

(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2017-526835

(P2017-526835A)

(43) 公表日 平成29年9月14日(2017.9.14)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
D21C 1/10	(2006.01)	D21C	1/10	4C090
D21C 3/02	(2006.01)	D21C	3/02	4D004
B09B 3/00	(2006.01)	B09B	3/00	ZABZ
C08B 1/08	(2006.01)	B09B	3/00	304Z
		C08B	1/08	4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-527186 (P2017-527186)  
 (86) (22) 出願日 平成27年2月11日 (2015.2.11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年4月11日 (2016.4.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/015368  
 (87) 国際公開番号 W02016/022172  
 (87) 国際公開日 平成28年2月11日 (2016.2.11)  
 (31) 優先権主張番号 14/454,972  
 (32) 優先日 平成26年8月8日 (2014.8.8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 516045779  
 グリーン・エクストラクション・テクノ  
 ジーズ, インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国ノースカロライナ州287  
 12, ブルヴァード, コマース・ストリー  
 ト 50, ビルディング #1, ユニット  
 #7  
 (74) 代理人 100099623  
 弁理士 奥山 尚一  
 (74) 代理人 100096769  
 弁理士 有原 幸一  
 (74) 代理人 100107319  
 弁理士 松島 鉄男  
 (74) 代理人 100114591  
 弁理士 河村 英文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマスからセルロースを単離するための方法およびそれから得られる産物

(57) 【要約】

前処理したバイオマスを、バイオマスの個々の成分を変性/劣化させることなく、高周波パルスおよび剪断力にさらす。次に、バイオマスに圧縮力を加えて、第1の分画されたバイオマスから第1の液体画分を分離する。次に、特にヘミセルロースおよび/または糖が第1の分画されたバイオマスにまだ存在する場合に、第1の分画されたバイオマスを、以前と同じ高周波パルスおよび剪断力に再びさらすことができる。圧縮力を使用して第2の分画されたバイオマスから第2の液体画分を分離する。第2の分画されたバイオマスに酸化を施す。次に、第2の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、バイオマスの1つまたは複数の不水溶性成分を水溶性の形態で分離し、変性かつ/または劣化されておらず、7%未満のリグニンコンタクトを有するセルロースを提供する。

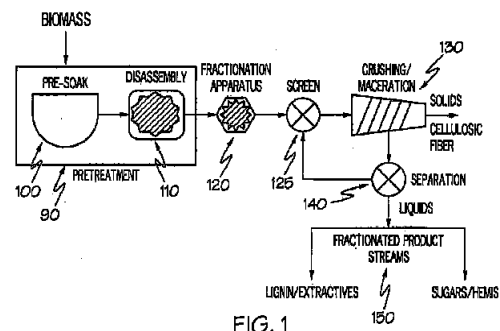


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

バイオマスから単離されたセルロースを得るための方法であって、

a) 前記バイオマスを前処理する工程と、

b) 前記前処理したバイオマスを、前記バイオマスの個々の成分を変性させるかつ/または劣化させることなく、高周波パルスおよび剪断力にさらす工程と、

c) 前記バイオマスに圧縮力を加えて、第 1 の分画されたバイオマスから第 1 の液体画分を分離する工程と、

d) 前記第 1 の分画されたバイオマスを、pH を 9 より上に上げる条件にさらし、次に、前記バイオマスを工程 b) と同じ高周波パルスおよび剪断力にさらす工程と、

e) 前記第 1 の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、第 2 の分画されたバイオマスから第 2 の液体画分を分離する工程であって、前記第 2 の分画されたバイオマスは、ヘミセルロースおよび糖を実質的に含まない、工程と、

f) ヘミセルロースおよび糖を実質的に含まない前記第 2 の分画されたバイオマスに、7 を超える pH で酸化を施す工程と、

g) 前記第 2 の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、前記第 2 の分画されたバイオマスから 1 つまたは複数の水溶性成分を分離して、ヘミセルロース、糖およびリグニンを実質的に含まないセルロースを含む第 3 の分画されたバイオマスを得る工程と

を含む方法。

## 【請求項 2】

工程 e) の後、前記第 2 の分画されたバイオマスを、pH を 9 より上に上げる条件に再びさらし、前記第 2 の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、前記第 2 のバイオマスバイオマスから 1 つまたは複数の水溶性成分を分離することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記工程が約 60 までの周囲環境の温度で行われる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

g) の後に、

h) 前記第 3 の分画されたバイオマスに 7 を超える pH で酸化を施す工程と、

i) 前記第 3 の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、前記バイオマスから 1 つまたは複数の水溶性成分を分離し、ヘミセルロース、糖およびリグニンを実質的に含まないセルロースを含む第 4 の分画されたバイオマスを得る工程と

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

極端な温度、圧力または化学的条件により変性かつ/または劣化されていない 7 % 未満のリグニンを有するセルロース。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法によって調製され、極端な温度、圧力または化学的条件により変性かつ/または劣化されていない 7 % 未満のリグニンを有するセルロース。

## 【請求項 7】

請求項 5 に記載のセルロースから調製される紙または紙製品。

## 【請求項 8】

バイオマスを前記バイオマスからセルロースを分離する条件にかけて、前記セルロースを変性または劣化させることなく、セルロースおよびリグニンを含む画分を得て、その後、前記画分を酸化して、7 % 未満のリグニンを有するセルロースを得ることを含む、バイオマスから単離されたセルロースを得るための方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[関連出願の相互参照]

10

20

30

40

50

本願は、2014年8月8日提出の米国特許出願第14/454,972号の一部継続出願であり、2013年8月12日提出の米国特許仮出願第61/864,853号、2013年11月27日提出の米国特許仮出願第61/909,418号および2013年12月20日提出の米国特許仮出願第61/919,194号の優先権を主張し、その開示は本願明細書の一部となすものとする。

#### 【0002】

本発明は、バイオマスの成分を単離するための方法に関する。この方法において提供される画分および抽出物の例には、リグニン、セルロース、糖、ヘミセルロース、繊維および/または抽出物の抽出、単離および精製が含まれる。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

天然のセルロース系原料は、典型的に「バイオマス」と呼ばれている。木材、紙、農業残渣、草木作物、ならびにリグノセルロース系の一般および産業固形廃棄物を含む、多くの種類のバイオマスは、広範囲な商品の製造および調製のための供給原料と考えられてきた。植物バイオマスの材料は、主にセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンからなり、これらは互いに結合してある量の抽出可能物(extractable)、ペクチン、タンパク質および/または灰分と共に複雑でもつれたゲル様構造をなしている。したがって、化学的供給原料としてのバイオマスの商業的使用が成功するかどうかは、これらの種々の構成成分の効率的および/または経済的な分離および単離に依存する。

#### 【0004】

有用な産物を産出するためには、バイオマスの生産、収穫、貯蔵、輸送および加工に多数の工程が必要とされる場合が多い。そのプロセスでの1つの工程は、バイオマスの、その主要成分である抽出物、ヘミセルロース、リグニン、およびセルロースとさらに少量のペクチン、灰分、タンパク質およびクチンへの分離または分画である。バイオマスの複雑な構造のもつれを解くために、多数のアプローチが研究されてきた。この分離が達成されると、それぞれの成分をさらに加工して商品とするための種々の進路が開かれる。例えば、バイオマスからバイオ燃料、ポリマーおよびラテックス代替品などの製品を製造する可能性について、最近大きな注目を集めている。このように注目を集めるのは、大量のセルロース系供給原料の利用可能性や、廃棄セルロース系材料を燃焼させるまたは埋め立て処理することを最小限に抑えることの必要性、また、糖およびセルロースの油性品の代用原料としての有用性のためである。

#### 【0005】

その単離が関心を持たれてきたバイオマスの1つの成分は、セルロースである。セルロース、特に脱リグニンセルロースは、製紙産業およびバイオ燃料の生産において、特に興味の対象になっている。セルロースは、化学式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ の有機化合物であり、直鎖の数百から1万を超える(1-4)結合したD-グルコース単位からなる多糖類である。セルロースは、緑色植物、数多くの形態の藻類および卵菌の一次細胞壁の重要な構成成分である。セルロースは、地球上で極めて豊富な有機ポリマーである。セルロース含有量は、綿繊維では90%、材木では40~50%、乾燥大麻ではおよそ45%である。セルロースは、ボール紙および紙の生産に主に使用されている。より少量のセルロースは、セロファンおよびレーヨンなどの多種多様な派生商品に変換されている。高温、高圧化学曝露、高酸性条件および/または高塩基性条件などの過酷な条件によりセルロースが変性かつ/または劣化している場合には、セルロースを供給原料として使用するのは問題となることがある。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

