

(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2016-500379

(P2016-500379A)

(43) 公表日 平成28年1月12日(2016.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 B</b> 16/00 (2006.01)	C O 8 B 16/00	4 C O 8 3
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	4 C O 9 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2015-545472 (P2015-545472) (86) (22) 出願日 平成25年11月28日 (2013.11.28) (85) 翻訳文提出日 平成27年7月23日 (2015.7.23) (86) 国際出願番号 PCT/US2013/072442 (87) 国際公開番号 W02014/085730 (87) 国際公開日 平成26年6月5日 (2014.6.5) (31) 優先権主張番号 61/732, 047 (32) 優先日 平成24年11月30日 (2012.11.30) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 61/838, 985 (32) 優先日 平成25年6月25日 (2013.6.25) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 61/897, 156 (32) 優先日 平成25年10月29日 (2013.10.29) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 515143614 エイビーアイ インテレクチュアル プロ パティー ホールディングス, リミテッド ライアビリティー カンパニー A P I I n t e l l e c t u a l P r o p e r t y H o l d i n g s , L L C アメリカ合衆国 ジョージア州 3030 8, アトランタ, ピードモントアヴェニュー エヌイー 750, アテンション ラ イアン オコナー (74) 代理人 110001302 特許業務法人北青山インターナショナル
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノセルロースを製造するプロセス及び装置並びにそれから製造される組成物及び製品

## (57) 【要約】

開示されたプロセスは、バイオマスを、驚くほど低い機械的エネルギー入力を用いて高結晶性ナノセルロースに変換することができる。幾つかの変形において、該プロセスは、バイオマスを、酸（二酸化イオウなど）、溶媒（エタノールなど）、及び水を用いて分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；並びにセルロースに富む固体を機械的に処理してナノフィブリル及び／又はナノ結晶を生成させるステップを含む。全機械的エネルギーは、1トン当たり500キロワット時未満であってよい。

【選択図】図9

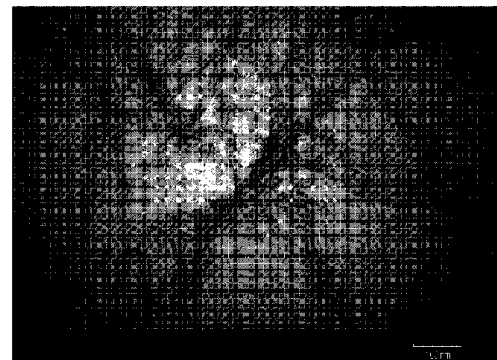


FIG. 9

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

約 70 % 以上のセルロース結晶化度を有するナノフィブリル化されたセルロースを含むナノセルロース組成物。

**【請求項 2】**

ナノフィブリル化されたセルロース及びナノ結晶性セルロースを含み、全体として約 70 % 以上のセルロース結晶化度により特徴づけられるナノセルロース組成物。

**【請求項 3】**

約 80 % 以上のセルロース結晶化度を有するナノ結晶性セルロースを含み、リグニン及びイオウを含むナノセルロース組成物。

10

**【請求項 4】**

前記セルロース結晶化度が約 75 % 以上である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 5】**

前記セルロース結晶化度が約 80 % 以上である、請求項 4 に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 6】**

前記セルロース結晶化度が約 85 % 以上である、請求項 3 又は 4 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 7】**

前記ナノセルロース組成物がリグニンを含む、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

20

**【請求項 8】**

前記ナノセルロース組成物がイオウを含む、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 9】**

前記ナノセルロース組成物が被囊類から誘導されたものでない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 10】**

約 100 から約 1000 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

30

**【請求項 11】**

約 300 から約 700 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 10 に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 12】**

約 150 から約 250 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 10 に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 13】**

単一ピークを有するセルロース重合度分布により特徴づけられる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

40

**【請求項 14】**

酵素を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物。

**【請求項 15】**

全体のリグニンの濃度を超えるリグニンの表面濃度を有するナノセルロース小片を含有する、約 70 % 以上のセルロース結晶化度を有する疎水性ナノセルロース組成物。

**【請求項 16】**

前記セルロース結晶化度が約 75 % 以上である、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

**【請求項 17】**

前記セルロース結晶化度が約 80 % 以上である、請求項 16 に記載の疎水性ナノセルロ

50

ース組成物。

【請求項 18】

前記セルロース結晶化度が約 85% 以上である、請求項 17 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 19】

前記ナノセルロース組成物がイオウをさらに含む、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 20】

前記ナノセルロース組成物が被囊類から誘導されたものでない、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 21】

約 100 から約 1500 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 22】

約 300 から約 700 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 21 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 23】

約 150 から約 250 の平均セルロース重合度により特徴づけられる、請求項 21 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 24】

単一ピークを有するセルロース重合度分布により特徴づけられる、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 25】

酵素を含まない、請求項 15 に記載の疎水性ナノセルロース組成物。

【請求項 26】

請求項 1、2、3、又は 15 のいずれか一項に記載のナノセルロース組成物を含む、ナノセルロースを含有する生成物。

【請求項 27】

構造物、発泡体、エアロゲル、ポリマー複合体、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧担体、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加物、塗料添加物、接着剤添加物、セメント添加物、紙コーティング、増粘剤、流動性改良剤、穿孔流体のための添加物、及びそれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択される、請求項 26 に記載のナノセルロースを含有する生成物。

【請求項 28】

ナノセルロース材料であって、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - (b) 前記供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
  - (c) 前記セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 60% の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - (d) 前記ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含むプロセスにより製造される前記材料。

【請求項 29】

ナノセルロース材料であって、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 前記供給原料を、二酸化イオウ、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロースオリゴマー及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、前記セルロースに富む固体の結晶化度が少なくとも 70% であり、SO<sub>2</sub> 濃度が約 10 wt % から約 50 wt % であり、分画温度が約 130 から約 20

10

20

30

40

50

0 であり、及び分画時間が約 30 分から約 4 時間であるステップ；

(c) 前記セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 70 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) 前記ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスにより製造される前記材料。

【請求項 30】

疎水性ナノセルロース材料であって、

(a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；

(b) 前記供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、前記リグニンの一部が前記セルロースに富む固体の表面に堆積し、それにより前記セルロースに富む固体に少なくとも部分的に疎水性を付与するステップ；

(c) 前記セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 60 % の結晶化度を有する疎水性のナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) 前記疎水性ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスにより製造される前記材料。

【請求項 31】

ナノセルロースを含有する生成物であって、

(a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；

(b) 前記供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；

(c) 前記セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 60 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) 前記ナノセルロース材料の少なくとも一部を、ナノセルロースを含有する生成物に組み込むステップ

を含むプロセスにより製造される前記生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本国際特許出願は、2013 年 11 月 27 日出願の米国特許出願第 14 / 092 , 906 号、2013 年 11 月 27 日出願の米国特許出願第 14 / 092 , 908 号、2013 年 11 月 27 日出願の米国特許出願第 14 / 092 , 910 号、2013 年 10 月 29 日出願の米国特許仮出願第 61 / 897 , 156 号、2013 年 6 月 25 日出願の米国特許仮出願第 61 / 838 , 985 号、及び 2012 年 11 月 30 日出願の米国特許仮出願第 61 / 732 , 047 号の優先権を主張し、それらの各々を参照により本出願に組み込む。

【0002】

本発明は、一般的にナノセルロースに、及びリグノセルロース系バイオマスを分画することにより製造される関連材料に、及び該セルロース分画の加工処理にさらに関する。

【背景技術】

【0003】

バイオマス精製（又はバイオ精製（biorefining））は、産業において益々一般化してきた。セルロース繊維及び糖類、ヘミセルロース糖類、リグニン、合成ガス、及びこれらの中間体の誘導体は、化学物質及び燃料を製造するために利用されている。実際、今や、本発明者らは、搬入されるバイオマスを、石油精製所が現在原油を処理しているのと同じように処理できる一貫生産のバイオ精製所の商業化を注視している。有効に活用されていないリグノセルロースを含むバイオマス供給原料は、炭素基準で石油よりはる

