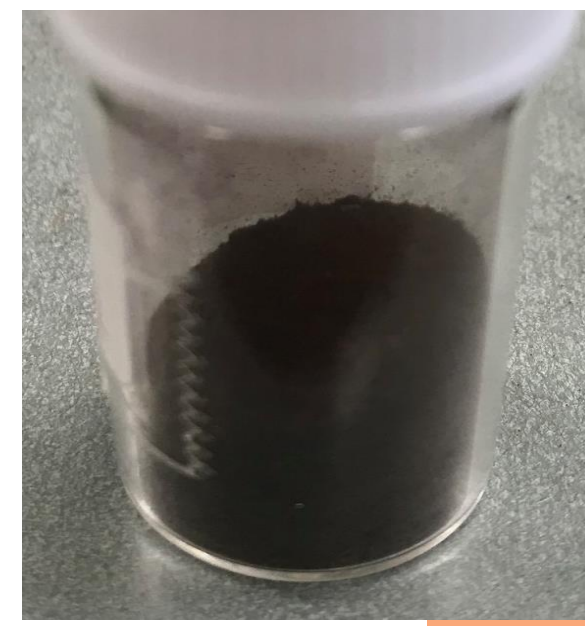
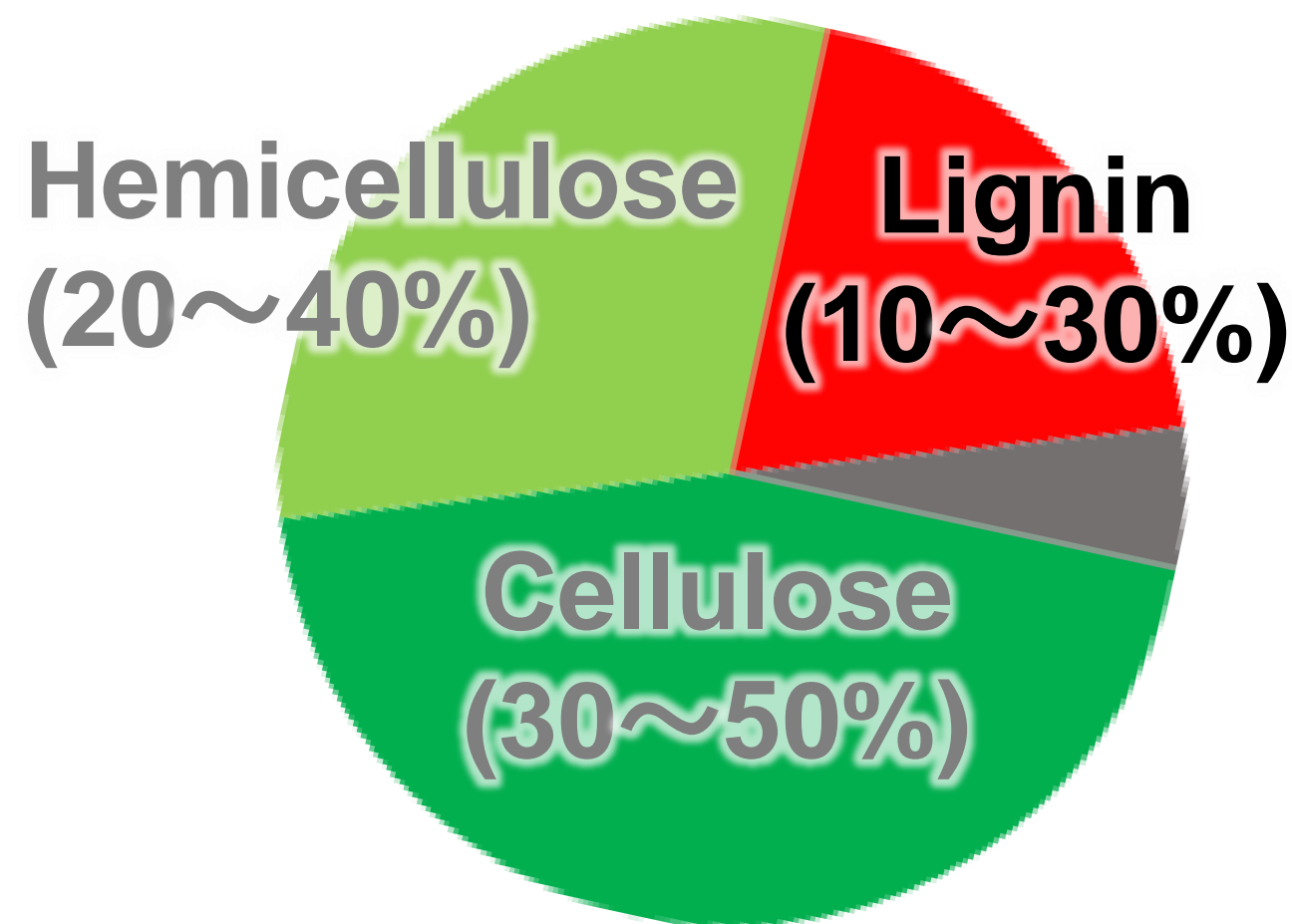
北海道大学