したがって、セルロース組成物の変性および/または劣化を制限しつつ、環境問題とエネルギー問題、効率および費用対効果などの要因を考慮に入れた、セルロースならびにリグニン、ヘミセルロース、他の糖および灰分(ash)を実質的に含まないセルロースを

10

20

30

40

50

提供するための改良された系 ( s y s t e m ) および方法の必要性が存在し続けている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本概要は、概念の選択を簡素化した形態で導入するために提供されることを認識すべきであり、概念は、下の「発明を実施するための形態」においてさらに説明される。本概要は、本開示の鍵となる特長または不可欠な特長を特定することを意図しておらず、本発明の範囲を制限することも意図していない。

【0008】

本発明は、大規模な生産に適用することができ、環境にやさしい溶媒を使用しかつ/またはエネルギー効率の良い、セルロースを単離するための方法を提供する。さらに、本発明は、バイオマス中のセルロースの構造に実質的に類似するその構造を維持しつつ、リグニン、ヘミセルロース、他の糖および種々の他の不水溶性成分を実質的に含まないセルロースを単離し、脱リグニン ( d e l i g n i f i c a t i o n ) するための方法を提供する。

10

【0009】

方法は、バイオマスから変性または劣化していない形態でセルロースを単離する条件にバイオマスをさらし、次に、セルロースに酸化を施し、残存しているヘミセルロース、リグニン等を除去してセルロース画分を精製することを含む。この方法は、バイオマスを前処理して、例えば、ヘミセルロース成分のかなりの部分を除去することを含む。前処理には、繊維を機械的に改変 ( a l t e r ) して、例えば、繊維を切り開いて流動化されたバイオマスを形成することを含むことができる。次に、繊維が切り開かれているバイオマスを、バイオマスの個々の成分を変性させることなく、高周波パルスおよび剪断力 ( s h e a r f o r c e ) にさらす。その後、バイオマスに圧縮力を加えて、第1の分画されたバイオマスから第1の液体画分を分離する。次に、特に、第1の分画されたバイオマス中にヘミセルロースおよび/または糖がまだ存在する場合には、第1の分画されたバイオマスを以前と同じ高周波パルスおよび剪断力に再びさらしてもよい。圧縮力を使用して第2の分画されたバイオマスから第2の液体画分を分離する。第2の分画されたバイオマスは、セルロースならびにリグニンおよびタンパク質を含む不水溶性成分が高く、ヘミセルロースおよび糖を実質的に含まない。第2の分画されたバイオマスに酸化を施す。その後、第2の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、高セルロースでヘミセルロース、糖およびバイオマスの不水溶性成分を実質的に含まない第2の分画されたバイオマスから、バイオマスの1つまたは複数の不水溶性成分、特にリグニンを水溶性および液体の形態で分離する。

20

30

【0010】

第2の分画されたバイオマスのセルロースは、変性も劣化もしておらず、すなわち、前記セルロースは単離される前のバイオマス中のセルロースに実質的に類似している。本発明の方法は、高温、高圧、極端 ( e x t r e m e ) な化学的条件、高酸性または塩基性条件等を避けるので、セルロースの変性および/または劣化は避けられ、供給材料として特に適している形態で脱リグニンセルロースを提供すると考えられる。

【図面の簡単な説明】

40

【0011】

【図1】本発明の方法の実施形態の概要を示すフローチャート図である。

【図2】本発明の方法の別の実施形態の概要を示すフローチャート図である。

【図3A】実施例2の第3の分画されたバイオマスで測定された種々のDSCを示す図である。

【図3B】実施例2の第3の分画されたバイオマスで測定された種々のDSCを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下の詳細な説明では、本発明の実施形態は本発明の実行を可能にするように詳細に説

50

明される。本発明はこれら特定の実施形態に関して説明されるが、本発明は様々な形態で具体化することが可能であり、本明細書に記載される実施形態に限定されると解釈すべきではないことは認識されるべきである。むしろ、これらの実施形態は、本開示が完全に完璧であり、当業者に本発明の範囲を完全に伝えるように提供される。

【0013】

本明細書で本発明の説明に使用される用語は特定の実施形態を説明することのみを目的としており、本発明を限定することを意図していない。本発明の説明および添付の特許請求の範囲において使用される、単数形「1つ(a)」、「1つ(an)」および「その(the)」は、文脈が他の方法で明確に示していない限り、複数形を同様に含むことが意図される。本発明は、以下の詳細な説明を検討すれば明らかになるように、多数の代替物、改変物(modification)および等価物(equivalent)を含む。

10

【0014】

用語「第1の」、「第2の」、「第3の」、「a)」、「b)」および「c)」等は、本発明の種々の要素を説明するために本明細書で使用されることがあるが、本発明はこれらの用語により限定されるべきではないことは理解されるであろう。これらの用語は、本発明の1つの要素と別の要素を区別するためだけに使用される。したがって、以下で議論される第1の要素は、要素面と、同様に本発明の教えから逸脱することなく第3と名付けることができるだろう。したがって、用語「第1の」、「第2の」、「第3の」、「a)」、「b)」および「c)」等は、必ずしも関連する要素に順序または他の序列を伝えることを意図するものではなく、識別のみの目的で使用される。操作(または工程)の順序は、他の方法で具体的に示されていない限り、特許請求の範囲または図において提示される順番に限定されるものではない。工程は、同時に行うことができる。

20

【0015】

他の方法で定義されていない限り、本明細書で使用される全ての用語(技術用語および科学用語を含む)は、本発明が属する技術分野の当業者により一般に理解されているのと同じ意味を有する。一般に使用されている辞書において定義されているような用語は、本出願および関連技術の文脈におけるその意味と一致する意味を有すると解釈されるべきであり、本明細書において明示的にそのように定義されていない限り、理想化されたまたは過度に正式な意味で解釈されるべきではないことはさらに理解されるであろう。本明細書で本発明の説明に使用される用語は、特定の実施形態を説明することのみを目的としており、本発明を限定するようには意図していない。本明細書において言及される全ての刊行物、特許出願、特許および他の参考文献は、引用することにより、その全体を本明細書の一部となすものとする。用語が一致しない場合には、本明細書が統制するものである。

30

【0016】

本明細書でも使用されるように、「および/または」は、関連して列挙される品目の1つまたは複数のありとあらゆる考えうる組合せを示し、ならびに、択一的に(「または」)解釈される場合は組合せの欠如を示し包含する。

【0017】

文脈が他の方法で示していない限り、本明細書に記載される本発明の種々の特長は、いかなる組合せでも使用可能であることが明確に意図されている。さらに、本発明は、本発明のいくつかの実施形態において本明細書に記載されるいかなる特長もまたは特長の組合せも排除するまたは除外することが可能であることも企図している。例を挙げると、明細書において複合体は成分A、BおよびCを含むと述べている場合、A、BもしくはCまたはその組合せのいずれでも除外して否認することが可能であることが明確に意図されている。

40

【0018】

本明細書で使用されるように、移行句「~から本質的になる(consisting essentially of)」(および文法上の変形)は、請求された発明に列挙されている材料または工程「および基本的な新規の特徴(複数可)に実質的に影響しない材料または工程」を包含すると解釈されるべきである。In re Herz, 537 F.