10

20

30

40

50

かに安価であり、それに加えて環境のライフサイクルの見地からでもはるかに優れている可能性を有する。

【0004】

リグノセルロース系バイオマスは、この惑星の上で最も豊富な再生可能な材料であり、化学物質、燃料及び材料を製造するための有望な供給原料と長らく認められてきた。リグノセルロース系バイオマスは、通常、主としてセルロース、ヘミセルロース、及びリグニンを含む。セルロース及びヘミセルロースは、天然の糖類のポリマーであり、リグニンは、バイオマスネットワーク全体を強化する芳香族/脂肪族炭化水素ポリマーである。バイオマスの幾つかの形態（例えば、リサイクルされた材料）は、ヘミセルロースを含有しない。

10

【0005】

地上で最も入手し易い天然ポリマーであるにも拘わらず、セルロースが、ナノ結晶性セルロース（NCC）、ナノフィブリルセルロース（NFC）、及び細菌のセルロース（BC）の形態で、ナノ構造材料として目立つようになったのは最近のことに過ぎない。ナノセルロースは、ポリマー補強材、抗微生物フィルム、食品の生分解性包装材料、印刷紙、顔料及びインク、紙及びボール紙の梱包材料、バリアフィルム、接着剤、バイオ複合体、創傷治癒材、医薬品及び薬剤送達剤、布地、水溶性ポリマー、構造材料、輸送産業のためのリサイクル可能な内部及び構造要素、流動性改良剤、低カロリー食品添加物、化粧品増粘剤、薬学的錠剤結合剤、対生物活性紙、エマルションのためのピッカリング（pickering）安定剤及び小片が安定化された発泡体、塗料調合物、光学的切り替え用フィルム、及び洗剤などの広範囲の用途で使用するために開発されつつある。その無毒性及び優れた機械的性質などのナノセルロースの主要な利点にも拘わらず、その使用はこれまでのところ、隙間用途にとどまっている。その感湿性、親油性ポリマーとの不適合性、及び製造に要する高いエネルギー消費、例えば、NFCは、これまで、普通紙又はプラスチックなどの量産品との競争を妨げてきた。「GLOBAL MARKET FOR NANOCELLULOSE TO 2017」、FUTURE MARKETS INC. TECHNOLOGY REPORT No. 60、第2版（2012年10月）を参照されたい。

20

【0006】

バイオマス由来のパルプは、機械的処理によってナノセルロースに変換することができる。該プロセスは簡単であるかもしれないが、不利点に、高いエネルギー消費、強力な機械的処理による繊維及び小片の損傷、及びフィブリルの直径及び長さにおける広い分布が含まれる。

30

【0007】

バイオマス由来のパルプは、化学的処理によってナノセルロースに変換することができる。例えば、パルプは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル（TEMPO）で処理してナノセルロースを製造することができる。そのような技法は、機械的処理と比較してエネルギー消費を減少させて、且つより均一な小片サイズを生じさせることができるが、該プロセスは経済的に実現性があるとはみなされない。

40

【0008】

低減されたエネルギーコストでナノセルロースをバイオマスから製造するための改善されたプロセスが、当技術分野において必要とされている。改善された出発原料（即ち、バイオマス由来のパルプ）も、ナノセルロースを製造するために当技術分野において必要とされている。新規なプロセスは、供給原料に対する柔軟性を有し、及びナノフィブリル及びナノ結晶のいずれか又は両方を生成させ、同時に、糖類、リグニン、及び他の共生成物も生成させる、プロセスの柔軟性を有することが特に望ましい。用途によっては、ナノセルロース又はナノセルロースを含有する複合体の優れた機械的性質をもたらす高い結晶化度を有するナノセルロースを製造ことが望ましい。ある用途のためには、ナノセルロースの疎水性を増大させることが有益である。

50

【発明の概要】

## 【 0 0 0 9 】

幾つかの変形において、本発明は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - ( b ) セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるために、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で供給原料を分画するステップ；
  - ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 6 0 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - ( d ) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含む、ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

10

## 【 0 0 1 0 】

幾つかの実施形態において、酸は、二酸化イオウ、亜硫酸、三酸化イオウ、硫酸、リグノスルホン酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される。特定の実施形態において、酸は二酸化イオウである。

## 【 0 0 1 1 】

幾つかの実施形態において、ステップ ( c ) 中に、セルロースに富む固体は、セルロースに富む固体 1 トン当たり約 1 0 0 0 キロワット時未満、例えばセルロースに富む固体 1 トン当たり約 5 0 0 キロワット時などの全機械的エネルギーで処理される。ある実施形態において、全機械的エネルギーは、セルロースに富む固体 1 トン当たり約 1 0 0 キロワット時から約 4 0 0 キロワット時である。

20

## 【 0 0 1 2 】

ステップ ( c ) は、1 種又は 2 種以上の酵素又は 1 種又は 2 種以上の酸によるセルロースに富む固体の処理をさらに含むこともある。酸が使用される場合、それらは、二酸化イオウ、亜硫酸、リグノスルホン酸、酢酸、ギ酸、及びそれらの組合せからなる群から選択することができる。ステップ ( c ) も、加熱によるセルロースに富む固体の処理を含むことができる。幾つかの実施形態において、ステップ ( c ) は、如何なる酵素又は酸も使用しない。

## 【 0 0 1 3 】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料の結晶化度は、少なくとも 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、又は 8 5 % ( 又はこれを超える ) である。

30

## 【 0 0 1 4 】

プロセスは、ステップ ( c ) に先立って及び／又はステップ ( c ) の一部としてセルロースに富む固体を漂白することをさらに含むことができる。あるいは又はそれに加えて、プロセスは、ステップ ( c ) 中に及び／又はステップ ( c ) に続いてナノセルロース材料を漂白することをさらに含むことができる。

## 【 0 0 1 5 】

ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロースを含むか又は本質的にそれからなっているもよい。ナノセルロース材料は、ナノ結晶性セルロースを含むか又は本質的にそれからなっているもよい。幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロース及びナノ結晶性セルロースを含むか又は本質的にそれからなっているもよい。

40

## 【 0 0 1 6 】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、約 1 0 0 から約 1 5 0 0 の平均重合度により特徴づけられる。例えば、ナノセルロース材料は、約 3 0 0 から約 7 0 0 、又は約 1 5 0 から約 2 5 0 の平均重合度により特徴づけることができる。

## 【 0 0 1 7 】

場合により、プロセスは、ステップ ( b ) 及び／又はステップ ( c ) で非晶質セルロースをグルコースに加水分解してグルコースを回収すること、及びグルコースを発酵させて発酵生成物にすることをさらに含む。場合により、プロセスは、ヘミセルロースから誘導されるヘミセルロース系糖類を回収、発酵、又はさらに処理することをさらに含む。場合

50

により、プロセスは、リグニンを回収、燃焼、さらに処理することをさらに含む。

【0018】

ヘミセルロース系糖類が回収されて発酵される場合、それらは、発酵されてそれらのモノマー又は前駆体を生成することができる。モノマーは、重合してポリマーを生成し、それが次にナノセルロース材料と組み合わせてポリマー-ナノセルロース複合体を形成し得る。

【0019】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、ステップ(b)中にリグニンの少なくとも一部がセルロースに富む固体の表面に堆積することにより少なくとも部分的に疎水性である。これらの又は他の実施形態において、ナノセルロース材料は、ステップ(c)又はステップ(d)中に、ナノセルロース材料の表面にリグニンの少なくとも一部が堆積することによって少なくとも部分的に疎水性である。

10

【0020】

幾つかの実施形態において、プロセスは、ナノセルロース材料を1種又は2種以上のナノセルロース誘導体に化学的に変換することをさらに含む。例えば、ナノセルロース誘導体は、ナノセルロースエステル、ナノセルロースエーテル、ナノセルロースエーテルエステル、アルキル化されたナノセルロース化合物、架橋されたナノセルロース化合物、酸官能化されたナノセルロース化合物、塩基官能化されたナノセルロース化合物、及びそれらの組合せからなる群から選択することができる。

【0021】

20

ある変形は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - (b) 二酸化イオウ、リグニンの溶媒、及び水の存在下で供給原料を分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロースオリゴマー及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、セルロースに富む固体の結晶化度が少なくとも70%であり、SO<sub>2</sub>濃度が約10wt%から約50wt%であり、分画温度が約130 から約200 であり、及び分画時間が約30分から約4時間であるステップ；
  - (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも70%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - (d) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含む、ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

30

【0022】

幾つかの実施形態において、SO<sub>2</sub>濃度は約12wt%から約30wt%である。幾つかの実施形態において、分画温度は、約140 から約170 である。幾つかの実施形態において、分画時間は、約1時間から約2時間である。プロセスは、ステップ(b)中に、可溶化されたリグニンの一部が意図的にセルロースに富む固体の表面に堆積されて、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的に疎水性を付与するように制御することができる。