帯広畜産大学

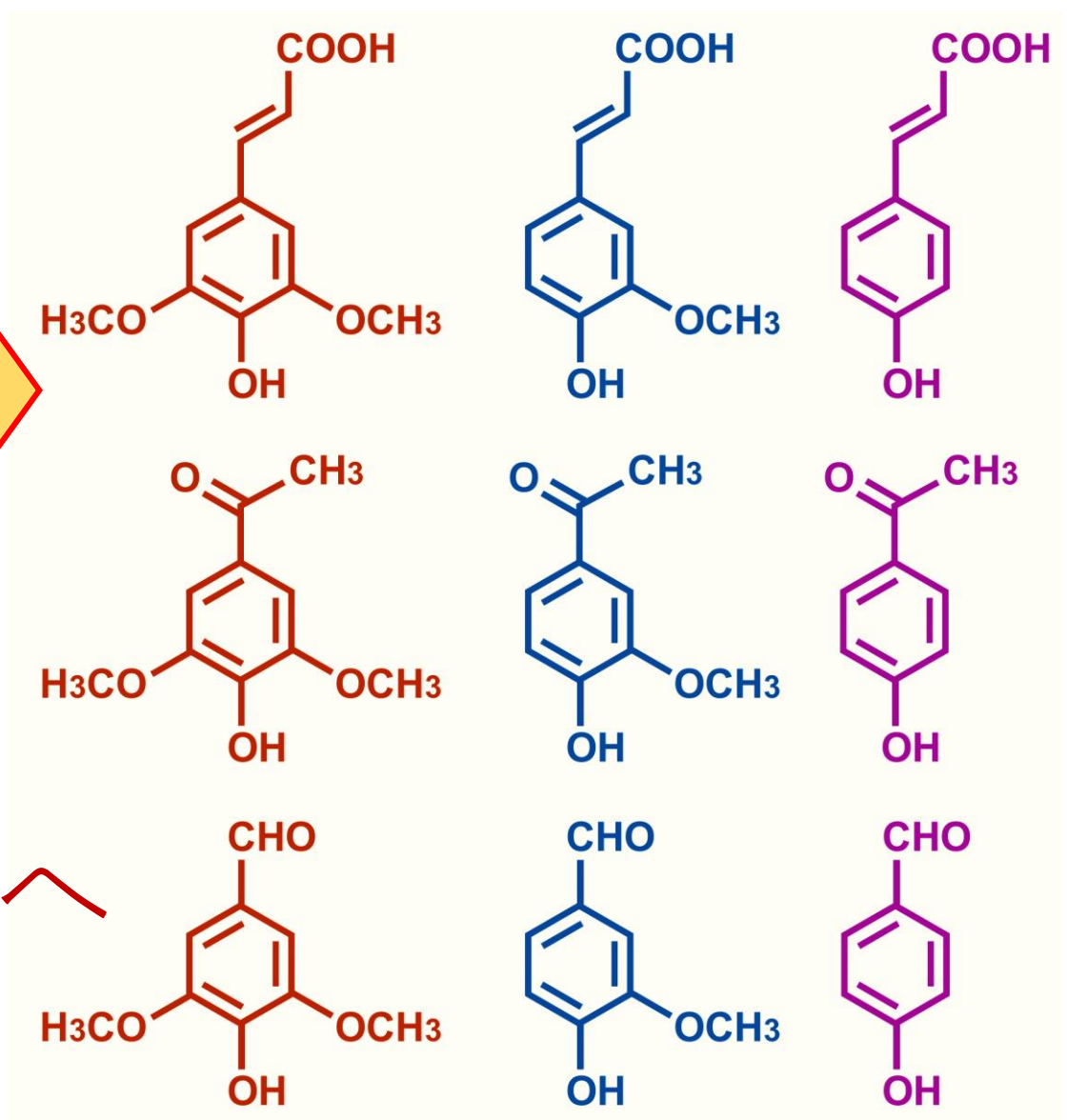


東京農工大学



低分子化

高分子から不均一な低分子フェノール類へ



### バイオプロセスとの連携を意識した金属発泡体触媒の開発 (PCT/JP2021/048664)

リグニン or バイオマス片

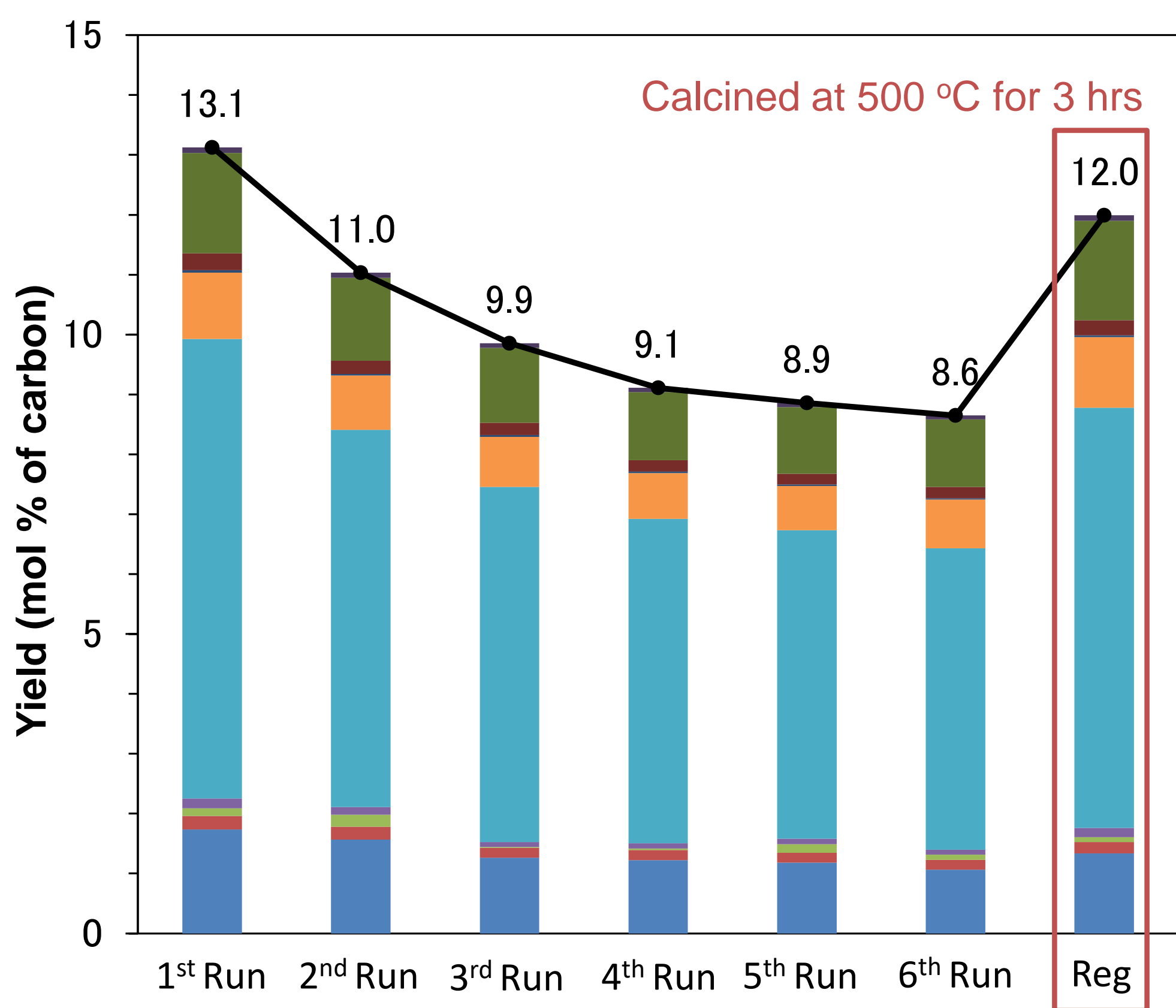
金属発泡体  
固定化触媒  
担持種に応じた  
多様なリグニン分解反応  
Fe, Mn: 酸化,  
Cu, Ni: 水素化,  
LDH(層状複水酸化物):  
酸塩基



銅ベースのオリジナル触媒

リグニン分解物

バイオ変換可能なモノマー

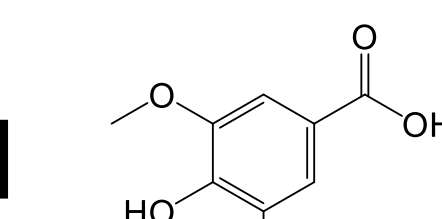


\* 使用した原料は針葉樹サルファイトリグニン

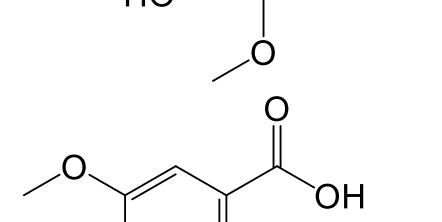
触媒の主な特徴

- ・モノマー収率が高く、選択性あり
- ・焼成による繰り返し使用が可能(500°C, 3時間の焼成)