50

2 d 549, 551-52, 190 U.S.P.Q. 461, 463 (CCPA 1976) (原文では強調) 参照。MPEP § 2111.03 も参照。したがって、本明細書で使用される用語「～から本質的になる」は、「含む (comprising)」と同意義と解釈するべきではない。

【0019】

例えば、量または濃度などの測定可能な値に言及する場合に、本明細書で使用される用語「約 (about)」は、指定された量の  $\pm 20\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、さらには  $\pm 0.1\%$  の変動を包含することを意味する。測定可能な値について本明細書で提供される範囲は、他のいかなる範囲でもおおよび/またはその中の個々の値を含むことができる。

10

【0020】

用語「バイオマス」は、いかなる非石化の、すなわち、再生可能な有機物質も含む。様々な種類のバイオマスとしては、植物バイオマス、動物バイオマス (任意の動物由来成分、動物の排泄物等) および一般廃棄物バイオマス (金属およびガラスなどの再生利用可能なものを取り除いた住居および軽商業の廃物) が挙げられる。

【0021】

用語「植物バイオマス」または「リグノセルロース系バイオマス (ligno-cellulosic biomass)」には、持続可能なエネルギーに利用可能な実質的にいかなる植物由来有機物質 (木質または非木質) も含まれる。「植物由来」は、種子の生産に参与している有性生殖植物部分 (例えば、花蕾、花、果実、木の实、および種子) も生長部分 (例えば、葉、根、葉芽および茎) も必ず含む。植物バイオマスは、これらに限定されないが、トウモロコシ茎葉、麦わら、稲わら、サトウキビバガスなどの農作物廃棄物および残留物を含むことが可能である。植物バイオマスは、これらに限定されないが、樹木、針葉樹林間伐、樹皮廃棄物、おが屑、紙パルプ産業廃液流、木質繊維、薬用植物材料醸造廃棄物などの木質エネルギー作物、木材廃棄物および残留物をさらに含む。さらに、スイッチグラスなどの飼料用作物には、大規模な量で生産される潜在力があるとともに、別の植物バイオマスの重要な供給源を提供する潜在力がある。市街地では、潜在的な植物バイオマス供給原料は、庭からのごみ (例えば、刈り取られた草、葉、刈り取られた樹木、やぶ等) および野菜加工廃棄物を含む。

20

【0022】

バイオマスは、3つの基本的化学成分/画分、すなわち、ヘミセルロース、セルロースおよびリグニンを含む。バイオマスは、バイオマスに応じてさらに少量のタンパク質、抽出物、ペクチン、クチンおよび灰分も含むことがある。具体的には、ヘミセルロースは、ペントースおよびヘキソース糖、キシロン、グルクロノキシロン、アラビノキシロン、グルコマンノンおよびキシログルカンを含むポリマー (マトリックス多糖類) である。糖は、酢酸で高度に置換されており、ヘミセルロースは、その分岐構造のため、非晶質である。ヘミセルロースは、加水分解によって開裂するのも容易である。これとは対照的に、セルロースは、グルコース糖がグリコシド結合により互いに結合して長い線状鎖を形成している線状ポリマー (多糖類) である。セルロース鎖間に水素結合が生じ、開裂に対して耐久性のある強固な結晶構造を生じることが可能である。リグニンは、フェノール分子のポリマーであり、疎水性である。リグニンは、植物に構造的完全性 (structural integrity) を提供する。すなわち、リグニンは、植物を完全なまま (intact) 維持する接着剤 (glue) である。

30

40

【0023】

例えば、トウモロコシ茎葉などの植物バイオマス中のヘミセルロース、セルロースおよびリグニンの典型的な範囲は、下記の通りである。

【0024】

【表 1】

成分	バイオマス乾燥重量
セルロース	30～50%
ヘミセルロース	20～40%
リグニン	10～25%

## 【0025】

10

「周囲環境の温度 ( ambient temperature )」には、本発明の方法が行われる周囲環境の温度が含まれる。周囲環境の温度は、これらに限定されないが、「室温」および約 0 ~ 約 40 ( 30 ~ 104 ° F ) の範囲内の任意の温度を含むことができる。

## 【0026】

バイオマスの個々の成分は、これらに限定されないが、リグニン、セルロース、ヘミセルロース、他の糖、タンパク質、医薬品、栄養補助食品、灰分、ペクチンおよびクチン、ならびに植物の葉、茎、花、芽、根、塊茎、種子、木の実、果実などから得られる他の物質を含むことができる。

## 【0027】

20

「アルコール」は、これらに限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、イソブタノール、ブタノールおよびグリコールを含む。「短鎖アルコール」は一般に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコールを含む。

## 【0028】

「水」は、これらに限定されないが、脱イオン水、湧水、蒸留水、鉱水、水道水および井戸水ならびにその混合物を含む。「水溶性」は、周囲環境の温度で水または他の溶媒に溶解することが可能である成分を含む。「不水溶性」は、周囲環境の温度で水にも他の溶媒にも溶解することができない成分を含む。

## 【0029】

ここで、図 1 を参照して、本発明のいくつかの実施形態の、種々のバイオマスの分画 ( fractionate ) および抽出のための操作 ( operation ) を記載する。前処理工程 90 は、場合によって周囲環境の温度で行うことができる。バイオマスは、予備の浸漬工程 100 および / または解体 ( disassembly ) 工程 110 に行うことができる。解体工程 110 は、バイオマスを機械的に解体して、バイオマスを流動化されたまたは流動性の状態または条件で提供することを含むことができる。予備の浸漬工程 100 は、添加剤と一緒にまたは添加剤なしで溶媒に接触させ、個々の成分の分離を促進することを含むことができる。別の実施形態では、前処理工程では、約 20 ~ 50 パーセントに水分を増加させ、加水分解 ( またはバイオマスが乾燥状態の場合は再加水分解 ) を行うこともできる。加水分解は、バイオマスを水蒸気で処理することにより実現することができる。次に、前処理されたバイオマスは、限外濾過またはダイアフィルトレーション ( diafiltration ) 膜を使用するなどの従来の分離技法を使用して、分離工程 105 に行うことができる。前処理工程 90 の後、バイオマスを、高周波パルスおよび高剪断力にさらして、例えば、2014 年 8 月 8 日提出の同時係属米国特許出願第 14 / 454 , 833 号 ( Attorney Docket No . 1237 - 3 ) および 2014 年 8 月 8 日提出の同時係属米国特許出願第 14 / 454 , 952 号 ( Attorney Docket No . 1237 - 2 ) に記載されているバイオマス分画装置および方法によって分画する 120 または抽出することができる。特許文献の開示は、引用することによって本明細書の一部となすものとする。そのような分画は、バイオマスの 1 つまたは複数の個々の成分、特にセルロースを変性させるかつ / または劣化させることはない。セルロースは、天然のバイオマスの成分であったのと実質的に同じ形態である。その

30

40

50

ような分画は、分画されたまたは抽出されたバイオマスから分離することができる画分または抽出産物を提供する。パルセーション (pulsation) および剪断力は、個々の成分の化学的特徴を改変させることを避け、そのような成分の断片化を実質的に生じさせない。分画されたまたは抽出されたバイオマスは、分離、すなわち、攪拌しながらまたは攪拌なしでの濾過またはスクリーニング 125 に続いて、圧縮力 130、その後攪拌しながらまたは攪拌なしでの濾過および / または分離 140 にかけることができる。画分を使用して所望の産物ストリーム (product stream) 150 を提供することができる。一実施形態では、分画されたバイオマス中のヘミセルロースおよび糖の量は、例えばブリックス計を使用してモニターされる。かなりの量のヘミセルロースまたは糖がまだ存在する場合には、高周波パルスおよび剪断力にさらし、圧縮力を加える工程を繰り返すことができる。

10

#### 【0030】

上で手短かに議論されたように、最初の前処理工程 90 では、バイオマスの分画または抽出を開始する、特にバイオマスからのヘミセルロースの単離を開始するために、バイオマスを、アルコール、水性アルコール、水もしくはグリセリンまたはその共溶媒もしくは混合物などの溶媒に予め浸漬し接触させることができる。この前処理工程 90 の間に、バイオマスは膨潤することがある。溶媒との接触 100 に先立って、バイオマスを、例えば、切り刻む、切断する、擦り切れさせる (fraying)、磨滅 (attrition) または押しつぶすことによって解体する 110 ことができる。特定の実施形態では、バイオマスが、例えば、新鮮な植物バイオマスまたは薬用植物材料である場合、この材料はアルコールと接触させることができる。バイオマスが乾燥植物バイオマスまたは薬用植物材料である場合、バイオマスは水性アルコール溶液と接触させることができる。この水性アルコールでの抽出は、水性アルコール中において様々な濃度で実施することができる。適切なアルコールは、これらに限定されないが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールおよびイソブタノールなどの短鎖アルコールであってよい。特定の実施形態では、アルコールはエタノールである。アルコールは、アルコールと水の混合物などの共溶媒混合物でもよい。水性アルコール溶液は、0 ~ 100% (v/v) のアルコールを含むことができる。さらに詳しくは、水性アルコール溶液は、25 ~ 95% (v/v) のアルコールを含むことができる。特定の実施形態では、水性アルコール溶液は、25% (v/v) またはそれよりも多いアルコールである。別の特定の実施形態では、水性アルコールは、60% (v/v) のアルコールでもよい。別の実施形態では、水性アルコール溶液は、70% (v/v) のアルコールでもよい。さらに別の実施形態では、水性アルコール溶液は、86% またはそれよりも多い (v/v) アルコールでもよい。さらに他の実施形態では、バイオマスを分画するまたは抽出するための方法は、バイオマスをグリセリンまたは水性グリセリン溶液に接触させることを含むことができる。