【0023】

40

幾つかの実施形態において、本発明は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、そこでリグニンの一部がセルロースに富む固体の表面に堆積し、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的に疎水性を付与するステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有する疎水性ナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) 疎水性ナノセルロース材料を回収するステップ

50

を含む、疎水性ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

【0024】

幾つかの実施形態において、酸は、二酸化イオウ、亜硫酸、三酸化イオウ、硫酸、リグノスルホン酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【0025】

幾つかの実施形態において、ステップ(c)中に、セルロースに富む固体は、セルロースに富む固体1トン当たり約1000キロワット時未満、例えばセルロースに富む固体1トン当たり約500キロワット時未満などの全機械的エネルギーを用いて処理される。

【0026】

ナノセルロース材料の結晶化度は、種々の実施形態において、少なくとも70%又は少なくとも80%である。

【0027】

ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロース、ナノ結晶性セルロース、又はナノフィブリル化された及びナノ結晶性の両方のセルロースを含むことができる。ナノセルロース材料は、約100から約1500、例えば約300から約700、又は約150から約250などの平均重合度により特徴づけることができる。

【0028】

場合により、疎水性ナノセルロース材料を製造するプロセスは、リグニンを化学的に改質してナノセルロース材料の疎水性を増大させることをさらに含むことができる。リグニンの化学的改質は、ステップ(b)、ステップ(c)、ステップ(d)中に、ステップ(d)の後で、又は幾つかの組合せで実施することができる。

【0029】

本発明は、幾つかの変形において、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) ナノセルロース材料の少なくとも一部を、ナノセルロースを含有する生成物中に組み込むステップ

を含む、ナノセルロースを含有する生成物を製造するプロセスも提供する。

【0030】

ナノセルロースを含有する生成物は、ナノセルロース材料、又はそれらの処理された形態を含む。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、ナノセルロース材料から本質的になる。

【0031】

幾つかの実施形態において、ステップ(d)は、ナノセルロース材料、又はそれらの誘導体を含む構造物を形成することを含む。

【0032】

幾つかの実施形態において、ステップ(d)は、ナノセルロース材料若しくはそれらの誘導体を含む発泡体又はエアロゲルを形成させることを含む。

【0033】

幾つかの実施形態において、ステップ(d)は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を、1種又は2種以上の他の材料と組み合わせて複合体を形成させることを含む。例えば、他の材料は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、又はそれらの組合せから選択されるポリマーを含むことができる。あるいは、又はそれに加えて、他の材料は、種々の形態にある炭素を含むことができる。

【0034】

ナノセルロースを含有する生成物中に組み込まれたナノセルロース材料は、ステップ(c)

10

20

30

40

50



b)においてリグニンの少なくとも一部がセルロースに富む固体の表面に堆積することによって少なくとも部分的に疎水性であり得る。ナノセルロース材料も、ステップ(c)又はステップ(d)におけるナノセルロース材料表面へのリグニンの少なくとも一部の堆積によって少なくとも部分的に疎水性であり得る。

【0035】

幾つかの実施形態において、ステップ(d)は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含むフィルムを形成することを含む。該フィルムは、ある実施形態において、光学的に透明で可撓性である。

【0036】

幾つかの実施形態において、ステップ(d)は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含むコーティング又はコーティング前駆体を形成することを含む。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は紙コーティングである。

【0037】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、触媒、触媒基材、又は助触媒として形成される。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、電流又は電圧を輸送又は貯蔵するために電気化学的に形成される。

【0038】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、フィルタ、膜、又は他の分離デバイス中に組み込まれる。

【0039】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、コーティング、塗料、又は接着剤中に添加物として組み込まれる。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、セメント添加物として組み込まれる。

【0040】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、増粘剤又は流動性改良剤として組み込まれる。例えば、ナノセルロースを含有する生成物は、石油回収流体及び/又はガス回収流体など(これらに限定されない)の穿孔流体中の添加物であり得る。

【0041】

本発明はナノセルロース組成物も提供する。幾つかの変形において、ナノセルロース組成物は、約70%以上のセルロース結晶化度を有するナノフィブリル化されたセルロースを含む。ナノセルロース組成物は、リグニン及びイオウを含むこともできる。

【0042】

幾つかの変形において、ナノセルロース組成物は、ナノフィブリル化されたセルロース及びナノ結晶性セルロースを含み、ナノセルロース組成物は全体として約70%以上のセルロース結晶化度によって特徴づけられる。ナノセルロース組成物は、リグニン及びイオウを含むこともできる。

【0043】

幾つかの変形において、ナノセルロース組成物は、約80%以上のセルロース結晶化度を有するナノ結晶性セルロースを含み、ナノセルロース組成物はリグニン及びイオウを含む。

【0044】

幾つかの実施形態において、セルロース結晶化度は、約75%以上、例えば、約80%以上、又は約85%以上などである。種々の実施形態において、ナノセルロース組成物は被囊類に由来しない。

【0045】

幾つかの実施形態のナノセルロース組成物は、約100から約1000、例えば約300から約700又は約150から約250などの平均セルロース重合度により特徴づけられる。ある実施形態において、ナノセルロース組成物は、単一ピークを有するセルロース重合度分布によって特徴づけられる。ある実施形態において、ナノセルロース組成物は酵素を含まない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

他の変形は、約 70 % 以上のセルロース結晶化度を有する疎水性ナノセルロース組成物を提供し、該ナノセルロース組成物は、全体（内部の小片）のリグニン濃度を超えるリグニンの表面濃度を有するナノセルロース小片を含有する。幾つかの実施形態において、ナノセルロース小片上におけるリグニンのコーティング又は薄いフィルムがあるが、コーティング又はフィルムが均一である必要はない。

## 【 0 0 4 7 】

疎水性ナノセルロース組成物は、約 75 % 以上、約 80 % 以上、又は約 85 % 以上であるセルロース結晶化度を有することができる。該疎水性ナノセルロース組成物は、さらにイオウを含むことができる。

## 【 0 0 4 8 】

疎水性ナノセルロース組成物は、被囊類由来であってもそうでなくてもよい。疎水性ナノセルロース組成物は酵素を含まなくてもよい。

## 【 0 0 4 9 】

幾つかの実施形態において、疎水性ナノセルロース組成物は、約 100 から約 1500、例えば約 300 から約 700 又は約 150 から約 250 などの平均セルロース重合度によって特徴づけられる。ナノセルロース組成物は、単一ピークを有するセルロースの重合度分布によって特徴づけることができる。

## 【 0 0 5 0 】

ナノセルロースを含有する生成物は、開示された任意のナノセルロース組成物を含んでいてよい。ナノセルロースを含有する多くの生成物が可能である。例えば、ナノセルロースを含有する生成物は、構造物、発泡体、エアロゲル、ポリマー複合体、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧担体、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加物、塗料添加物、接着剤添加物、セメント添加物、紙コーティング、増粘剤、流動性改良剤、穿孔流体のための添加物、及びそれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択することができる。

## 【 0 0 5 1 】

幾つかの変形は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - ( b ) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
  - ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び / 又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 60 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - ( d ) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含むプロセスによって製造されるナノセルロース材料を提供する。

## 【 0 0 5 2 】

幾つかの実施形態は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- ( b ) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
- ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び / 又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 60 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；
- ( d ) ナノセルロース材料を回収するステップ；
- ( e ) ヘミセルロースから誘導されたヘミセルロース系糖類を発酵させてそれらのモノマー又は前駆体を生成させるステップ；
- ( f ) モノマーを重合させてポリマーを生成させるステップ；及び
- ( g ) 該ポリマーとナノセルロース材料を組み合わせるポリマー - ナノセルロース複合体を形成させるステップ

10

20

30

40

50

を含むプロセスによってポリマー - ナノセルロース複合体材料を提供する。

【0053】

幾つかの変形は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、二酸化イオウ、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、結晶化度が少なくとも70%のセルロースに富む固体並びにヘミセルロースオリゴマー及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、SO<sub>2</sub>濃度が約10wt%から約50wt%であり、分画温度が約130 から約200 であり、及び分画時間が約30分から約4時間であるステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させて、それにより少なくとも70%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスによって製造されるナノセルロース材料を提供する。

