

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-512285

(P2016-512285A)

(43) 公表日 平成28年4月25日 (2016. 4. 25)

(51) Int.Cl.
C08H 7/00 (2011.01)F I
C08H 7/00

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2016-503047 (P2016-503047)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月14日 (2014. 3. 14)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月10日 (2015. 11. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/029284
 (87) 国際公開番号 W02014/144746
 (87) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)
 (31) 優先権主張番号 61/802, 087
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513271287
 レンマティックス, インコーポレイテッド
 Renmatix, Inc.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 406, キング オブ プロシア, アレン
 デールロード 660
 (74) 代理人 110001302
 特許業務法人北青山インターナショナル
 (72) 発明者 カパネマ, エウエリン, エー.
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 087, ウェイン, ヘッドハウス コート
 322
 (72) 発明者 バラクシン, ミハイル
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19
 087, ウェイン, リベルタ レーン 9
 最終頁に続く

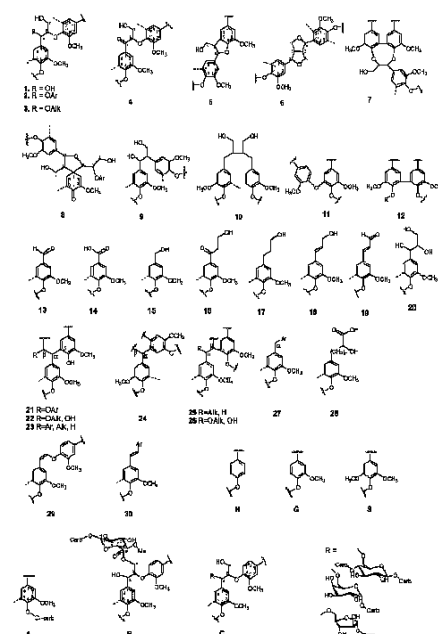
(54) 【発明の名称】 高純度リグニン、リグニン組成物、及びより高次構造のリグニン

(57) 【要約】

高純度を有するリグニン及びリグニン組成物が開示される。従来のリグニンよりも少ない構造分解を含む、固有の構造特性を有するリグニンもまた開示される。

【選択図】 図 1

FIGURE 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100 芳香族単位当たり約 122 単位以下のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 116 単位以上の酸素化脂肪族含量と、を含む、工業リグニン。

【請求項 2】

100 芳香族単位当たり約 128 単位以下のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 10 単位～約 26 単位の -O-4 含量と、を含む、工業リグニン。

【請求項 3】

100 芳香族単位当たり約 100～約 128 単位のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 10 単位以上の -O-4 含量と、を含む、工業リグニン。

【請求項 4】

100 芳香族単位当たり約 116 単位以上の酸素化脂肪族含量と、

100 芳香族単位当たり約 68 単位以上のフェノール性ヒドロキシル含量と、を含む、工業リグニン。

【請求項 5】

100 芳香族単位当たり約 95 単位～約 150 単位の酸素化脂肪族含量と、

100 芳香族単位当たり約 66 単位以下のフェノール性ヒドロキシル含量と、を含む、工業リグニン。

【請求項 6】

前記工業リグニンが硬材バイオマスに由来する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 7】

前記工業リグニンが、軟材バイオマス、一年生繊維、都市固形廃棄物、農業残渣、製造廃棄物、及びそれらの任意の組み合わせから選択されるバイオマスに由来する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 8】

100 芳香族単位当たり約 122 単位以下のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 95 単位以上の酸素化脂肪族含量と、を含み、

硬材バイオマスに由来する、工業リグニン。

【請求項 9】

100 芳香族単位当たり約 116 単位以下のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 150 単位以下の酸素化脂肪族含量と、を含み、

硬材バイオマスに由来する、工業リグニン。

【請求項 10】

100 芳香族単位当たり約 128 単位以下のメトキシル含量と、

100 芳香族単位当たり約 10 単位以上の -O-4 含量と、を含み、

硬材バイオマスに由来する、工業リグニン。

【請求項 11】

100 芳香族単位当たり約 120 単位以下の酸素化脂肪族含量と、

100 芳香族単位当たり約 70 単位以下のフェノール性ヒドロキシル含量と、を含み、

硬材バイオマスに由来する、工業リグニン。

【請求項 12】

図 4 に示される交差ピークを含む $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC NMR スペクトルを有する、工業リグニン。

【請求項 13】

図 5 に示されるスペクトルを含む ^{13}C NMR スペクトルを有する、工業リグニン。

【請求項 14】

約 30 以上の凝縮度をさらに含む、請求項 1～5 及び 8～13 のいずれか一項に記載の

10

20

30

40

50

前記工業リグニン。

【請求項 15】

約 1 以上のシリングルのグアイシルに対する比をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 16】

約 1 . 5 以下のシリングルのグアイシルに対する比をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 17】

100 芳香族単位当たり約 30 単位以上のフェノール性ヒドロキシル含量をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

10

【請求項 18】

100 芳香族単位当たり約 70 単位以下の脂肪族ヒドロキシル含量をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 19】

100 芳香族単位当たり約 5 以上の総 C O O R 含量をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 20】

100 芳香族単位当たり約 10 以上の総カルボニル含量をさらに含む、請求項 1 ~ 5 及び 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の前記工業リグニン。

【請求項 21】

20

請求項 1 ~ 20 のうちの少なくとも 2 つの任意の組み合わせを含む、工業リグニン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2013 年 3 月 15 日に提出された米国特許出願第 61 / 802 , 087 号の利益を主張し、該特許の開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

発明の分野

本発明は、概して高純度を有するリグニン及びリグニン組成物に関する。本発明は、概して、従来のリグニンよりも少ない構造分解を含む、固有の構造特性を有するリグニンにも関する。

30

【背景技術】

【0003】

天然リグニンは、地球上で 2 番目に最も豊富な天然ポリマーである。これは、不規則な不均一ポリマーである。リグニン構造は、三次元であると広く考えられている。しかしながら、具体的な証拠が不足しており、これにより一部の科学者は、その構造が本当に三次元であるかどうか疑問を持っている (R a l p h e t a l . (2 0 0 4)) 。リグニンは光学不活性である。リグニンにおける反復可能 (単量体) 単位は、p - ヒドロキシフェニル (H) 、グアヤシル (G) 、及びシリングル (S) 型のフェニルプロパン単位 (またはいわゆる C 9 単位) である (図 1) 。針葉樹リグニンは、主に G 型である。硬材リグニンは、G 単位及び S 単位の両方を含む。木質リグニンの H 単位含量は大抵少ない。しかしながら、H 単位含量は、非木質リグニン (例えば一年生繊維に由来するリグニン) の構造に著しく寄与し得る。さらに、一年生繊維リグニンは、主に C 9 単位のガンマヒドロキシルとのエステル結合によってリグニンに結合した、かなりの量の桂皮酸及びフェルラ酸誘導体を含む (R a l p h e t a l . (2 0 0 4) 、A d l e r (1 9 7 7) 、及び S a k a k i b a r a (1 9 9 1)) 。

40

【0004】

リグニン C 9 単位は、異なる官能基を含む。最も一般的な官能基は、芳香族メトキシル基及びフェノール性ヒドロキシル基、脂肪族第 1 及び第 2 ヒドロキシル基、少量のカ

50

ルボニル基（アルデヒド及びケトン型）、ならびにカルボキシル基である。単量体 C 9 リグニン単位は、一緒に結合されて、C - O - C 及び C - C 結合を介してリグニンのポリマー構造を形成する。最も豊富なリグニン単位間結合は、 β -O-4 型の結合である（図 1 の構造 1 ~ 4 及び 7 を参照）。これらは、リグニンにおける単位間結合の約 50 %（軟材においては約 45 %、及び硬材において最大 60 ~ 65 %）を構成する。他の一般的なリグニン単位間結合は、レジノール（ β -5）（構造 6）、フェニルクマラン（ β -5）（構造 5）、5-5（構造 12）、及び 4-O-5（構造 11）部分である。これらの数は、異なるリグニンにおいて変化するが、典型的に総リグニン部分の 10 %を超えない。他のリグニン部分の数は、大抵 5 %未満である（Adler（1977）、Sakakibara（1991）、Balakshin et al.（2008））。

10

【0005】

リグニン凝縮度（「DC」）は、多くの場合リグニン反応性と負に相関するため、重要なリグニン特性である。凝縮リグニン部分の定義は常に明確であるわけではない。最も一般的には、凝縮リグニン構造は、芳香族環の 2、5、または 6 位を介して（H 単位においては C - 3 位もまた介して）他のリグニン単位に結合されるリグニン部分である。最も一般的な凝縮構造は、5-5'、 β -5、及び 4-O-5' 構造である。シリングル芳香族環の C - 5 位は、メトキシル基によって占有され、したがってこれは凝縮に関与し得ないため、硬材リグニンは典型的に軟材リグニンよりも凝縮していない。

【0006】

当分野における現在の理解によると、典型的に軟材及び軟材パルプ中のほとんどのリグニンは、多糖類、主にヘミセルロースに連結（すなわち化学的に結合）される（Lawo et al.（2005））。木におけるリグニン-炭水化物（「LC」）結合の主な型は、フェニルグリコシド結合（構造 A）、エステル（構造 B）、及びベンジルエーテル（構造 C）（図 1 を参照）である（Koshijima et al.（2003）、Helm（2000）、及び Balakshin et al.（2007））。安定的 LC 結合の発生は、バイオ精製プロセスにおける木の成分の選択的分離を妨げる主な理由の 1 つである。

20

【0007】

工業リグニンは、リグノセルロースバイオマス処理の結果として得られる。工業リグニンは、バイオマス処理の間に生じる複数の反応の組み合わせの結果として、自然界で見られるその天然の、自然形態におけるリグニン（いわゆる「天然リグニン」）とは劇的に異なる。これらの反応は、触媒バイオマス加水分解、抽出リグニン断片の凝縮、天然リグニン官能基の除去、新しい官能基の形成等を含み得る。工業リグニンは、天然リグニンよりも目に見えて不均一である（化学構造及び分子量に関して）。工業リグニンは、典型的にかなり少量で存在する多種多様な構造部分を有する（Balakshin et al.（2003）及び Liitia et al.（2003））。

30

【0008】

化学構造に関しては、天然リグニンは、バイオマス処理の間著しい分解及び/または改変を受ける。リグニン分解は、主に、フェノール性ヒドロキシルの量の増加及びリグニンの分子量の減少をもたらす、 β -O-4 結合の開裂（しかしこの機構は典型的に異なるプロセスについて異なる）を介して生じる。リグニン分解は、脂肪族ヒドロキシル、酸素化脂肪族の量の減少、ならびにカルボキシル基及び飽和脂肪族構造の形成ももたらす。リグニン分解とは対照的に、典型的に、リグニン再重合及び/または再凝縮等のいくつかの逆反応が、ある程度生じる。これらの逆反応は、典型的に、リグニンの分子量の増加及びその反応性の低下をもたらす。これらの変化は、ほとんどの工業リグニンについて共通であるが、変換の程度は、処理条件（温度、時間、pH 等）、原料の起源、及び原料の固有性に応じて著しく異なり得る。

40

【0009】

それぞれのプロセスは、典型的に、リグニンにいくつかの特異的な化学特性を提供する。まず、反応機構は、酸性媒質及び塩基媒質において、かなり異なり得る。アルカリ性条

50

件下での - O - 4 結合の開裂は、キノンメチド中間体を介して生じ、一次反応生成物としてコニフェリルアルコール型部分の形成をもたらす（図 2）。しかしながら、これらはリグニン内で蓄積されず、さらなる二次転位反応を経て様々な（アリアル）脂肪酸を形成する。天然リグニンにおける - 5 及び - 1 型の結合は、典型的に、そのプロセスの間開裂され得ず、スチルベン型構造（構造 30、図 1）に変換される。後者は、安定であり、アルカリ性リグニン内で蓄積される。さらに、かなりの量のビニルエーテル構造（構造 29、図 1 及び 2）が、ソーダパルプ化の間に形成されてリグニン内に蓄積され、これはクラフトリグニンと対照的である。反応機構の違いの結果としての、ソーダリグニンとクラフトリグニンとの間の別の構造的違いは、ソーダリグニン内のアリアルグリセロール型構造（構造 20、図 1）の存在である。一方で、リグニンは、脱メチル化反応を受け、クラフトパルプ化の間に（ソーダパルプ化の間ではなく）o - キノン構造の形成をもたらす。さらに、クラフトリグニンは、典型的に、チオール化合物の形態である可能性が高い、数パーセントの有機的に結合した硫黄を含む（Balakshin et al. (2003)、Gellersstedt (1996)、Marton (1971)、及び Geirer (1980)）。クラフト及びソーダリグニンは、対応する天然リグニンよりも、著しく高い凝縮度を有する。しかしながら、これは、典型的に、パルプ化の間の広範な凝縮反応ではなくて、原型の天然リグニンの凝縮部分の蓄積の結果である（Balakshin et al. (2003)）。クラフト及びソーダリグニンは、数パーセントの炭水化物及び灰不純物を含む。これらの汚染物質の量もまた原料の起源に依存し、汚染物質の量は、典型的に一年生繊維リグニン中で、木質リグニン中よりも著しく高い。

10

20

【0010】

可能性のある酸塩基バイオ精製プロセスに由来し得る、多岐にわたるリグニンがある（Glasser et al. (1983)）。酸塩基プロセスは、鉱酸または有機酸の添加（触媒量から最大で反応媒質としての有機酸の使用までの任意の量）によって、または酸の添加を伴わずに（例えば自己加水分解）リグノセルロースバイオマス内に含まれるアセチル基の開裂によって有機酸が生成されて、行われ得る。自己加水分解は、酸性反応生成物の形成に起因してもまた生じ得る。可能性のあるバイオ精製プロセスに由来する工業リグニンは、クラフトリグニンよりもはるかに調査されていない。

【0011】

酸性条件下でのリグニン分解の主な経路は、- O - 4 結合の酸性加水分解である（図 3）。この反応の主な生成物は、いわゆる H i b b e r t のケトンである（Wallis (1971)）。リグニン内のこれらの部分の蓄積は、アルカリ性リグニンと比較して、カルボニル基及び対応する飽和脂肪酸構造の相対的に高い含量をもたらす（Berlin et al. (2006)）。酸性条件下のリグニンの分解は典型的にビニルエーテル中間体を介して生じるが、ビニルエーテル構造は典型的に酸性媒質において非常に不安定であるため、これらのビニルエーテル中間体は典型的にリグニン内で蓄積しない。酸性条件下で得られたリグニン中でかなりの量のオレフィン部分が観察されたが、これらの本質は、クラフト及びソーダリグニンのオレフィン構造とは異なる。これらの正確な構造はまだ十分に理解されていない（Berlin et al. (2006)）。

30

【0012】

さらに、酸性条件下で生じるリグニン凝縮は、典型的に、アルカリ性処理で生じるものよりも顕著である。芳香族環の C - 5 位で主に生じるアルカリ性凝縮と対照的に、酸性リグニン凝縮は、芳香族環の 2 , 6 位を介して主に生じる（Glasser et al. (1983)）。リグニン凝縮度は、反応媒質の酸性（pH 及び用いられる溶媒）ならびに処理の程度（温度、時間、圧力）に依存する。極端な例として、既知の最も改変された工業リグニンは、1%の H_2SO_4 を用いて 170 ~ 190 で 2 ~ 3 時間の間で得られる、ロシアで生成された工業酸加水分解リグニンである。この改変された工業リグニンは、処理の間の強い凝縮 / 重合反応により、極性有機溶媒及び NaOH 溶液において非常に不溶性である。これは、フェノール性ヒドロキシル基及びオレフィン構造の相対的に高い含量もまた有する。さらに、この改変された工業リグニンは、10 ~ 30% の残留炭水化

40

50

物及び最大20%の親油性抽出物を含む (Chudakov (1983))。対照的に、非常に高い反応温度 (2200 を超える) であるが短い反応時間 (1分未満) で得られた酸加水分解リグニンのかかりの画分 (70~90%) は、1NのNaOHにおける50%ジオキサンの溶液内で可溶であった。これらの可溶性リグニンにおける炭水化物含量は、2~4%で顕著により少ない (Glasser et al. (1983)、及びLora et al. (2002))。-O-4結合の開裂に関して、蒸気爆発リグニンもまたかなり分解されるが、典型的に酸加水分解リグニンよりもはるかに凝縮されない (Glasser et al. (1983)、Robert et al. (1988)、及びLi et al. (2009))。異なるプロセスによって得られるリグニンにおける構造的変形 (「プロセス間」変形) に加え、同じ種類のプロセスリグニン内で得られるリグニン間にもいくつかの構造的違いがある (「プロセス内」変動)。例えば、プロセス内変動におけるより重要な要因の1つは、原料の起源である。これは、直接、典型的に、S、G、及びH単位間の比、ならびに凝縮度等の構造特性に影響を及ぼす。様々な硬材リグニンは、クラフトパルプ化の間に異なる様に分解し得、これは典型的に異なるヒドロキシル基及びカルボキシル基含量、ならびに異なる -O-4、-、及び -5 結合をもたらすということが示されている (Capanema et al. (2005))。

10

【0013】

固有の構造を有するリグニンは固有の特性も有し、これらの構造的に固有のリグニンは、例えば、接着剤及びプラスチックを含む、多くの異なる分野及び応用における用途を有する。よって、当該技術分野において固有の構造及び特性を有する高純度のリグニン及びリグニン組成物の必要性が残る。本出願は、これら及び他の重要な必要性に向けられる。

20

【0014】

添付の図面は、本発明のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書に組み込まれ、かつ本明細書の一部を構成するが、本発明の態様を例示し、説明と共に本発明の原理を説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】様々な種類のリグニンの構造部分を例示する。

【図2】アルカリ性パルプ化の間に生じる主要のリグニン反応を例示する。

30

【図3】酸分解条件下でのリグニン分解間に生じる主反応を例示する。-O-4結合でのリグニンの開裂は主反応であり、遊離フェノール性部分及びHibbertケトンの形成をもたらす。

【図4】ジオキサンで抽出された、本発明のリグニンの $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルを例示する。

【図5】アルカリ性溶液で抽出された、本発明のリグニンの定量 ^{13}C NMRスペクトルを例示する。

【図6】様々な抽出溶媒を使用した、リグニン抽出収率を例示する。

【図7】実施例7に記載される、本発明のリグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの芳香族及びオレフィン領域を例示する。

40

【図8】実施例7に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの芳香族及びオレフィン領域を例示する。

【図9】実施例7に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの芳香族及びオレフィン領域を例示する。

【図10】実施例7に記載される、本発明のリグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの酸素化脂肪族領域を例示する。

【図11】実施例7に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの酸素化脂肪族領域を例示する。

【図12】実施例7に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC$ NMRスペクトルの酸素化脂肪族領域を例示する。

50

【図 1 3】実施例 7 に記載される、本発明のリグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルの飽和脂肪族領域を例示する。

【図 1 4】実施例 7 に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルの飽和脂肪族領域を例示する。

【図 1 5】実施例 7 に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルの飽和脂肪族領域を例示する。

【図 1 6】実施例 7 に記載される、本発明のリグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルのアルデヒド領域を例示する。

【図 1 7】実施例 7 に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルのアルデヒド領域を例示する。

【図 1 8】実施例 7 に記載される、比較リグニンについての $2D\ ^1H - ^13C\ HSQC$ NMR スペクトルのアルデヒド領域を例示する。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

上記及び本開示を通して用いられる、以下の用語は、別様に示されない限り、以下の意味を有すると理解されるものとする。

【0017】

本明細書で使用される場合、「実質的にない」という句は、成分を含有する任意の組成物の総重量に基づき、約 1 重量%を超えない、好ましくは約 0.5 重量%未満、より好ましくは約 0.1 重量%未満の該成分を有することを意味する。

20

【0018】

本明細書で使用される場合、単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈上、別様の明確な指示がない限り、複数の指示対象を含む。

【0019】

本発明は、様々な形態で実施されることが可能であるが、いくつかの実施形態の以下の説明は、本開示は本発明の例示として考えられるべきであり、本発明を例示される具体的な実施形態に限定することを意図されないという理解のもとで作成される。見出しは利便性のみのために提供され、いかなる様式でも本発明を限定するものと解釈されるべきではない。任意の見出しの下で例示される実施形態は、任意の他の見出しの下で例示される実施形態と組み合わせられ得る。

30

【0020】

本出願において特定される様々な量的値における数値の使用は、別途明白に示されない限り、述べられる範囲内の最小値及び最大値が両方「約」という語に先行されるかのように、近似値として述べられる。このように、述べられる値からのわずかな変形は、述べられる値と実質的に同じ結果を達成するために使用され得る。さらに、範囲の開示は、記載される最小値と最大値との間の全ての値、ならびにかかる値によって形成され得る任意の範囲を含む連続的範囲として意図される。さらに、記載される数値を任意の他の記載される数値に分割することによって形成され得る、任意の及びすべての比（及び任意のかかる比の範囲）も本明細書で開示される。したがって、当業者は、多くのかかる比、範囲、及び比の範囲が、本明細書に提示される数値から明白に導かれ得、全ての場合において、かかる比、範囲、及び比の範囲が本発明の様々な実施形態を表すことを理解するだろう。