20

30

#### 【0031】

さらに別の実施形態では、バイオマスを抽出するための方法は、バイオマスを水と接触させることを含むことができ、これは水蒸気と接触させて 20 ~ 40 パーセントの水分を増加させることによる。典型的には、本発明の他の実施形態では、使用する溶媒 / 液体と接触させたバイオマス / 固体の比は、1 対 1 ~ 1 対 10 の固体対液体であってもよい。溶媒 (アルコールまたは水) との接触中、バイオマスの繊維は膨潤することがある。

40

#### 【0032】

繊維を解体することに関して、繊維は、初期において、バイオマスを切り刻む、切断する、擦り切れさせる、磨滅または押しつぶすことによって切り開かれ、それによって流動化されたまたは流動性のある形態で提供される。例えば、バイオマス繊維は、精砕機またはディスクミルなどの機械的高粘調流動化機械 (mechanical high consistency fluidization machine) で加工することができる。例となるディスクミルは、Sprout Waldron、Beloit または Andritz から入手可能である。精砕機またはディスクミルを利用することにより、繊維状物質を分画装置の高周波パルスおよび剪断力にさらし、繊維状物質の繊維性 (fib

50

rous nature)を破壊せずに、バイオマスおよび特にその繊維状物質を改変することができる。当業者であればこの工程に影響を及ぼすのに必要であると理解している通りの、必要な任意の時間量で加工を行うことができる。特定の実施形態では、解体工程は、1分間またはそれよりも短い間実施される。

#### 【0033】

全体的な前処理工程90は、分画または抽出工程にとって十分な任意の時間でも行うことができ、バイオマスを溶媒に接触させるかつ/または繊維を解体するのに適したいかなる器、容器またはミキサーでも行うことができる。いくつかの実施形態では、前処理工程は、例えば、15分、30分または1時間および72時間の間のいずれの長さの時間であってもよい。別の実施形態では、前処理工程は、15分またはそれよりも少ない時間でもよい。前処理工程は、1分またはそれよりも少ない時間でもよい。前処理工程では、溶媒に接触しているバイオマスに、場合によっては圧縮力を加えることができ、これによりバイオマス中への溶媒の吸収を促進させることが可能である。前処理工程90における圧縮は、当業者であれば認識しているいかなる技法によっても行うことができる。本発明の実施形態では、前処理工程中の圧縮は、スクリュープレスにより影響を受けることがある。

10

#### 【0034】

別の実施形態では、前処理は、弱酸を添加してバイオマスを予め加水分解し、ヘミセルロースの除去を促進することを含むことができる。前処理溶液(溶媒)を酸性化するのに適した酸としては、硝酸、塩酸およびリン酸などの無機酸ならびに酢酸またはギ酸などの有機酸が挙げられる。酢酸またはギ酸のような弱酸の添加は、同一物及び量が天然のバイオマスの中に存在しているので必要ではないことがあると認識されている。酸性化/加水分解が望ましい場合には、溶液のpHは約0.5~7.0であり、多くの場合、約1.0~5.0の間であってもよい。アミノカルボン酸またはアミノポリリン酸などの金属イオン封鎖剤(sequestering)またはキレート剤を使用することもできる。

20

#### 【0035】

さらに、脱リグニンに触媒作用を及ぼすのに役立つ化合物を含むことができる。一実施形態では、アントラキノン(AQ)を利用してよい。例となるアントラキノンおよびその誘導体には、1-メチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-メトキシアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノンおよび2,7-ジメチルアントラキノンが含まれる。

30

#### 【0036】

別の実施形態では、ヘミセルロースおよびリグニン個々の成分の分離を促進するために、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、またはホウ酸などのアルカリ性緩衝液を含んでいてもよい。適切な緩衝液には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよびホウ酸ナトリウムを含むことができる。水酸化物、炭酸塩およびホウ酸塩の混合物またはブレンドを使用することができる。アルカリ金属水酸化物が添加される場合、pHは約7.0~約13.0の間であってもよく、多くの場合、約8.0~約11.0の間であってもよい。

#### 【0037】

バイオマスを水和させるまたは再水和させる前処理工程90は、周囲環境の温度、高温(20~90)で、または水蒸気/蒸気(100より高い)を使用して行うことができる。蒸気は、溶媒の蒸気でもよいことは認識されている。

40

#### 【0038】

ヘミセルロースの単離または除去は、この段階で実施することができる。限外濾過またはダイアフィルトレーションを利用して、バイオマスの約80~95パーセントのヘミセルロースを有する保持分(retentate)と、ヘミセルロースのかなりの部分が除去されているバイオマスを含む透過分(permeate)を提供することができる。保持分は、保持分から除去して上記のバイオマスを前処理するのに使用することができる酢酸またはギ酸などの単離された有機酸を含むことがあることが留意されている。ヘミセルロースは、乾燥させて発酵またはカビ生成を回避し、その後、例えば、エタノール生産の

50

ための原料として使用することができる。

【0039】

全体的に見れば、望ましいのは、分画装置の高切断力およびパルスを使用して繊維の成分を容易に分画することができて、ヘミセルロースのかなりの部分がすでに除去されている形態で繊維を提供することである。溶媒選択、温度、圧力、時間、添加物などの前処理工程90の条件の選択は、バイオマスおよび分画され単離されるそのバイオマスの成分に依拠することになり、過度の実験をしなくても当業者の能力の範囲内にある。極端で厳しい条件は、セルロース成分を変性させかつ/または劣化させないように回避することができる。

【0040】

ヘミセルロースの除去105に続いて、液体または流動性の形態のバイオマスを分画120にかけて、切断力およびパルセーションを使用してバイオマスを分画するまたは抽出することができる。特定の実施形態では、バイオマスの成分が変性されることも改変されることもなく、個々の成分の化学特性が維持される切断力およびパルセーションが使用され、一部の画分または抽出物をバイオマスから分離することができることは認識されるであろう。バイオマスを切断力および高周波パルスにさらすことは、当業者であればこの工程に影響を及ぼすのに必要であると認識している通りの、必要な任意の時間量で行うことができる。特定の実施形態では、この工程は、1分間またはそれよりも少ない時間行うことができる。操作では、流動化されたバイオマスは、バイオマス粒子の磨滅を回避しつつ、1秒あたりのエネルギーが1000よりも大きなパルス下、約4mph~約120mphで急速に加速される。これにより、バイオマスの細胞構造の能力を促進し(facilitate the ability)、成分の化学的特性および特徴が変性されるまたは劣化されることなく、その種々の画分または構成成分をバイオマスの複雑でもつれた構造から解放する。

【0041】

次に、分画されたバイオマス材料を、圧縮力130、例えば、場合によって追加の溶媒の存在下で粉砕力または浸軟力(macerating force)にさらすことができ、この圧縮力によって、主にセルロースである低液体固体ケーキ(low liquid solid cake)が排出されつつ、回収すべき液体画分が分離される。圧縮力は、当業者により認識されているいかなる技法に従っても適用することができる。特定の実施形態では、圧縮力は、分画されたバイオマスを浸軟させるスクリーブレスのスクリーユにより影響を受け、場合により攪拌を含むことができる。

【0042】

分画120および分画に施す工程は、バイオマス画分にヘミセルロースおよび糖が実質的になくなるまで続けることが可能である。これは、ブリックス計を使用して糖含有量を測定すること、示差走査熱量計(DSC)を使用して熔融温度を測定すること、および、示差熱分析(DTA)を使用して融解曲線下面積を測定することを含む、多種多様な物質においてモニターするまたは測定することが可能である。

【0043】

一実施形態では、第1の分画されたバイオマスは、第1の分画されたバイオマスのpHを約9よりも上に上げる条件にさらすことができる。例えば、バイオマスは、穏やかな腐食剤、例えば、0.1~0.5%w/wの水酸化ナトリウム水溶液に接触させることができる。

【0044】

本発明に従って得られる画分または抽出物は、図2に概説される通りにさらに加工することができる。スクリーニングされた液体(例えば、液体画分)は、追加のバイオマス、解体されたバイオマス210、分画されたバイオマス220、スクリーニングされたバイオマス240、圧縮力を加えられたバイオマス230、ならびに主にセルロース性である固体の分画されたバイオマスおよび分離された液体の分画された産物ストリーム250に接触させることが可能である。固形の分画された固体は、実質的にセルロースであるが、