【0054】

幾つかの変形は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、リグニンの一部がセルロースに富む固体の表面に堆積し、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的に疎水性を付与するステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有する疎水性のナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) 疎水性ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスにより製造される疎水性ナノセルロース材料を提供する。

【0055】

幾つかの変形は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) ナノセルロース材料の少なくとも一部を、ナノセルロースを含有する生成物に組み込むステップ

を含むプロセスによって製造される、ナノセルロースを含有する生成物を提供する。

【0056】

ナノセルロース材料を含む製品は、構造物、発泡体、エアロゲル、ポリマー複合体、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧担体、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加物、塗料添加物、接着剤添加物、セメント添加物、紙コーティング、増粘剤、流動性改良剤、穿孔流体のための添加物、及びそれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択することができる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の幾つかの実施形態によるバイオマスからのナノセルロース材料の製造を図示する。

【0058】

【図2】本発明の幾つかの実施形態によるバイオマスからのナノセルロース材料の製造を図示する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【図 3】本発明の幾つかの実施形態によるバイオマスからのナノセルロース材料の製造を図示する。

【 0 0 6 0 】

【図 4】本発明の幾つかの実施形態によるバイオマスからのナノセルロース材料の製造を図示する。

【 0 0 6 1 】

【図 5】幾つかの実施形態における分画時間に対するナノセルロースの実験による重合度を示すグラフである。

【 0 0 6 2 】

【図 6】幾つかの実施形態における分画時間に対するナノセルロースの実験によるカップ数を示すグラフである。

【 0 0 6 3 】

【図 7】幾つかの実施形態におけるセルロースナノフィブリルの走査電子顕微鏡像である。

【 0 0 6 4 】

【図 8】幾つかの実施形態におけるセルロースナノ結晶の走査電子顕微鏡像である。

【 0 0 6 5 】

【図 9】幾つかの実施形態におけるセルロースナノ結晶（ホイスカー）の透過電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 6 】

この説明は、当業者が本発明を遂行し、使用することを可能にし、該説明は、本発明の数通りの実施形態、適合、変形、代替、及び使用を記載する。本発明のこれらの及び他の実施形態、特徴、及び利点は、以下の本発明の詳細な記載を、添付図面のいずれかと併せて参照すれば当業者にさらに明らかになるであろう。

【 0 0 6 7 】

この明細書及び添付された請求項において使用される、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈が明確にそうでないことを示さない限り、複数の指示対象も含む。特に断りのない限り、本明細書において使用される全ての技術的及び科学的用語は、本発明が属する当業者により共通して理解されるものと同じ意味を有する。パーセンテージに基づく全ての組成物の数及び範囲は、特に断りのない限り、重量パーセンテージである。数又は条件の全ての範囲は、任意の適当な十進法の点に丸められる範囲内に含まれる任意の特定の値を包含することが意図される。

【 0 0 6 8 】

別の指示がない限り、本明細書及び請求項において使用されるパラメータ、反応条件、成分の濃度等を表す全ての数は、全ての例において用語「約」によって修飾されると理解されるべきである。したがって、反対に指示されない限り、以下の明細書及び添付の請求項において示された数値パラメータは、少なくとも特定の分析技法に依存して変化し得る近似である。

【 0 0 6 9 】

「を含む (including)」、「を含有する (containing)」と同義である用語「を含む (comprising)」、又は「により特徴づけられる (characterized by)」は、包括的又は開放型であり、追加の、挙げられていない要素又は方法のステップを排除しない。「を含む (Comprising)」は、請求項の言語で使用される技術用語であり、それは名を挙げられた請求項要素は必須であるが、他の請求項要素が追加されて請求項の範囲内で構成物をさらに形成してもよいことを意味する。

【 0 0 7 0 】

本明細書において使用する、「からなる (consisting of)」という語句

10

20

30

40

50

は、請求項で特定されていない如何なる要素、ステップ、又は成分も排除する。語句「からなる（又はその変形）」が、プリアンプルの直後ではなく寧ろ、請求項の本体の節に現れる場合、それは、その節において示された要素のみを限定し、他の要素が該請求項全体から排除されるのではない。本明細書において使用する語句「から本質的になる」は、請求項の範囲を、特定された要素又は方法ステップに加えて、請求された対象事物の主成分及び新規な特徴（単数または複数）に実質的に影響しないものに限定する。

【0071】

用語「を含む（comprising）」、「からなる（consisting of）」、及び「から本質的になる（consisting essentially of）」に関して、これら3つの用語の1つが本明細書において使用される場合、本発明で開示された及び請求された対象事物は、他の2つの用語のいずれかの使用も含むこともある。したがってそうではないと明示的に挙げなかった幾つかの実施形態において、「を含む（comprising）」の任意の場合が、「からなる（consisting of）」又は、あるいは、「から本質的になる（consisting essentially of）」によって置き換えられ得る。

10

【0072】

主要な分画（セルロース、ヘミセルロース、及びリグニン）を互いから効果的に分離するようにバイオマスを処理することは、一般的に有益である。セルロースは、さらなる処理にかけてナノセルロースを生成させることができる。リグノセルロース系を分画すると、セルロース繊維の遊離が起こり、セルロースマイクロフィブリル間のリグニン及びヘミセルロースの溶解によって細胞壁構造が散開する。該繊維は、ナノフィブリル又はナノ結晶にさらに変換され易くなる。ヘミセルロース糖類は、発酵されてエタノールなどの種々の生成物になり、又は他の化学物質に変換され得る。バイオマスからのリグニンは、固体燃料として、及び液体燃料、合成ガス又は水素を製造するエネルギー供給原料として、及び種々のポリマー性化合物を作製するための中間体としても価値を有する。それに加えて、タンパク質又は希少な糖類などの少量成分を抽出して、特製品用途のために精製することができる。

20

【0073】

この開示は、任意のリグノセルロース系を主成分とするバイオマスを、その主要な多量成分（セルロース、リグニン、及び存在すればヘミセルロース）に、各々が可能性として異なるプロセスで使用され得るように効率的に分画するプロセス及び装置を記載する。該プロセスの利点は、それがセルロースに富む固体を生成させる一方で、高収量のヘミセルロース糖類及びリグニンの両者と、少量のリグニン及びヘミセルロースの分解生成物とを含有する液相を同時に生成させることである。柔軟な分画技法により、生成物について複数の使用が可能になる。セルロースは、本明細書において説明されるようにナノセルロースのための有利な前駆体である。

30

【0074】

本発明は、幾つかの変形において、ナノセルロース及び関連材料が、AVAP（登録商標）プロセスと関連するプロセス条件及びステップを含むある条件下で製造され得るという発見を前提にしている。驚くべきことに、非晶質セルロースを加水分解するために酵素処理又は別の酸処理ステップに対する必要もなく、非常に高い結晶化度が、ナノ繊維又はナノ結晶の形成中に生成して維持され得ることが見出された。高い結晶化度は、複合体、強化されたポリマー、及び例えば高強度紡績繊維及び布地のために有利な、機械的に強い繊維又は優れた物理的に強化する特性と言い換えることができる。

40

【0075】

セルロースナノフィブリル（CNF）の製造にとって大きな技術的経済的バリアは、高いエネルギー消費及び高いコストである。二酸化イオウ（ $\text{SO}_2$ ）及びエタノール（又は他の溶媒）を使用すると、本明細書において開示された前処理により、バイオマスからヘミセルロース及びリグニンだけでなくセルロースの非晶質領域も効果的に除去されて、CNFへの変換に最少の機械的エネルギーを必要とする、無類の高結晶性セルロース生成物

50

が得られる。低機械的エネルギーの必要は、セルロースの非晶質領域の除去における化学的前処理中に形成されたフィブリル化されたセルロースネットワークの結果である。

【0076】

本明細書において意図される「ナノセルロース」は、ミクロフィブリル化されたセルロース、ナノフィブリル化されたセルロース、微結晶性セルロース、ナノ結晶性セルロース、及び粒状化されて又はフィブリル化されて溶解しているパルプを含むが、これらに限定されないセルロース系材料の範囲を含むと広く定義される。典型的には、本明細書において規定されるナノセルロースは、少なくとも1方の長さの寸法（例えば、直径）をナノメートル規模で有する小片を含む。