40

【0021】

本明細書で使用される場合、「より高次構造のリグニン」は、従来のリグニンと比較してより分解されていない構造を有するリグニンを示す。例えば、より分解された構造を有するリグニン（すなわち従来のリグニン）は、（1）脂肪族 OH 基（特に二次のもの）、
- O - 4 及び - 結合の量、ならびに酸素化脂肪族部分全体における減少（及び分子量における減少）、ならびに、（2）フェノール性 OH、COOR、及び CO 官能基の量、飽和脂肪族部分、ならびに典型的に芳香族環における C - C 結合の形成及び蓄積から生じる凝縮度の増加によって特徴付けられる。反対に、より分解されていない構造を有するリグニン（すなわち本発明のリグニン）は、（1）脂肪族 OH 基（特に二次のもの）、

50

- O - 4 及び - 結合の量、ならびに酸素化脂肪族部分全体の増加（及び分子量の減少）、ならびに（２）フェノール性OH、COOR、及びCO官能基の量、飽和脂肪族部分、ならびに典型的に芳香族環におけるC - C結合の形成及び蓄積から生じる凝縮度の低下によって特徴付けられる。

【 0 0 2 2 】

超臨界流体は、その臨界温度を超える温度かつその臨界圧力を超える圧力にある流体である。超臨界流体は、液体及び蒸気（気体）層が互いと並行して存在し得る最高温度及び圧力の点である、その「臨界点」以上で存在する。臨界圧力及び臨界温度を超えると、液体相と気体相との間の区別は消失する。超臨界流体は、液体の溶媒特性と同時に気体の浸透特性をおよそ有する。したがって、超臨界流体抽出は、高い浸透性及び良好な溶媒和の利益を有する。

10

【 0 0 2 3 】

報告される臨界温度及び圧力には、水については、臨界温度約 374 . 2 及び臨界圧力約 221 バール、二酸化炭素については、臨界温度約 31 及び臨界圧力約 72 . 9 気圧（約 1072 p s i g ）が挙げられる。近臨界水は、約 300 以上でかつ水の臨界温度（374 . 2 ）未満の温度、及びすべての流体が液体相にあることを保証するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水は、約 300 未満の温度及びすべての流体が液体相にあることを保証するのに十分に高い圧力を有する。亜臨界水の温度は、約 250 よりも高く約 300 未満であり得、多くの場合、亜臨界水は約 250 ~ 約 280 の温度を有する。「高温圧縮水」という用語は、本明細書において、その臨界状態以上の、または本明細書で近臨界または亜臨界と定義される、または約 50 を超える（好ましくは少なくとも約 100 ）が亜臨界よりも低い任意の他の温度でかつ水が液体相であるような圧力にある水と交換可能に使用される。

20

【 0 0 2 4 】

バイオマスは、炭素系の生物物質を一般的に含む、近年生存している有機体に由来する再生可能なエネルギー源である。該有機体は、植物、動物、真菌等であった可能性がある。バイオマスの例には、木、リグノセルロースバイオマス、公共固形廃棄物、製造廃棄物（製材及び製紙廃棄物等の木残渣）、農業残渣（トウモロコシ茎葉、サトウキビバガス、もみ殻、カラスムギ殻等を含む）、食品廃棄物、黒液（木パルプ化処理の副生成物）等が挙げられるがこれらに限定されない。木は、例えば、硬材、軟材、一年生繊維、及びそれらの組み合わせであり得る。バイオマスは、典型的に、セルロース、ヘミセルロース、及びリグニンを含む。任意の好適な種類のバイオマスが、本明細書に記載される発明のリグニンのための原料として使用され得る。化石燃料は、完全に炭素系生物物質に由来するにもかかわらず、一般的にバイオマスとは考えられない。「バイオマス」という用語は、本明細書で使用される場合、化学燃料源を含まない。

30

【 0 0 2 5 】

本明細書で使用される場合、「ガラス転移温度」または「Tg」は、非晶質物質が脆性のガラス質状態からプラスチック状態に変化する温度を意味する。これは、含水量、焼鈍しの程度、及び物質に与えられる圧力等を含む、試験される物質の組成に依存する。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定、熱機械分析、動的機械分析等によって、測定され得る。

40

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用される場合、「蒸気爆発」は、蒸気の形態の熱（熱）、水分の拡張によるせん断力（機械）、及びグリコシド結合の加水分解（化学）によって支援される、バイオマスの構成成分を分解するために使用される熱機械化学プロセスを意味する。例えば、反応器において、蒸気は高圧力下で、拡散によってリグノセルロース構造に浸透する。蒸気は高圧力下で凝縮し、それにより物質を「湿らせる」。「湿った」バイオマスは、反応器内の圧力が解放されると「爆発」させられる。いくつかの現象がこの時点で生じる。まず、構造内の凝縮された水分は、圧力の急な低下により、即時に蒸発する。水蒸気の拡張は、周りの構造にせん断力を与える。このせん断力が十分に高い場合、蒸気はリグノセル

50

コース構造の機械的分解を引き起こし得る。

【0027】

本発明のリグニンは、任意の好適な技術によって調製され得る。好ましいプロセスは反応性流体を用い、好ましくは、反応性流体は亜臨界、近臨界、または超臨界水を含む。反応性流体は、二酸化炭素、二酸化硫黄、 $C_1 \sim C_5$ アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、及びペンタノール等）、ならびにこれらの組み合わせを、さらに含み得る。いくつかの実施形態では、反応性流体は二酸化炭素を含まない。いくつかの実施形態では、反応性流体は1つ以上の $C_1 \sim C_5$ アルコールを含まない。いくつかの実施形態では、反応性流体は外来性酸を含まない。いくつかの実施形態では、反応性流体は、亜臨界、近臨界、または超臨界状態の水から成る。

10

【0028】

プロセスは、前処理ステップを含み得、そこではバイオマスが第1の温度及び第1の圧力で第1の時間前処理され、それにより前処理バイオマスを形成する。前処理ステップは、本明細書で使用される場合、セルロース（存在する場合）及びリグニンを残しながら、バイオマスからヘミセルロース（存在する場合）を抽出することを典型的に含む（すなわち、前処理ステップの生成物は本明細書において「前処理バイオマス」という用語で表現される）。かかる前処理ステップは当業者に既知である。プロセスは、処理ステップをさらに含み得、そこでは前処理バイオマスが、第2の温度及び第2の圧力で第2の時間処理される。いくつかの実施形態では、プロセスは処理ステップを含み前処理ステップを含まない。換言すれば、本明細書で定義される前処理ステップを経ないバイオマスが、反応性流体を含む処理ステップを経る。しかしながら、処理ステップの前に、バイオマスは粉碎され（例えば、押しつぶし、すりつぶし、衝突製粉等のような機械的手段によって大きさが縮小され）得、この粉碎は本明細書において使用される前処理ステップとはみなされない。超臨界水を含む反応性流体を使用する場合、プロセスは、本明細書に定義される前処理ステップを用いずに超臨界水を使用してバイオマスを処理することを含み得る。好適な温度、圧力、及び滞留時間、ならびにバイオマスを処理するための他の好適な条件は、米国特許出願公開2012/02961774において開示され、ここでその全体が参照により組み込まれる。本発明のリグニンを調製するために好適な他のプロセスもまた用いられ得る。

20

【0029】

本発明のリグニンは、典型的に、好適な溶媒を使用することによって、上記の処理ステップにおいて生成される固体から抽出される。好適な溶媒を用いる抽出は、本明細書で「抽出ステップ」または「抽出」と称される。例えば、溶媒は、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液であり得る。アルカリ性水溶液における塩基の量は約0.1重量%以上であり得、最大量は具体的に限定されない。アルカリ性水溶液における塩基の量は、約3重量%以下であり得、最小量は具体的に限定されない。溶液の残りは、典型的に水を含むまたは水から成る。例えば、塩基の量は、約0.1重量%以上、例えば約0.3重量%以上、約0.5重量%以上、約0.7重量%以上、約0.9重量%以上、約1重量%以上、約1.2重量%以上、約1.4重量%以上、約1.6重量%以上、約1.8重量%以上、約2重量%以上、約2.2重量%以上、約2.4重量%以上、約2.6重量%以上、または約2.8重量%以上であり得る。あるいは、またはさらに、アルカリ性水溶液における塩基の量は、約3重量%以下、例えば、約2.8重量%以下、約2.6重量%以下、約2.4重量%以下、約2.2重量%以下、約2重量%以下、約1.8重量%以下、約1.6重量%以下、約1.4重量%以下、約1.2重量%以下、約1重量%以下、約0.9重量%以下、約0.7重量%以下、約0.5重量%以下、または約0.3重量%以下であり得る。アルカリ性水溶液における塩基の量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、塩基の量は、約0.9重量%以上、約1.7重量%～約2.6重量%、約2.8重量%～約3重量%、または約0.9重量%～約1.2重量%であり得る。好ましくは、アルカリ性水溶液は約1重量%である。

30

40

【0030】

50

他の好適な抽出溶媒は、水中のジオキサン、アセトン、エタノール、メタノール、プロパノール、またはブタノールのうちの少なくとも１つ等の、水性有機溶媒を含む。水性有機溶媒中の有機溶媒（水中のジオキサン、アセトン、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、またはそれらの組み合わせ）の量は、約８０体積％以上であり得、上限は具体的に限定されない。有機溶媒の量は、約９９．５体積％以下であり得、最小量は具体的に限定されない。残りは、水を含むかまたは水から成る。例えば、水性有機溶媒中の有機溶媒の量は、約８０体積％以上、例えば約８２体積％以上、約８４体積％以上、約８６体積％以上、約８８体積％以上、約９０体積％以上、約９２体積％以上、約９４体積％以上、約９６体積％以上、約９８体積％以上、または約９９体積％以上であり得る。あるいは、またはさらに、水性有機溶媒中の有機溶媒の量は、約９９．５体積％以下、例えば約９９体積％以下、約９８体積％以下、約９６体積％以下、約９４体積％以下、約９２体積％以下、約９０体積％以下、約８８体積％以下、約８６体積％以下、約８４体積％以下、または約８２体積％以下であり得る。水性有機溶媒中の有機溶媒の量は、前述の端点のうちの任意の２つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、水性有機溶媒中の有機溶媒の量は、約８６体積％以下、約８８体積％～約９４体積％、約９０体積％～約９２体積％、または約９４～約９６体積％であり得る。水中の有機溶媒の好ましい量は、約９０体積％～約９６体積％である。

10

20

30

40

50

【００３１】

本発明のリグニンまたはリグニン組成物は、典型的に少ない量の不純物を含有する。例えば、抽出の前に、バイオマス処理から生じる固体は、かなりの量の、キシラン、グルカン、またはそれらの組み合わせ等の炭水化物を含有し得る。炭水化物の総量は、典型的に、約１０重量％以上、例えば約２０重量％以上、約３０重量％以上、約４０重量％以上、または約５０重量％以上である。

【００３２】

しかしながら、本明細書に記載される抽出の後、発明のリグニンまたはリグニン組成物は、少量の、キシラン、グルカン、またはキシラン及びグルカンの両方等の炭水化物を含有する。本明細書の以下に記載される量は、炭水化物の総量を指し得るか、または、キシランまたはグルカンのいずれかを具体的に指し得る。例えば、炭水化物の量は、典型的に、約５重量％以下、例えば、約４．５重量％以下、約４重量％以下、約３．５重量％以下、約３重量％以下、約２．５重量％以下、約２重量％以下、約１．８重量％以下、約１．６重量％以下、約１．４重量％以下、約１．２重量％以下、約１重量％以下、約０．８重量％以下、約０．６重量％以下、約０．４重量％以下、約０．２重量％以下、または約０重量％であり得る。最小量は具体的に限定されない。あるいは、またはさらに、抽出後の炭水化物の量は、典型的に、約０重量％以上、例えば約０．２重量％以上、約０．４重量％以上、約０．６重量％以上、約０．８重量％以上、約１重量％以上、約１．２重量％以上、約１．４重量％以上、約１．６重量％以上、約１．８重量％以上、約２重量％以上、約２．５重量％以上、約３重量％以上、約３．５重量％以上、約４重量％以上、または約４．５重量％以上である。最大量は具体的に限定されない。抽出ステップの後の炭水化物の量は、前述の端点のうちの任意の２つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、抽出後の炭水化物の量は、約１重量％以上、約０重量％～約０．２重量％、約０．２重量％～約１重量％、または約０．８重量％～約１．２重量％であり得る。

【００３３】

処理ステップの後だが抽出ステップの前に存在するリグニンの量は、本明細書に記載される処理ステップにおいて得られる固体の重量に基づき、典型的に、約４０重量％以上であり、最大量は具体的に限定されない。処理ステップの後に存在するリグニンの量は約６０重量％以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、抽出ステップの前のリグニンの量は、約４０重量％以上、約４４重量％以上、約４８重量％以上、約５２重量％以上、または約５６重量％以上であり得る。あるいはまたはさらに、リグニンの量は、典型的に約６０重量％以下、例えば約５６重量％以下、約５２重量％以下、約４８重量％以下、または約４４重量％以下である。処理ステップの後だが抽出ステップの前に存在する

リグニンの量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、リグニンの量は、約48重量%以上、約44重量%～約56重量%、約48重量%～約52重量%、または約52重量%～約56重量%であり得る。

【0034】

抽出ステップの後に存在するリグニンの量は、抽出後の固体の重量に基づき、典型的に約80重量%以上、例えば約85重量%以上、約88重量%以上、約90重量%以上、約92重量%以上、約94重量%以上、約96重量%以上、約98重量%以上、または約99重量%以上であり、最大量は具体的に限定されない。

【0035】

本明細書に定義されるリグニンの抽出収率は、典型的に約50%以上、例えば約55%以上、約60%以上、約65%以上、約70%以上、約80%以上、約82%以上、約84%以上、約86%以上、約88%以上、約90%以上、約92%以上、約94%以上、約96%以上、約98%以上、または約99%以上であり、最大収率は具体的に限定されない。一実施形態では、上限は100%未満である。これらの抽出収率は、本明細書に開示される抽出溶媒のいずれにも当てはまる。これらの抽出収率値は、表3で述べられる抽出収率の種類いずれにも当てはまる。

【0036】

本発明のリグニンは固有の構造特性を有する。例えば、本発明のリグニンは、従来のリグニンとは異なる固有の部分及び部分の量を有する。例えば本明細書の表4及び5を参照されたい。部分の量は、100芳香族単位当たりの部分の単位(「100Ar当たりの単位」として表現され、モル%とみなすことができる。13Cスペクトルにおける芳香族領域(約100～162ppm)が積分され、この積分が600の値に設定される。この同じスペクトルにおける目的とする部分または領域の後続の積分は、次に「100Ar当たり」の単位になり得る。測定「100Ar当たりの単位」の単位は当業者には公知であり、リグニンの部分を説明するための従来の方法である。本明細書に記載される100Ar当たりの単位での部分の識別及び量は、本明細書に開示される抽出溶媒のいずれかを使用して得られるリグニンまたはリグニン組成物に適用される。測定は、定量¹³C NMRスペクトル測定法等の定量核磁気共鳴スペクトル測定法(NMR)によって行われ得る。リグニンにおける部分の量の計算に関するさらなる情報については、例えば、Capanema and Jameel et al. (2005)及びCapanema and Kadla et al. (2005)を参照されたい。¹³C及び/または¹H NMRスペクトル測定法によるリグニン内に存在する様々な部分の量の定量は、典型的に¹³C及び/または¹H NMRスペクトラムの積分を必要とする。¹³C及び/または¹Hスペクトルにおいて様々なリグニン部分または目的とする他の領域が位置付けられ得る化学シフト範囲は、本明細書において、これらの様々な部分の測定の決定に役立つと報告されている。しかしながら、当業者が確かに理解し得るように、実際の積分はわずかに異なる化学シフト範囲内に位置付けられ得、当業者は、この事実を認識することが可能であり得、かつ適切な化学シフト範囲における適切なピークを積分して、目的とする様々な部分または領域の積分をできるだけ正確に決定することが可能であり得る。

【0037】

いくつかの構造部分の測定において、分析目的のためにリグニンをアセチル化することが有用であることがある。具体的に、アセチル化は、リグニンの様々なOH基を定量するために使用される。さらに、リグニンアセチル化は、アセチル化しなければ重複する、NMRスペクトルにおけるいくつかの信号の分離をもたらすことができ、それによってより正確な積分及び定量を可能にする。リグニンアセチル化は、Adler (1987)において開示される方法によって行うことができる。

【0038】

異なる型のカルボニル(「CO」)部分は、¹³C NMRスペクトルにおいて、約200～210ppm及び190～200ppmの領域から、それぞれ非共役及び共役COについて測定され得る。典型的に、総CO含量、非共役CO含量、及び共役CO含量が、

アセチル化リグニン及び非アセチル化リグニンについて測定され、2つの値が平均化される。総CO含量は共役CO及び非共役COの合計である。

【0039】

本発明のリグニンの総カルボニル(「CO」)含量は、100Ar当たり約10単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの総CO含量は、100Ar当たり約25単位以上であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば総CO含量は、100Ar当たり約10単位以上、例えば約11単位以上、約12単位以上、約13単位以上、約14単位以上、約15単位以上、約16単位以上、約17単位以上、約18単位以上、約19単位以上、約20単位以上、約21単位以上、約22単位以上、約23単位以上、または約24単位以上である。あるいはまたはさらに、総CO含量は、100Ar当たり約25単位以下、例えば約24単位以下、約23単位以下、約22単位以下、約21単位以下、約20単位以下、約19単位以下、約18単位以下、約17単位以下、約16単位以下、約15単位以下、約14単位以下、約13単位以下、約12単位以下、または約11単位以下であり得る。総CO含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、総CO含量は、100Ar当たり約10単位以上、約20～約25単位、約23単位以下、約11～約14単位、または約14～約17単位であり得る。

10

【0040】

本発明のリグニンの非共役カルボニル(「CO」)含量は、100Ar当たり約3単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。非共役CO含量は、100Ar当たり約15単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、非共役CO含量は、100Ar当たり約3単位以上、例えば約4単位以上、約5単位以上、約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、約9単位以上、約10単位以上、約11単位以上、約12単位以上、約13単位以上、または約14単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、非共役CO含量は、100Ar当たり約15単位以下、例えば約14単位以下、約13単位以下、約12単位以下、約11単位以下、約10単位以下、約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、約6単位以下、約5単位以下、または約4単位以下であり得る。非共役CO含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、非共役CO含量は、100Ar当たり約7単位以上、約5～約6単位、約6～約10単位、約11以下、または約8～約11単位であり得る。

20

30

【0041】

本発明のリグニンの共役カルボニル(「CO」)含量は、100Ar当たり約5単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの共役CO含量は、100Ar当たり約20単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、共役CO含量は、100Ar当たり約5単位以上、例えば、約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、約9単位以上、約10単位以上、約11単位以上、約12単位以上、約13単位以上、約4単位以上、約15単位以上、約16単位以上、約17単位以上、約18単位以上、または約19単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、共役CO含量は100Ar当たり約20単位以下、例えば約19単位以下、約18単位以下、約17単位以下、約16単位以下、約15単位以下、約14単位以下、約13単位以下、約12単位以下、約11単位以下、約10単位以下、約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、または約6単位以下であり得る。共役CO含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、共役CO含量は、100Ar当たり約9～約11単位、約14単位以上、約11～約14単位、または約12～約18単位であり得る。

40

【0042】

カルボキシル及びエステル部分(「COOR」)は、非アセチル化リグニンの¹³C NMRスペクトルにおける約167～180ppm及び約165～167ppmの領域から測定され得る。総COOR含量は、脂肪族COOR及び共役COORの合計である。

【0043】

50

本発明のリグニンの総カルボキシル及びエステル(「COOR」)含量は、100Ar当たり約5単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの総COOR含量は100Ar当たり約25単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、総COOR含量は、100Ar当たり約5単位以上、例えば約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、約9単位以上、約10単位以上、約11単位以上、約12単位以上、約13単位以上、約14単位以上、約15単位以上、約16単位以上、約17単位以上、約18単位以上、約19単位以上、約20単位以上、約21単位以上、約22単位以上、約23単位以上、または約24単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、総COOR含量は100Ar当たり約25単位以下、例えば約24単位以下、約23単位以下、約22単位以下、約21単位以下、約20単位以下、約19単位以下、約18単位以下、約17単位以下、約16単位以下、約15単位以下、約14単位以下、約13単位以下、約12単位以下、約11単位以下、約10単位以下、約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、または約6単位以下であり得る。総COOR含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、総COOR含量は、100Ar当たり約7～約11単位、約10～約12単位、約5単位以上、または約18～約19単位であり得る。

10

【0044】

本発明のリグニンの脂肪族カルボキシル及びエステル(「COOR」)含量は、100Ar当たり約3単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。脂肪族COOR含量は100Ar当たり約20単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、脂肪族COOR含量は、100Ar当たり約3単位以上、例えば約4単位以上、約5単位以上、約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、約9単位以上、約10単位以上、約11単位以上、約12単位以上、約13単位以上、約14単位以上、約15単位以上、約16単位以上、約17単位以上、約18単位以上、または約19単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、脂肪族COOR含量は、100Ar当たり約20単位以下、例えば約19単位以下、約18単位以下、約17単位以下、約16単位以下、約15単位以下、約14単位以下、約13単位以下、約12単位以下、約11単位以下、約10単位以下、約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、約6単位以下、約5単位以下、または約4単位以下であり得る。脂肪族COOR含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、脂肪族COOR含量は、100Ar当たり約6～約9単位、約10単位以下、約14～約15単位、または約8～約16単位であり得る。