10

20

30

40

50

セルロースは、リグニンと一部のヘミセルロースがセルロース分子にまだ結合していることは認識されている。1つの理論に縛られたくはないが、出願人は、少量のヘミセルロースであればリグニンは水溶性になり得、沈殿中に除去されると考えている。

#### 【0045】

分画されたバイオマスがヘミセルロースおよび糖を実質的に含まなくなった後、バイオマスを、7を超えるpHで酸化させる。なお、分画されたバイオマスは、典型的には7以上のpHを有しており、例えば約9であることに留意する。一実施形態では、酸化は、分画されたバイオマスを約0.1~約5パーセントの過酸化水素に接触させることにより起こる。例えば、リグニン除去、単離および精製に関して、過酸化水素は、リグニンエーテル結合(lignin ether bond)を開裂させる。具体的には、リグニン中のフェノール基は電離し、こうして得られたラジカルは主にフェノキシラジカルタイプである。次に、スーパーオキシドアニオンの不均化を通じて過酸化水素が形成される。スーパーオキシドアニオン自体はそれほど反応性が高くはないが、過酸化水素の分解生成物には極めて反応性が高いヒドロキシルラジカルが含まれる。ヒドロキシルラジカルは、リグニン構造体と反応するだけでなく、多糖類をすぐに攻撃し、続いてグリコシド結合を開裂させ、剥離反応(peeling reaction)に対する新たな部位を作り出す。ペルヒドロキシルラジカルがリグニン(またはタンパク質または不水溶性抽出物)に結合した後、バイオマスのこれらの個々の成分は、極性が増し、水溶性になる。他の酸化剤としては、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウムおよび過炭酸ナトリウムを含む有機および無機過酸化物などのアルカリ金属過酸化物が挙げられる。さらに、この反応は、前処理工程にアントラキノンもしくはその誘導体または他の触媒を含むことにより促進することが可能である。

10

20

#### 【0046】

別の実施形態では、酸化混合物(oxidation mixture)を配合する。酸化混合物は、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩またはホウ酸塩などのアルカリ性緩衝液、オキシアニオンの供給源および短鎖有機酸を混ぜ合わせてことによって提供される。適切なアルカリ性緩衝液としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよびホウ酸ナトリウムが含まれる。オキシアニオンの適切な供給源としては、過酸化水素ならびに過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウムおよび過炭酸ナトリウムなどの有機および無機過酸化物が含まれる。場合によって、脱リグニンを促進するオキシアニオン求核性硫化触媒として硫酸または硫酸ナトリウム(すなわち、 $S_2^{2-}$ または $HS^-$ イオンの供給源)を含むことができる。そのような化学物質は、供給材料として使用される場合のセルロースの塩基触媒エステル化およびエステル交換も促進することになる。一実施形態では、オキシアニオンは、オゾン処理により電気的に生成することができる。適切な短鎖有機酸としては、酢酸(酢)およびギ酸を含むことができる。安定化した触媒混合物は、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸安定剤をマンガニ触媒と混ぜ合わせることにより得られる。例となるマンガニ触媒は、マンガニアミノ酸キレートなどのキレート化マンガニ酸である。一実施形態における安定化した触媒混合物は、粉末固体形態であってもよい。

30

#### 【0047】

次に、例えば、粉末形態の触媒を第2の分画されたバイオマスと混ぜ合わせることにより、安定化した触媒混合物を第2の分画されたバイオマスに適用する。次に、液体の酸化混合物を第2の分画されたバイオマスに添加して混合し、約1分~約48時間の間、酸化を生じさせる。その後、酸化された第2の分画されたバイオマスに、場合によりスピニングしながら圧縮力を加えて、低リグニン(すなわち、多くの場合、約4~約8パーセント未満)の第3の分画されたバイオマスおよび高リグニンの第3の液体画分を提供する。第3の分画されたバイオマスを上記の通りに再び酸化させて、場合によりスピニングしながら圧縮力を加えて、実質的に(substantially)より低いリグニン(すなわち、多くの場合、約2~約4パーセント未満)の第4の分画されたバイオマスおよび実質的に高いリグニンの第4の液体画分を提供することができる。分画されたバイオマスのリ

40

50

グニンが約0～約2パーセント未満になるまで、バイオマスを単離する工程および酸化混合物との繰り返される接触、それに続く圧縮を複数回繰り返すことが可能であり、最後の工程（複数可）は、従来の水すすぎ工程である。

【0048】

分離後、その時点で水溶性の個々の成分、例えばリグニンを、その開示が引用することによりその全体を本明細書の一部となすものとする、2015年2月11日提出の同時係属米国特許出願第\_\_号（Attorney Docket No. 1237-4IP2）に記載される通りに、さらに分離し、単離しかつ/または精製することができる。一実施形態では、遠心分離を使用してデカント（deant）を提供する。次に、例えば、Millipore, Billerica, Massachusettsから入手可能な限外濾過またはダイアフィルトレーション膜を使用することができる。第1の膜を使用して、液体画分から残っているヘミセルロースを除去することが可能である。一実施形態では、第1の膜は、10Kダルトンスクリーンである。保持分は、ヘミセルロースを含むことになり、透過分は、主にリグニン、タンパク質および抽出物と少量のヘミセルロース、糖および繊維断片を含むことになる。第2の膜は、膜に応じて保持分としてリグニン、タンパク質または抽出物を、透過分として残りの任意のヘミセルロース、糖、断片、夾雑物（例えば、重金属）を単離することになる。一実施形態では、第2の膜は、8Kダルトンスクリーンである。追加の3Kダルトンスクリーンを使用し、所望の成分をさらに単離することが可能である。セルロースは、塩基触媒エステル化またはエステル交換を行うことができる。

10

20

【0049】

特定の実施形態では、本発明の分画および/または抽出方法により得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、紙および紙製品の調製において使用するまたは適用することが可能である。紙製品の例としては、これらに限定されないが、紙、ボール紙およびカード用紙が含まれる。本発明より得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプから調製される紙製品の使用は、特に限定されてはいない。その使用目的に応じて、多種多様な特質を持つ紙製品を生産することが可能であり、例えば、紙幣、銀行券、小切手、証券、商品券および切符などの価値を表すものから、本とノート、スクラップブック、雑誌、新聞、挿絵、手紙などの情報を蓄えるため；日記、自分用メモ、等、およびメモ用紙などの個人的利用のため；個人および/または集団間の意思の疎通などのコミュニケーションのための用途、また；ボール紙、クラフトボード、容器用板紙、段ボールライナー、飲料および/または食品容器、液体容器、段ボール箱、紙袋、封筒、包装用ティッシュ、薬包紙エンボレチカ（emporetica）、ならびに壁紙などの包装および容器用として；トイレトペーパー、ハンカチ、紙タオル、化粧紙および猫用トイレなどの清掃用として；パピエマシュ、折り紙、紙飛行機、クイリング、複合材料中のコア材として使用されるペーパーハニカム、紙工、厚いパルプ紙および紙製被服などの建設用としての用途、さらに；エメリー研磨紙、紙やすり、吸い取り紙、リトマス紙、広域指示薬試験紙、ペーパークロマトグラフィー、電気絶縁紙（絶縁体および誘電率も参照）および濾紙などの他の用途にまで及ぶ。

30

40

【0050】

本発明により得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプを紙および紙製品の生産において使用する方法は、特に限定されておらず、当業者であれば認識すると考えられるいかなる方法でも、本発明により得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプを紙および紙製品の生産において使用することができる。例えば、本発明に従って得られるセルロースパルプを抄紙器に送り込むことが可能であり、そこでペーパーウェブとして形成されて、圧力をかけて乾燥させることにより水分はそこから除去される。本発明により得られるセルロースパルプを漂白して、パルプをさらに白くすることもできる。パルプの漂白において使用される典型的な化学物質および方法としては、塩素、次亜塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを用いた抽出、酸素、アルカリ性過酸化水素、オゾン、金属を取り除くキレート化、酵素処理、過酸、および亜ジチオン酸ナトリウムが含まれる。典