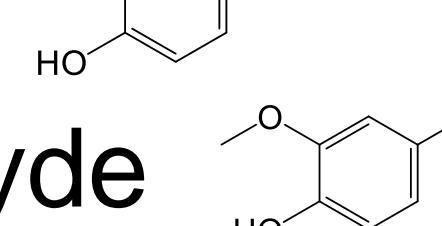
syringic acid



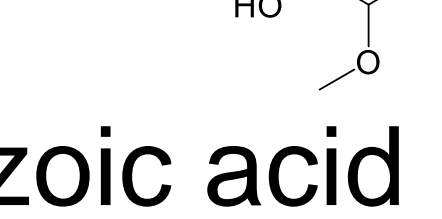
vanillic acid



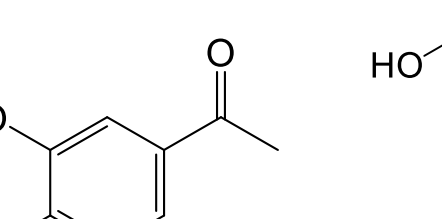
syringaldehyde



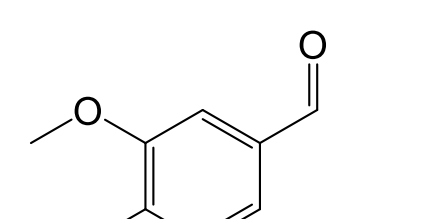
hydroxybenzoic acid



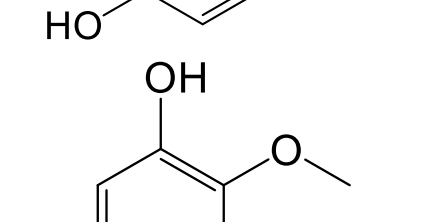
Apocynin



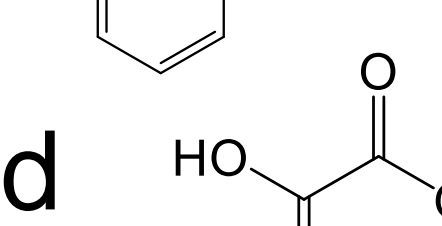
vanillin



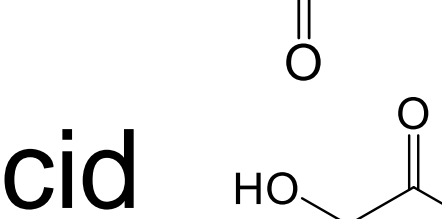
guaiacol



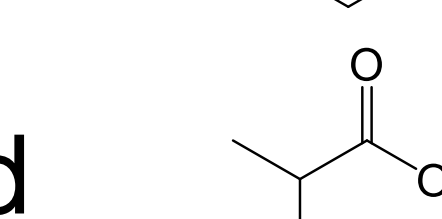
oxalic acid



glycolic acid



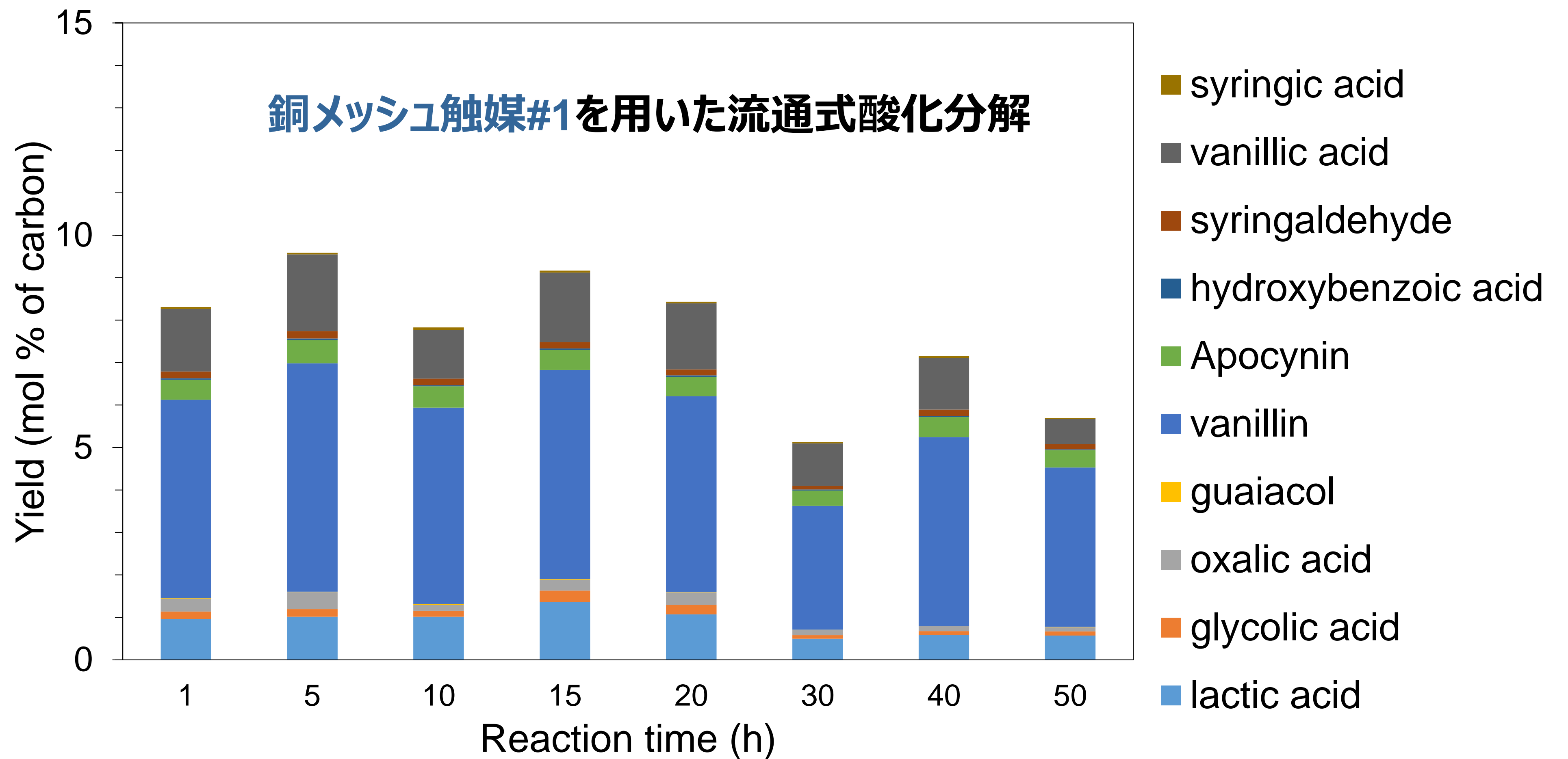
lactic acid



--- Yield (mol% of carbon)

# リグニンから芳香族ポリマー原料を作る技術

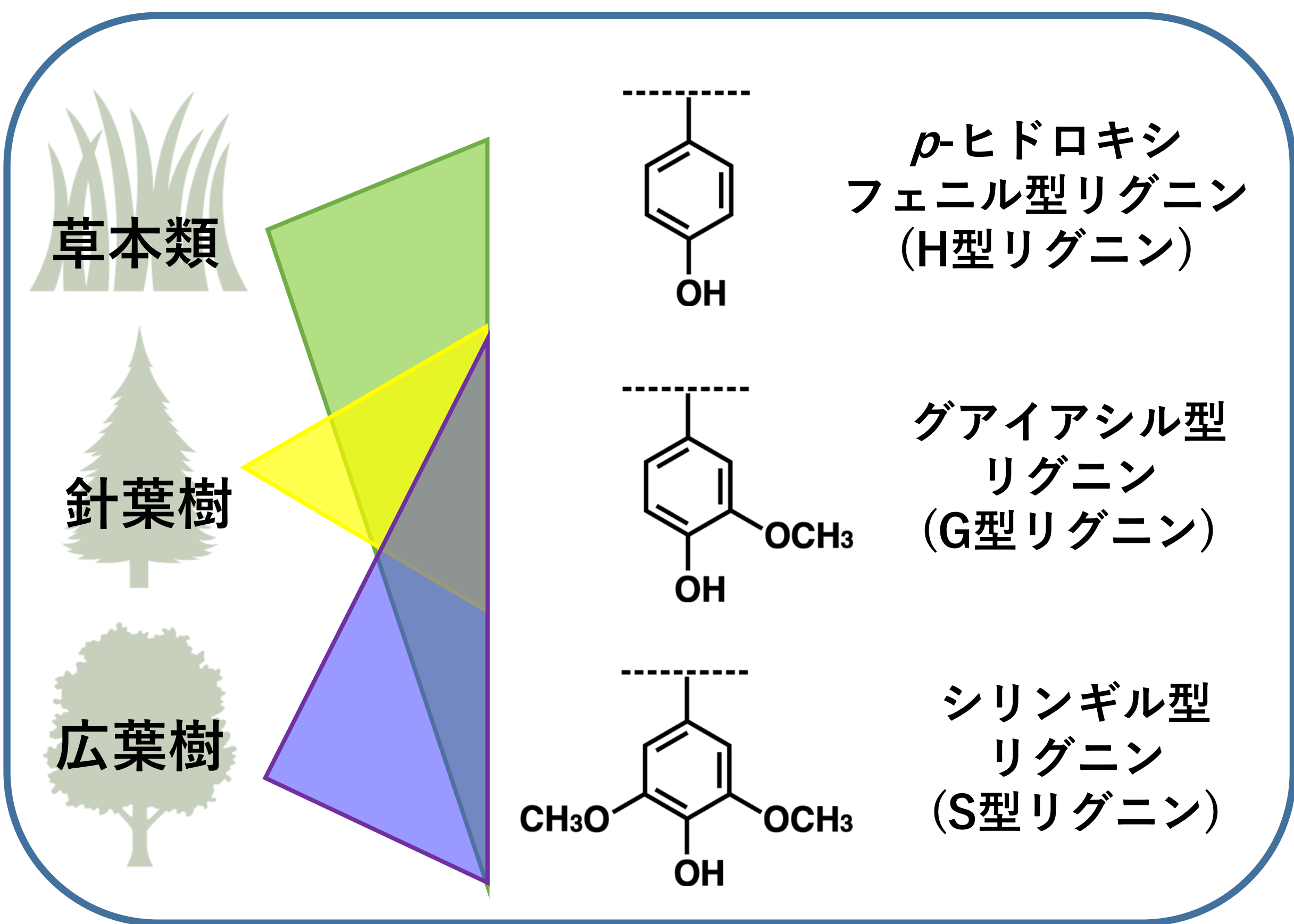
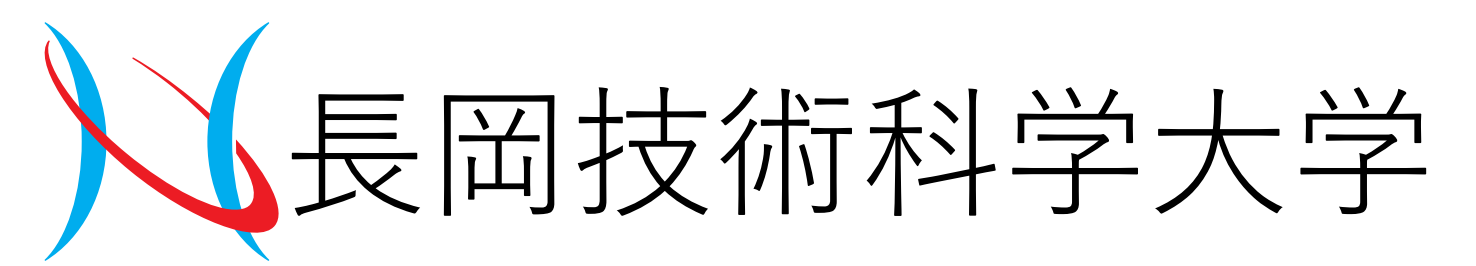
開発した固体触媒はフローリアクターへの適用が可能