【0077】

「ナノフィブリル化されたセルロース」又は同意義の「セルロースナノフィブリル」は、ナノメートルのサイズの小片若しくは繊維、又はミクロンサイズの及びナノメートルサイズの両方の小片若しくは繊維を含有するセルロース繊維若しくは領域を意味する。「ナノ結晶性セルロース」又は同意義の「セルロースナノ結晶」は、ナノメートルサイズのドメイン、又はミクロンサイズの及びナノメートルサイズの両方のドメインを含有するセルロースの小片、領域、又は結晶を意味する。「ミクロンサイズの」は、1  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  を含み、「ナノメートルサイズの」は、0.01 nm から 1000 nm (1  $\mu\text{m}$ ) を含む。それより大きいドメイン（長い繊維を含む）も、これらの材料中に存在してよい。

【0078】

本発明のある典型的実施形態をここで説明する。これらの実施形態が請求された本発明の範囲を限定することは意図されない。ステップの順序は変更することもでき、幾つかのステップは省略することもでき、及び/又は他のステップが追加されることもある。第1ステップ、第2ステップその他に対する本明細書における言及は、幾つかの実施形態を例示する目的のためだけである。

【0079】

幾つかの変形において、本発明は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
  - (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより、少なくとも60%の結晶化度（即ち、セルロース結晶化度）を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - (d) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含む、ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

【0080】

幾つかの実施形態において、酸は、二酸化イオウ、亜硫酸、三酸化イオウ、硫酸、リグノスルホン酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される。特定の実施形態において、酸は二酸化イオウである。

【0081】

バイオマス供給原料は、硬木、軟木、森林剰余物、ユーカリ、産業廃棄物、パルプ及び紙屑、消費者廃棄物、又はそれらの組合せから選択することができる。幾つかの実施形態においては、食用穀物、一年草、エネルギー穀物、又は他の毎年再生可能な供給原料と関連するリグノセルロース系バイオマスを含む農業剰余物を利用する。典型的農業剰余物として、トウモロコシの茎や葉、トウモロコシ繊維、小麦の麦藁、サトウキビのしぼりかす、サトウキビの藁、米麦の藁、エンバク麦藁、大麦の麦藁、茅、したがって、エネルギー用サトウキビの藁/残渣、又はそれらの組合せが含まれるが、これらに限定されない。本明細書において開示されたプロセスは、供給原料の柔軟性から利益を得て、それは、広範囲のセルロースを含有する供給原料に効果的である。

【0082】

本明細書において使用する、「リグノセルロース系バイオマス」とは、セルロース及び

10

20

30

40

50

リグニンを含有する任意の材料を意味する。リグノセルロース系バイオマスは、ヘミセルロースも含有することがある。1種又は2種以上のタイプのバイオマスの混合物を使用することができる。幾つかの実施形態において、バイオマス供給原料は、スクロースを含有する成分（例えば、サトウキビ又はエネルギーサトウキビ）及び／又はデンプン成分（例えば、トウモロコシ、小麦、米、その他）に加えてリグノセルロース系成分（上に記載したものなど）の両方を含む。種々の水分レベルが出発原料のバイオマスと関係し得る。バイオマス供給原料は、必要ということではないが、比較的乾燥していてもよい。一般的に、バイオマスは、小片状又はチップの形態にあるが、小片サイズは、本発明において決定的に重要ということではない。

#### 【0083】

幾つかの実施形態において、ステップ(c)中に、セルロースに富む固体は、セルロースに富む固体1トン当たり約1000キロワット時未満、例えばセルロースに富む固体1トン当たり約950、900、850、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、又は250キロワット時未満の全機械的エネルギーを用いて処理される。ある実施形態において、全機械的エネルギーは、セルロースに富む固体1トン当たり約100キロワット時から約400キロワット時である。エネルギー消費は、任意の他の適当な単位で測定することもできる。機械的処理デバイスを駆動するモータによって引き出される電流を測定する電流計は、全機械的エネルギーの推定値を得る1つの手段である。

#### 【0084】

ステップ(c)における機械的処理では、1種又は2種以上の知られている技法、例えば、決して限定されないが、粉碎、破砕、打砕、超音波処理、又はセルロース中のナノフィブリル及び／又はナノ結晶を形成させるか又は遊離させる任意の他の手段などを使用することができる。本質的に、任意のタイプの底刃カッター又は繊維を物理的に分離するデバイスを使用することができる。そのような粉碎機は、該産業において周知であり、ヴァレービータ、単一ディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、広角及び狭角両方を含む円錐形リファイナー、円筒形リファイナー、ホモジナイザー、ミクロ流動化装置、及び他の同様な粉碎又は破砕装置を含むが、これらに限定されない。例えば、Smook, 「Handbook for Pulp & Paper Technologists」, Tappi Press, 1992; および Hubbe et al, 「Cellulose Nanocomposites: A Review」, BioResources 3(3), 929-980(2008)を参照されたい。

#### 【0085】

機械的処理の程度は、処理中に、任意の数種の手段によってモニターすることができる。ある光学的装置は、繊維長分布及び微細度(%)（そのどちらも、機械的処理ステップの終点を決定するために使用され得る）に関する連続したデータを提供することができる。時間、温度、及び圧力は、機械的処理の間に変化させてもよい。例えば、幾つかの実施形態において、超音波処理は、約5分から2時間、周囲温度及び圧力で利用することができる。

#### 【0086】

幾つかの実施形態において、セルロースに富む固体の一部はナノフィブリルに変換されるが、セルロースに富む固体の残余はフィブリル化されない。種々の実施形態において、セルロースに富む固体の約10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、又は実質的に全てが、フィブリル化されてナノフィブリルになる。

#### 【0087】

幾つかの実施形態においては、ナノフィブリルの一部がナノ結晶に変換されるが、ナノフィブリルの残余はナノ結晶に変換されない。種々の実施形態において、ナノフィブリルの約10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、又は実質的に全てがナノ結晶に変換される。乾燥中に、少量のナノ結晶が後

10

20

30

40

50

戻りして一緒になり、ナノフィブリルを形成することが可能である。

【0088】

機械的処理に続いて、ナノセルロース材料は、小片サイズによって分類することができる。材料の一部を、グルコースを生ずる酵素的加水分解などの分離プロセスにかけることができる。そのような材料は、良好な結晶化度を有し得るが、例えば、望ましい小片サイズ又は重合度を有しなくてもよい。

【0089】

ステップ(c)は、1種若しくは2種以上の酵素又は1種若しくは2種以上の酸によるセルロースに富む固体の処理をさらに含むことができる。酸が使用される場合、それらは、二酸化イオウ、亜硫酸、リグノスルホン酸、酢酸、ギ酸、及びそれらの組合せからなる群から選択することができる。ヘミセルロースと関連する酸、例えば酢酸又はウロン酸などを、単独で又は他の酸と共に使用することができる。ステップ(c)は、セルロースに富む固体の熱による処理も含むことができる。幾つかの実施形態において、ステップ(c)は、如何なる酵素も酸も使用しない。

10

【0090】

ステップ(c)において、酸が使用される場合、酸は、例えば、硫酸、硝酸、又はリン酸などの強酸であってよい。それより弱い酸は、より厳密な温度及び/又は時間の下で使用することができる。セルロースを加水分解する酵素(即ち、セルラーゼ)及び可能性としてヘミセルロースを加水分解する酵素(即ち、ヘミセルラーゼ活性を有する)を、ステップ(c)において、酸の代わりに、又は可能性として酸性加水分解の前若しくは後にのいずれか順に使用することができる。

20

【0091】

幾つかの実施形態において、該プロセスは、セルロースに富む固体を酵素的に処理して非晶質セルロースを加水分解することを含む。他の実施形態において、該プロセスは、又は酵素的処理の前に若しくは後で順に、セルロースに富む固体を酸処理して非晶質セルロースを加水分解することを含むことができる。

【0092】

幾つかの実施形態において、該プロセスは、ナノ結晶性セルロースを酵素的に処理することをさらに含む。他の実施形態において、又は酵素的処理の前に若しくは後で順に、該プロセスは、ナノ結晶性セルロースを酸処理することをさらに含む。

30

【0093】

所望であれば、酵素的処理は、機械的処理に先立って又は可能であれば同時に使用することもできる。しかしながら、好ましい実施形態においては、ナノ繊維の単離前に、非晶質セルロースを加水分解するために又は繊維壁の構造を弱めるために酵素処理する必要はない。