50

型的なキレート剤としては、これらに限定されないが、EDTAおよびDTPAが含まれる。本発明により得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプの漂白の方法は、特に限定されるものではないが、無塩素漂白（ECF）法および/または無塩素漂白（TCF）法により、さらに環境にやさしい漂白法を提供できる。例えば、TCF漂白はダイオキシンなどの有毒化学物質の形成を防止する。パルプの漂白のためのTCF順序の例は、パルプを酸素で、次にオゾンで処理し、水酸化ナトリウムで洗浄して、その後、順にアルカリ性過酸化物および亜ジチオン酸ナトリウムで処理する。

#### 【0051】

他の実施形態では、本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、紙加工の調製および/または製造において使用するまたは適用することが可能である。セルロースおよびセルロース誘導体は、物理的特性、例えば、これらに限定されないが、外観、例えば、光沢度および仕上がり、強度、剛性ならびに耐水性を増強するために紙の表面を覆うのに使用されてきた。本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプから紙加工を施す方法は、限定されておらず、使用される方法は当業者であれば認識すると考えられるいかなるものでもよい。

10

#### 【0052】

さらに、他の実施形態では、本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、繊維の調製において使用することが可能である。繊維の例には、これらに限定されないが、再生されたセルロース繊維、例えば、セロファンおよびレーヨンが含まれる。

20

#### 【0053】

さらに、他の実施形態では、本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、消耗品において使用することが可能である。消耗品の種類は、特に限定されず、応用は、これらに限定されないが、薬物錠剤中の不活充填剤として使用される微結晶セルロースもしくは粉末セルロース、濃厚剤（thickener）および/または安定剤を含むことが可能である。粉末セルロースを使用すれば、加工食品または食料品の特質を改良し、例えば、容器内の加工食品または食料品の固化および/または凝集を防ぐこともできる。

#### 【0054】

さらに、他の実施形態では、本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、科学的用途に使用することが可能である。セルロースは、クロマトグラフィー、特に薄層クロマトグラフィーのための固定相（stationary phase）として実験室で広く使用されている。液体およびゲル濾過は、セルロース単独からまたは他の濾過媒体、例えば、珪藻土と組み合わせて調製される製品を典型的に使用する。行われる種々の濾過は、本発明のセルロースを含むことができる。

30

#### 【0055】

さらに、他の実施形態では、本発明に従って得られるセルロースおよび/またはセルロースパルプは、建設および建築材料において使用することが可能である。再生紙から作られるセルロース断熱材は、建物用断熱材用の環境的に好ましい材料として人気が高まりつつある。再生紙から作られるセルロース断熱材は、難燃剤としてホウ酸で処理することが可能である。さらに、水中のセルロースの水素結合は、プラスチックおよび樹脂に使用するための代替として、噴霧可能な（sprayable）成形性（moldable）の材料を生成することが可能である。再生可能な材料を耐水性および/もしくは耐炎性または難燃性にすることが可能であり、建築材料としての使用に十分な強度を提供することが可能である。

40

#### 【0056】

別の実施形態では、セルロースをセルロース酵素で処理して、結晶セルロースをグルコースまで加水分解し、続いて酵母または適切な微生物でグルコースを発酵させてバイオ燃料および/またはバイオ供給原料を提供することが可能である。分画されたバイオマスから前もって分離されたヘミセルロースおよび/または糖を戻して（add back）、

50

セルロースと共発酵させることができることは認識されている。

【0057】

別の特定の実施形態では、本発明に従った分画または抽出は、ヘミセルロースおよび糖を提供する。本発明に従った方法により得られる糖および/またはヘミセルロースは、これに限定されないが、エタノールなどのバイオ燃料の調製またはポリマー/プラスチックの調製においてさらに使用することができる。そのような実施形態の1つによれば、提供された画分を発酵させてエタノールを生成する。別の実施形態では、ポリマーはポリ乳酸(PLA)である。別の実施形態では、リグニンをさらに分離し、追加の加工のために乳化させることができる。リグニンは高温にさらされていないので、その官能基は化学的に反応したことがなく、単離されたリグニンの反応性をさらに高くさせることができる。

10

【0058】

以下の例は、本発明を説明するために提供されるものであり、それについて限定すると解釈するべきではない。

【実施例】

【0059】

(実施例1)

[ヒメカモジグサ]

10kgの乾燥ヒメカモジグサ(麦わら)を茎長3/4~2インチまで切り刻む。麦わらを冷たい清浄水で手短にすすいで、砂および塵埃を除去する。次に、麦わらを数秒間ディスクミル内で水または水蒸気噴射にかけて、セルロース性構造を機械的に解体する。次に、流動化したヒメカモジグサを、麦わらの成分を変性させずおよび/または劣化させずに1824~912回のパルスで1.5~3秒間高剪断力にさらす。合わせた混合物に圧縮力を加えて、ストリームを液体と20~60%のセルロース性固体画分に分離する。ヘミセルロースを含有する液体画分は保持される。

20

【0060】

固体画分を、セルロース水スラリーのpHを約4~7から10~12に上げるのに十分なNaOHで前処理する。この塩基性混合物を数秒~1時間熟成させ、前記のディスクミルを用いた系(the system starting at the disk mill)を通じて再び加工し、数秒間ミル内で水または水蒸気噴射にかけて、セルロース性構造を機械的に解体する。次に、流動化したヒメカモジグサを、麦わらの成分を変性させずに1824~912回のパルスで1.5~3秒間高剪断力にさらす。合わせた混合物は圧縮力を加えられて、ストリームを液体と20~60%のセルロース性固体画分に分離する。ヘミセルロースを含有する液体画分を、第1および第2の画分に添加して、さらに加工する。

30

【0061】

固体画分を、セルロース水スラリーのpHを約10~12から8~10に上げるのに十分な酸化剤の過酸化水素で処理する。この塩基性混合物を数秒~1時間熟成させ、前記のディスクミルを用いた系を通じて再び加工し、数秒間ミル内で水または水蒸気噴射にかけて、セルロース性構造を機械的に解体する。次に、流動化したヒメカモジグサを、麦わらの成分を変性させずに再び1824~912回のパルスで1.5~3秒間高剪断力にさらす。合わせた混合物をスクリーニングし、圧縮力を加えて、ストリームを液体と20~60%のセルロース性固体画分に分離する。リグニンを含有する液体画分は保持される。次に、固体画分を再び処理を施し、pHを上げ、ヘミセルロースを含有する液体画分を第1および第2の画分に添加して、さらに加工する。次に、固体画分を酸化剤で処理して、分画ユニットの中に再び流す。リグニンを含有する液体画分は第1の液体リグニン画分に添加されて、膜を使用してさらに分離される。

40

【0062】

(実施例2)

423グラムの乾燥スイッチグラスを水蒸気で賦活化して、単一のディスクリファイナー中で約25~50パーセントの水に再水和し、スイッチグラスを流動化したまたは流動

50

性状態で提供する。天然に存在するスイッチグラスは、カルボン酸（酢酸およびギ酸）により、pHを3より低く下げられる。水和した/賦活化されたスイッチグラスに圧縮力を加えて、高ヘミセルロースの液体と高セルロースおよびリグニンのバイオマスに分離する。次に、ヘミセルロース/液体を5kD限外濾過膜にかけ、その工程で再使用するための透過分として、酢酸およびギ酸を除去する。

【0063】

次に、2014年8月8日提出の米国特許出願第14/454,833号に記載されているGreen Extraction Technology分画装置を使用して、バイオマス、リグニンを変性させるかつ/または劣化させることなく、高周波パルスおよび剪断力にさらす。バイオマスを約15~約30秒間、912~1824回のパルスで分画して、第1の分画されたバイオマスおよび第1の液体画分を提供する。第1の分画されたバイオマスを、0.3%w/wの水酸化ナトリウム水溶液に接触させて、pHを約9よりも高く上げる。次に、第1の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、高セルロースおよびリグニンの第2の分画されたバイオマスから、残っているヘミセルロースの大部分を含む第2の液体画分を分離する。

10

【0064】

次に、第2の分画されたバイオマスに酸化を施し、セルロースからリグニンを分離する。60gの水酸化ナトリウムで3%緩衝された2000mlの過酸化水素および300mlの酢酸を含めて、酸化混合物を形成させる。2gの炭酸ナトリウム安定剤と15mgのマンガンアミノ酸キレート触媒を粉末の形態で混ぜ合わせるにより、触媒/安定剤混合物を形成する。粉末状の触媒/安定剤混合物を第2の分画されたバイオマスに適用し、その後、液体の酸化混合物に接触させて、60分間酸化させる。酸化された第2の分画されたバイオマスに、2つのスクリーブレスを使用して攪拌しながら圧縮力を加え、高セルロースでリグニン含有量が7%未満の第3の分画されたバイオマスおよび水溶性高リグニンの第3の液体画分を提供する。次に、第3の分画されたバイオマスを、1500mlの過酸化水素および同量の酸化混合物のその他の成分および触媒/安定剤混合物を使用して60分間再び酸化させる。次に、酸化された第3の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、高セルロースでリグニン含有量が7%未満の第4の分画されたバイオマスおよび高リグニンの第4の液体画分を提供する。次に、全酸化工程を1000mlの過酸化水素を使用して繰り返し、120分間酸化し、その後圧縮力を加えて、高セルロースでリグニン含有量が5%未満の第5の分画されたバイオマスを提供する。