バニリン, バニリン酸, アセトバニロンをバッチ式と変わらない選択性で得られることを確認  
 \*使用した原料はサルファイトリグニン溶液, 0.225mL/minの条件で反応)

## Task 2. 芳香族モノマーへの変換 (バイオプロセス)

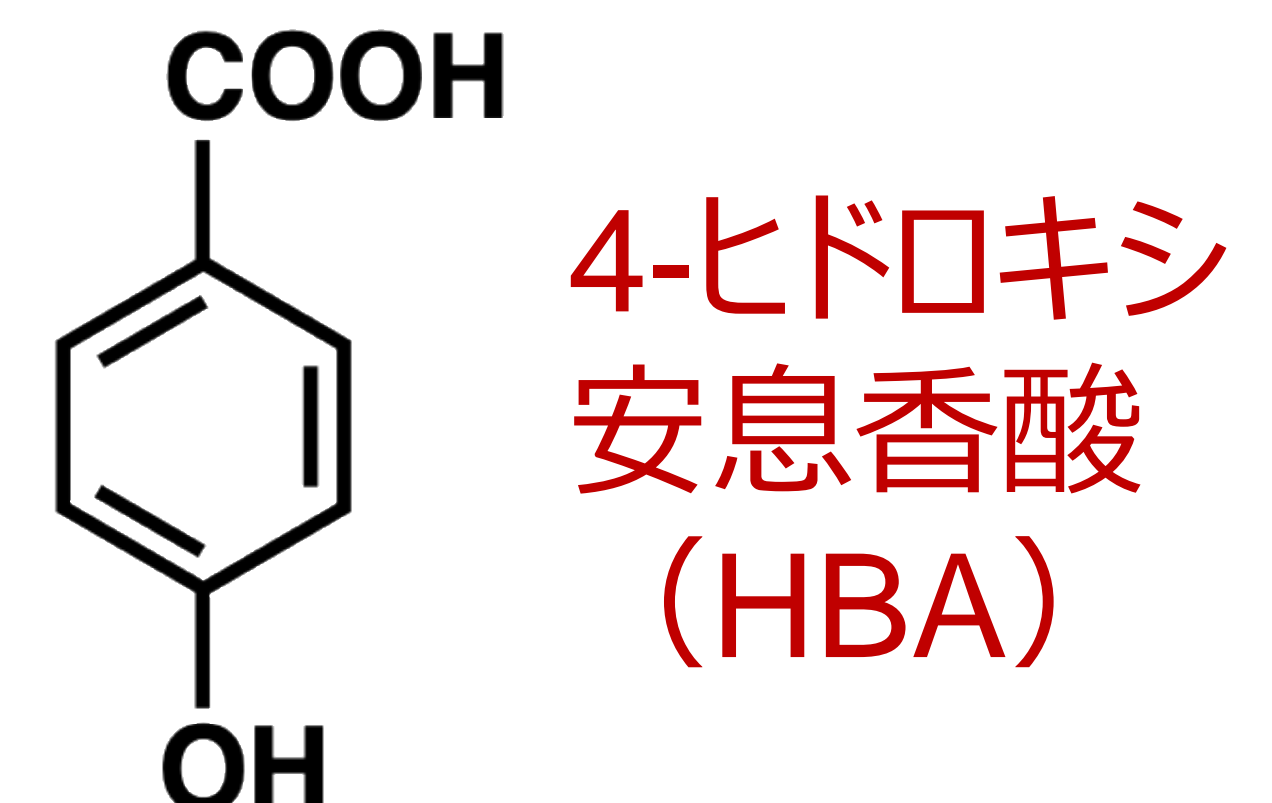
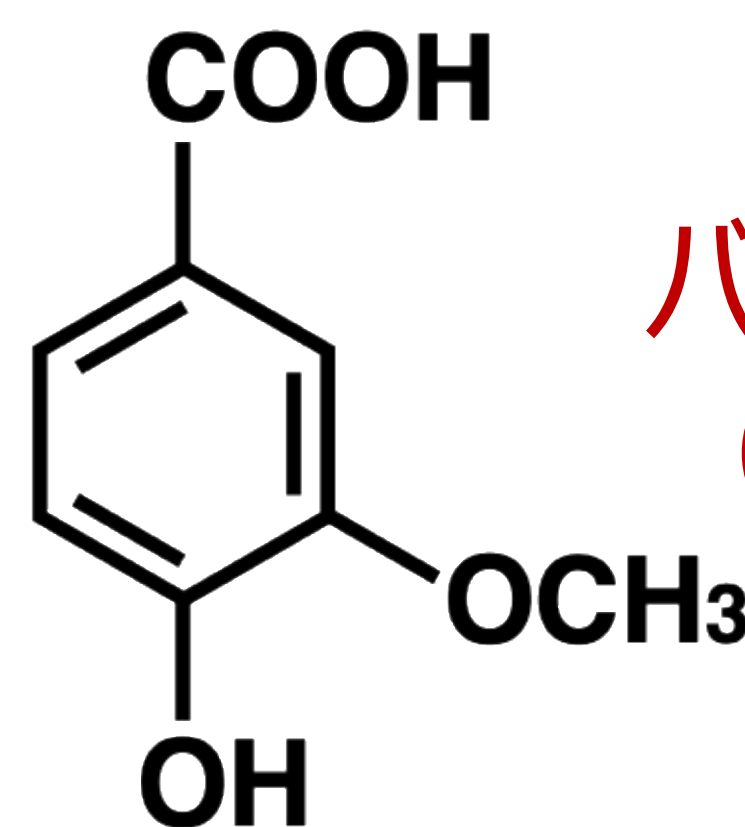
バイオマス種を問わない万能型微生物の開発