【0094】

機械的処理に続いて、ナノセルロースは回収することができる。セルロースナノフィブリル及び/又はナノ結晶の分離は、ナノフィブリルの完全性を保存しながら細胞壁の超構造を崩壊させることができる装置を使用して達成することができる。例えば、ホモジナイザーを使用することができる。幾つかの実施形態において、幅が1~100nmの範囲内の成分フィブリルを有するセルロース凝集フィブリルが回収され、ここで該フィブリルは互いからの分離が完全でない。

40

【0095】

プロセスは、セルロースに富む固体を、ステップ(c)に先立って及び/又はステップ(c)の一部として、漂白することをさらに含むことができる。あるいは、又はそれに加えて、プロセスは、ステップ(c)中に及び/又はステップ(c)に続いて、ナノセルロース材料を漂白することをさらに含むことができる。酵素的漂白を含む任意の知られている漂白技法又は順序を使用することができる。

【0096】

ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロースを含むか、又は本質的にそ

50



れからなることができる。ナノセルロース材料は、ナノ結晶性セルロースを含むか、又は本質的にそれからなることができる。幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロース及びナノ結晶性セルロースを含むか、又は本質的にそれからなることができる。

#### 【0097】

幾つかの実施形態において、セルロースに富む固体（即ち、ナノセルロース前駆体材料）の結晶化度は、少なくとも60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%であり又はそれを超える。これらの又は他の実施形態において、ナノセルロース材料の結晶化度は、少なくとも60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%であり又はそれを超える。結晶化度は、任意の知られている技法を使用して測定することができる。例えば、X線回折及び固体状態のC核磁気共鳴を利用することができる。

10

#### 【0098】

ナノセルロース前駆体材料は、高い結晶化度（それは一般的に機械的強度に寄与する）を有し、さらに、ナノセルロース前駆体材料を破壊してナノフィブリル及びナノ結晶にするために必要な機械的エネルギー消費が非常に低いことは注目すべきである。機械的エネルギー入力が高いので、高い結晶化度が最終の生成物中で本質的に維持されていると考えられる。

20

#### 【0099】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、約100から約1500、例えば、約125、150、175、200、225、250、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、又は1400などの平均重合度により特徴づけられる。例えば、ナノセルロース材料は、約300から約700、又は約150から約250の平均重合度により特徴づけることができる。ナノセルロース材料は、ナノ結晶の形態にあるとき、100未満、例えば、約75、50、25、又は10などの重合度を有することができる。材料の一部は1500を超える、例えば、約2000、3000、4000、又は5000の重合度を有することができる。

30

#### 【0100】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、単一ピークを有する重合度分布により特徴づけられる。他の実施形態において、ナノセルロース材料は、2つのピーク、例えば重合度が、150~250の範囲に中心がある1つのピーク及び300~700の範囲に中心がある他のピークを有する重合度分布によって特徴づけられる。

#### 【0101】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、約10から約1000の、例えば約15、20、25、35、50、75、100、150、200、250、300、400、又は500などの小片の平均長対幅のアスペクト比によって特徴づけられる。ナノフィブリルは、一般的にナノ結晶より高いアスペクト比を伴う。ナノ結晶は、例えば、約100nmから500nmの範囲の長さ及び約4nmの直径、言い換えれば25から125のアスペクト比を有することができる。ナノフィブリルは、約2000nmの長さ及び5から50nmの範囲の直径、言い換えれば40から400のアスペクト比を有することができる。幾つかの実施形態において、アスペクト比は、50未満、45未満、40未満、35未満、30未満、25未満、20未満、15未満、又は10未満である。

40

#### 【0102】

場合により、プロセスは、ステップ（b）及び/又はステップ（c）において、非晶質セルロースをグルコースに加水分解し、グルコースを回収して、及びグルコースを発酵させて発酵生成物にすることをさらに含む。場合により、プロセスは、ヘミセルロースから誘導されたヘミセルロース系糖類を回収し、発酵させ、又はさらに処理することをさらに

50

含む。場合により、プロセスは、リグニンを回収し、燃焼し、又はさらに処理することをさらに含む。

【0103】

非晶質セルロースの加水分解により生ずるグルコースは、エタノール又はさらに他の発酵共生生成物を製造する全プロセスに組み込むことができる。したがって幾つかの実施形態において、プロセスは、ステップ(b)及び/又はステップ(c)で、非晶質セルロースをグルコースに加水分解して、グルコースを回収することをさらに含む。グルコースは、精製して販売することができる。又はグルコースは発酵させて、例えばエタノールなどのこれに限定されない発酵生成物にすることができる。グルコース又は発酵生成物は、所望であれば、例えばヘミセルロース糖処理などの前端部にリサイクルすることもできる。

10

【0104】

ヘミセルロース系糖類が回収されて発酵される場合、それらは発酵されてそれらのモノマー又は前駆体を生成することができる。該モノマーは、重合されてポリマーを生成ことができ、それは次にナノセルロース材料と組み合わせられてポリマー-ナノセルロース複合体を形成することができる。

【0105】

幾つかの実施形態において、ナノセルロース材料は、ステップ(b)中にリグニンの少なくとも一部がセルロースに富む固体の表面に堆積することにより少なくとも部分的に疎水性である。これらの又は他の実施形態において、ナノセルロース材料は、ステップ(c)又はステップ(d)中に、リグニンの少なくとも一部がナノセルロース材料の表面に堆積することにより少なくとも部分的に疎水性である。

20

【0106】

幾つかの実施形態において、プロセスは、ナノセルロース材料を1種又は2種以上のナノセルロース誘導体に化学的に変換することをさらに含む。例えば、ナノセルロース誘導体は、ナノセルロースエステル、ナノセルロースエーテル、ナノセルロースエーテルエステル、アルキル化されたナノセルロース化合物、架橋されたナノセルロース化合物、酸官能化されたナノセルロース化合物、塩基官能化されたナノセルロース化合物、及びそれらの組合せからなる群から選択することができる。

【0107】

例えば、ポリマー、化学的表面改質を使用する官能化、ナノ小片(即ちナノセルロースに加えて他のナノ小片)、無機物若しくは界面活性剤による改質、又は生化学的改質を使用する官能化などの、種々のタイプのナノセルロースの官能化又は誘導体化を使用することができる。

30

【0108】

ある変形は、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - (b) 供給原料を、二酸化イオウ、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロースオリゴマー及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、セルロースに富む固体の結晶化度は少なくとも70%であり、SO<sub>2</sub>濃度は約10wt%から約50wt%であり、分画温度は約130 から約200 であり、及び分画時間は約30分から約4時間であるステップ；
  - (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも70%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - (d) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含む、ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

40

【0109】

幾つかの実施形態において、SO<sub>2</sub>濃度は約12wt%から約30wt%である。幾つかの実施形態において、分画温度は、約140 から約170 である。幾つかの実施形態において、分画時間は、約1時間から約2時間である。プロセスは、ステップ(b)中

50

に可溶化されたリグニンの一部が意図的にセルロースに富む固体の表面に戻されて堆積され、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的に疎水性を付与するように、制御することができる。

【 0 1 1 0 】

複合体中の強度を増大させる、軽量のナノセルロースの用途を制限する重要な要因はセルロース固有の親水性である。疎水性ポリママトリックス中における均一な分散を可能にするために疎水性を付与するナノセルロース表面の改質は、研究の活発な領域である。本明細書に記載したプロセスを使用してナノセルロースを調製するときに、リグニンが、ある条件下においてはパルプ上に凝縮して、カップ数における上昇及び褐色又は黒色材料の生成を生ずることがあることが見出された。リグニンは、ナノセルロース前駆体材料の疎水性を増大させ、漂白又は他のステップによるリグニンの除去がないという条件で、疎水性は機械的処理中維持される。(さらに、ある種の漂白は、例えば、リグニン含有率を調節するために又はあるタイプのリグニンを攻撃するためのいずれかで実施されることがある)

10

【 0 1 1 1 】

幾つかの実施形態において、本発明は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ ;
  - ( b ) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画して、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、リグニンの一部がセルロースに富む固体の表面に堆積して、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的疎水性を付与するステップ ;
  - ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び / 又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 6 0 % の結晶化度を有する疎水性のナノセルロース材料を生成させるステップ ; 及び
  - ( d ) 疎水性ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含む、疎水性ナノセルロース材料を製造するプロセスを提供する。

20

【 0 1 1 2 】

幾つかの実施形態において、酸は、二酸化イオウ、亜硫酸、三酸化イオウ、硫酸、リグノスルホン酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される。