20

30

【0065】

第3の分画されたバイオマスのDSCを図3Aおよび図3Bに提供し、図3Bは、酢酸の存在によりセルロースがアセチル化されていることを示すことに留意する。

【0066】

(実施例3)

423グラムの乾燥麦わらを水蒸気で賦活化して、単一のディスクリファイナー中で約25~50パーセントの水に再水和し、スイッチグラスを流動化したまたは流動性状態で提供する。麦わら内の天然に存在するカルボン酸（酢酸およびギ酸）により、pHは3より低く下がる。水和した/賦活化された麦わらに圧縮力を加えて、高ヘミセルロースの液体と高セルロースおよびリグニンのバイオマスに分離する。次に、ヘミセルロース/液体を5kD限外濾過膜にかけ、その工程で再使用するための透過分として、酢酸およびギ酸を除去する。

40

【0067】

次に、2014年8月8日提出の米国特許出願第14/454,833号に記載されているGreen Extraction Technology分画装置を使用して、バイオマス、リグニンを変性させるかつ/または劣化させることなく、高周波パルスおよび剪断力にさらす。バイオマスを約15~約30秒間、912~1824回のパルスで分画して、第1の分画されたバイオマスおよび第1の液体画分を提供する。第1の分画されたバイオマスを、0.3%w/wの水酸化ナトリウム水溶液に接触させて、pHを約9よ

50

りも高く上げる。次に、第1の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、高セルロースおよびリグニンの第2の分画されたバイオマスから、残っているヘミセルロースの大部分を含む第2の液体画分を分離する。

【0068】

次に、第2の分画されたバイオマスに酸化を施し、セルロースからリグニンを分離する。60gの水酸化ナトリウムで3%緩衝された2000mlの過酸化水素および300mlの酢酸を含めて、酸化混合物が形成させる。2gの炭酸ナトリウム安定剤と15mgのマンガンアミノ酸キレート触媒を粉末の形態で混ぜ合わせるにより、触媒/安定剤混合物を形成する。粉末状の触媒/安定剤混合物を第2の分画されたバイオマスに適用し、その後、液体の酸化混合物に接触させて60分間酸化させる。酸化された第2の分画されたバイオマスに、2つのスクリーブレスを使用して攪拌しながら圧縮力を加え、高セルロースでリグニン含有量が7%未満の第3の分画されたバイオマスおよび水溶性高リグニンの第3の液体画分を提供する。次に、第3の分画されたバイオマスを、1500mlの過酸化水素および同量の酸化混合物のその他の成分および触媒/安定剤混合物を使用して60分間再び酸化させる。次に、酸化された第3の分画されたバイオマスに圧縮力を加えて、高セルロースでリグニン含有量が7%未満の第4の分画されたバイオマスおよび高リグニンの第4の液体画分を提供する。次に、全酸化工程を1000mlの過酸化水素を使用して繰り返し、120分間酸化し、その後圧縮力を加えて、高セルロースでリグニン含有量が5%未満の第5の分画されたバイオマスを提供する。

10

【0069】

麦わらから分画されたバイオマスを、リグニンコンタクト(lignin contact)のパーセント、カップ価(Kappa number)および繊維品質について分析した。その結果を表1に示す。

20

【0070】

【表2】

表1

パルプ試料 酸不溶性リグニン(%) カップ価 繊維品質分析器(FQA)-繊維分析

	試験1	試験2	平均		長さ	微細	ねじれ	カール	粗さ
麦わら	5.19	5.15	5.17	33.52	0.667	19.93	2.25	0.128	0.097

30

【0071】

(実施例4)

実施例3は、カラスムギを用いて繰り返された。カラスムギから分画されたバイオマスをリグニンコンタクトおよびカップ価について分析した。その結果を表2に示す。

【0072】

【表3】

表2

パルプ試料 酸不溶性リグニン(%) カップ価

	試験1	試験2	平均	
カラスムギ	3.12	3.37	3.25	22.11

40

【0073】

(実施例5)

酸化された第5の分画されたバイオマスに、1000mlの過酸化水素を再び使用して酸化を施すことを除いて、実施例2を繰り返す。次に、このパルプは、ノーザン漂白軟材クラフト(「NBSK」と、80パーセントの本発明のパルプ/20パーセントのNB

50

S Kのブレンドで合わせ、これに8パーセントの炭酸カルシウムを添加する。これを用いて、インクジェット式用紙に似せた紙にする。

【0074】

(実施例6)

酸化された第5の分画されたバイオマスに、1000mlの過酸化水素を再び使用して酸化を施すことを除いて、実施例3が繰り返される。次に、このパルプは、ノーザン漂白軟材クラフト(「NBSK」と、80パーセントの本発明のパルプ/20パーセントのNBSKのブレンドで合わせ、これに8パーセントの炭酸カルシウムを添加する。これを用いて、インクジェット式用紙に似せた紙にする。

【0075】

表3は、実施例5および実施例6に従って作製された紙について、市販のインクジェット用紙に対する試験を示す。

【0076】

【表 4】

厚さ (ミクロン)	剛度 (stiffness) (重量)	断裂 (Tear) (グラム-力)	バースト (burst)	張力 (乾燥) (kg/15 mm)	張力 (湿潤) (g/15 mm)	磨滅 (ストローク)	折り畳み (サイクル)	光沢 @60 (%)	多孔性 (コレス タ単位)	不透 明度 (%)	明るさ (%)
237	870	64	5	2.0	160	1	2	4.6	3461	93	86
189	1039	78	30	6.0	300	8	46	4.6	451	93	80
184	968	76	27	4.7	250	8	29	4.6	534	93	78

表3

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

これにより、本発明の紙は、本発明の方法を使用してセルロースを変性するかつ／または劣化させることを回避したため、対照紙と比べた場合に、有意に高い強度および靱性を有することが明らかにされている。

【0078】

本発明の選択された実施形態は、説明目的で開示してきたが、当業者であれば、添付の特許請求の範囲に開示される本発明の範囲とその精神から逸脱することなく、種々の改変、追加および置き換えが可能であることを認識されるであろう。