20

30

【0045】

本発明のリグニンの共役カルボキシル及びエステル(「COOR」)含量は、100Ar当たり約1単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの共役COOR含量は、100Ar当たり約8単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、共役COOR含量は100Ar当たり約1単位以上、例えば約2単位以上、約3単位以上、約4単位以上、約5単位以上、約6単位以上、または約7単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、共役COOR含量は、100Ar当たり約8単位以下、例えば約7単位以下、約6単位以下、約5単位以下、約4単位以下、約3単位以下、または約2単位以下であり得る。共役COOR含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、共役COOR含量は、100Ar当たり約8単位以下、約1～約4単位、約3～約5単位、または約2～約8単位であり得る。

40

【0046】

ヒドロキシル(「OH」)部分は、アセチル化リグニン調製物の¹³C NMRスペクトルにおける約165～171.5ppmでの共鳴から測定され得る。しかしながらアセチル基の共鳴は、特に一次OH基について、COOR基の共鳴と多少重複し得る。したがって、より正確な値については、非アセチル化リグニンのスペクトルにおける信号の共鳴は、それぞれ一次OH基、二次OH基、及びフェノール性OH基について、約169.7

50

～ 171.5 ppm、約 169～169.7 ppm、及び約 165～169 ppm の範囲のアセチル化リグニンのスペクトルにおける対応する共鳴から差し引かれる。一次 OH、二次 OH、及びフェノール性 OH 含量は、以下の等式に従って計算することができる。

$$\text{一次 OH 含量} = I(171.5 \sim 169.7)_{ac} - I(171.5 \sim 169.7)_{na}$$

$$\text{二次 OH 含量} = I(169.7 \sim 169.0)_{ac} - I(169.7 \sim 169.0)_{na}$$

$$\text{フェノール性 OH 含量} = I(169.0 \sim 165.0)_{ac} - I(169.0 \sim 165.0)_{na}$$

式中 $I(x \sim x)_{ac}$ 及び $I(x \sim x)_{nc}$ は、それぞれアセチル化(「ac」)及び非アセチル化リグニン(「na」)の ^{13}C NMR スペクトルにおける $x \sim x$ ppm の範囲における積分である。

【0047】

脂肪族 OH は、一次 OH 及び二次 OH の合計である。総 OH は、脂肪族 OH 及びフェノール性 OH の合計である。 ^{13}C NMR スペクトルにおける様々な OH 基の合計は、典型的に、約 18～22 ppm での総アセチル基信号と上手く相関し、本計算方法の実現可能性を証明する。

【0048】

本発明のリグニンの総ヒドロキシル(「OH」)含量は、100 Ar 当たり 100 単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの総 OH 含量は、100 Ar 当たり約 150 単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、総 OH 含量は、100 Ar 当たり約 100 単位以上、例えば約 102 単位以上、約 104 単位以上、約 106 単位以上、約 108 単位以上、約 110 単位以上、約 112 単位以上、約 114 単位以上、約 116 単位以上、約 118 単位以上、約 120 単位以上、約 122 単位以上、約 124 単位以上、約 126 単位以上、約 128 単位以上、約 130 単位以上、約 132 単位以上、約 134 単位以上、約 136 単位以上、約 138 単位以上、約 140 単位以上、約 142 単位以上、約 144 単位以上、約 146 単位以上、または約 148 単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、総 OH 含量は、100 Ar 当たり約 150 単位以下、例えば約 148 単位以下、約 146 単位以下、約 144 単位以下、約 142 単位以下、約 140 単位以下、約 138 単位以下、約 136 単位以下、約 134 単位以下、約 132 単位以下、約 130 単位以下、約 128 単位以下、約 126 単位以下、約 124 単位以下、約 122 単位以下、約 120 単位以下、約 118 単位以下、約 116 単位以下、約 112 単位以下、約 110 単位以下、約 108 単位以下、約 106 単位以下、約 104 単位以下、または約 102 単位以下であり得る。総 OH 含量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、総 OH 含量は、100 Ar 当たり約 114～約 122 単位、約 120 単位以下、約 106～約 144 単位、または約 136～約 150 単位であり得る。

【0049】

本発明のリグニンの脂肪族ヒドロキシル(「OH」)含量は、100 Ar 当たり約 35 単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの脂肪族 OH 含量は、100 Ar 当たり約 70 単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、脂肪族 OH 含量は、100 Ar 当たり約 35 単位以上、例えば約 38 単位以上、約 40 単位以上、約 42 単位以上、約 44 単位以上、約 46 単位以上、約 48 単位以上、約 50 単位以上、約 52 単位以上、約 54 単位以上、約 56 単位以上、約 58 単位以上、約 60 単位以上、約 62 単位以上、約 64 単位以上、約 66 単位以上、または約 68 単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、脂肪族 OH 含量は、100 Ar 当たり約 70 単位以下、例えば約 68 単位以下、約 66 単位以下、約 64 単位以下、約 62 単位以下、約 60 単位以下、約 58 単位以下、約 56 単位以下、約 54 単位以下、約 52 単位以下、約 50 単位以下、約 40 単位以下、約 46 単位以下、約 44 単位以下、約 42 単位以下、約 40 単位以下、約 38 単位以下、または約 36 単位以下であり得る。脂肪族 OH 含量は、前述の

10

20

30

40

50

端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、脂肪族OH含量は、100Ar当たり約70単位以下、約40～約50単位、約56～約62単位、または約46～約52単位であり得る。

【0050】

本発明のリグニンの一次ヒドロキシル(「OH」)含量は、100Ar当たり約20単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの一次OH含量は100Ar当たり約40単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、一次OH含量は、100Ar当たり約20単位以上、例えば約22単位以上、約24単位以上、約26単位以上、約28単位以上、約30単位以上、約32単位以上、約34単位以上、約36単位以上、または約38単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、一次OH含量は、100Ar当たり約40単位以下、例えば約38単位以下、約36単位以下、約34単位以下、約32単位以下、約30単位以下、約28単位以下、約26単位以下、約24単位以下、または約22単位以下であり得る。一次OH含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、一次OH含量は、100Ar当たり約38単位以上、約26～約30単位、約32～約36単位、または約28～約40単位であり得る。

10

【0051】

本発明のリグニンの二次ヒドロキシル(「OH」)含量は、100Ar当たり10単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの二次OH含量は、100Ar当たり約45単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば二次OH含量は、100Ar当たり約10単位以上、例えば約12単位以上、約14単位以上、約16単位以上、約18単位以上、約20単位以上、約22単位以上、約24単位以上、約26単位以上、約28単位以上、約30単位以上、約32単位以上、約34単位以上、約36単位以上、約38単位以上、約40単位以上、約42単位以上、または約44単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、二次OH含量は、100Ar当たり約45単位以下、例えば約44単位以下、約42単位以下、約40単位以下、約38単位以下、約36単位以下、約34単位以下、約32単位以下、約30単位以下、約28単位以下、約26単位以下、約24単位以下、約22単位以下、約20単位以下、約18単位以下、約16単位以下、約14単位以下、または約12単位以下であり得る。二次OH含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、二次OH含量は100Ar当たり約12単位以下、約18～約28単位、約20～約22単位、または約28～約34単位であり得る。

20

30

【0052】

本発明のリグニンのフェノール性ヒドロキシル(「OH」)含量は、100Ar当たり約30単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンのフェノール性OH含量は、100Ar当たり約100単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。

例えば、フェノール性OH含量は、100Ar当たり約30単位以上、例えば約32単位以上、約34単位以上、約36単位以上、約38単位以上、約40単位以上、約42単位以上、約44単位以上、約46単位以上、約48単位以上、約50単位以上、約52単位以上、約54単位以上、約56単位以上、約58単位以上、約60単位以上、約62単位以上、約64単位以上、約68単位以上、約70単位以上、約72単位以上、約74単位以上、約76単位以上、約78単位以上、約80単位以上、約82単位以上、約84単位以上、約86単位以上、約88単位以上、約90単位以上、約92単位以上、約94単位以上、約96単位以上、または約98単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、フェノール性OH含量は、100Ar当たり約100単位以下、例えば約98単位以下、約96単位以下、約94単位以下、約92単位以下、約90単位以下、約88単位以下、約86単位以下、約84単位以下、約82単位以下、約80単位以下、約78単位以下、約76単位以下、約74単位以下、約72単位以下、約70単位以下、約68単位以下、約66単位以下、約64単位以下、約62単位以下、約60単位以下、約58単位以下、約5

40

50

6 単位以下、約 5 4 単位以下、約 5 2 単位以下、約 5 0 単位以下、約 4 8 単位以下、約 4 6 単位以下、約 4 4 単位以下、約 4 2 単位以下、約 4 0 単位以下、約 3 8 単位以下、約 3 6 単位以下、約 3 4 単位以下、または約 3 2 単位以下であり得る。フェノール性 O H 含量は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、フェノール性 O H 含量は、1 0 0 A r 当たり約 6 8 単位以上、約 6 0 ~ 約 7 0 単位、約 3 0 以上、約 6 6 以下、約 7 4 ~ 約 8 0 単位、約 7 0 単位以下、または約 6 2 ~ 約 9 8 単位であり得る。

【0053】

シリリングルのグアヤシルに対する比（「S / G 比」）は、アセチル化リグニンを使用して ^{13}C NMR によって測定することができる。シリリングル（S）の量は、約 1 0 0 ~ 1 0 8 . 6 p p m の化学シフト範囲内のシリリングル単位の 2 及び 6 位に対応する信号（すなわち $S_{2,6}$ ）を積分して、その積分を 2 で割る（すなわち $S_{2,6} / 2$ ）することによって測定することができる。グアヤシルの量は、約 1 0 8 . 6 ~ 1 1 4 . 6 p p m の化学シフト範囲内のグアヤシルの 2 位（すなわち G_2 ）を積分することによって測定することができる。S / G 比はそこで次のように計算することができる： $S / G \text{ 比} = (S_{2,6} / G_2) / 2$ 。

【0054】

本発明のリグニンのシリリングルのグアヤシルに対する比（「S / G 比」）は、約 1 . 0 以上であり得、最大比は具体的に限定されない。S / G 比は約 1 . 5 以下であり得、最小比は具体的に限定されない。例えば S / G 比は約 1 . 0 以上、例えば約 1 . 0 5 以上、約 1 . 1 以上、約 1 . 1 5 以上、約 1 . 2 以上、約 1 . 2 5 以上、約 1 . 3 以上、約 1 . 3 5 以上、約 1 . 4 以上、または約 1 . 4 5 以上であり得る。あるいはまたはさらに、S / G 比は約 1 . 5 以下、例えば約 1 . 4 5 以下、約 1 . 4 以下、約 1 . 3 5 以下、約 1 . 3 以下、約 1 . 2 5 以下、約 1 . 2 以下、約 1 . 1 5 以下、約 1 . 1 以下、または約 1 . 0 5 以下であり得る。S / G 比は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、S / G 比は、約 1 . 0 以上、1 . 1 ~ 約 1 . 3、約 1 . 2 5 ~ 約 1 . 4、約 1 . 5 以下、または約 1 . 2 ~ 約 1 . 3 5 であり得る。

【0055】

芳香族プロトン（「A r H」）の量は、アセチル化リグニンのスペクトルにおける約 1 0 0 ~ 1 2 5 p p m での積分（「 $I_{100-125}$ 」）から測定することができる。

【0056】

本発明のリグニンのアリールプロトン（「A r H」）含量は、1 0 0 A r 当たり約 1 9 0 単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの A r H 含量は 1 0 0 A r 当たり約 2 2 0 単位以下であり得、最小量は具体的に限定されない。例えば、A r H 含量は 1 0 0 A r 当たり約 1 9 0 単位以上、約 1 9 5 単位以上、約 2 0 0 単位以上、約 2 0 5 単位以上、約 2 1 0 単位以上、または約 2 1 5 単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、A r H 含量は、1 0 0 A r 当たり約 2 2 0 単位以下、例えば約 2 1 5 単位以下、約 2 1 0 単位以下、約 2 0 5 単位以下、約 2 0 0 単位以下、または約 1 9 5 単位以下であり得る。A r H 含量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、A r H 含量は、1 0 0 A r 当たり約 1 9 5 単位以下、約 2 0 0 ~ 約 2 1 0 単位、約 1 9 5 ~ 約 2 0 5 単位、約 2 2 0 単位以下、または約 2 1 0 ~ 約 2 2 0 単位であり得る。

【0057】

本発明のリグニンの凝縮度（「D C」図 1 の構造 1 1、1 2、及び 2 1 ~ 2 6 を参照）は、非アセチル化リグニン及び式： $DC = [300 - (S + H) / (S + G + H) \times 100] - I_{100-125}$ を使用して、 ^{13}C NMR によって測定することができる。この式中の S 及び G は、S / G 比の計算において定義されるものと同じである。H は、約 1 5 6 ~ 1 6 1 p p m の化学シフト範囲において積分することによって決定される。D C は、総計部分（すべての C 9 単位）に対する凝縮部分（凝縮 C 9 単位）の割合として考えられ得る。本発明のリグニンの D C は約 3 0 以上であり得、最大 D C は具体的に限定されな

10

20

30

40

50

い。本発明のリグニンのDCは約50以下であり得、最小DCは具体的に限定されない。例えば凝縮度は、約30以上、例えば約32以上、約34以上、約36以上、約38以上、約40以上、約42以上、約44以上、約46以上、または約48以上であり得る。あるいはまたはさらに、凝縮度は約50以下、例えば約48以下、約46以下、約44以下、約42以下、約40以下、約38以下、約36以下、約34以下、例えば約32以下であり得る。凝縮度は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば凝縮度は、約30以上、約38～約42、約40～約46、または約32～約42であり得る。

【0058】

様々な型の - O - 4 結合（例えば図1の構造1～4を参照）は、アセチル化リグニンの¹³C NMRスペクトルにおける約83～90ppmでの共鳴を、対応する非アセチル化リグニンのスペクトルにおける同じ領域における共鳴から引くことで測定することができる。

【0059】

本発明のリグニンの - O - 4 結合の含量は、100Ar当たり約4単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの - O - 4 結合の含量は、100Ar当たり約26単位以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば - O - 4 結合の含量は、100Ar当たり約4単位以上、例えば約6単位以上、約8単位以上、約10単位以上、約12単位以上、約14単位以上、約16単位以上、約18単位以上、約20単位以上、約22単位以上、または約24単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、 - O - 4 結合の含量は、100Ar当たり約26単位以下、例えば約24単位以下、約22単位以下、約20単位以下、約18単位以下、約16単位以下、約14単位以下、約12単位以下、約10単位以下、約8単位以下、または約6単位以下であり得る。 - O - 4 結合の含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば - O - 4 結合の含量は、100Ar当たり約10単位以上、約10～約26単位、約14～約18単位、または約16～約22単位であり得る。

【0060】

- 5 及び - 結合（例えばそれぞれ図1の構造5及び構造6を参照）は、アセチル化リグニンの¹³C NMRスペクトルにおける、それぞれ約86～88ppm及び84～86ppmでの積分を使用して測定することができる。

【0061】

本発明のリグニンの - 結合の含量は100Ar当たり約1単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの - 結合の含量は100Ar当たり約10単位以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、 - 結合の含量は100Ar当たり約1単位以上、例えば約2単位以上、約3単位以上、約4単位以上、約5単位以上、約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、または約9単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、 - 結合の含量は100Ar当たり約10単位以下、例えば約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、約6単位以下、約5単位以下、約4単位以下、約3単位以下、または約2単位以下であり得る。 - 結合の含量は前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば - 結合の含量は100Ar当たり約3単位以上、約4～約5単位、約2～約8単位、または約6～約10単位であり得る。

【0062】

本発明のリグニンの - 5 結合の含量は約1単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの - 5 結合の含量は100Ar当たり約10単位以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、 - 5 結合の含量は、100Ar当たり約1単位以上、例えば約2単位以上、約3単位以上、約4単位以上、約5単位以上、約6単位以上、約7単位以上、約8単位以上、または約9単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、 - 5 結合の含量は、100Ar当たり約10単位以下、例えば約9単位以下、約8単位以下、約7単位以下、約6単位以下、約5単位以下、約4単位以下、約3単位

以下、または約2単位以下であり得る。 - 5結合の含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、 - 5結合の含量は、100Ar当たり約4単位以上、約2～約4単位、約3～約7単位、または約5～約9単位であり得る。

【0063】

メトキシル(「OCH₃」)含量は、¹³Cスペクトルにおける約54.3～58.5の積分を使用して測定することができる。典型的に、OCH₃含量は、アセチル化リグニン及び非アセチル化リグニンの両方について測定され、2つの値が平均化される。本発明のリグニンのメトキシル(「OCH₃」)含量は、100Ar当たり約100単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンのOCH₃含量は、100Ar当たり約140単位以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えばOCH₃含量は、100Ar当たり約100単位以上、例えば約102単位以上、約104単位以上、約106単位以上、約108単位以上、約110単位以上、約112単位以上、約114単位以上、約116単位以上、約118単位以上、約120単位以上、約122単位以上、約124単位以上、約126単位以上、約128単位以上、約130単位以上、約132単位以上、約134単位以上、約136単位以上、または約138単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、OCH₃含量は、100Ar当たり約140単位以下、例えば約138単位以下、約136単位以下、約134単位以下、約132単位以下、約130単位以下、約128単位以下、約126単位以下、約124単位以下、約122単位以下、約120単位以下、約118単位以下、約116単位以下、約114単位以下、約112単位以下、約110単位以下、約108単位以下、約106単位以下、約104単位以下、または約102単位以下であり得る。OCH₃含量は前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、OCH₃含量は100Ar当たり約122単位以下、約110～約120単位、約128単位以下、約100～約128単位、約116単位以下、または約112～約140単位であり得る。

【0064】

酸素化脂肪族含量は、アセチル化リグニン及び非アセチル化リグニンの両方のスペクトルにおける約58.5～90.0ppmでの積分を使用して測定することができ、結果は平均化される。典型的に、酸素化脂肪族含量は、糖含量が100Ar当たり少なくとも約2単位である場合、実施例4において報告される方法に従って糖含量について修正される。本発明のリグニンの酸素化脂肪族は、100Ar当たり約80単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの酸素化脂肪族含量は、100Ar当たり約300単位以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、酸素化脂肪族含量は、100Ar当たり約80単位以上、例えば約85単位以上、約90単位以上、約95単位以上、約100単位以上、約102単位以上、約104単位以上、約106単位以上、約108単位以上、約110単位以上、約112単位以上、約114単位以上、約116単位以上、約118単位以上、約120単位以上、約125単位以上、約130単位以上、約135単位以上、約140単位以上、約145単位以上、約150単位以上、約160単位以上、約170単位以上、約180単位以上、約190単位以上、約200単位以上、約210単位以上、約220単位以上、約230単位以上、約240単位以上、約250単位以上、約260単位以上、約270単位以上、約280単位以上、または約290単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、酸素化脂肪族含量は、100Ar当たり約300単位以下、例えば290単位以下、約280単位以下、約270単位以下、約260単位以下、約250単位以下、約240単位以下、約230単位以下、約220単位以下、約210単位以下、約200単位以下、約190単位以下、約180単位以下、約170単位以下、約160単位以下、約150単位以下、約145単位以下、約140単位以下、約135単位以下、約130単位以下、約125単位以下、約120単位以下、約118単位以下、約116単位以下、約114単位以下、約112単位以下、約110単位以下、約108単位以下、約106単位以下、約104単位以下、約102単位以下、約100単位以下、約95単位以下、約90単位以下、または約85単位以下であり

得る。酸素化脂肪族含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、酸素化脂肪族含量は、100Ar当たり約300単位以下、116単位以上、約95～約150単位、約95～約220単位、約95単位以上、約120単位以下、約112～約150単位、または約110～約136単位であり得る。

【0065】

本発明のリグニンの飽和脂肪族含量は、100Ar当たり約30単位以上であり得、最大量は具体的に限定されない。本発明のリグニンの飽和脂肪族含量は100Ar当たり約100単位であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、飽和脂肪族含量は、100Ar当たり約30単位以上、例えば約32単位以上、約34単位以上、約36単位以上、約38単位以上、約40単位以上、約42単位以上、約44単位以上、約46単位以上、約48単位以上、約50単位以上、約52単位以上、約54単位以上、約56単位以上、約58単位以上、約60単位以上、約62単位以上、約64単位以上、約68単位以上、約70単位以上、約72単位以上、約74単位以上、約76単位以上、約78単位以上、約80単位以上、約82単位以上、約84単位以上、約86単位以上、約88単位以上、約90単位以上、約92単位以上、約94単位以上、約96単位以上、または約98単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、飽和脂肪族含量は、100Ar当たり約100単位以下、例えば約98単位以下、約96単位以下、約94単位以下、約92単位以下、約90単位以下、約88単位以下、約86単位以下、約84単位以下、約82単位以下、約80単位以下、約78単位以下、約76単位以下、約74単位以下、約72単位以下、約70単位以下、約68単位以下、約66単位以下、約64単位以下、約62単位以下、約60単位以下、約58単位以下、約56単位以下、約54単位以下、約52単位以下、約50単位以下、約48単位以下、約46単位以下、約44単位以下、約42単位以下、約40単位以下、約38単位以下、約36単位以下、約34単位以下、約32単位以下であり得る。飽和脂肪族含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、飽和脂肪族含量は、100Ar当たり約50～約56単位、約40～約94単位、約90単位以下、または約52～約76単位であり得る。