【 0 1 1 3 】

幾つかの実施形態において、ステップ ( c ) 中に、セルロースに富む固体は、セルロースに富む固体 1 トン当たり約 1 0 0 0 キロワット時未満、例えば、セルロースに富む固体 1 トン当たり約 5 0 0 キロワット時未満の全機械的エネルギーで処理される。

30

【 0 1 1 4 】

ナノセルロース材料の結晶化度は、種々の実施形態において、少なくとも 7 0 % 又は少なくとも 8 0 % である。

【 0 1 1 5 】

ナノセルロース材料は、ナノフィブリル化されたセルロース、ナノ結晶性セルロース、又はナノフィブリル化されたとナノ結晶性セルロースの両方を含むことができる。ナノセルロース材料は、約 1 0 0 から約 1 5 0 0 の平均重合度、例えば約 3 0 0 から約 7 0 0 、又は約 1 5 0 から約 2 5 0 などの ( 限定されない ) 平均重合度によって特徴づけることができる。

40

【 0 1 1 6 】

ステップ ( b ) は、繊維上へのリグニン堆積を助長する傾向がある、延長された時間及び / 又は温度 ( 例えば、図 6 を見られたい ) 、又はリグニンの溶媒の減少した濃度などのプロセス条件を含むことができる。あるいは、又はそれに加えて、ステップ ( b ) は、初期分画中に可溶化されたリグニンの少なくとも一部を堆積させることに適合した 1 回又は 2 回以上の洗浄ステップを含むこともできる。1つの手法は、水の溶液及び溶媒より寧ろ水で洗浄することである。リグニンは、一般的に水に不溶性なので、それは沈殿し始めるであろう。場合により、分画、洗浄、又は他のステップ中に、pH 及び温度などの他の条

50

件を変化させて、表面に堆積されるリグニンの量を最適化することができる。リグニンの表面濃度を全体の濃度より高くするために、リグニンを最初に溶液中に導入して次に再堆積させる必要があり、内部のリグニン（ナノセルロースの小片内）は同じ方法で疎水性を増大させないことは注目される。

【0117】

場合により、疎水性ナノセルロース材料を製造するプロセスは、ナノセルロース材料の疎水性を増大させるために、リグニンを化学的に改質することをさらに含むことができる。リグニンの化学的改質は、ステップ（b）、ステップ（c）、ステップ（d）中に、ステップ（d）に続いて、又は幾つかの組合せで実施することができる。

【0118】

リグニンの高い積載率は熱可塑性樹脂において達成された。さらに高い積載レベルさえ、リグニンの周知の改質により得られる。十分な量のリグニンを含有する有用なポリマー性材料の調製は、30年を超えて研究の対象であった。典型的には、リグニンは、一方で機械的特性を満足させながら、ポリオレフィン又はポリエステル中に押出しにより25～40wt%までブレンドすることができる。リグニンと他の疎水性ポリマーとの間の相溶性を増大させるために、異なった手法が使用された。例えば、リグニンの化学的改質は、長鎖脂肪酸によるエステル化によって達成することができる。

【0119】

任意の知られている化学的改質が、リグニンに実施されて、本発明の実施形態により提供されるリグニンでコートされたナノセルロース材料の疎水性の性質をさらに増強することができる。

【0120】

本発明は、幾つかの変形において、

- (a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- (b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
- (c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
- (d) ナノセルロース材料の少なくとも一部を、ナノセルロースを含有する生成物に組み込むステップ

を含む、ナノセルロースを含有する生成物を製造するプロセスも提供する。

【0121】

ナノセルロースを含有する生成物は、ナノセルロース材料、又はそれらの処理された形態を含む。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、ナノセルロース材料から本質的になる。

【0122】

幾つかの実施形態において、ステップ（d）は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含む構造物を形成することを含む。

【0123】

幾つかの実施形態において、ステップ（d）は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含む発泡体又はエアロゲルを形成することを含む。

【0124】

幾つかの実施形態において、ステップ（d）は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を、1種又は2種以上の他の材料と組み合わせて複合体を形成することを含む。例えば、他の材料は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、又はそれらの組合せから選択されるポリマーを含むことができる。あるいは、又はそれに加えて、他の材料は、種々の形態にある炭素を含むことができる。

【0125】

ナノセルロースを含有する生成物に組み込まれたナノセルロース材料は、ステップ（b

10

20

30

40

50

）中に、リグニンの少なくとも一部がセルロースに富む固体の表面に堆積することにより少なくとも部分的に疎水性であることができる。ナノセルロース材料も、ステップ（c）又はステップ（d）中に、リグニンの少なくとも一部がナノセルロース材料の表面に堆積することにより少なくとも部分的に疎水性であることができる。

【0126】

幾つかの実施形態において、ステップ（d）は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含むフィルムを形成することを含む。該フィルムは、ある実施形態において、光学的に透明であり可撓性である。

【0127】

幾つかの実施形態において、ステップ（d）は、ナノセルロース材料又はそれらの誘導体を含むコーティング又はコーティング前駆体を形成することを含む。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は紙コーティングである。

【0128】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、触媒、触媒基材、又は助触媒として形成される。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、電流若しくは電圧を輸送又は貯蔵するために電気化学的に形成される。

【0129】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、フィルタ、膜、又は他の分離デバイス中に組み込まれる。

【0130】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、コーティング、塗料、又は接着剤中に添加物として組み込まれる。幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物はセメントの添加物として組み込まれる。

【0131】

幾つかの実施形態において、ナノセルロースを含有する生成物は、増粘剤又は流動性改良剤として組み込まれる。例えば、ナノセルロースを含有する生成物は、穿孔流体、例えば石油回収流体及び／又はガス回収流体など（ただし、これらに限定されない）における添加物であることもできる。

【0132】

本発明は、ナノセルロース組成物も提供する。幾つかの変形において、ナノセルロース組成物は、約70%以上のセルロース結晶化度を有するナノフィブリル化されたセルロースを含む。ナノセルロース組成物は、リグニン及びイオウを含むことができる。

【0133】

ナノセルロース材料は、バイオマス蒸煮中に $\text{SO}_2$ （分画において酸として使用される場合）によりスルホン化反応により誘導される若干のスルホン化されたリグニンをさらに含有してもよい。スルホン化されたリグニンの量は、約0.1wt%（又は未満）、0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1wt%であっても、又はそれを超えてもよい。任意の理論に制約されることなく、幾つかの実施形態において、少量のイオウがセルロース自体と化学的に反応し得るということも考えられる。

【0134】

幾つかの変形において、ナノセルロース組成物は、ナノフィブリル化されたセルロース及びナノ結晶性セルロースを含み、ここでナノセルロース組成物は、全体で約70%以上のセルロース結晶化度により特徴づけられる。ナノセルロース組成物は、リグニン及びイオウを含むこともできる。

【0135】

幾つかの変形において、リグニン及びイオウを含むナノセルロース組成物は、約80%以上のセルロース結晶化度を有するナノ結晶性セルロースを含む。

【0136】

幾つかの実施形態において、セルロース結晶化度は、約75%以上、例えば約80%以上、又は約85%以上などである。種々の実施形態において、ナノセルロース組成物は、

10

20

30

40

50

被囊類由来のものではない。

【 0 1 3 7 】

幾つかの実施形態のナノセルロース組成物は、約 1 0 0 から約 1 0 0 0、例えば約 3 0 0 から約 7 0 0 又は約 1 5 0 から約 2 5 0 などの平均セルロース重合度により特徴づけられる。ある実施形態において、ナノセルロース組成物は、単一ピークを有するセルロースの重合度分布により特徴づけられる。ある実施形態において、ナノセルロース組成物は酵素を含まない。

【 0 1 3 8 】

他の変形は、約 7 0 % 以上のセルロース結晶化度を有する疎水性ナノセルロース組成物を提供し、ここで、ナノセルロース組成物は、全体（内部の小片）のリグニン濃度より高いリグニンの表面濃度を有するナノセルロース小片を含有する。幾つかの実施形態において、ナノセルロース小片上にリグニンのコーティング又は薄いフィルムがあるが、該コーティング又はフィルムが均一である必要はない。

10

【 0 1 3 9 】

疎水性ナノセルロース組成物は、約 7 5 % 以上、約 8 0 % 以上、又は約 8 5 % 以上のセルロース結晶化度を有することができる。疎水性ナノセルロース組成物は、イオウをさらに含むこともできる。