【図1】

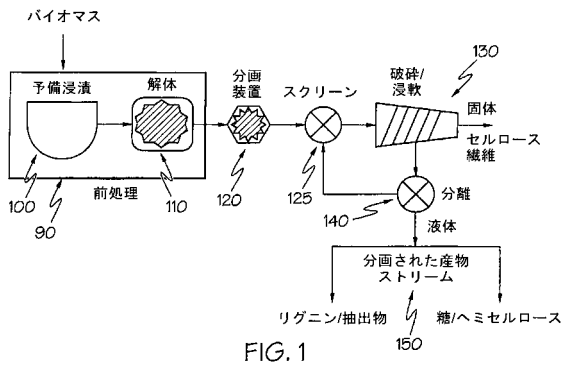


FIG. 1

【図2】

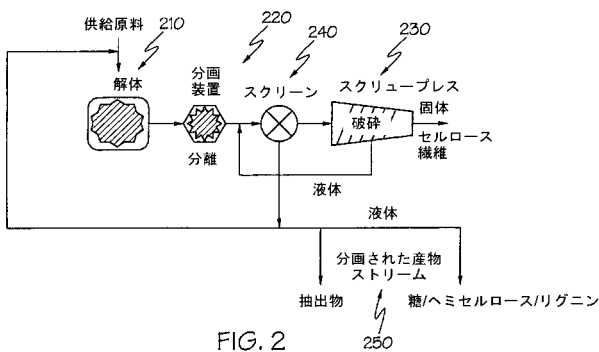


FIG. 2

【図3A】

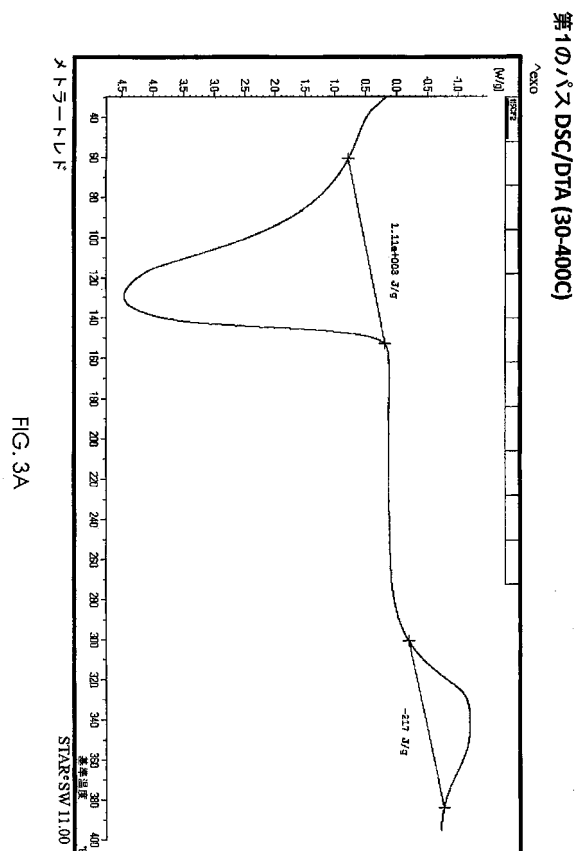


FIG. 3A

【 図 3 B 】

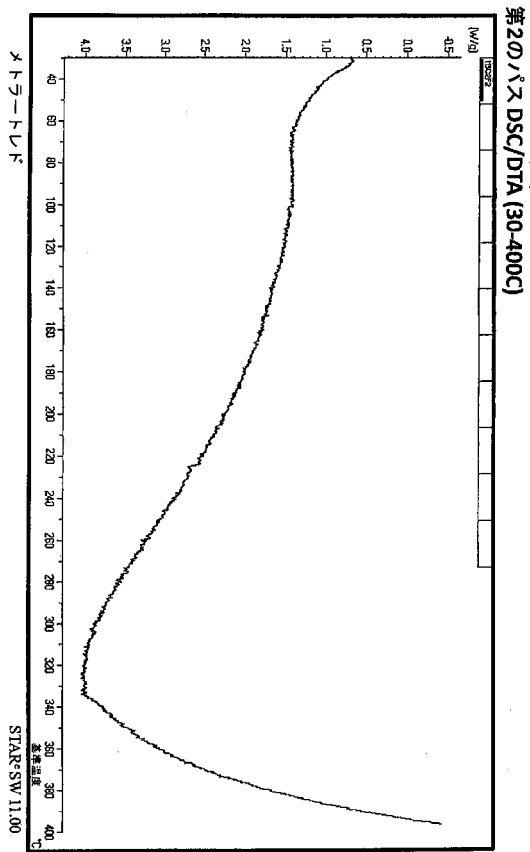


FIG. 3B

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

015/015368 18 05 2015

International application No.

PCT/US15/15368

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - D21H 11/16; C08B 15/08; C12P 19/04 (2015.01) CPC - D21B 1/303; D21H 11/16; C12P 19/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																												
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): D21H 11/16; C08B 15/08; C12P 19/04 (2015.01); CPC: D21B 1/303; D21H 11/16; C08B 15/08; C12P 19/04; C12N 9/18; USPC: 435/136, 132, 41 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Patseer (US, EP, WO, JP, DE, GB, CN, FR, KR, ES, AU, IN, CA, INPADOC); Dialog ProQuest; PubMed; Google; Google Scholar; 'high frequency,' pulse, vibration, ultrasound, sonicate, degrade, denature, alter, biomass, 'wood pulp,' grind, milling, 'shear force,' fractionate, separate, cellulose, lignin, hemicellulose, compress, press, 'pH,' insoluble, components																												
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2002/0148575 A1 (WINGERSON, RC) October 17, 2002; paragraphs [0024], [0025], [0037]-[0042], [0056], [0057], [0091]</td> <td>5, 7, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-4, 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2014/0096830 A1 (CHEMTEX ITALIA, S.P.A.) April 10, 2014; figure 3; paragraphs [0038], [0039], [0058], [0135], [0168], [0301]-[0304]</td> <td>1-4, 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2014/0190471 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.) July 10, 2014; paragraph [0084]</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/111604 A1 (CEREFI OY) October 26, 2006; abstract</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0167339 A1 (CLAYTON, RL et al.) July 1, 2010; abstract</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>LI, J et al. Fractionation And Characterization Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Eucalyptus Fibers. Holzforschung. November 2010, Vol. 65, No. 1; pages 43-50; DOI: 10.1515/hf.2011.013.</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DU, X et al. Universal Fractionation Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Lignocellulosic Biomass: An Example Using Spruce Wood. Plant J. April 2013 April, Vol. 74, No. 2; pages 328-338; DOI:10.1111/tpj.12124.</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2002/0148575 A1 (WINGERSON, RC) October 17, 2002; paragraphs [0024], [0025], [0037]-[0042], [0056], [0057], [0091]	5, 7, 8	Y		1-4, 6	Y	US 2014/0096830 A1 (CHEMTEX ITALIA, S.P.A.) April 10, 2014; figure 3; paragraphs [0038], [0039], [0058], [0135], [0168], [0301]-[0304]	1-4, 6	Y	US 2014/0190471 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.) July 10, 2014; paragraph [0084]	3	A	WO 2006/111604 A1 (CEREFI OY) October 26, 2006; abstract	1-8	A	US 2010/0167339 A1 (CLAYTON, RL et al.) July 1, 2010; abstract	1-8	A	LI, J et al. Fractionation And Characterization Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Eucalyptus Fibers. Holzforschung. November 2010, Vol. 65, No. 1; pages 43-50; DOI: 10.1515/hf.2011.013.	1-8	A	DU, X et al. Universal Fractionation Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Lignocellulosic Biomass: An Example Using Spruce Wood. Plant J. April 2013 April, Vol. 74, No. 2; pages 328-338; DOI:10.1111/tpj.12124.	1-8	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																										
X	US 2002/0148575 A1 (WINGERSON, RC) October 17, 2002; paragraphs [0024], [0025], [0037]-[0042], [0056], [0057], [0091]	5, 7, 8																										
Y		1-4, 6																										
Y	US 2014/0096830 A1 (CHEMTEX ITALIA, S.P.A.) April 10, 2014; figure 3; paragraphs [0038], [0039], [0058], [0135], [0168], [0301]-[0304]	1-4, 6																										
Y	US 2014/0190471 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.) July 10, 2014; paragraph [0084]	3																										
A	WO 2006/111604 A1 (CEREFI OY) October 26, 2006; abstract	1-8																										
A	US 2010/0167339 A1 (CLAYTON, RL et al.) July 1, 2010; abstract	1-8																										
A	LI, J et al. Fractionation And Characterization Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Eucalyptus Fibers. Holzforschung. November 2010, Vol. 65, No. 1; pages 43-50; DOI: 10.1515/hf.2011.013.	1-8																										
A	DU, X et al. Universal Fractionation Of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCCS) From Lignocellulosic Biomass: An Example Using Spruce Wood. Plant J. April 2013 April, Vol. 74, No. 2; pages 328-338; DOI:10.1111/tpj.12124.	1-8																										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input 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 21 April 2015 (21.04.2015)	Date of mailing of the international search report 18 MAY 2015																											
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774																											

## 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, ST, 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, 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

(74)代理人 100125380  
弁理士 中村 綾子

(74)代理人 100142996  
弁理士 森本 聡二

(74)代理人 100166268  
弁理士 田中 祐

(74)代理人 100170379  
弁理士 徳本 浩一

(74)代理人 100179154  
弁理士 児玉 真衣

(74)代理人 100180231  
弁理士 水島 亜希子

(72)発明者 ミッチェル, メルヴィン・グレン

アメリカ合衆国ノースカロライナ州 2 8 7 6 6 , ペンローズ, アマンダ・ドライヴ 2 7

Fターム(参考) 4C090 AA04 AA08 BA24 BC01 CA01 CA03 CA04 CA16 CA23 CA33  
DA28  
4D004 AA02 AA12 AC05 BA06 CA04 CA13 CA34 CA35 CA36 CC15  
DA02 DA03 DA06 DA07 DA10 DA20  
4L055 AB12 BA05 BA28 BA40 CA17 EA20 FA22 FA30