【0066】

本発明のリグニンの糖含量は具体的に限定されず、100Ar当たり少なくとも約0単位であり得、最大量は具体的に限定されない。糖含量は100Ar当たり約20単位未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば糖含量は、100Ar当たり少なくとも約0単位、例えば、少なくとも約1単位、少なくとも約2単位、少なくとも約3単位、少なくとも約4単位、少なくとも約5単位、少なくとも約6単位、少なくとも約8単位、少なくとも約10単位、少なくとも約12単位、少なくとも約14単位、少なくとも約16単位、少なくとも約18単位以上であり得る。あるいはまたはさらに、糖含量は、100Ar当たり約20単位未満、例えば約18単位未満、約16単位未満、約14単位未満、約12単位未満、約10単位未満、約8単位未満、約6単位未満、約5単位未満、約4単位未満、約3単位未満、約2単位未満、または約1単位未満であり得る。糖含量は、前述の端点のうちの任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、糖含量は少なくとも約2単位、約1単位～約4単位、または約10単位未満であり得る。いくつかの実施形態では、糖含量は100Ar当たり約0単位または100Ar当たり約1単位であり得る。

【0067】

いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図4に示される、二次元プロトン-炭素異核種単一量子コヒーレンス核磁気共鳴($2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$)スペクトルを有し得る。いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図4に示される交差ピークを含む $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルを有し得る。いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図4に示される交差ピークのうちの少なくとも1つを含む $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルを有し得る。いくつかの実施

10

20

30

40

50

形態では、本発明のリグニンは、図 7、10、13、及び 16 のうちの少なくとも 1 つで示されるスペクトルを含む、 $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルを有し得る。いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図 7、10、13、及び 16 のうちの少なくとも 1 つに示される交差ピークを含む $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルを有し得る。いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図 7、10、13、及び 16 のうちの少なくとも 1 つに示される交差ピークのうちの少なくとも 1 つを含む、 $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルを有し得る。いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、図 5 に示されるスペクトルを含む $^{13}C\ NMR$ スペクトルを有し得る。

【0068】

いくつかの実施形態では、本発明のリグニンは、 $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルの 1 つ以上の化学シフト領域において交差ピークを有し得る（+）または有し得ない（-）。信号が $2D$ スペクトルにおいて存在するか不在であるかを判断するために、 $2D\ NMR$ スペクトルの強度は、典型的に、真の信号及び背景雑音を区別することができるレベルに設定される。雑音は交差ピークと見なさない。 $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルにおける化学シフト領域は、典型的な二次元グラフの x 及び y 座標に類似して、 ^{13}C 次元における ^{13}C 化学シフト範囲（ppm 単位）及び 1H 次元における 1H 化学シフト範囲（ppm 単位）によって画定され得る。例えば、実施例 1 の実行 2 から本発明のリグニンは、 $106.9 \sim 107.45$ ppm の ^{13}C 化学シフト範囲及び $5.74 \sim 5.84$ ppm の 1H 化学シフト範囲によって画定される化学シフト領域の $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルにおいて交差ピークを有する（実施例 7 の表 10 を参照）。対照的に、実施例 7 に記載される 2 つの比較リグニンは、この化学シフト領域にて交差ピークを有せず、よって示される本発明のリグニンはこの理由のためだけに固有である。概して、本発明のリグニンは、実施例 7 の表 10 に示される化学シフト領域のいずれかにて交差ピークを有し得（+）、または交差ピークを有し得ない（-）。さらに、本発明のリグニンは、実施例 7 の表 10 に示される化学シフト領域の任意の組み合わせで、交差ピークを有し得る（+）または有し得ない（-）。例えば、本発明のリグニンは、 $24.75 \sim 25.25$ ppm の ^{13}C 化学シフト範囲及び $2.7 \sim 2.8$ ppm の 1H 化学シフト範囲によって画定される化学シフト領域の $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ スペクトルにおいて交差ピークを有し得（+）、さらに、本発明のリグニンは、 $46.5 \sim 47$ ppm の ^{13}C 化学シフト範囲及び $2.86 \sim 2.96$ ppm の 1H 化学シフト範囲によって画定される化学シフト領域における交差ピークを有し得ない（-）。交差ピークの存在（+）または不在（-）を説明する、実施例 7 の表 10 における化学シフト領域の任意の好適な組み合わせが、本発明のリグニンを説明するために使用され得る。

【0069】

本発明のリグニンのガラス転移温度（「 T_g 」）は、約 40 以上であり得、最大 T_g は具体的に限定されない。本発明のリグニンの T_g は約 120 以下であり得、最小 T_g は具体的に限定されない。例えば、 T_g は、約 40 以上、例えば約 45 以上、約 50 以上、約 55 以上、約 60 以上、約 65 以上、約 70 以上、約 75 以上、約 80 以上、約 85 以上、約 90 以上、約 95 以上、約 100 以上、約 105 以上、または約 110 以上、約 115 以上であり得る。あるいはまたはさらに、 T_g は約 120 以下、例えば約 115 以下、約 110 以下、約 105 以下、約 100 以下、約 95 以下、約 90 以下、約 85 以下、約 80 以下、約 75 以下、約 70 以下、約 65 以下、約 60 以下、約 55 以下、約 50 以下、または約 45 以下であり得る。 T_g は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、 T_g は、約 65 ～ 約 75、約 55 ～ 約 80、または約 75 ～ 約 95 であり得る。

【0070】

本発明のリグニンの数平均分子量（「 M_n 」）は、少なくとも約 600 g / モルであり

10

20

30

40

50

得、最大 M_n は具体的に限定されない。本発明のリグニンの M_n は約 1300 g / モル未満であり得、最小 M_n は具体的に限定されない。例えば、 M_n は、少なくとも約 600 g / モル、例えば少なくとも約 650 g / モル、少なくとも約 700 g / モル、少なくとも約 750 g / モル、少なくとも約 800 g / モル、少なくとも約 850 g / モル、少なくとも約 900 g / モル、少なくとも約 950 g / モル、少なくとも約 1000 g / モル、少なくとも約 1050 g / モル、少なくとも約 1100 g / モル、少なくとも約 1150 g / モル、少なくとも約 1200 g / モル、または少なくとも約 1250 g / モルであり得る。あるいはまたはさらに、 M_n は、約 1300 g / モル未満、例えば約 1250 g / モル未満、約 1200 g / モル未満、約 1150 g / モル未満、約 1100 g / モル未満、約 1050 g / モル未満、約 1000 g / モル未満、約 950 g / モル未満、約 900 g / モル未満、約 850 g / モル未満、約 800 g / モル未満、約 750 g / モル未満、約 700 g / モル未満、または約 650 g / モル未満であり得る。 M_n は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、 M_n は、少なくとも約 700 g / モル、約 800 g / モル ~ 約 1100 g / モル、または約 950 g / モル以下であり得る。

【0071】

本発明のリグニンの重量平均分子量（「 M_w 」）は、少なくとも約 1500 g / モルであり得、最大 M_w は具体的に限定されない。本発明のリグニンの M_w は、約 4300 g / モル未満であり得、最小 M_w は具体的に限定されない。例えば、 M_w は少なくとも約 1500 g / モル、例えば少なくとも約 1700 g / モル、少なくとも約 1900 g / モル、少なくとも約 2100 g / モル、少なくとも約 2300 g / モル、少なくとも約 2500 g / モル、少なくとも約 2700 g / モル、少なくとも約 2900 g / モル、少なくとも約 3100 g / モル、少なくとも約 3300 g / モル、少なくとも約 3500 g / モル、少なくとも約 3700 g / モル、少なくとも約 3900 g / モル、または少なくとも約 4100 g / モルであり得る。あるいはまたはさらに、 M_w は約 4300 g / モル未満、例えば約 4100 g / モル未満、約 3900 g / モル未満、約 3700 g / モル未満、約 3500 g / モル未満、約 3300 g / モル未満、約 3100 g / モル未満、約 2900 g / モル未満、約 2700 g / モル未満、約 2500 g / モル未満、約 2300 g / モル未満、約 2100 g / モル未満、約 1900 g / モル未満、または約 1700 g / モル未満であり得る。 M_w は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、 M_w は、少なくとも約 1700 g / モル、約 2300 g / モル ~ 約 3100 g / モル、または約 3900 g / モル未満であり得る。

【0072】

本発明のリグニンの Z 平均（「 M_z 」）分子量は少なくとも約 6500 g / モルであり得、最大 M_z は具体的に限定されない。本発明のリグニンの M_z は、約 25000 g / モル未満であり得、最小 M_z は具体的に限定されない。例えば、 M_z は、少なくとも約 6500 g / モル、例えば少なくとも約 7000 g / モル、少なくとも約 7500 g / モル、少なくとも約 8000 g / モル、少なくとも約 8500 g / モル、少なくとも約 9000 g / モル、少なくとも約 9500 g / モル、少なくとも約 10000 g / モル、少なくとも約 10500 g / モル、少なくとも約 11000 g / モル、少なくとも約 11500 g / モル、少なくとも約 12000 g / モル、少なくとも約 14000 g / モル、少なくとも約 16000 g / モル、少なくとも約 18000 g / モル、少なくとも約 18500 g / モル、少なくとも約 19000 g / モル、少なくとも約 19500 g / モル、少なくとも約 20000 g / モル、少なくとも約 20500 g / モル、少なくとも約 21000 g / モル、少なくとも約 21500 g / モル、少なくとも約 22000 g / モル、少なくとも約 22500 g / モル、少なくとも約 23000 g / モル、少なくとも約 23500 g / モル、少なくとも約 24000 g / モル、または少なくとも約 24500 g / モルであり得る。あるいはまたはさらに、 M_z は、約 25000 g / モル未満、例えば約 24500 g / モル未満、約 24000 g / モル未満、約 23500 g / モル未満、約 23000 g / モル未満、約 22500 g / モル未満、約 22000 g / モル未満、約 21500 g

/ モル未満、約 2 1 0 0 0 g / モル未満、約 2 0 5 0 0 g / モル未満、約 2 0 0 0 0 g /
モル未満、約 1 9 5 0 0 g / モル未満、約 1 9 0 0 0 g / モル未満、約 1 8 5 0 0 g / モ
ル未満、約 1 8 0 0 0 g / モル未満、約 1 6 0 0 0 g / モル未満、約 1 4 0 0 0 g / モル
未満、約 1 2 0 0 0 g / モル未満、約 1 1 5 0 0 g / モル未満、約 1 1 0 0 0 g / モル未
満、約 1 0 5 0 0 g / モル未満、約 1 0 0 0 0 g / モル未満、約 9 5 0 0 g / モル未満、
約 9 0 0 0 g / モル未満、約 8 5 0 0 g / モル未満、約 8 0 0 0 g / モル未満、約 7 5 0
0 g / モル未満、または約 7 0 0 0 g / モル未満であり得る。M_z は前述の端点のうちの
任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、M_z は、少
なくとも約 7 5 0 0 g / モル、約 1 9 0 0 0 g / モル ~ 約 2 1 5 0 0 g / モル、または約
1 0 0 0 0 g / モル未満であり得る。

10

【 0 0 7 3 】

本発明のリグニンの多分散性指数 (「 P D I 」) は、少なくとも約 1 であり得、最大 P
D I は具体的に限定されない。本発明のリグニンの P D I は、約 4 未満であり得、最小 P
D I は典型的に約 1 よりも大きい。例えば、P D I は、少なくとも約 1、例えば少なくと
も約 1.3、少なくとも約 1.5、少なくとも約 1.8、少なくとも約 2、少なくとも約
2.2、少なくとも約 2.4、少なくとも約 2.6、少なくとも約 2.8、少なくとも約
3、少なくとも約 3.2、少なくとも約 3.4、少なくとも約 3.6、または少なくとも
約 3.8 であり得る。あるいはまたはさらに、P D I は約 4 未満、例えば約 3.8 未満、
約 3.6 未満、約 3.4 未満、約 3.2 未満、約 3 未満、約 2.8 未満、約 2.6 未満、
約 2.4 未満、約 2.2 未満、約 2 未満、約 1.8 未満、約 1.5 未満、約 1.3、d 未
満であり得る。P D I は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または
無制限範囲であり得る。例えば、P D I は少なくとも約 2.2、約 2 ~ 約 3.6、または
約 2.2 以下であり得る。

20

【 0 0 7 4 】

本発明のリグニンは、本明細書に開示される手順に従い、熱分解 G C / M S によって特
性評価することができる。開示される熱分解条件を受けると、リグニンの少なくとも一部
が、G C / M S によって特定され得る、より単純な分子に分解し得る。この様式で熱分解
G C / M S を受けるとき、本発明のリグニンの固有の特性のいくつかが実証され得る。例
えば、本明細書の実施例、特に実施例 6 及び表 8 を参照されたい。本発明のリグニンが、
本明細書に開示される熱分解 G C / M S 分析を受けると、様々な化合物が形成し検出され
得る。これらの化合物の量は、約 1 分 ~ 約 4 8 分 (例えば約 1.5 分 ~ 約 4 7.5 分) の
保持時間内の G C クロマトグラムにおける積分ピーク総面積の割合として表現される。

30

【 0 0 7 5 】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 G C / M S 分析を受けると、シリン
ゴールが形成し検出され得る (約 2 0.5 分 ~ 約 2 1.5 分の開示条件下で保持時間を有す
る)。シリンゴールの量は少なくとも約 2 % であり得、最大量は具体的に限定されない。
シリンゴールの量は約 2 0 % 以下であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、シ
リンゴールの量は、約 2 % 以上、例えば約 3 % 以上、約 4 % 以上、約 5 % 以上、約 6 % 以
上、約 7 % 以上、約 8 % 以上、約 9 % 以上、約 1 0 % 以上、約 1 1 % 以上、約 1 2 % 以
上、約 1 3 % 以上、約 1 4 % 以上、約 1 5 % 以上、約 1 6 % 以上、約 1 7 % 以上、約 1 8 %
以上、または約 1 9 % 以上であり得る。あるいはまたはさらに、シリンゴールの量は約 2
0 % 以下、例えば約 1 9 % 以下、約 1 8 % 以下、約 1 7 % 以下、約 1 6 % 以下、約 1 5 %
以下、約 1 4 % 以下、約 1 3 % 以下、約 1 2 % 以下、約 1 1 % 以下、約 1 0 % 以下、約 9
% 以下、約 8 % 以下、約 7 % 以下、約 6 % 以下、約 5 % 以下、約 4 % 以下、または約 3 %
以下であり得る。シリンゴールの量は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得
るか、または無制限範囲であり得る。例えばシリンゴールの量は約 8 % 以上、約 7 % ~ 約
1 0 %、または約 2 1 % 以下であり得る。

40

【 0 0 7 6 】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 G C / M S 分析を受けると、4 - メチ
ルシリンゴールが形成し検出され得る (約 2 3.5 分 ~ 約 2 4.5 分の開示条件下で保持

50

時間を有する)。4 - メチルシリンゴールの量は少なくとも約 4 % であり得、最大量は具体的に限定されない。4 - メチルシリンゴールの量は約 15 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、4 - メチルシリンゴールの量は約 4 % 以上、例えば約 5 % 以上、約 6 % 以上、約 7 % 以上、約 8 % 以上、約 9 % 以上、約 10 % 以上、約 11 % 以上、約 12 % 以上、約 13 % 以上、または約 14 % 以上であり得る。あるいはまたはさらに、4 - メチルシリンゴールの量は約 15 % 以下、例えば約 14 % 以下、約 13 % 以下、約 12 % 以下、約 11 % 以下、約 10 % 以下、約 9 % 以下、約 8 % 以下、約 7 % 以下、約 6 % 以下、または約 5 % 以下であり得る。4 - メチルシリンゴールの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば 4 - メチルシリンゴールの量は、約 11 % 以下、約 9 % ~ 約 12 %、または約 14 % 以下であり得る。

10

【0077】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、4 - ビニルシリンゴールが形成し検出され得る (約 27 分 ~ 約 28 分の開示条件下の保持時間を有する)。4 - ビニルシリンゴールの量は、少なくとも約 0.5 % であり得、最大量は具体的に限定されない。4 - ビニルシリンゴールの量は、約 16 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、4 - ビニルシリンゴールの量は、少なくとも約 0.5 %、例えば少なくとも約 1 %、少なくとも約 1.5 %、少なくとも約 2 %、少なくとも約 3 %、少なくとも約 4 %、少なくとも約 5 %、少なくとも約 6 %、少なくとも約 7 %、少なくとも約 7.5 %、少なくとも約 8 %、少なくとも約 8.5 %、少なくとも約 9 %、少なくとも約 10 %、少なくとも約 11 %、少なくとも約 12 %、少なくとも約 13 %、少なくとも約 14 %、または少なくとも約 15 % であり得る。あるいはまたはさらに、4 - ビニルシリンゴールの量は、約 16 % 未満、例えば約 15 % 未満、約 14 % 未満、約 13 % 未満、約 12 % 未満、約 11 % 未満、約 10 % 未満、約 9 % 未満、約 8.5 % 未満、約 8 % 未満、約 7.5 % 未満、約 7 % 未満、約 6 % 未満、約 5 % 未満、約 4 % 未満、約 3 % 未満、約 2 % 未満、約 1.5 % 未満、または約 1 % 未満であり得る。4 - ビニルシリンゴールの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば 4 - ビニルシリンゴールの量は、約 3 % 以上、約 4 % ~ 約 7 %、または約 14 % 以下であり得る。

20

【0078】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、4 - アリルシリンゴールが形成し検出され得る (約 27.5 分 ~ 約 28.5 分の開示条件下の保持時間を有する)。4 - アリルシリンゴールの量は少なくとも約 0.5 % であり得、最大量は具体的に限定されない。4 - アリルシリンゴールの量は約 8 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、4 - アリルシリンゴールの量は少なくとも約 0.5 %、例えば少なくとも約 1 %、少なくとも約 1.5 %、少なくとも約 2 %、少なくとも約 2.5 %、少なくとも約 3 %、少なくとも約 3.5 %、少なくとも約 4 %、少なくとも約 4.5 %、少なくとも約 5 %、少なくとも約 5.5 %、少なくとも約 6 %、少なくとも約 6.5 %、少なくとも約 7 %、または少なくとも約 7.5 % であり得る。あるいはまたはさらに、4 - アリルシリンゴールの量は約 8 % 未満、例えば約 7.5 % 未満、約 7 % 未満、約 6.5 % 未満、約 6 % 未満、約 5.5 % 未満、約 5 % 未満、約 4.5 % 未満、約 4 % 未満、約 3.5 % 未満、約 3 % 未満、約 2.5 % 未満、約 2 % 未満、約 1.5 % 未満、または約 1 % 未満であり得る。4 - アリルシリンゴールの量は、前述の範囲のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、4 - アリルシリンゴールの量は約 2.5 % 以上、約 2 % ~ 約 4 %、または約 7 % 以下であり得る。

30

40

【0079】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、シス - プロペニルシリンゴールが形成して検出され得る (約 29 分 ~ 約 30 分の開示条件下の保持時間を有する)。シス - プロペニルシリンゴールの量は少なくとも約 0.25 % であり得、最大量は具体的に限定されない。シス - プロペニルシリンゴールの量は約 3 % 未満であ

50

り得、最小量は具体的に制限されない。例えば、シス - プロペニルシリンゴールの量は少なくとも約 0.25 %、例えば少なくとも約 0.5 %、少なくとも約 0.75 %、少なくとも約 1 %、少なくとも約 1.25 %、少なくとも約 1.5 %、少なくとも約 1.75 %、少なくとも約 2 %、少なくとも約 2.25 %、少なくとも約 2.5 %、または少なくとも約 2.75 % であり得る。あるいはまたはさらに、シス - プロペニルシリンゴールの量は約 3 % 未満、例えば約 2.75 % 未満、約 2.5 % 未満、約 2.25 % 未満、約 2 % 未満、約 1.75 % 未満、約 1.5 % 未満、約 1.25 % 未満、約 1 % 未満、約 0.75 % 未満、または約 0.5 % 未満であり得る。シス - プロペニルシリンゴールの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、シス - プロペニルシリンゴールの量は、約 1 % 以上、約 0.75 % ~ 約 1.75 %、または約 1.5 % 以下であり得る。

10

【0080】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、トランス - プロペニルシリンゴールが形成して検出され得る (約 31 分 ~ 約 32 分の開示条件下の保持時間を有する)。トランス - プロペニルシリンゴールの量は少なくとも約 3 % であり得、最大量は具体的に限定されない。トランス - プロペニルシリンゴールの量は約 12 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、トランス - プロペニルシリンゴールの量は少なくとも約 3 %、例えば少なくとも約 4 %、少なくとも約 5 %、少なくとも約 6 %、少なくとも約 7 %、少なくとも約 8 %、少なくとも約 9 %、少なくとも約 10 %、または少なくとも約 11 % であり得る。あるいはまたはさらに、トランス - プロペニルシリンゴールの量は約 12 % 未満、例えば約 11 % 未満、約 10 % 未満、約 9 % 未満、約 8 % 未満、約 7 % 未満、約 6 % 未満、約 5 % 未満、または約 4 % 未満であり得る。トランス - プロペニルシリンゴールの量は前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、トランス - プロペニルシリンゴールの量は少なくとも約 5 %、約 4 % ~ 約 11 %、約 9 % 未満であり得る。