バイオマス種に依存せず多様なリグニン由来フェノール類を代謝することができる

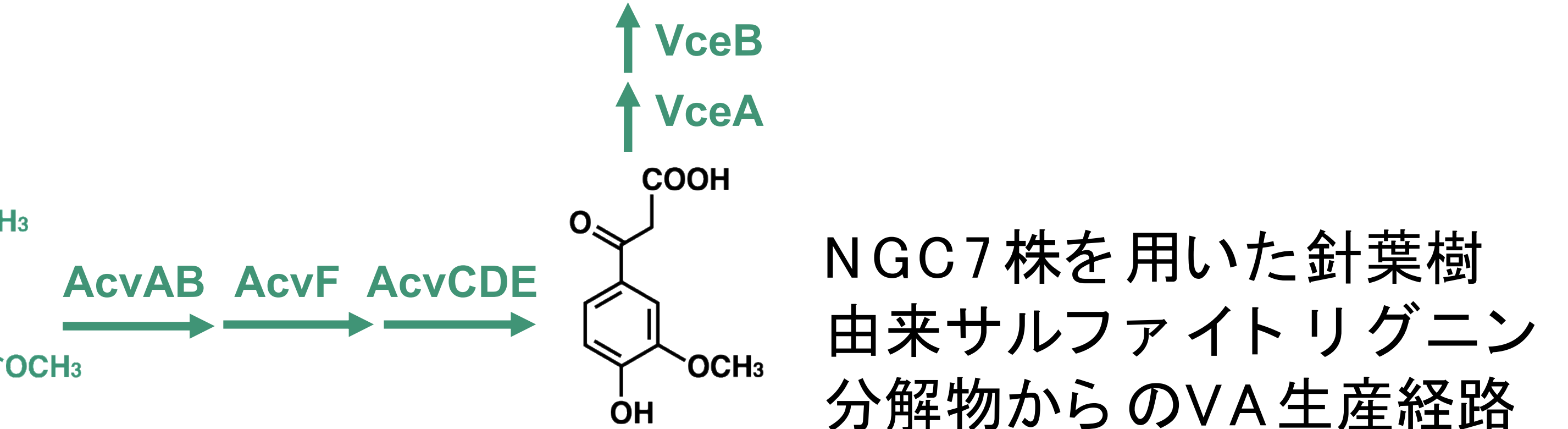
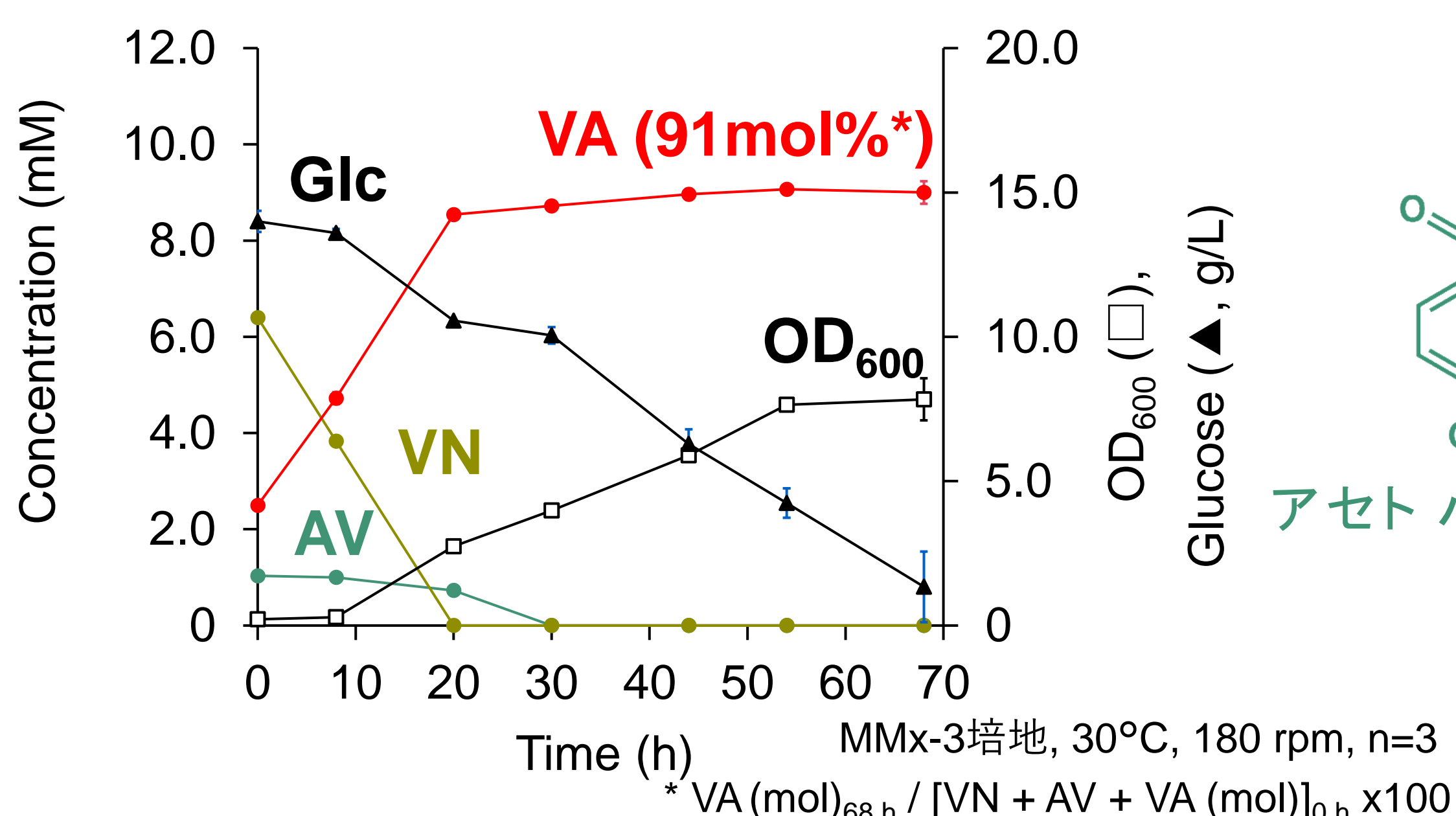
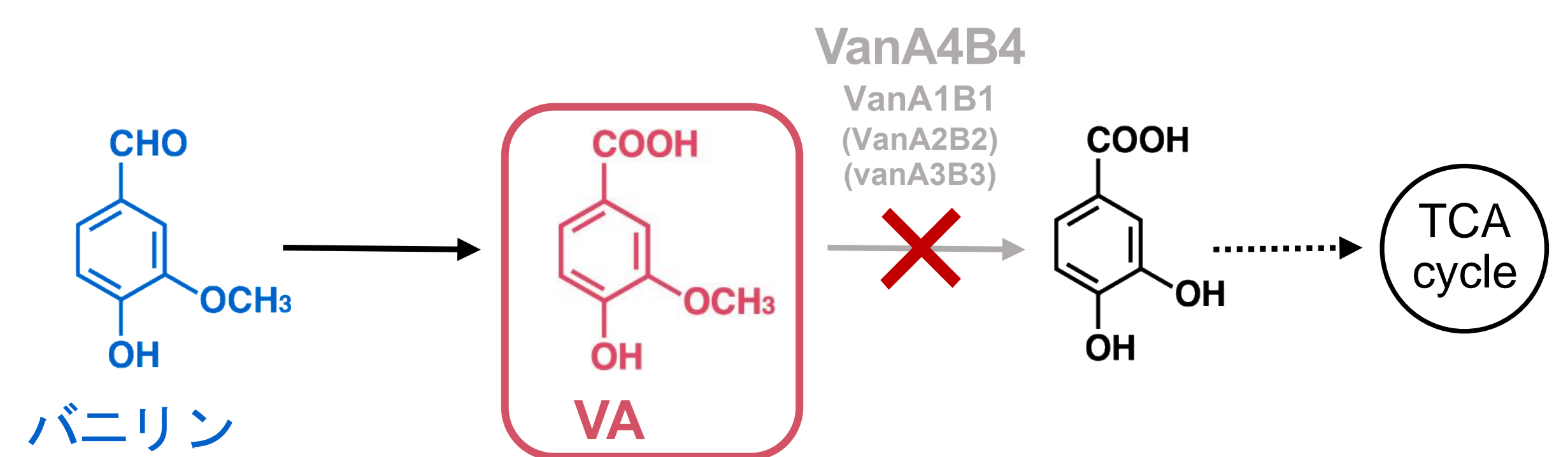
*Pseudomonas sp. NGC7*株 (国際寄託済) を作出

ターゲットモノマーの一例



### NGC7株をベースにしたバニリン酸 (VA) 生産株の作出 (特願2021-059621)

針葉樹由来 (主にG型リグニン) サルファイトリグニンのアルカリ酸化分解により, 主要な芳香族モノマーとして, **バニリン**, **アセトバニロン**, **バニリン酸(VA)**が生成する。90%以上の収率でVAを生産する。



NGC7株を用いた針葉樹由来サルファイトリグニン分解物からのVA生産経路

バガス由来リグニン (G型 H型 S型リグニン) に対応できるVA生産株も作出完了。

# リグニンから芳香族ポリマー原料を作る技術

## Task 3. 芳香族素材への展開 (ケミカルプロセス)



弘前大学

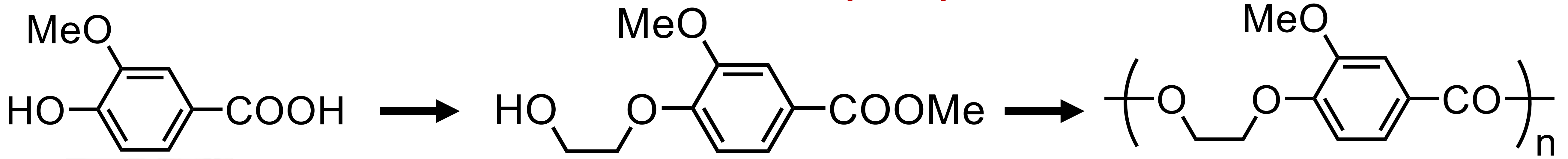


KONICA MINOLTA

コニカミノルタ(株)

リグニン由来モノマーからの芳香族ポリマー合成

### リグニン由来VAを用いたポリエチレンバニレート (PEV) の検討



(写真は約1.3 gのもの)