20

【0081】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、シリングルビニルケトンが形成して検出され得る (約 35.9 分 ~ 約 36.3 分の開示条件下の保持時間を有する)。シリングルビニルケトンの量は少なくとも約 0.25 % であり得、最大量は具体的に限定されない。シリングルビニルケトンの量は約 5 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えばシリングルビニルケトンの量は少なくとも約 0.25 %、例えば少なくとも約 0.5 %、少なくとも約 0.75 %、少なくとも約 1 %、少なくとも約 1.25 %、少なくとも約 1.5 %、少なくとも約 1.75 %、少なくとも約 2 %、少なくとも約 2.25 %、少なくとも約 2.5 %、少なくとも約 2.75 %、少なくとも約 3 %、少なくとも約 3.5 %、少なくとも約 4 %、少なくとも約 4.5 % であり得る。あるいはまたはさらに、シリングルビニルケトンの量は約 5 % 未満、例えば約 4.5 % 未満、約 4 % 未満、約 3.5 % 未満、約 3 % 未満、約 2.75 % 未満、約 2.5 % 未満、約 2.25 % 未満、約 2 % 未満、約 1.75 % 未満、約 1.5 % 未満、約 1.25 % 未満、約 1 % 未満、約 0.75 % 未満、または約 0.5 % 未満であり得る。シリングルビニルケトンの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えばシリングルビニルケトンの量は、約 0.5 % 以上、約 0.75 % ~ 約 2 %、または約 1.5 % 以下であり得る。

30

40

【0082】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、ジヒドロシナピルアルコールが形成して検出され得る (約 37.5 分 ~ 約 38.5 分の開示条件下の保持時間を有する)。ジヒドロシナピルアルコールの量は少なくとも約 0.1 % であり得、最大量は具体的に限定されない。ジヒドロシナピルアルコールの量は約 2 % 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えばジヒドロシナピルアルコールの量は少なくとも約 0.1 %、例えば少なくとも約 0.2 %、少なくとも約 0.3 %、少なくとも約 0.4 %、少なくとも約 0.5 %、少なくとも約 0.6 %、少なくとも約 0.7 %、少なく

50

とも約 0.8%、少なくとも約 0.9%、少なくとも約 1%、少なくとも約 1.2%、少なくとも約 1.4%、少なくとも約 1.6%、または少なくとも約 1.8% であり得る。あるいはまたはさらに、ジヒドロシナピルアルコールの量は、約 2% 未満、例えば約 1.8% 未満、約 1.6% 未満、約 1.4% 未満、約 1.2% 未満、約 1% 未満、約 0.9% 未満、約 0.8% 未満、約 0.7% 未満、約 0.6% 未満、約 0.5% 未満、約 0.4% 未満、約 0.3% 未満、または約 0.2% 未満であり得る。ジヒドロシナピルアルコールの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、ジヒドロシナピルアルコールの量は、約 0.2% 以上、約 1% ~ 約 2%、または約 0.7% 以下であり得る。

【0083】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、シナピルアルデヒドが形成して検出され得る（約 41.1 分 ~ 約 42.1 分の開示条件下の保持時間を有する）。シナピルアルデヒドの量は少なくとも約 0.25% であり得、最大量は具体的に限定されない。シナピルアルデヒドの量は約 5% 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば、シナピルアルデヒドの量は少なくとも約 0.25%、例えば少なくとも約 0.5%、少なくとも約 0.75%、少なくとも約 1%、少なくとも約 1.25%、少なくとも約 1.5%、少なくとも約 1.75%、少なくとも約 2%、少なくとも約 2.25%、少なくとも約 2.5%、少なくとも約 2.75%、少なくとも約 3%、少なくとも約 3.5%、少なくとも約 4%、または少なくとも約 4.5% であり得る。あるいはまたはさらに、シナピルアルデヒドの量は約 5% 未満、例えば約 4.5% 未満、約 4% 未満、約 3.5% 未満、約 3% 未満、約 2.75% 未満、約 2.5% 未満、約 2.25% 未満、約 2% 未満、約 1.75% 未満、約 1.5% 未満、約 1.25% 未満、約 1% 未満、約 0.75% 未満、または約 0.5% 未満であり得る。シリリングルビニルケトンの量は、前述の端点のうちの任意の 2 つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、シナピルアルデヒドの量は約 1% 以上、約 1.25% ~ 約 2.25%、または約 1.75% 以下であり得る。

【0084】

本発明のリグニンが本明細書に開示される熱分解 GC / MS 分析を受けると、m/z 値 107、77、及び 152 の質量スペクトルにおいて主イオンを有する GC クロマトグラムにおける未特定化合物（「107 + 77 + 152」）が形成して検出され得る（この未特定化合物は、約 16 分 ~ 約 17 分の開示条件下の保持時間を有する）。未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は少なくとも約 0.01% であり得、最大量は具体的に限定されない。未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は約 5% 未満であり得、最小量は具体的に制限されない。例えば未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は、少なくとも約 0.01%、例えば少なくとも約 0.02%、少なくとも約 0.03%、少なくとも約 0.04%、少なくとも約 0.05%、少なくとも約 0.06%、少なくとも約 0.07%、少なくとも約 0.08%、少なくとも約 0.09%、少なくとも約 0.1%、少なくとも約 0.11%、少なくとも約 0.12%、少なくとも約 0.13%、少なくとも約 0.14%、少なくとも約 0.15%、少なくとも約 0.16%、少なくとも約 0.17%、少なくとも約 0.18%、少なくとも約 0.19%、少なくとも約 0.2%、少なくとも約 0.4%、少なくとも約 0.6%、少なくとも約 0.8%、少なくとも約 1%、少なくとも約 1.2%、少なくとも約 1.4%、少なくとも約 1.6%、少なくとも約 1.8%、または少なくとも約 2% であり得る。あるいはまたはさらに、未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は約 2% 未満、例えば約 1.8% 未満、約 1.6% 未満、約 1.4% 未満、約 1.2% 未満、約 1% 未満、約 0.8% 未満、約 0.6% 未満、約 0.4% 未満、約 0.2% 未満、約 0.19% 未満、約 0.18% 未満、約 0.17% 未満、約 0.16% 未満、約 0.15% 未満、約 0.14% 未満、約 0.13% 未満、約 0.12% 未満、約 0.11% 未満、約 0.1% 未満、約 0.09% 未満、約 0.08% 未満、約 0.07% 未満、約 0.06% 未満、約 0.05% 未満、約 0.04% 未満、約 0.03% 未満、または約 0.02% 未満であり得る。未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は、前述の端点のうち

10

20

30

40

50

の任意の2つによって拘束され得るか、または無制限範囲であり得る。例えば、未特定化合物 107 + 77 + 152 の量は少なくとも約 0.02%、約 0.05% ~ 約 0.12%、または約 0.2% 以下であり得る。

【0085】

本発明のリグニン及びリグニン組成物は、燃料、粘着付与剤、削片板及び合板の製造におけるフェノールホルムアルデヒド樹脂増量剤、成形化合物の製造において、ウレタン及びエポキシ樹脂、抗酸化物質、徐放剤、流れ制御剤、セメント/コンクリート混練、石膏ボード生成、石油掘削、一般的分散、革なめし、道路被覆、バニリン生成、硫化ジメチル及びジメチルスルホキシド生成、フェノール性樹脂におけるフェノール代用品、ポリオレフィン混合物への組み込み、芳香族（フェノール）モノマー、追加の様々なモノマー、炭素繊維、溶液内の金属隔離、ゲル形成の基礎、ポリウレタンコポリマーとして、またはこれらの組み合わせが挙げられるがこれらに限定されない、様々な用途において使用することができる。

10

【0086】

本発明は、以下の実施例によってさらに例示され、別様に述べられない限り全ての部分及び割合は重量によるものである。これらの実施例は、本発明の好ましい実施形態を示すが、例示のみの目的で与えられるものであり、いかなる様式でも限定するものと解釈されるべきではないということが理解されるものである。上記の考察及びこれらの実施例から、当業者は、本発明の本質的特性を突き止めることができ、その精神及び範囲から逸脱することなく、様々な用途及び条件に適合させるために本発明に様々な変更及び修正をなすことができる。

20

【実施例】

【0087】

NMRスペクトルが、DMSO-d₆において25℃で取得された。定量¹³C NMRスペクトルが、逆ゲート式プロトンデカップリングシーケンスを使用して、5 mmのQNPプローブを備えるBruker AVANCE 500 MHz分光計を用いて得られた。(Capanema et al. (2004)、及びCapanema and Jameel et al. (2005))。試料濃度は約25%であった。すべての原子核の完全な緩和を提供するために、定量¹³C NMR獲得の前にクロム(III)アセチルアセトネート(0.016 M)がNMR管に加えられた。獲得パラメータは、90°のパルス幅、1.7秒の緩和遅延、及び1.2秒の獲得時間を含んだ。総計20,000の走査が採取された。スペクトルは処理され、データはCapanema et al. (2004)及びCapanema and Jameel et al. (2005)に従って計算された。

30

【0088】

2D HSQC NMRスペクトルは、凍結ブラットホームを備えるBruker AVANCE III 950 MHz分光計及びZ-Axis Gradient分光計を備えるBruker 5 mm ID CPTCI (¹H / ¹³C / ¹⁵N / D)凍結プローブで、約10%の試料濃度で得られた。獲得パラメータは以下の通りであった：72ミリ秒の獲得時間についてはF2(¹H)次元内の2Kデータポイントを使用して、ならびに5.36ミリ秒の獲得時間については及び4時間20分の総実験時間についてはF1(¹³C)次元内の512データポイントを使用して、24過渡(1ブロックあたりの走査)が得られた。2Dデータセットは、両方の次元でQsine関数を使用して、2K x 2Kデータポイントで処理された。

40

【0089】

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析(Py-GC/MS)測定がOhrbach et al. (2013)に従って行われたが、これは、GC/MS計器(Varian 3800 GC / 2000 MS)に接続されるフィラメントパルス熱分解装置(Pyrolysis 2000、Pyrolysis AB、Sweden)を使用する。約100 µgの試料が自動超微量天秤(CHAN 29 Instruments Inc. Cerritos, U

50

S A) で正確に計量され、小さい空洞を含むフィラメント上に直接配置された。熱分解生成物を、スプリットライナーを含む (Restek, 3.4 mm × 5.0 × 54) ガスクロマトグラフィーインジェクターに導くために、熱分解チャンバは、約 175 で維持されヘリウム 22.7 mL / 分でパージされた。スプリット比 1 : 18 を使用して約 280 に維持されたスプリットインジェクターが使用された。約 580 の最終熱分解温度までの温度上昇時間は 8 ミリ秒に設定され、総熱分解時間は 2 秒であった。熱分解生成物は、毛管カラム (J & W、DB-1701、30 m × 0.25 mm、フィルム 1 μm) を使用して、以下の温度プログラムを使用して分離された：初期温度 100 (1 分)、265 まで上昇率 4 / 分、その温度で 7.75 分間保持。ヘリウムが、約 1 mL / 1 の一定流量を使用して、キャリアガスとして使用された。イオントラップ質量分光計が、質量走査範囲 m/z 46 ~ 399 (EI 70 eV) を伴い、化合物検出のために使用された。イオントラップ及び移動ライン温度は、それぞれ約 180 度及び約 250 度に設定された。GC クロマトグラムは、積分されたピークの総面積を得るために、約 1 分 ~ 約 48 分の保持時間区域内で積分された。GC クロマトグラムにおけるこの保持時間内の目的とする特異的なピークが、次いで個々に積分され、そのデータは GC クロマトグラムにおける約 1 分 ~ 約 48 分の積分総面積の割合 (%) として表現された。換言すれば、データは、積分ピーク総面積が 100 % を表す、積分ピーク総面積に正規化された。それぞれの試料について 2 つの並行測定が行われた (すなわち二連で実行された)。形成された熱分解生成物は、文献及び商用 NIST 05 ライブラリからのデータを使用して特定された。質量分析によって特定されなかった GC クロマトグラムにおけるピークは、主イオンについての m/z 値として本明細書に報告される。例えば「166 + 135」と標識される未特定化合物は、GC クロマトグラムにおける対応するピークが、 m/z 166 で 1 つ及び m/z 135 で 1 つの、2 つの主イオンピークを有することを意味する。

10

20

30

40

50

【0090】

糖 (例えば、キシロース、グルコース等) 及びリグニンについての組成分析は、NREL / TP-510-42618 に従って実行され、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0091】

ガラス転移温度 (T_g) 測定を、示差走査熱量測定 (DSC) を以下のように使用して行った。リグニン試料 (約 5 mg) を、計量して、予め計量された蓋つき鍋に二連で入れ、40 の真空オープン内に一晚配置した。オープンから鍋を取り除く際に、これらをすぐに試料圧迫で密封し、置いて冷却させた。リグニンを含む鍋の重量が記録され、鍋の風袋重量がこれから減じ、密封された鍋内の乾燥リグニンの重量を提供する。鍋は充填され、次のステップからなるプログラムが行われる。(1) 105 まで 5 / 分で勾配、(2) 105 で 40 分間等温、(3) 200 まで 50 / 分で勾配、(4) 250 まで 10 / 分で勾配。

【0092】

分子量 (M_w 、 M_n 、 M_z) 及び多分散性指数 (PDI) を、Baumberger et al. (2007) に見られる一般手順に従って、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって決定した。より具体的には、SEC 分析を、Agilent 屈折率 (RI) 及び紫外線 (UV) 検出器を備える Agilent 1260 超 HPLC 上で、UV を 280 nm に設定して、実行した。カラムセットは、全て Polymer Standards Service から入手可能である、3 つのスルホン化ポリスチレン-ジビニルベンゼン PSS MCX カラム (プレカラム、1000 カラム、及び 100 000 カラム) を用いた。移動相はアルカリ性水溶液 (0.1 M NaOH) であり、流量は約 0.4 ~ 1 mL / 分であった。本方法は、891 g / モル ~ 65,400 g / モルの範囲の、6 つの異なるポリスチレン標準を用いた。それぞれの注入は、約 1 mg / mL の濃度で行われた。

【実施例 1】

【0093】

本実施例は、本発明のリグニンを抽出するために使用される技術を示す。

【0094】

硬材を含むバイオマスを、水と混合しスラリーを形成した。スラリーを、約170～245度の温度で、約35～62バールの圧力で、約1～120分間反応させた。反応混合物を100度未満まで冷却し、10バール未満まで減圧した。冷却及び減圧された反応混合物を、次いでフィルター圧迫を使用してろ過した。固体を採取し、水で再スラリー化した。スラリーの一部を次いで、ある組の条件に従ってさらに処理し（「実行1」）、スラリーの別の部分をその後、異なる組の条件に従ってさらに処理した（「実行2」）。

【0095】

実行1において、スラリーを周囲条件で約230kg/時間～約270kg/時間の速度でポンプでくみ上げ、同時に約360～約600の温度及び約200バール～約600バールの圧力を有する、亜臨界、近臨界、または超臨界水を、535kg/時間～約570kg/時間の速度でスラリーと接触させた。

【0096】

実行2において、スラリーを周囲条件で約160kg/時間～約200kg/時間の速度でポンプでくみ上げ、同時に約360～約600の温度及び約200バール～約600バールの圧力を有する、亜臨界、近臨界、または超臨界水を、485kg/時間～約505kg/時間の速度でスラリーと接触させた。

【0097】

実行1及び2の両方において、結果として生じた反応混合物を周囲条件まで冷却し、混合物にフィルター圧縮を供し、固体を次いで空気乾燥及び粉碎した（サイズ縮小）。実行1及び2の固体の組成物を表1に報告する。

【表1】

実行1及び2からの固体の組成分析

	キシロース (%)	グルコース (%)	リグニン (%)
実行1	0.8	48.1	48.3
実行2	0.64	40.8	53.9

【0098】

実行1及び2からの乾燥及び粉碎固体を、その後4つの異なる抽出溶媒のうちのそれぞれを用いて抽出した。

1. 水酸化ナトリウム水溶液（1重量%のNaOH）
2. ジオキサン/水溶液（96体積%のジオキサン）
3. ジオキサン/水溶液（90体積%のジオキサン）
4. アセトン/水溶液（90体積%のアセトン）

【0099】

実行1及び2からの固体の抽出を、以下のとおり行った：アルカリ性溶液1については、固体を3時間絶え間なく攪拌し、水性有機溶媒2～4については、固体を徹底的に抽出した。全ての抽出は周囲条件（約1atmで約20）で行われ、固体の溶媒に対する比は約1～10に一定に保たれた。抽出の後、結果として生じた混合物を遠心分離によって分離した。アルカリ性溶液1をpH約2まで酸性化してリグニンを沈殿させ、沈殿したリグニンを洗浄して酸を除去し、約45で真空下で一定重量まで乾燥した。水性有機溶媒2～4によって抽出したリグニンは、真空化で約40度で溶媒を乾燥状態まで蒸発させることによって、回収した。

【0100】

実験は、ジオキサン/水（90%）で抽出した試料が、典型的にジオキサン：水（96%）よりも高い抽出収率を有することを示し、したがってジオキサン/水（90%）溶媒を、表2に記載される結果を得るために使用した。抽出後の実行1及び2の固体の組成を表2に報告される。

10

20

30

40

【表 2】

リグニン抽出の後の、抽出したリグニン及び対応する残留物の組成分析。

	キシラン (%)	グルカン (%)	リグニン (%)
DL-実行 1	0. 6 1	0. 8 5	8 7. 7 6
DL-実行 2	0. 5 9	1. 1 4	8 6. 6 3
NaL-実行 1	0. 2 9	0. 4 1	9 0. 9 2
NaL-実行 2	0. 2 1	0. 8 2	9 1. 2 9
RDL-実行 1	0. 8 8	7 6. 4	1 7. 2
RDL-実行 2	0. 7 4	7 6. 3	1 6. 2
RnaL-実行 1	0. 6 5	7 3. 5	1 6. 4
RnaL-実行 2	0. 5 5	7 2. 8	1 6. 7

DL-ジオキサンリグニン；NaL-アルカリリグニン；RDL-ジオキサン抽出後の残留物、RnaL-アルカリ抽出後の残留物

10

【 0 1 0 1 】

表 1 及び 2 で提示される特定化合物の合計は、総計 1 0 0 % にならないことに留意することが重要である。しかしながら、この現象は、多くのリグニン調製物にとって（天然のものにとってさえ）典型的であるが、典型的に科学文献において取り上げられない。1 つの可能性のある説明は、K l a s o n リグニンの核磁気共鳴（NMR）スペクトル（図 4 及び 5、実施例 2 を参照）が、湿式化学データに非常に類似する量で、糖以外のいかなる不純物も示さないために、K l a s o n リグニンの量がなぜか少なく見積もられることであり得る。したがって、我々は、少なくとも硬材種については、リグニンの純度を等式 1 に従って評価することを提案する。

リグニン純度 = 1 0 0 - 灰 - 炭水化物（等式 1）

【 0 1 0 2 】

表 3 は、実行 1 及び 2 のリグニン抽出収率を例示する。抽出収率は次のように定義される。

$$\text{抽出収率} = 100 \times \frac{\text{試料から単離された重量}}{\text{総試料重量}}$$

30

【 0 1 0 3 】

さらに表 3 に示されるのは、試料内に含まれるリグニンの量に基づく、リグニンの抽出収率である（「SHR 中のリグニン当たり」として示される）：

$$\text{SHR 中のリグニン当たり} = 100 \times \frac{\text{試料から単離された真のリグニンの重量}}{\text{試料内に含まれるリグニンの重量}}$$

【表 3】

元の出発物質及びリグニン含量に基づく抽出収率

抽出収率	実行 1			実行 2		
	(90%) ジオキ サン (%)	(90%) アセト ン (%)	(1%) N a O H (%)	(90%) ジオキ サン (%)	(90%) アセト ン (%)	(1%) N a O H (%)
SHR 当たりの平均	40.6	22.1	39.1	49.3	31.1	45.4
SHR * 中のリグニン当たり	81.8	44.5	78.9	89.6	56.5	82.5
抽出残留物内のリグニン (% SHR)	21.0	51.5	20.5	15.2	43.5	16.9
リグニンについての総閉鎖	102.8	96	99.4	104.8	100.0	99.4
固体についての総閉鎖	100.0	99.8	97.5	100.0	99.3	N/A

* 等式 1 によって、リグニン純度について修正された

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

物質収支結果は、有機溶媒抽出の場合において固体について非常に良好な閉鎖を示す。抽出された物質の一部は酸性化によって沈殿しない可能性があるため、閉鎖は、N a O H 抽出についてわずかにより低い。しかしながらこの量は多くない。さらに、リグニンについての物質収支は、リグニン純度が等式 1 によって見積もられる場合かなり良好でもある（物質収支は、K l a s o n リグニン値が抽出リグニン純度のために使用された場合、より低かった）。さらに、これは、N a O H 溶液によって抽出されたが酸によって沈殿しなかった有機物質が、主に糖由来（例えば、未洗浄単量体及び / またはオリゴマー糖）であることを示す。

【 実施例 2 】

【 0 1 0 5 】

本実施例は、本発明のリグニンの核磁気共鳴スペクトル測定法を示す。この実施例は、本発明のリグニンを従来のリグニンと比較もする。

【 0 1 0 6 】

実施例 1 で調製されたジオキサン抽出リグニンを、 $2D\ ^1H - ^{13}C\ HSQC\ NMR$ で分析し（図 4）、実施例 1 の実行 2 の N a O H 抽出リグニンを、定量 $^{13}C\ NMR$ 技術で測定した（図 5）。二次元 NMR（例えば HSQC）は、良好な信号分散を提供し、かつ、検出された信号の、他の NMR 技術よりも信頼できる割り当てを可能にするので、複合リグニン試料内の様々なリグニン部分を特定するための、非常に強力な道具である。しかしながら、規定通りの HSQC 方法は典型的に定量的でなく、従って、包括的なリグニン特性評価のために、定量 $^{13}C\ NMR$ 分析によって補足された。

【 0 1 0 7 】

ジオキサン及び N a O H 抽出リグニンの HSQC スペクトルは、かなりの量の天然リグニンサブ単位の存在を示した（図 4 及び 5）。湿式化学方法による糖分析に従い（例えば表 2 を参照）、抽出したリグニンにおける糖の量は非常に少なかった。注目すべきことに、末端還元糖部分の量は、内部糖単位の量と同等であった。糖断片は、おそらくベンジルエーテル結合によってリグニンに結合した。

【 0 1 0 8 】

重要なことに、ほんの少量のコニフェリルアルコール型構造、及び少量のまたは無ビニルエーテル構造（構造 29、図 1）が検出された。これらの部分は、モデル化合物を使用する実験（E h a r a e t a l . (2 0 0 2)）に基づいて、超臨界水加水分解下のリグニン分解の生成物であると推測された。少量のコニフェリルアルコール構造及び少量または無ビニルエーテル構造は、これらの部分は、形成される場合、用いられる反応条件化で不安定であり得、さらなる転換を経験する可能性があり得るということを暗示する。

【 0 1 0 9 】

新しく形成されたリグニン部分の信号を、2Dスペクトルにおいて検出し、該信号を、現在既知である最良の情報に従って割り当てた。いくつかの信号は、凝縮アルキル-アリール構造及びスチルベン部分として割り当てられた。さらに、かなりの量の、酸化化脂肪族、オレフィン性、及び芳香族型の、新しく形成されたリグニン構造があった。これらの信号のうちのいくつかは元のバイオマス原料（例えば樹皮または他の木廃棄物）の不純物または他の成分に由来し得ることが考えられるが、信号は、得られたリグニンに由来し得る。全ての信号が全ての場合において決定的に割り当てられ得るわけではないが、抽出されたリグニンのHSQCスペクトル（図5）の、他の工業リグニンのスペクトル（Capanema et al. (2001)）との比較は、注目すべき差異を示す。

【0110】

10

表4は、他の典型的硬材工業リグニン（クラフト及びオルガノソルブ）ならびにカンバ材磨砕リグニン（MWL）との比較における、本発明のリグニンの主要な官能性を報告する。カンバ材MWLは天然硬材リグニンのモデルとして使用することができる。

【表4】

リグニンの構造特性。データは100芳香族単位当たりで表される（モル%と考えることができる）。

部分	発明リグニン*		参照リグニン			
	実行1 (100 Ar 当 たりの単 位)	実行2 (100 Ar 当 たりの単 位)	¹ カンバ 材クラ フト	¹ ユーカ リグロ ブルス クラフ ト	² Mix HW Alce ll	² カンバ材M WLリグニ ン
総CO	14	17	9	14	35	12
非共役CO	5	6	4	5	16	3
共役CO	9	11	5	9	19	9
総COOR	18	19	20	18	19	4
脂肪族COOR	14	15	18	16	15	3
共役COOR	4	4	2	2	4	1
総OH	121	120	107	128	104	150
脂肪族OH	60	58	27	51	32	129
一次OH	34	29	23	29	18	73
二次OH	26	29	3	22	14	56
フェノール性OH	61	62	80	77	72	20
S/G比	1.13	1.29	1.7	2.5	1.3	3.02
ArH	207	203	172	191	209	209
凝縮度**	40	41	65	37	33	16
β -O-4	20	18	2	12	8	66
β - β	4	4	3	2	3	11
β -5	2	2	2	1	3	2
OCH ₃	121	117	141	141	117	177
酸化化脂肪族	117	113	86	110	94	260
飽和脂肪族	54	51	NR	NR	96	15
糖（およそ）	1	1	4	1	<1	NR

*本発明のリグニンは、実施例1の水酸化ナトリウム溶液抽出に従って得られた。

**G芳香族環の2、5、及び6位、ならびにS環の2、6位での置換（図1）

1: Capanema and Jameel et al. (2005)、及びBerlin and Balakshin (2014)からの公開データ

2: Berlin and Balakshin (2014)からの公開データ

NR: 報告なし

【0111】

表4に示されるように、(1)脂肪族OH基（特に二次のもの）、-O-4及び

50

結合の量、ならびに酸素化脂肪族部分全体における減少（及び分子量における減少）、ならびに（２）フェノール性OH、COOR、及びCO官能基の量、飽和脂肪族部分、ならびに凝縮度（典型的に芳香族環におけるC-C結合の形成及び蓄積に起因する）の増加によって例示されるように、多くの技術プロセスが、天然リグニンの構造を著しく分解及び改変する。さらに、異なる硬材種から得られたクラフトリグニン内の顕著な構造的変形が観察され得る。したがって、工業リグニンの構造は典型的に、プロセスの種類だけでなく原料由来にも依存する。

【0112】

本発明のリグニンは、他の工業リグニン（最も分解されない参照工業リグニンであるユーカリグロブルスクラフトリグニンでさえ）よりも、著しく分解されなかった。この分解のより低いレベルは、2D NMRデータに基づく本発明のリグニンと従来の工業リグニンとの間の質的差異と共に、本発明のリグニンが特別で固有の種類の工業リグニンであることを示す。より低いリグニン分解度、及びよってより低いリグニン不均一性は、典型的に、相対的に高いリグニン反応性を示唆する。実施例1の実行1及び2の固体（類似するが異なる処理条件）から抽出したリグニンの間の差異は、非常にわずかである。ジオキサン抽出リグニンは、NaOH抽出リグニンにかなり類似するが、90%アセトンで抽出したリグニンは、NaOH抽出リグニン及びジオキサン抽出リグニンよりも、分解されたりグニン画分を提示する。

10

【実施例3】

【0113】

本実施例は、様々な抽出溶媒を使用するリグニン抽出収率を実証する。抽出手順は実施例1において記載されるものに類似する。

20

【0114】

実施例1の実行2の湿潤固体を、乾燥または粉碎を伴わず、水で洗浄し（「実行2湿潤」）、その後、図6に示される溶媒、すなわち水中の40%エタノール、水中の50%エタノール、水中の60%エタノール、水中の99%メタノール、水中の90%アセトン、及び水中の1重量%水酸化ナトリウム（別様が示されない限り全て体積%である）で、抽出した。

【0115】

実行2の乾燥及びサイズ縮小未洗浄固体（「実行2乾燥」）を、図6に示される溶媒、すなわち、水中の70%エタノール、水中の90%アセトン、水中の1重量%水酸化ナトリウム、及び水中の90%ジオキサン（別様が示されない限り全て体積%である）で抽出した。

30

【0116】

異なる溶媒抽出の収率を図6に報告する。

【実施例4】

【0117】

本実施例は、異なる溶媒を使用して抽出された本発明のリグニンの構造特性を例示する。抽出手順は実施例1において記載されるものに類似する。

【0118】

表5は、異なる溶媒を使用して抽出される本発明のリグニンの主要な官能基を報告する。「NaOH」と題される縦列は、実施例1の実行2に対応し、表4で報告されるデータと比較してほとんど同じデータを報告する。

40

【表 5】

リグニンの構造特性。データは100芳香族単位当たりで表される（モル%と考えることができる）。

部分	NaOH*	アセトン90%**	MeOH99%*	EtOH70%*
収率（SHRリグニンの%）	85	79.5	58.7	63.5
Tg	91.8	79.9	75.7	66.4
総CO	17	21	24	19
非共役CO	6	10	10	8
共役CO	11	11	14	11
総COOR	19	7	11	10
脂肪族COOR	15	6	9	8
共役COOR	4	1	2	2
総OH	120	117	†128	†119
脂肪族	58	47	†51	†51
一次	29	27	†25	†29
二次	29	20	†26	†22
フェノール性	62	70	77	68
S/G比	1.29	1.30	1.23	1.31
ArH	203	205	207	208
凝縮度	41	38	38	35
β-O-4	18	15	11	14
β-β	4	4	5	4
β-5	3	3	4	3
OCH ₃	117	117	116	120
酸素化脂肪族	113	93	†98	†116
飽和脂肪族	51	53	53	54
糖（およそ）	≤1	≤1	3	3
Mn	1199	997	778	ND
Mw	4169	2450	1683	ND
Mz	21243	9969	6849	ND
PD I	3.48	2.46	2.16	ND

*実施例1の実行2の乾燥及びサイズ縮小固体の抽出

**実施例3の「実行2湿潤」の抽出

ND：判定されず

†本実施例において記載される場合、値は糖含量について修正され、NaOH及びアセトン抽出試料は、糖含量が少ないため修正されない。

【0119】

工業リグニンは、NMRスペクトルにおいて顕著な量の炭水化物を含む場合があり、これらの信号は、ある特定の官能基（例えば、様々な型のOH部分及び酸素化脂肪族部分）についての信号と、多少重複し得る。したがって、この糖含量について修正することが望ましいことがある。非アセチル化リグニンのスペクトルでは、糖信号は、S-2, 6の強い信号と部分的に重複する。しかしながら、アセチル化の後、炭水化物のC-1信号は高磁場にシフトされ、リグニン信号から分離することができる。糖の総量は、アセチル化リグニンの¹³C NMRスペクトルにおける約99~102 ppmでの積分から見積もることができる。これらの値は、湿式化学方法を使用して糖分析によって得られる値とかなり良好に一致する。糖含量についての修正は以下の通りなされ得る。

OH一次修正 = OH一次 - 糖 × %ヘキソース / 100

OH二次修正 = OH二次 - 2糖

酸素化脂肪族 = I(90~58)修正 = I(90~58) - 糖 × (4% X y1 + 5%ヘ

キシソース) / 100

式中、「OH一次修正」は糖含量について修正された一次脂肪族OH基の量であり、「OH一次」は糖含量について修正されていない一次脂肪族OH基の量であり、「糖」は100Ar当たりのリグニン試料内の糖の量であり、「%ヘキソース」は総糖含量当たりの糖中のヘキソースの割合であり、「%Xyl」は総糖含量当たりの糖中のキシランの割合であり、「OH二次修正」は糖含量について修正された二次脂肪族OH基の量であり、「OH二次」は糖含量について修正されていない二次脂肪族OH基の量であり、「酸素化脂肪族」はリグニン中の酸素化脂肪族炭素の量であり、「I(90~58)修正」は糖含量について修正された約90~58ppmでの積分であり、「I(90~58)」は糖含量について修正されていない90~58ppmでの積分である。

10

【実施例5】

【0120】

本実施例は、比較リグニンの核磁気共鳴スペクトル測定法を示す。

【0121】

表6及び7は、比較リグニン中に存在する様々な部分の量を報告する。ある特定のデータは、表6及び7で示される出版物から得られた。Curanリグニン及びソーダバガスリグニンは、スイス、ローザンヌに本部があるInternational Lignin Institute (ILI) から得、アルカリ性リグニンはSigma-Aldrichから購入した。NMR測定は、本明細書に開示される実験技術を使用して、Curan、ソーダバガス、及びアルカリ性リグニン上で行われた。

20

【表6】

比較リグニンの構造特性。データは100芳香族単位当たりで表される（モル%と考えることができる）。

部分	¹ ユーカリ リグラン ディスM WL	² ユーカリ リグラン ディスク ラフト	³ ユーカリ リグロブ ルスクラ フト残渣	³ ユーカリ リグラン ディスク ラフト残渣	³ カンバ 材クラフ ト残渣	⁴ マツク ラフト残 渣
総CO	12	12	NR	NR	NR	NR
非共役CO	3	4	NR	NR	NR	NR
共役CO	9	8	NR	NR	NR	NR
総COOR	5	16	24	19	33	41
脂肪族CO OR	3	13	22	17	30	37
共役COO R	2	3	2	2	3	4
総OH	141	119	162	143	123	127
脂肪族	122	39	123	78	56	55
一次	69	24	71	43	28	36
二次	53	15	52	35	28	19
フェノール 性	19	80	39	65	67	72
S/G比	2.0	1.4	2.3	1.1	1.3	
ArH	215	186	194	197	162	210
凝縮度	21	55	37	52	82	90
β -O-4	61	5	37	21	3	5
β - β	6	3	7	6	6	2.5
β -5	3	2	1	4	4	4
OCH ₃	160	125	155	129	124	98
酸素化脂肪 族	230	79	221	161	123	114
飽和脂肪族	NR	NR	NR	NR	NR	NR
糖（およ そ）	<1	NR	7	11	7	NR

NR：報告なし

1：Balakshin et al. (2008) 及びCapanema and Jameel et al. (2005) からの公開データ

2：Capanema and Jameel et al. (2005) 及びBerlin and Balakshin (2014) からの公開データ

3：Balakshin et al. (2008) 及びCapanema and Jameel et al. (2005) からの公開データ

4：Balakshin et al. (2008) からの公開データ

【表 7】

比較リグニンの構造特性。データは100芳香族単位当たりで表される（モル%と考えることができる）。

部分	¹ トウヒ MWL	² マツク ラフト	² インジ ュリン AT	² ダグラ スモミ OS	C u r a n	ソーダバ ガス	アルカリ 性リグニ ン
総CO	21	11	12	20	16	18	12
非共役CO	5	4	5	7	7	7	6
共役CO	14	7	7	13	9	11	6
総COOR	5	21	16	6	21	36	20
脂肪族CO OR	4	20	15	5	17	26	16
共役COO R	1	1	1	1	4	10	4
総OH	138	108	118	118	122	95	117
脂肪族	107	34	51	37	53	38	57
一次	68	23	32	27	35	17	37
二次	39	11	19	10	18	21	20
フェノール 性	31	74	67	81	69	57	60
S/G比	NA	NA	NA	NA	NA	0.51	NA
ArH	260	218	235	NR	218	207	226
凝縮度	38	82	65	73	82	59	74
β -O-4	45	3	7	5	5	2	8
β - β	4	5	4	1	3	1	3
β -5	9	3	4	3	2	1	3
OCH ₃	95	81	80	85	84	89	78
酸素化脂肪 族	215	72	94	86	77	55	91
飽和脂肪族	NR	NR	68	62	65	103	69
糖（およ そ）	NR	NR	1	NR	1	1	1

NR：報告なし

NA：該当なし

1：Berlin and Balakshin（2014）、及びCapanema and Kadla et al.（2005）からの公開データ

2：Berlin and Balakshin（2014）からの公開データ

【実施例 6】

【0122】

本実施例は、発明及び比較リグニンに熱分解を供し、続いて結果として生じた化合物をGC/MSによって分析することから得られたデータを示す。

【0123】

GCクロマトグラムにおける全ての積分されたピークについてのピーク面積の合計は、100%に正規化された。それぞれの個々の積分されたピークに帰属する総面積の割合を、表8及び9に報告する。表8はGC/MSによる特定化合物についてのデータを報告し、表9は未特定化合物についての主イオンを報告する。値はパーセント単位である。表8及び9におけるリグニンは、次のように短縮される：RT - GCクロマトグラムにおける保持時間；実行2 - 実施例1における実行2のNaOH抽出リグニン；AKL - アスペンクラフトリグニン；ASL - アスペンソーダリグニン；SE - 水蒸気爆発リグニン（ILIから）；LS - リグニンスルホン酸（Sigma/Aldrich）；PSL - マツソーダリグニン；RAHL - Russian Industrial Acid Hydr

olysis リグニン。標準偏差は、全てのリグニン型をわたる、それぞれの特定化合物または未特定化合物の、報告値についての平均標準偏差である。

【表 8】

発明及び比較リグニンの熱分解GC/MSにおける特定化合物。値は、約1分～約48分の保持時間からの、GCクロマトグラムにおけるそれぞれの特定ピークによって、GCクロマトグラムにおける総面積に寄与されるパーセント(%)である。

R T	特定化合物	発明	比較									標準偏差
		実行 2	AK L	AS L	SE	A l c e l l	C u r a n	LS	PS L	RAH L		
3.089	トルエン	0.08	0.16	0.11	0.23	0.09	0.20	0.00	0.09	0.22	0.02	
4.349	x, x-ジメチルベンゼン	0.03	0.09	0.07	0.09	0.06	0.11	0.00	0.10	0.08	0.01	
4.991	スチレン	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.00	0.03	0.01	
10.909	フェノール	0.28	0.51	0.51	6.28	0.22	1.21	0.36	0.94	0.46	0.04	
11.684	グアイアコール	3.88	6.78	5.67	9.55	2.83	27.20	9.14	18.85	3.93	0.40	
12.424	2-メチルフェノール	0.23	0.38	0.28	0.54	0.22	0.77	0.17	0.69	0.34	0.01	
13.061	x, x-ジメチルフェノール	0.05	0.10	0.07	0.11	0.05	0.18	0.00	0.18	0.00	0.01	
13.576	4-メチルフェノール	0.41	0.39	0.32	0.57	0.34	1.02	0.17	0.90	0.48	0.03	
13.895	x-メチルグアイアコール	0.40	0.68	0.49	0.62	0.32	1.64	0.28	1.12	0.27	0.02	
14.594	3-メチルグアイアコール	0.05	0.13	0.09	0.13	0.04	0.26	0.09	0.18	0.08	0.01	
14.874	4-メチルグアイアコール	5.12	2.86	2.21	1.97	4.43	7.17	1.07	8.87	5.17	0.05	
15.111	x, x-ジメチルフェノール	0.16	0.18	0.15	0.26	0.16	0.45	0.09	0.34	0.30	0.03	
16.936	3-エチルグアイアコール	0.39	0.29	0.19	0.19	0.38	0.59	0.06	0.56	0.32	0.01	
17.526	4-エチルグアイアコール	0.71	0.66	0.67	0.64	0.58	2.15	0.40	2.28	0.61	0.11	
19.233	4-ビニルフェノール	0.26	0.17	0.15	0.20	0.14	0.17	0.13	0.22	0.14	0.02	
19.314	3-メトキシカテコール	0.70	2.20	0.81	0.60	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	
19.381	4-ビニルグアイアコール	5.65	5.32	5.15	5.77	4.55	12.74	7.23	12.44	2.94	0.19	
20.11	オイゲノール	0.90	0.41	0.39	0.50	0.82	0.97	1.35	1.07	0.58	0.02	

図8は次頁につづく

R T	特定化合物	発明 実行 2	比較								標準偏 差
			A K L	A S L	S E	A l c e l l	C u r a n	L S	P S L	R A H L	
20.231	4-プロピルグアイアコ ル	0.16	0.09	0.06	0.07	0.16	0.31	0.09	0.33	0.13	0.01
20.772	カテコール	0.18	0.35	0.08	0.19	0.13	1.51	0.01	0.89	0.31	0.16
20.91	シリンゴール	9.12	21.95	17.94	19.93	8.64	0.94	1.96	0.00	1.47	0.33
21.857	シス-イソオイゲノール	0.51	0.24	0.23	0.32	0.46	0.72	1.33	0.73	0.23	0.03
21.892	3-メチルカテコール	0.10	0.06	0.01	0.12	0.13	0.30	0.00	0.18	0.00	0.03
22.186	x-ジメトキシフェノール	1.01	0.78	0.39	0.35	1.15	0.00	0.00	0.00	0.30	0.03
23.226	4-メチルカテコール	0.08	0.01	0.00	0.04	0.05	0.40	0.00	0.24	0.14	0.06
23.523	トランス-イソオイゲノール	2.72	1.18	1.16	1.71	2.42	3.80	6.10	3.58	1.35	0.08
23.7	4-メチルシリンゴール	10.83	6.85	5.13	3.92	11.74	0.06	0.23	0.00	1.32	0.09
24.183	バニリン	2.46	1.46	3.87	1.36	2.37	4.62	1.02	9.64	2.44	0.13
24.696	未特定グアイヤシル構造 C 1 O. H 1 0. O 2	0.58	0.38	0.34	0.53	0.37	0.30	0.29	0.19	0.21	0.02
25.028	未特定グアイヤシル構造 C 1 O. H 1 0. O 2	0.19	0.05	0.07	0.12	0.10	0.16	0.31	0.14	0.14	0.02
25.888	4-エチルシリンゴール	1.85	1.91	1.95	1.82	1.85	0.00	0.09	0.00	0.25	0.08
25.929	ホモバニリン	1.25	1.27	2.87	1.24	0.82	4.44	1.91	8.96	1.75	0.09
26.578	アセトグアイアコン	1.08	1.20	1.01	1.12	0.84	2.27	0.65	3.98	0.89	0.06
27.633	4-ビニルシリンゴール	6.78	9.61	8.28	9.05	8.35	0.16	0.91	0.00	0.60	0.10
28.03	グアイヤシルアセトン	0.50	0.61	1.61	1.60	0.72	3.05	8.84	5.61	0.93	0.14
28.112	4-アリルシリンゴール	3.34	1.27	1.37	2.03	3.61	0.00	0.00	0.00	0.17	0.07
28.999	プロピオグアイアコン	0.17	0.15	0.09	0.12	0.14	0.32	0.21	0.47	0.18	0.01
29.376	グアイヤシルビニルケトン	0.63	0.31	0.26	0.27	0.47	0.68	0.29	0.66	0.35	0.02