触媒検討により高分子量化

・着色の低減を達成

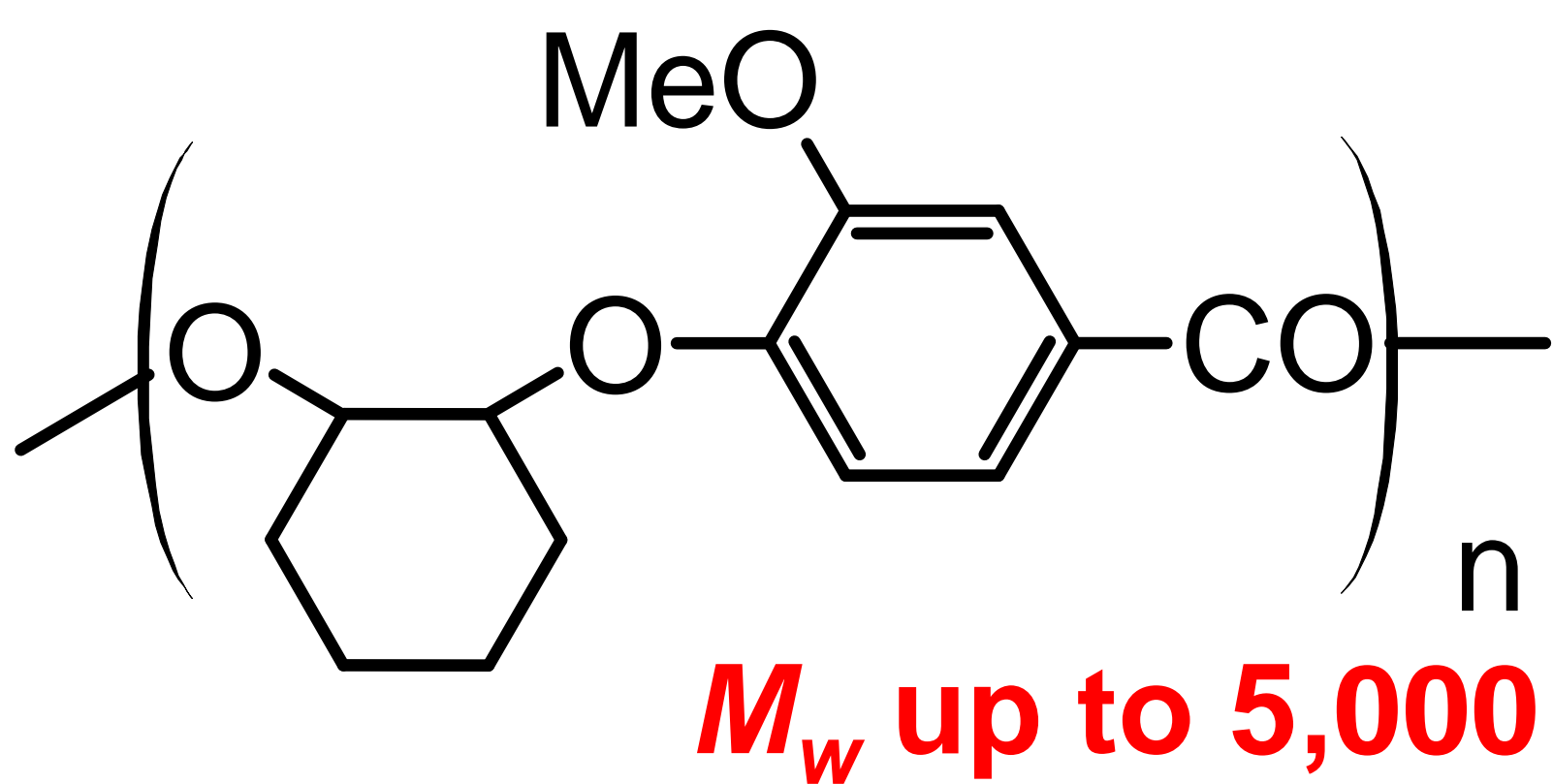
$T_m = 278^\circ\text{C}$

$M_w \sim 74,000$

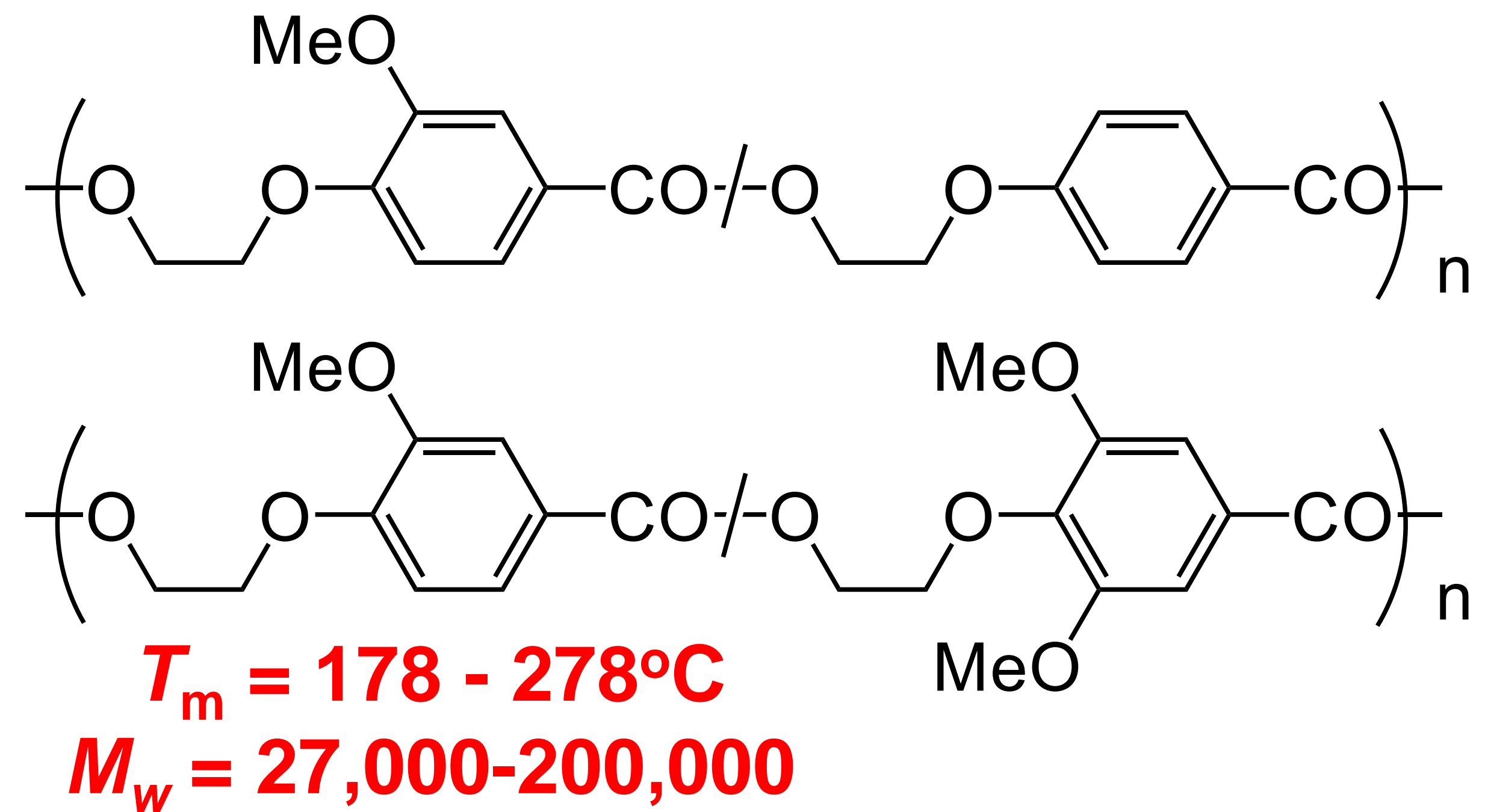


(写真は0.11g)