図8は次頁につづく

R T	特定化合物	発明	比較								標準偏差
			A K L	A S L	S E	A l c e l l	C u r a n	L S	P S L	R A H L	
29.409	4- (ヒドロキシプロポ- 2-エニル) グアイアコ- ル	0.46	0.29	0.27	0.18	0.33	1.09	0.58	1.21	0.50	0.02
29.589	シス-プロペニルシリソ- ール	1.20	0.47	0.47	0.77	1.18	0.00	0.22	0.00	0.00	0.05
30.818	未特定シリニギル構造C 1 1 H 1 2 O 3	1.24	0.27	0.24	0.55	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
31.052	未特定シリニギル構造C 1 1 H 1 2 O 3	0.33	0.06	0.03	0.16	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
31.332	トランス-プロペニルシリ ンゾール	7.47	2.33	2.40	4.36	7.71	0.00	0.78	0.00	0.30	0.16
31.536	ジヒドロコニフェリルアル コール	0.21	0.05	0.03	0.38	0.19	3.79	1.95	1.74	0.46	0.13
32.124	シリニガルデヒド	7.84	3.78	9.28	2.59	8.06	0.00	0.17	0.00	0.48	0.30
32.325	シス-コニフェリルアルコ ール	0.12	0.07	0.06	0.21	0.09	0.42	0.09	0.10	0.00	0.03
33.28	ホモシリニガルデヒド	3.19	2.11	5.72	2.14	2.86	0.00	0.81	0.00	0.22	0.08
33.914	アセトシリニゴン	2.82	4.31	3.48	2.29	2.69	0.00	0.20	0.00	0.64	0.12
34.535	トランス-コニフェリルア ルコール	0.38	0.31	0.16	1.03	0.41	1.16	0.12	0.23	0.11	0.15
34.995	シリニギルアセトン	0.80	0.58	2.23	2.16	1.91	0.00	1.05	0.00	0.00	0.04
35.167	コニファールアルデヒド	0.40	0.46	0.00	0.19	0.44	1.11	1.30	0.00	0.38	0.06
35.878	プロピオシリニゴン	0.56	0.43	0.24	0.28	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
36.249	シリニギルビニルケトン	1.31	0.33	0.38	0.30	0.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03

図8は次頁につづく

R T	特定化合物	発明	比較								標準偏 差
			AK L	ASL	SE	A l c e l l	C u r a n	LS	PSL	RAH L	
36.335	4 - (ヒドロキシ-プロプ - 2 - エニル) シリンゾー ル	実行 2									
		0.71	0.34	0.29	0.20	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
38.199	ジヒドロシナピルアルコー ル	0.54	0.11	0.09	0.33	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
38.795	シス-シナピルアルコール	0.29	0.00	0.00	0.24	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
41.068	トランス-シナピルアルコ ール	0.55	0.08	0.07	0.68	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
41.424	シナピルアルデヒド	1.43	0.21	0.22	0.47	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08

10

20

30

40

【表9】
 発明及び比較リグニンの熱分解GC/MSにおける質量スペクトルにおける未特定ピーク。値は、約1分～約48分の保持時間からの、GCクロマトグラムにおけるそれぞれの未特定ピークによって、GCクロマトグラムにおける総面積に寄与されるパーセント(%)である。

R T	未特定ピーク (複数可)	発明	比較								
			AK L	ASL	SE	Alc ell	Cur an	LS	PSL	RAH L	標準偏 差
1.558	4 7 + 4 8	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.96	13.62	0.00	0.00	0.14
1.756	4 7 + 6 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	13.64	0.00	0.00	0.17
2.496	5 5 + 9 6 , 5 7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.68	9 4 + 6 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.061	9 4 + 7 9	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22	0.00	0.00	0.05
4.376	5 5 + 8 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.54	0.00
7.124	1 2 6 + 7 9	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.17	1.19	0.00	0.00	0.19
10.067	1 1 2 + 8 4	0.00	0.08	0.08	0.06	0.03	0.10	0.21	0.16	0.10	0.01
10.257	1 1 2 + 7 4	0.00	0.14	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

図9は次頁につづく

R T	未特定ピーク (複数可)	発明 実行 2	比較								標準偏 差
			AK L	ASL	SE	Alc ell	Cur an	LS	PSL	RAH L	
10.325	1 3 6 + 1 2 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.04	0.00
10.394	9 4 + 6 6, 9 8 + 6 9	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.02
10.515	1 2 6 + 1 1 1	0.00	0.07	0.11	0.00	0.00	0.15	0.11	0.23	0.00	0.02
12.261	6 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.20	0.06
12.556	1 3 8 + 9 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.39	0.17	0.00	0.03
12.563	1 1 9 + 1 3 4	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
14.839	9 8 + 6 8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.33	0.18
15.358	1 5 2 + 1 3 7	0.02	0.20	0.10	0.24	0.03	0.79	0.14	0.67	0.00	0.03
15.373	1 5 2 + 1 2 1	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.408	1 3 9 + 1 5 2	0.15	0.13	0.13	0.11	0.15	0.00	0.00	0.34	0.12	0.01
16.296	1 0 7 + 7 7 + 1 5 2	0.08	0.15	0.13	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.437	1 0 7 + 1 2 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.04	0.23	0.08	0.01
18.389	1 6 6 + 1 3 5	0.08	0.03	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19.566	9 4 + 1 2 4	0.11	0.27	0.06	0.08	0.08	0.10	0.00	0.05	0.05	0.04
19.908	1 6 4 + 1 4 9	0.00	0.18	0.08	0.11	0.00	0.27	0.14	0.24	0.00	0.03
19.964	1 6 2 + 1 1 9	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21.451	1 4 9 + 1 6 4	0.11	0.12	0.13	0.07	0.07	0.24	0.03	0.26	0.00	0.02
22.002	7 0 + 5 7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.03
22.649	7 3 + 3 5 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01
24.313	1 5 1 + 1 7 8	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
24.891	1 9 1 + 1 6 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26.216	1 4 0 + 1 2 5	0.00	0.00	0.00	0.30	0.06	0.81	0.00	0.40	0.18	0.03
26.295	1 3 1 + 1 7 8	0.19	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.20	0.00	0.02
26.488	1 6 5 + 1 6 6	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

図9は次頁につづく

10

20

30

40

R T	未特定ピーク (複数可)	発明 実行 2	比較								標準偏 差
			A K L	A S L	S E	A l c e l l	C u r a n	L S	P S L	R A H L	
26.91	1 5 1 + 1 8 0	0.09	0.17	0.15	0.14	0.00	0.42	0.31	0.47	0.05	0.03
27.079	1 5 1 + 1 2 3	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.02
28.326	1 3 7 + 1 7 9	0.03	0.11	0.00	0.00	0.02	0.32	0.00	0.00	0.00	0.01
28.34	1 3 7 + 1 6 8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.01	0.50	0.10	0.04
28.544	1 2 1 + 1 5 2	0.00	0.47	0.21	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
28.581	1 7 8 + 1 4 9	0.19	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	0.29	0.67	0.30	0.03
30.471	1 9 0 + 1 7 5	0.07	0.00	0.00	0.00	0.04	0.12	0.00	0.10	0.11	0.02
31.282	1 7 4 + 1 5 9 + 1 3 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.01
32.078	1 3 8 + 1 3 7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
33.682	2 0 8 + 2 0 6 + 1 6 1	0.38	0.00	0.00	0.20	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
33.825	1 5 1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01
34.424	2 0 6 + 1 8 8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
34.49	2 0 7 + 2 0 8 + 1 9 7	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
34.874	2 0 0 + 1 8 5	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
35.013	7 3 + 8 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.53	0.30
35.291	2 0 6 + 1 7 5	0.10	0.00	0.04	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
35.386	2 3 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
36.93	2 2 4 + 1 6 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
37.001	2 1 1 + 1 4 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
37.753	2 3 7 + 1 9 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
38.421	2 4 8 + 2 2 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
39.311	6 7 + 8 1 + 2 6 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
39.558	2 3 8 + 3 1 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
40.241	2 2 2 + 2 0 7	0.07	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01

図9は次頁につづく

R T	未特定ピーク (複数可)	発明 実行 2	比較								
			AK L	ASL	SE	Alc ell	Cur an	LS	PSL	RAH L	標準偏 差
41.279	2 3 0 + 2 0 8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	
41.383	1 6 7 + 2 2 6	0.00	0.27	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	
44.947	2 3 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.04	
47.4	2 6 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.01	
47.533	2 7 4 + 2 5 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	
47.655	2 6 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.01	

10

20

30

40

【実施例 7】

【0124】

本実施例は、発明リゲニン及び 2 つの比較リゲニンについての $2D \quad {}^1H - {}^13C \quad H$

50

S Q C N M R スペクトルの間の差異を実証する。

【 0 1 2 5 】

A K L はアスペンクラフトリグニンであり、A l c e l l はオルガノソルブ型リグニン（混合硬材）である。実行 2 は、実施例 1 の実行 2 の N a O H 抽出リグニンである。N M R 測定は、本明細書に記載される実験手順に従って行われた。2 D N M R スペクトルを、図 7 ~ 1 8 に示す。図 7、1 0、1 3、及び 1 6 は、発明実行 2 リグニンについての 2 D N M R スペクトルの、(a) 芳香族及びオレフィン領域、(b) 酸素化脂肪族領域、(c) 飽和脂肪族領域、及び (d) アルデヒド領域、をそれぞれ例示する。図 8、1 1、1 4、及び 1 7 は、A l c e l l 比較リグニンについての、これらの同じ領域をそれぞれ例示する。図 9、1 2、1 5、及び 1 8 は、A K L 比較リグニンについての、これらの同じ領域をそれぞれ例示する。発明及び比較リグニンについての 2 D N M R スペクトルにおけるある特定の化学シフト領域（すなわち座標）での信号（例えば交差ピーク）の存在（+）または不在（-）は、表 1 0 に示される。

【表 1 0】

2 D N M R スペクトルにおける発明及び比較リグニンについての示された化学シフト座標での交差ピークの存在（+）または不在（-）。

^{13}C 化学シフト範囲 (p p m)	^1H 化学シフト範囲 (p p m)	発明	比較	
		実行 2	A l c e l l	A K L
1 3 . 0 5 ~ 1 3 . 6	2 . 3 3 ~ 2 . 4 3	—	+	—
1 3 . 5 5 ~ 1 4 . 1	1 . 1 2 ~ 1 . 2 2	—	+	—
1 3 . 6 0 ~ 1 4 . 1 5	1 . 8 1 ~ 1 . 9 1	—	—	+
1 4 . 8 ~ 1 5 . 3 5	1 . 0 6 ~ 1 . 1 6	—	+	—
1 5 . 9 5 ~ 1 7 . 5	2 . 1 6 ~ 2 . 3 7	—	—	+
1 9 . 5 ~ 2 0	2 . 6 ~ 2 . 7	—	+	—
2 2 . 0 5 ~ 2 2 . 6	2 . 5 2 ~ 2 . 6 2	—	—	+
2 2 . 5 5 ~ 2 3 . 1	2 . 6 ~ 2 . 7	—	—	+

図10は次頁につづく

^{13}C 化学シフト範囲 (ppm)	^1H 化学シフト範囲 (ppm)	発明	比較	
		実行2	A l c e l l	AKL
24.75~25.25	2.7~2.8	+	+	-
25.6~29.15	2.34~2.66	-	+	+
28.7~29.2	2.86~2.9	-	+	-
36~44.45	3.21~4.49	-	-	+
45.05~45.55	2.25~2.35	-	-	+
45.9~46.45	2.54~2.64	-	-	+
46.5~47	2.86~2.96	-	-	+
47.1~47.65	3.87~3.97	-	-	+
48.2~48.7	4.18~4.28	+	+	-
50.8~51.3	3.52~3.62	-	+	-
62.1~67.75	4~4.86	-	-	+
66.35~67.0	4.14~4.30	-	-	+
75.~78.0	4.05~4.40	-	+	-
79.15~81.15	4.44~4.65	-	+	-
81.9~82.45	4.39~4.49	-	+	-
105.25~106.0	5.25~5.4	+	-	+
106.9~107.45	5.74~5.84	+	-	-
112.95~115.7	4.84~5.23	+	+	-
113.45~116.7	7.11~7.51	-	+	-
123.23~124.4	7.15~7.22	-	+	-
123.78~128.45	7.79~8.14	-	-	+

図10は次頁につづく

^{13}C 化学シフト範囲 (ppm)	^1H 化学シフト範囲 (ppm)	発明	比較	
		実行 2	Alcel l	AKL
124.75~129.55	6.87~7.33	—	+	+
127.2~127.7	5.27~5.37	+	+	—
128.5~130	5.5~5.7	—	—	+
129.1~129.6	5.28~5.38	+	+	—
129.6~130.1	6.31~6.41	+	—	+
129.9~131.8	8.1~8.29	—	—	+
130.24~134.41	6.18~6.43	—	+	—
133.5~134.9	5.47~5.67	—	—	+
141.4~141.9	7.49~7.59	—	+	—
141.6~142.15	5.97~6.07	+	—	—
142.8~143.3	5.79~5.89	+	—	—
143.8~144.35	7.48~7.58	+	—	—
144.3~144.85	7.51~7.61	+	—	—
144.55~145.1	6.19~6.29	+	—	—
144.7~145.25	6.23~6.33	+	—	—
146.2~146.75	6.33~6.43	+	—	—
146.28~147.2	7.93~7.87	—	+	+
147.7~148.25	7.25~7.35	+	—	—
176.2~178.7	9.4~9.74	—	+	—
179.95~180.5	9.76~9.86	—	+	—

10

20

30

40

50

【0126】

この表は、本発明の「実行 2」リグニンならびに比較 Alcel l 及び AKL リグニンの 2D NMR スペクトルの間の多くの差異を明確に示す。例えば、本発明のリグニンは、 ^{13}C 次元における 106.9 ~ 107.45 ppm 及び ^1H 次元 (+) における 5.74 ~ 5.84 ppm の座標によって画定される化学シフトにおいて、2D NMR スペクトルにおける交差ピーク信号を有し、一方で 2 つの比較リグニンはこの化学シフト領域においてあらゆる信号を有しない (-)。さらに、本発明のリグニンは、 ^{13}C 次元にお

ける 105.25 ~ 106 ppm 及び ^1H 次元における 5.25 ~ 5.4 ppm、ならびに ^{13}C 次元における 127.2 ~ 127.7 ppm 及び ^1H 次元における 5.27 ~ 5.37 ppm の座標によって画定される化学シフト領域の両方において、2D NMR スペクトルにおける交差ピークを有し、一方で比較リグニンは両方ともこれらの2つの化学シフト領域の両方における交差ピークを有しない。

【0127】

本明細書において、分子量等の物理的特性、または化学式等の化学特性について範囲が使用される場合、本明細書内の実施形態に特定の範囲の、全ての組み合わせ及び部分的組み合わせが、含まれることが意図されかつ含まれる。

【0128】

本書面に列挙または記載される、それぞれの特許、特許出願、及び出版物の開示は、ここで、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0129】

当業者は、本発明の好ましい実施形態に多数の変更及び修正がなされ得ること、及びかかる変更及び修正は本発明の精神から逸脱することなくなされ得ることを理解するであろう。

参考文献一覧

(1) Ralph, J. et al. (2004) *Phytochem. Rev.* 3: 29-60, "Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(2) Adler, E. (1977) *Wood Sci. Technol.* 11: 169-218, "Lignin chemistry: past, present and future" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(3) Sakakibara, A. (1991) *Chemistry of lignin*. In: Hon, D.N.-S., Shiraishi, N. (eds.) "Wood and Cellulose Chemistry". Marcel Dekker Inc., New York, pp. 113-175 ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(4) Balakshin et al. (2008) "Recent advances in isolation and analysis of lignins and lignin-carbohydrate complexes." In: *Characterization of Lignocellulosics*, Ed. T. Hu. Blackwell. Oxford, UK. p. 148-170 ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(5) Lawoko, M. et al. (2005) *Biomacromolecules* 6: 3467-3473, "Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes in wood and in chemical pulps" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(6) Koshijima, T., Watanabe, T. (2003) "Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues." Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(7) Helm, R.F. (2000) "Lignin-Polysaccharide Interaction in Woody Plants." In: Glassey, W.G.; Northey, R.A.; Schultz, T.P. (eds.) *Lignin: Historical, Biological, and Material Perspectives*. ACS Symp. Series 742, Washing

10

20

30

40

50

ton, DC, p. 161 - 171ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(8) Balakshin, M. Y. et al. (2007) Holzfor sch ung 61:1 - 7 "A fraction of MWL with high c oncentration of lignin-carbohydrate link ages: Isolation and analysis with 2D NMR spectroscopic techniques"ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(9) Balakshin, M. Y. et al. (2003) J. Agric. Fo od Chem. 51:6116 - 6127, "Elucidation of the structures of residual and dissolved pi ne kraft lignin using an HMQC technique"ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(10) Liitia, T. M. et al. (2003) J. Agric Food Chem. 51:2136 - 2143, "Analysis of technica l lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy"ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(11) Gellerstedt, G. (1996) "Chemical struc ture of pulp components." In: Pulp Bleachi ng: Principles and Practice, Dence, C. W., Re eve, D. W. Eds.; Tappi. pp. 91 - 111ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(12) Marton, J. (1971) "Reaction in alkalin e pulping. In: Lignins. Occurrence, formatio n, structure and reactions"; Sarkanen, K. V. , Ludvig C. H., Eds.; Wiley-Interscience: New York. pp 639 - 694ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(13) Gierer, J. (1980) Wood Sci. Technol. 14: 241 - 266, "Chemical aspects of kraft pulpi ng"ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(14) Glasser, W. G., et al. (1983) J. Agric. Fo od Chem. 31:921 - 930, "The chemistry of sev eral novel bioconversion lignins"ここで参照によ りその全体が組み込まれる。

(15) Wallis, A. F. A., (1971) "Solvolysis by acids and bases". In: "Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions"; Sarka nen, K. V., Ludvig C. H., Eds.; Wiley-Intersci ence: New York. P. 345 - 372,ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(16) Berlin, A., et al. (2006) Journal of Bi otechnology 125:198-209, "Inhibition of ellulose, xylanase and -glucosidase act ivities by softwood lignin preparations"ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(17) Chudakov M. I. (1983) "Industrial Util ization of Lignin". Lesnaya Promishlennos t, Moscow,ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(18) Lora, J. H. and Glasser, W. G. (2002) Jour nal of Polymer and the Environment, 10:39 - 48,ここで参照によりその全体が組み込まれる。

10

20

30

40

50

(19) Robert, D. et al. (1988) Cellulose Chem. Technol. 22:221-230, "Structural changes in aspen lignin during steam explosion treatment" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(20) Li et al. (2009) Bioresour. Technol. Doi:10.1016/j.biortech.2008.12.004 "Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(21) Capanema, E. A.; Jameel, H. et al. (2005) Proc. 13th ISWFPC, Auckland, New Zealand, v. III, 57-64. "Isolation and characterization of residual lignins from hardwood pulps: Method improvements" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

10

(22) Ehara et al. (2002) J. Wood Sci, 48:320-325, "Characterization of the lignin-derived products from wood as treat in supercritical water" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(23) Capanema, E. C., et al. (2001) Holzfor schung 55:3, 302-308, "Structural Analysis of Residual and Technical Lignins by ¹H-¹³C Correlation 2D NMR-Spectroscopy" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

20

(24) Berlin, A.; Balakshin M. (2014), pp. 315-336, "Industrial lignins: Analysis, properties and applications" in Bioenergy Research: Advances and Applications. Ed. Gupta V. K.; Kubicek, C. P.; Saddler, J.; Xu, F.; Tuohy, M. Elsevier, ここで参照によりその全体が組み込まれる。

30

(25) Capanema, E. A. et al. (2004) J. Agric. Food Chem., 52, 1850-1860. "A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

(26) Capanema, E. A.; Kadla, J. F. et al. (2005) J. Agric. Food Chem. 53, 9639-9649 "Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by NMR Spectroscopy" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

40

(27) Ohra-aho, T. et al. (2013). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 101, 166-171, "S/G ratio and lignin structure among Eucalyptus hybrids determined by Py-GC/MS and nitrobenzene oxidation" ここで参照によりその全体が組み込まれる。