### 環構造を持つVAポリエーテルエステル合成

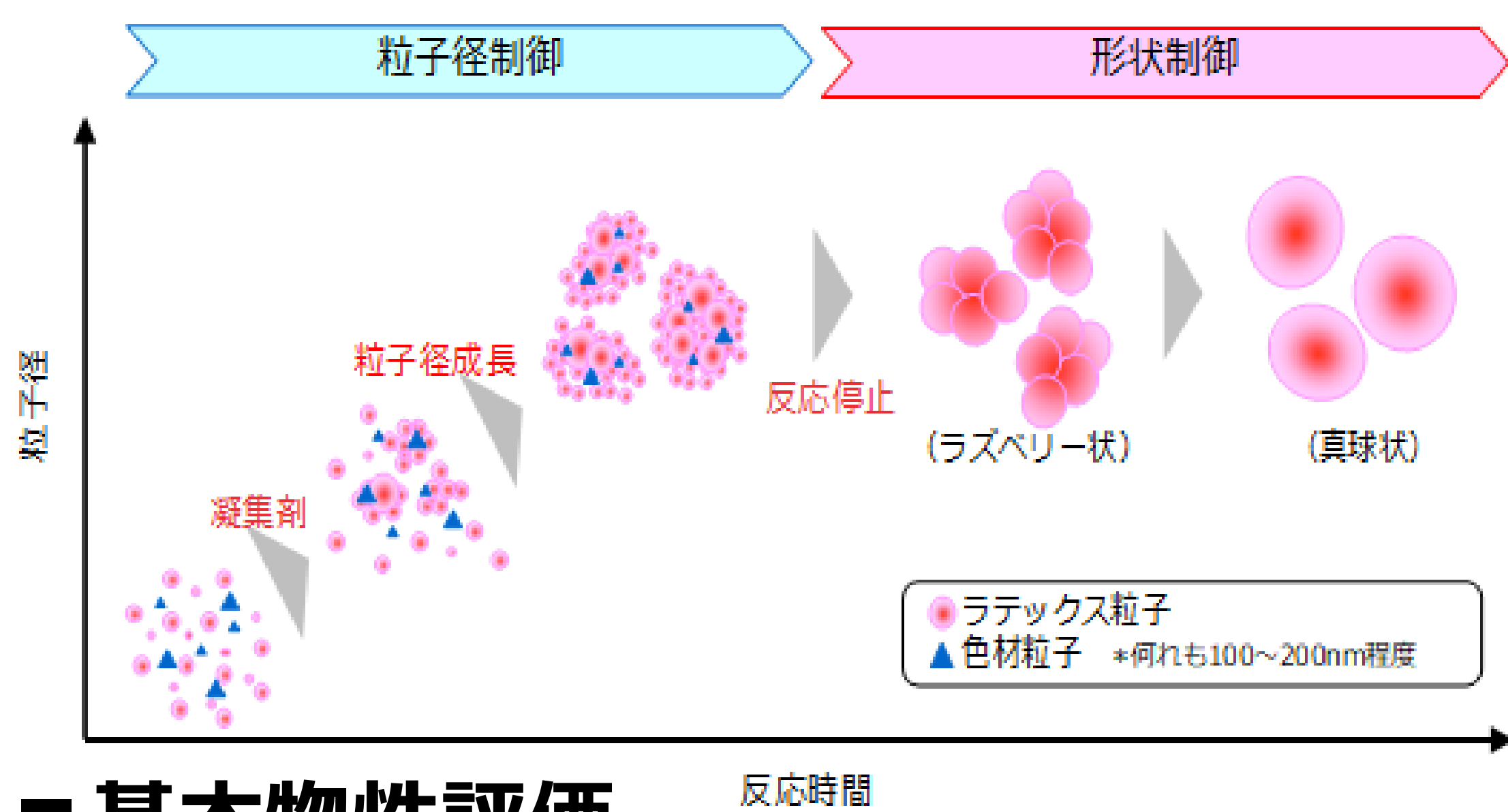


### VA/SA/BAポリエーテルエステル共重合体の合成

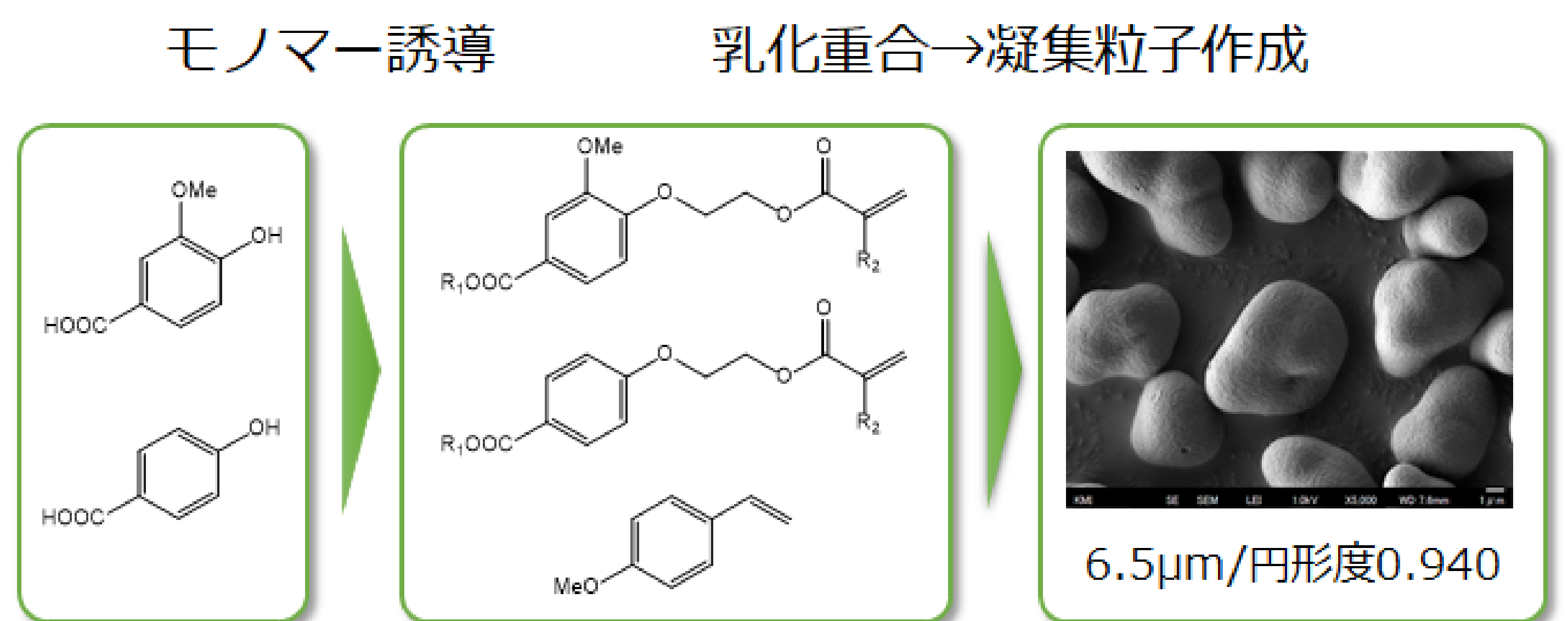


リグニン由来モノマーのトナー適用検討

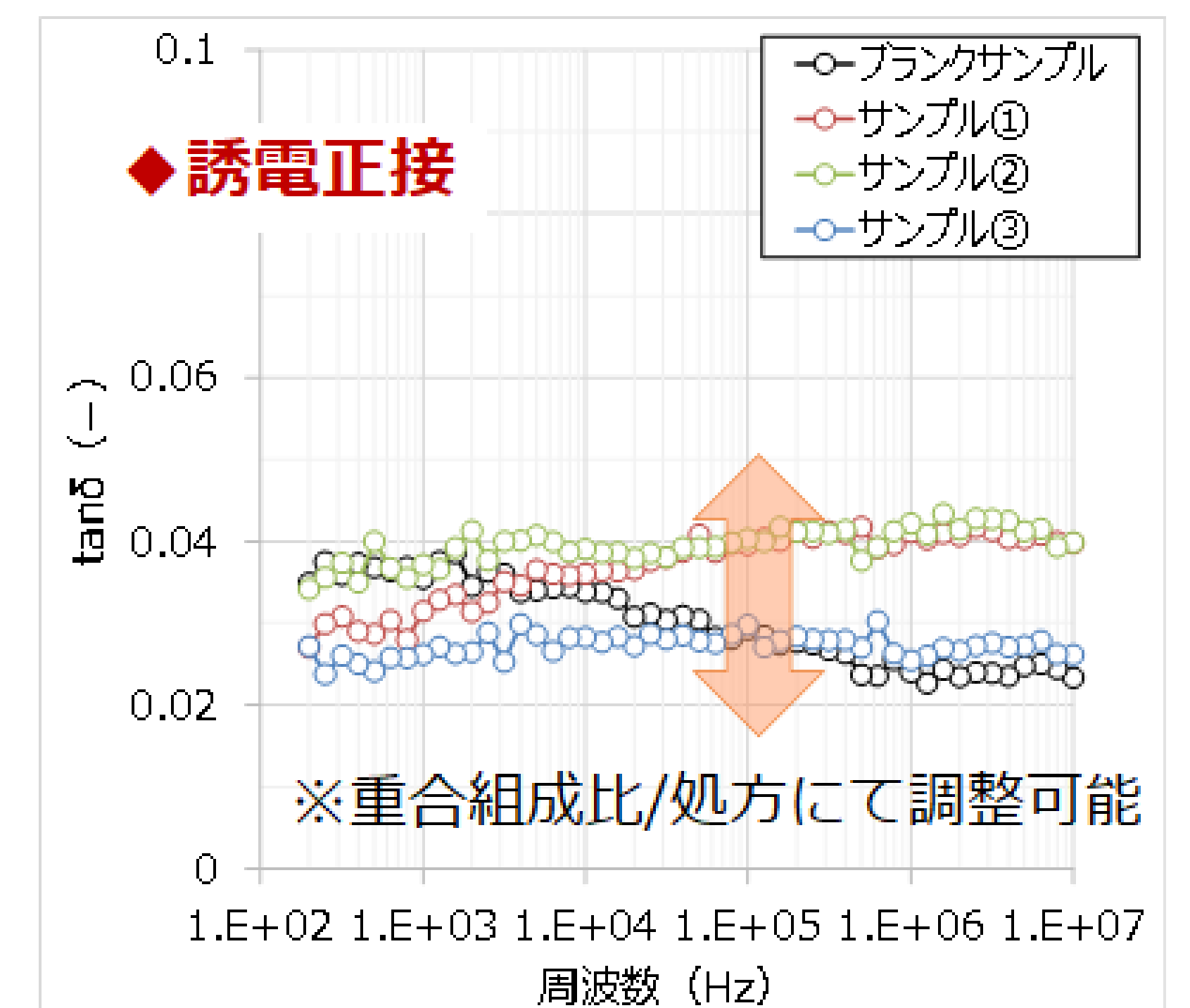
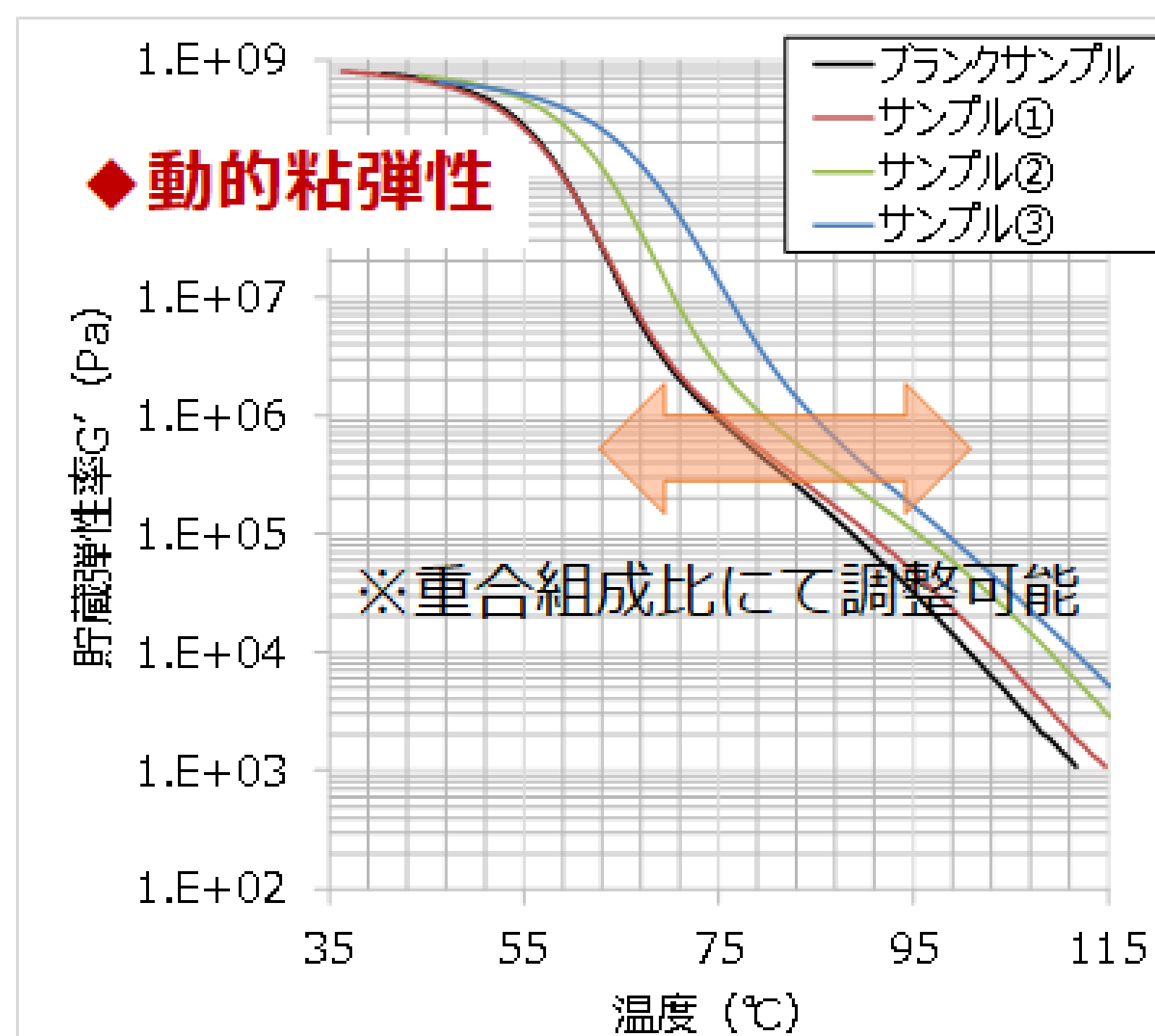
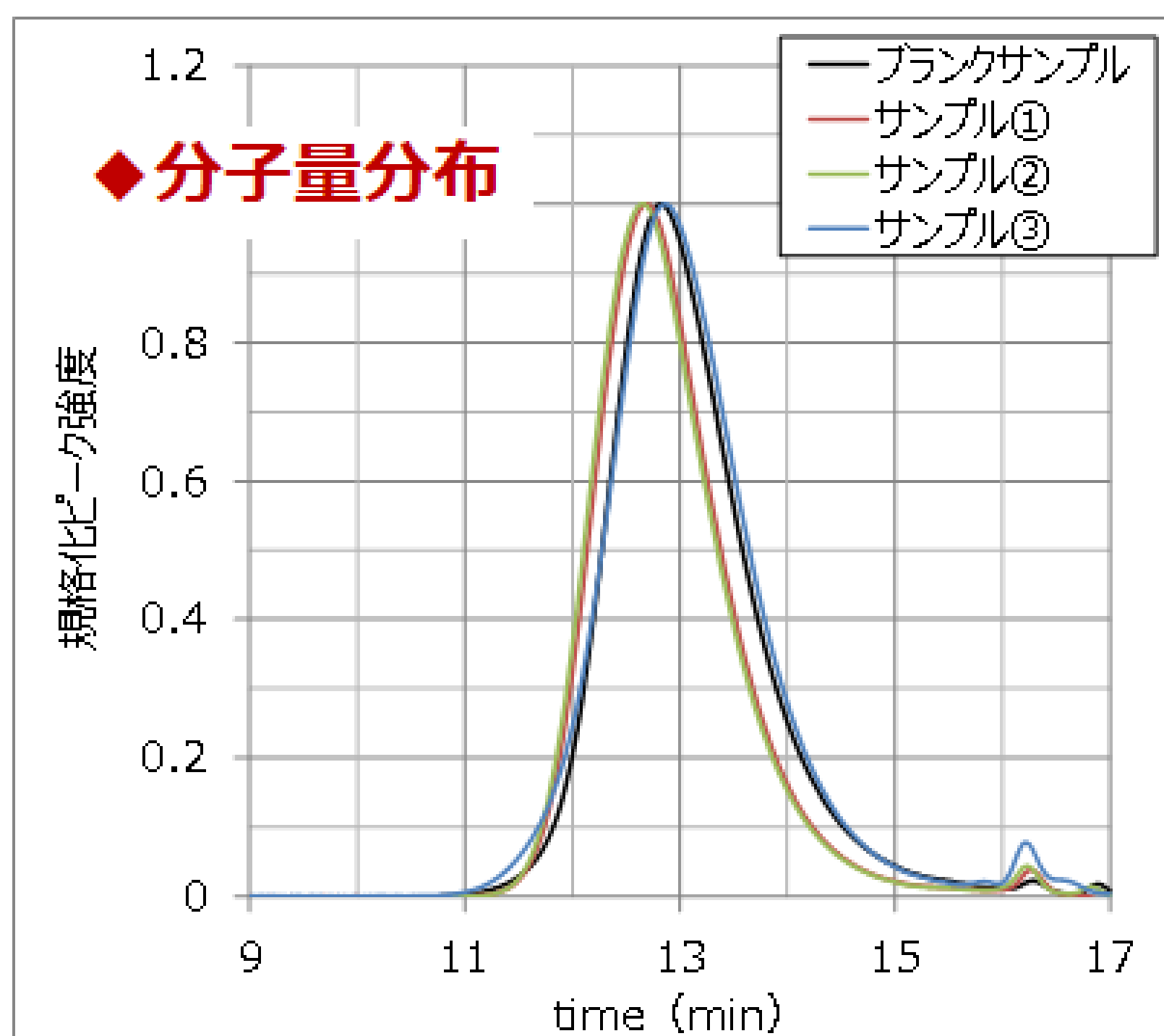
### ■ コニカミノルタのトナー製法



### ■ JST-MIRAIにおける取組



### ■ 基本物性評価



リグニン由来モノマーにてトナー基本物性を満足できる見通しを得た

(特願2023-002423)