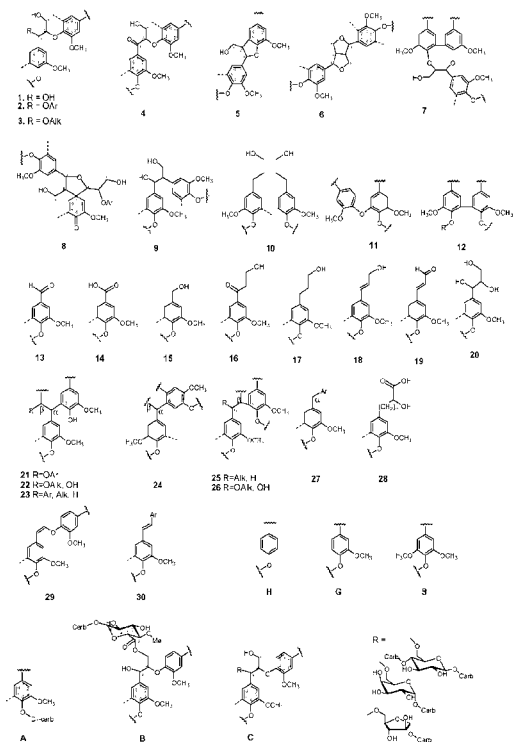
(28) Adler, E. et al. (1987), Holzfor schung, 41, 199-207, "Investigation of the acidcatalyzed alkylation of lignin by means of NMR spectroscopic methods" ここで参照によりその全体が組

50

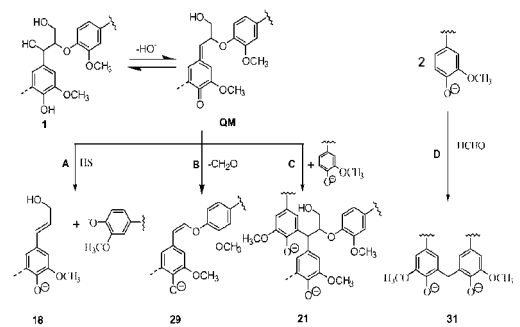
み込まれる。

(29) Baumberger, S. et al. (2007), Holzforshung, 61, 459 - 468, "Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method" 参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

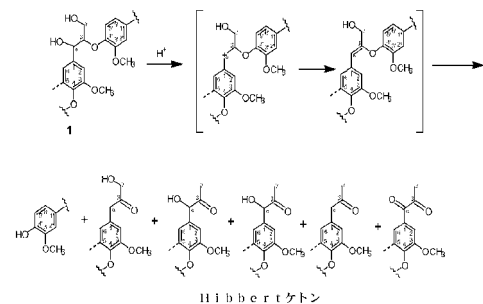
【図 1】



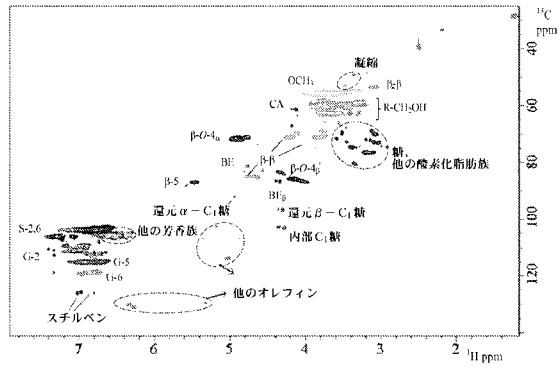
【図 2】



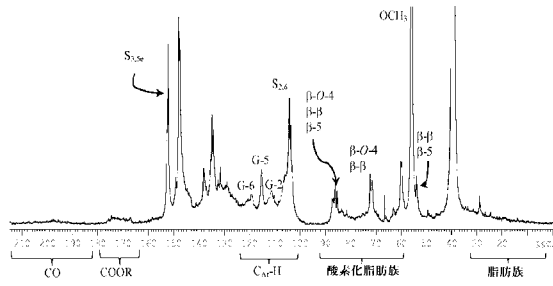
【図 3】



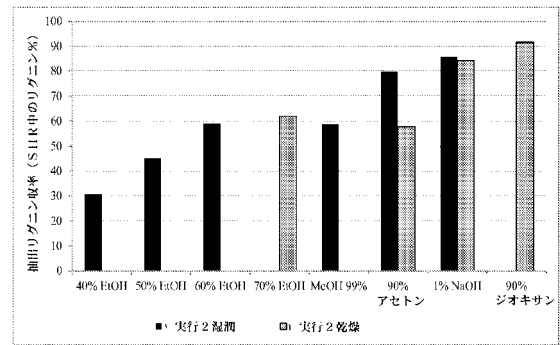
【図 4】



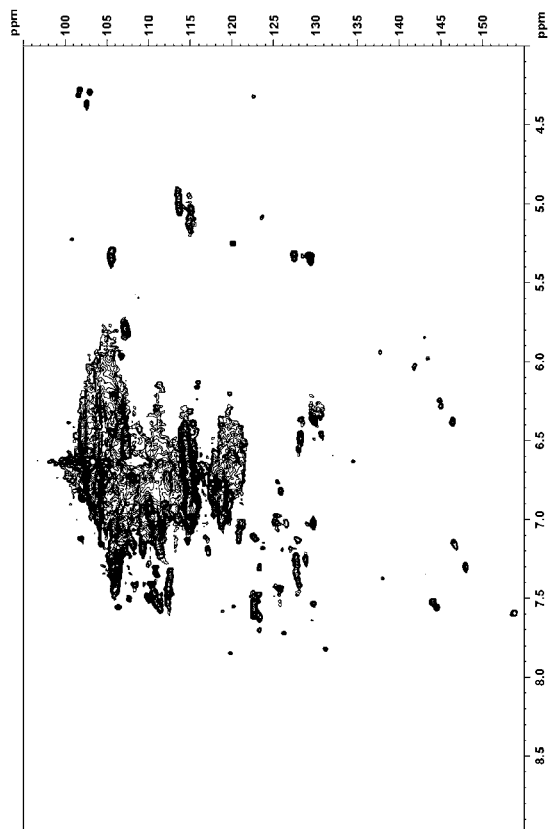
【図 5】



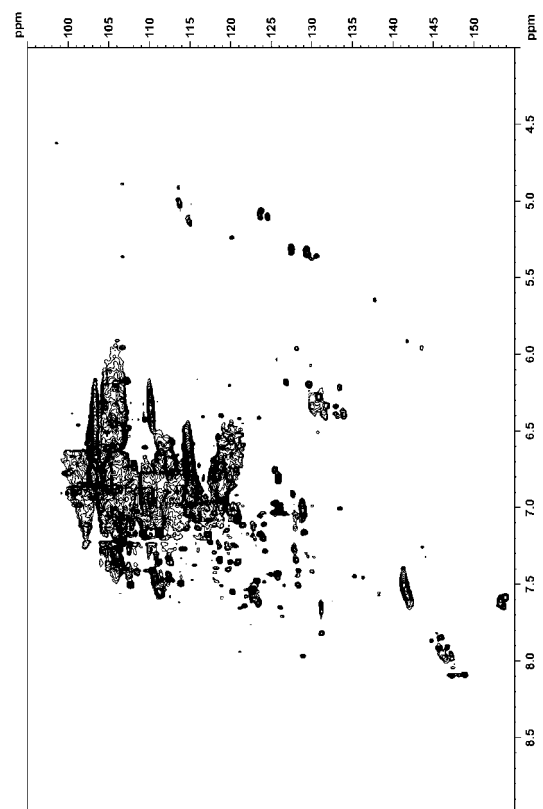
【図 6】



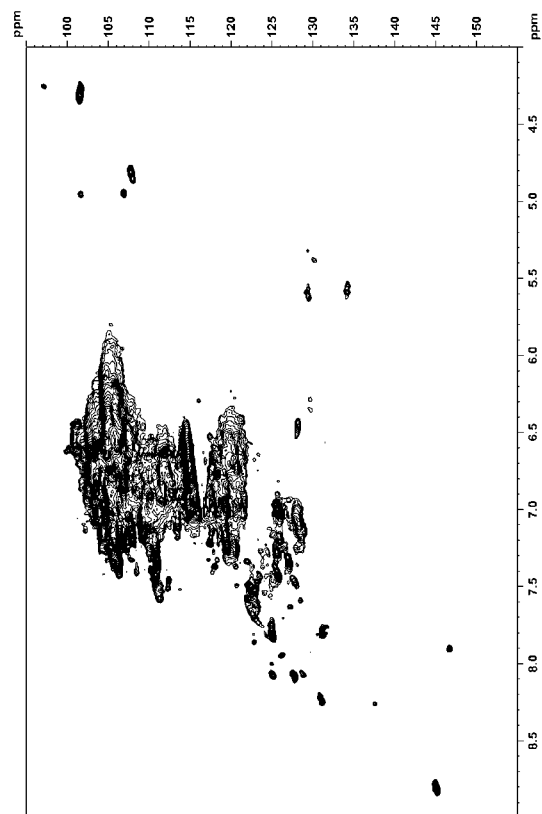
【図 7】



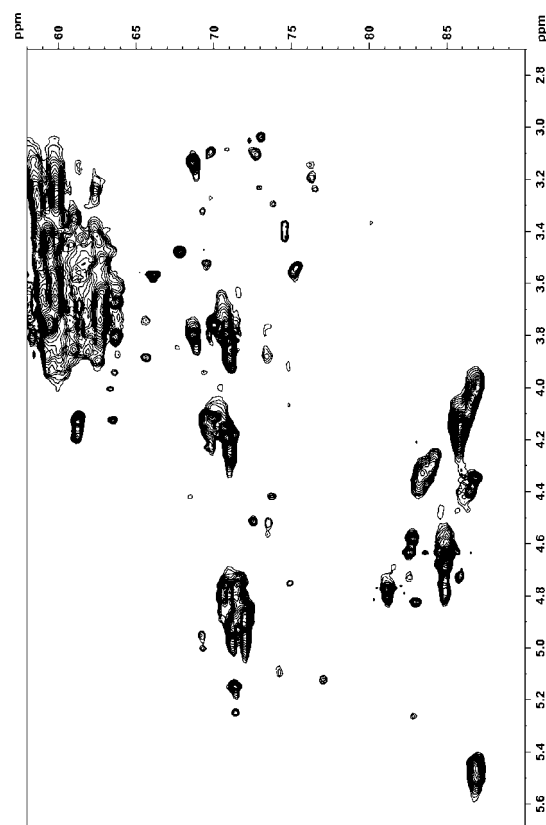
【図 8】



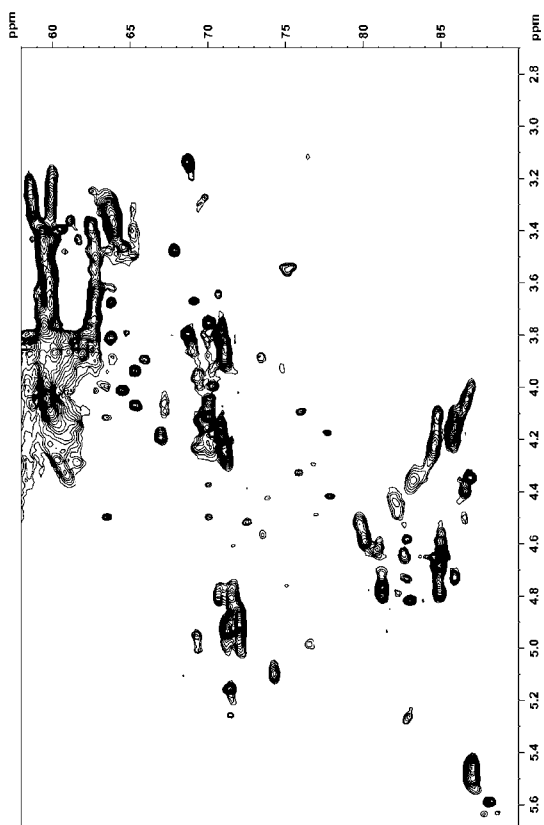
【図 9】



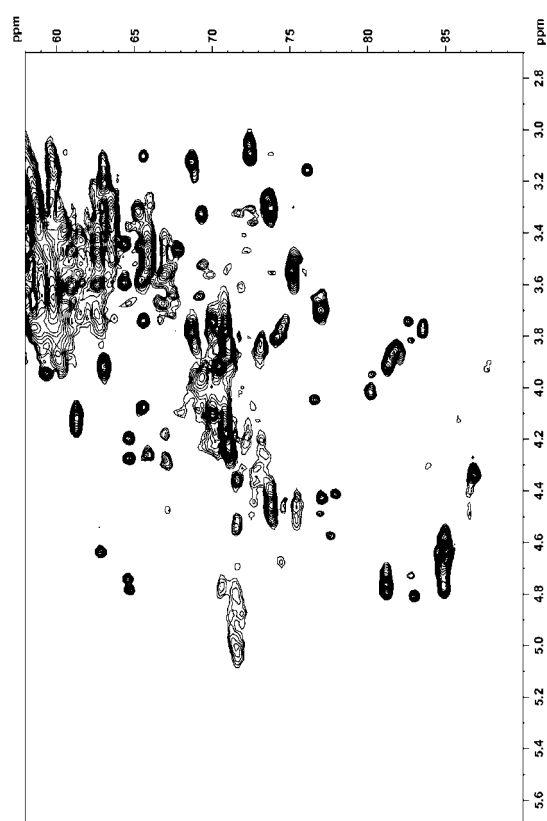
【図 10】



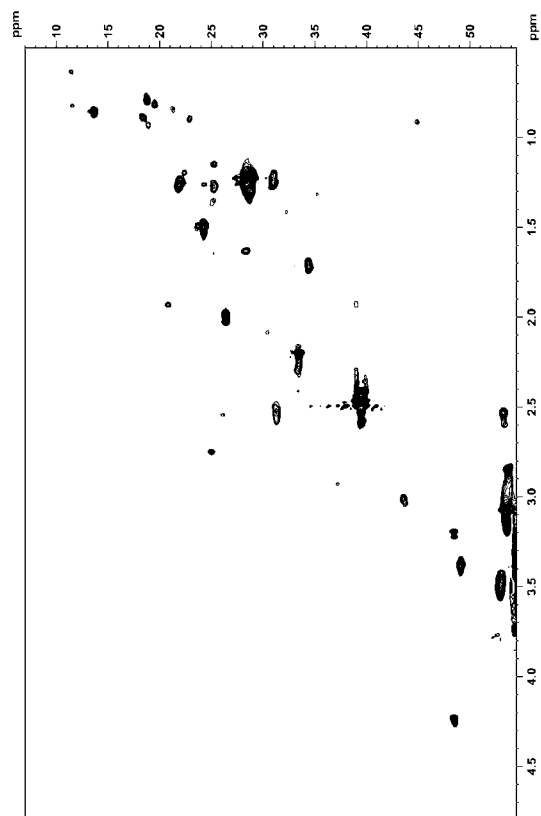
【図 11】



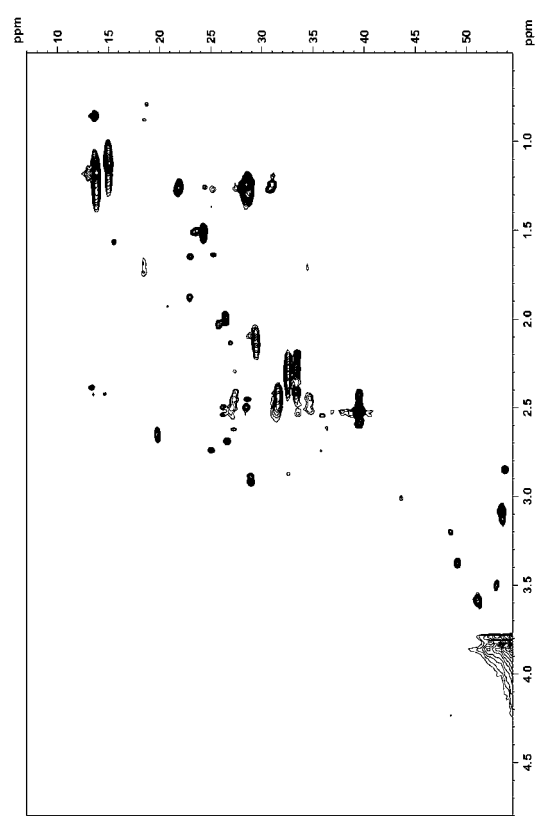
【図 12】



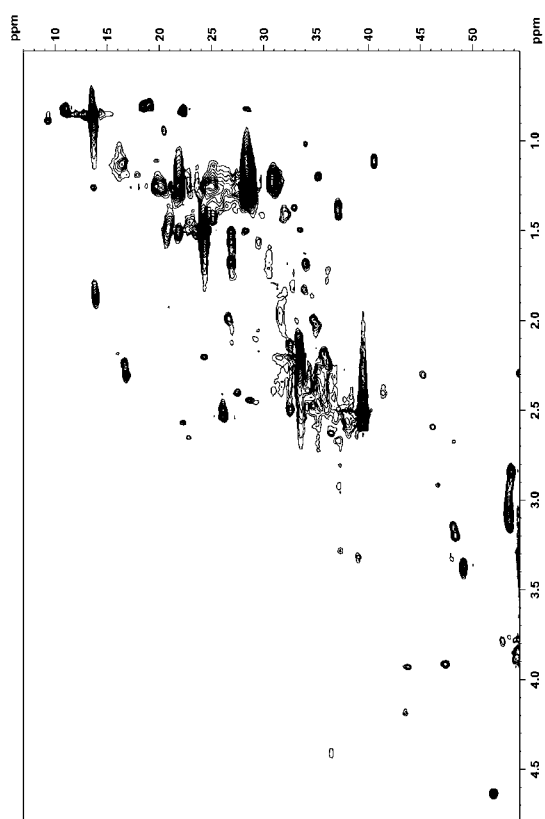
【 図 1 3 】



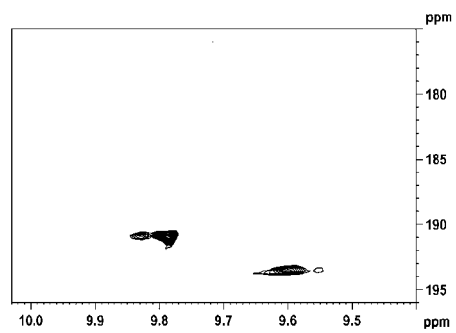
【 図 1 4 】



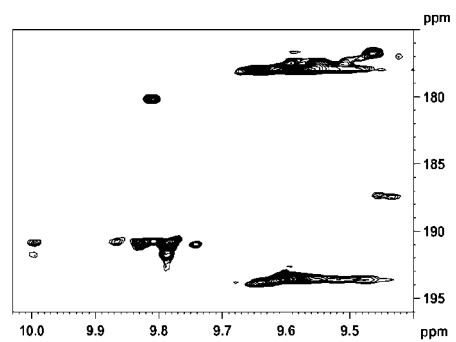
【 図 1 5 】



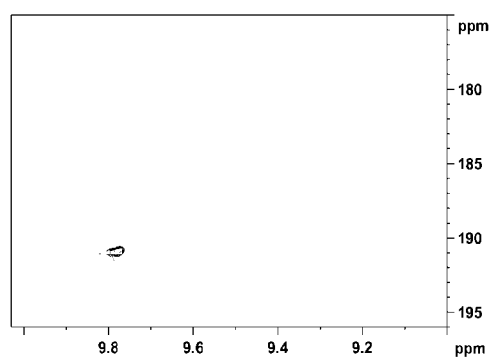
【 図 1 6 】





【 図 1 7 】



【 図 18 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/029284
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08H 7/00(2011.01)i, C08L 97/00(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; C08L 97/00		
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 Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lignin, methoxyl, oxygenated aliphatic, β -O-4, phenolic hydroxyl, hardwood biomass		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	UN, SHAO-NI et al. 'Sequential extractions and structural characterization of lignin with ethanol and alkali from bamboo (Neosinocalamus affinis).' Industrial Crops and Products. 2012, Vol. 37, No. 1, pages 51-60. See abstract; pages 56-59; figures 4-6; and tables 3 and 4.	1-11, 14-20
A	SUN, XIAO-FENG et al. 'Physicochemical characterization of lignin isolated with high yield and purity from wheat straw.' International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2004, Vol. 9, pages 317-337. See pages 327-336.	1-11, 14-20
A	MANSOURI, NOUR-EDDINE EI et al. 'Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins.' Industrial crops and Products. 2006, Vol. 24, No. 1, pages 8-16. See abstract; and pages 11-15.	1-11, 14-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 July 2014 (28.07.2014)		Date of mailing of the international search report 28 July 2014 (28.07.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Sung Ran  Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2014/029284

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

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

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

2. ☒ Claims Nos.: 12, 13
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Contrary to the requirements of PCT Article 6, lack of clarity of “¹H-¹³C HSQC NMR spectrum comprising the cross peaks shown in Figure 4” and “¹³C NMR in claims 12 and 13, respectively, makes it difficult, if not impossible, to determine the matter for which the protection is sought, and places an undue burden on others seeking to establish the extent of the protection.

3. ☒ Claims Nos.: 21
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2014/029284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MAO, J. Z. et al. 'Fractional and structural characterization of alkaline lignins from <i>Carex meyeriana</i> Kunth.' Cellulose Chemistry and Technology, 2012, Vol. 46, No. 3, pages 193-205. See abstract; and pages 198-203.	1-11, 14-20
A	HOLTMAN, KEVIN M. et al. 'Quantitative ¹³ C NMR characterization of milled wood lignins isolated by different milling techniques.' Journal of Wood Chemistry and Technology, 2006, Vol. 26, No. 1, pages 21-34. See abstract; and pages 25-32.	1-11, 14-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/029284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
None			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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