【 0 1 4 0 】

疎水性ナノセルロース組成物は、被囊類由来であってもそうでなくてもよい。疎水性ナノセルロース組成物は、酵素を含まない。

20

【 0 1 4 1 】

幾つかの実施形態において、疎水性ナノセルロース組成物は、約 1 0 0 から約 1 5 0 0、例えば約 3 0 0 から約 7 0 0 又は約 1 5 0 から約 2 5 0 などの平均セルロース重合度により特徴づけられる。ナノセルロース組成物は、単一ピークを有するセルロース重合度分布により特徴づけることができる。

【 0 1 4 2 】

ナノセルロースを含有する生成物は、任意の開示されたナノセルロース組成物を含むことができる。多くのナノセルロースを含有する生成物が可能である。例えば、ナノセルロースを含有する生成物は、構造物、発泡体、エアロゲル、ポリマー複合体、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧担体、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加物、塗料添加物、接着剤添加物、セメント添加物、紙コーティング、増粘剤、流動性改良剤、穿孔流体のための添加物、及びそれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択することができる。

30

【 0 1 4 3 】

幾つかの変形は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
  - ( b ) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
  - ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 6 0 % の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び
  - ( d ) ナノセルロース材料を回収するステップ
- を含むプロセスにより製造されるナノセルロース材料を提供する。

40

【 0 1 4 4 】

幾つかの実施形態は、

- ( a ) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；
- ( b ) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；
- ( c ) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも 6 0 % の結晶化度を有するナノセルロース材

50

料を生成させるステップ；

(d) ナノセルロース材料を回収するステップ；

(e) ヘミセルロースから誘導されたヘミセルロース系糖類を発酵させてそれらのモノマー又は前駆体を生成させるステップ；

(f) モノマーを重合させてポリマーを生成させるステップ；及び

(g) ポリマーとナノセルロース材料を組み合わせてポリマー・ナノセルロース複合体を形成させるステップ

を含むプロセスにより製造されるポリマー・ナノセルロース複合体材料を提供する。

【0145】

幾つかの変形は、

(a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；

(b) 供給原料を、二酸化イオウ、リグニンの溶媒、及び水の存在で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロースオリゴマー及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、セルロースに富む固体の結晶化度が少なくとも70%であり、SO<sub>2</sub>濃度が約10wt%から約50wt%であり、分画温度が約130 から約200 であり、及び分画時間が約30分から約4時間であるステップ；

(c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも70%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスにより製造されるナノセルロース材料を提供する。

【0146】

幾つかの変形は、

(a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；

(b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップであって、リグニンの一部がセルロースに富む固体の表面に堆積し、それによりセルロースに富む固体に少なくとも部分的疎水性を付与するステップ；

(c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有する疎水性のナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) 疎水性ナノセルロース材料を回収するステップ

を含むプロセスにより製造される疎水性ナノセルロース材料を提供する。

【0147】

幾つかの変形は、

(a) リグノセルロースを含むバイオマス供給原料を提供するステップ；

(b) 供給原料を、酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で分画し、セルロースに富む固体並びにヘミセルロース及びリグニンを含有する液体を生成させるステップ；

(c) セルロースに富む固体を機械的に処理してセルロースフィブリル及び/又はセルロース結晶を形成させ、それにより少なくとも60%の結晶化度を有するナノセルロース材料を生成させるステップ；及び

(d) ナノセルロース材料の少なくとも一部を、ナノセルロースを含有する生成物に組み込むステップ

を含むプロセスにより製造されるナノセルロースを含有する生成物を提供する。

【0148】

ナノセルロース材料を含有するナノセルロースを含有する生成物は、構造物、発泡体、エアロゲル、ポリマー複合体、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧担体、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加物、塗料添加物、接着剤添加物、セメント添加物、紙コーティング、増粘剤、流動性改良剤、穿孔流体のための添加物、及びそれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択することができる。

## 【 0 1 4 9 】

幾つかのプロセスの変形は、図 1 ~ 4 を参照して理解することができる。点線は任意選択のストリームを表す。ここで、種々の実施形態をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されない。これらの実施形態は、典型的な事実である。

## 【 0 1 5 0 】

幾つかの実施形態において、第 1 のプロセスステップは、3 種のリグノセルロース系材料成分（セルロース、ヘミセルロース、及びリグニン）を分画して容易な下流除去を可能にする「蒸解」（「蒸煮」と同義）である。特に、ヘミセルロースは溶解されて 5 0 % を超えて完全に加水分解され、セルロースは分離されるが加水分解に抗してそのままであり、及びリグニンの部分はスルホン化されて水溶性のリグノスルホン酸塩になる。

10

## 【 0 1 5 1 】

リグノセルロース系材料は、脂肪族アルコール、水、及び二酸化イオウの溶液（蒸解液）中で処理される。蒸解液は、好ましくは、少なくとも 1 0 w t %、例えば、少なくとも 2 0 w t %、3 0 w t %、4 0 w t %、又は 5 0 w t % のリグニンの溶媒を含有する。例えば、蒸解液は、約 3 0 ~ 7 0 w t % の溶媒、例えば約 5 0 w t % の溶媒を含有していてもよい。リグニンの溶媒は、脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブタノール、1 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、又はシクロヘキサノールなどであってもよい。リグニンの溶媒は、フェノール又はクレゾールなどの芳香族アルコールであってもよい。グリセリン、メチルエチルケトン、又はジエチルエーテルなど（これらに限定されないが）の他のリグニン溶媒も可能である。2 種以上の溶媒の組合せも使用することができる。

20

## 【 0 1 5 2 】

好ましくは、出発原料中に存在するリグニンを溶解するために十分な溶媒が抽出用の混合物中に含まれる。リグニンの溶媒は、水と完全に混和性、部分的に混和性、又は非混和性であってもよく、したがって 2 つ以上の液相があってもよい。プロセスの可能な利点は、溶媒が水と混和性である場合、及び溶媒が水と非混和性である場合にも現れる。溶媒が水混和性である場合には、単一の液相が形成され、その結果、リグニンの物質移動及びヘミセルロース抽出が強化されて、下流のプロセスは、1 つの液体ストリームを処理しなければならないだけである。溶媒が水と非混和性である場合、抽出用混合物は、容易に分離した液相を形成し、その結果、別個の分離ステップは回避することができること又は簡単にすることができる。このことは、1 つの液相がリグニンの大部分を含有し、他の相がヘミセルロース糖類の大部分を含有すれば、これはリグニンをヘミセルロース糖類から回収することを容易にするので、有利であり得る。

30

## 【 0 1 5 3 】

蒸解液は、好ましくは二酸化イオウ及び / 又は亜硫酸（ $H_2SO_3$ ）を含有する。蒸解液は、好ましくは、 $SO_2$  を、溶解しているか又は反応した形態で、少なくとも 3 w t %、好ましくは少なくとも 6 w t %、より好ましくは少なくとも 8 w t %、例えば、約 9 w t %、1 0 w t %、1 1 w t %、1 2 w t %、1 3 w t %、1 4 w t %、1 5 w t %、2 0 w t %、2 5 w t %、3 0 w t % の又はそれを超える濃度で含有する。蒸解液は、pH を調節するために、 $SO_2$  とは別に 1 種又は 2 種以上の種も含有することができる。蒸解液の pH は典型的には約 4 以下である。

40

## 【 0 1 5 4 】

二酸化イオウは、加水分解後に溶液から容易に回収することができるので、好ましい触媒である。加水分解物からの  $SO_2$  の大部分は、ストリップされリサイクルされて反応器に戻すことができる。回収してリサイクルすることは、同程度の硫酸の中和と比較して必要な石灰が少なく、廃棄する固体も少なく、分離装置も小さいと解釈される。二酸化イオウの固有の性質に負う向上した有効度は、必要とされる酸又は他の触媒の合計が少なくてもよいことを意味する。これは、硫酸は費用がかかり得るので、コスト上の利点を有する。それに加えて、非常に重要であるが、より少ない酸の使用は、下流の作業についても、加水分解後の pH を上げるための塩基（例えば、石灰）のためのより低いコストを意味

50



する。さらに、より少ない酸及びより少ない塩基は、そうでなければ処分が必要になり得る廃棄塩（例えば、石膏）の実質的により少ない発生も意味する。

【0155】

幾つかの実施形態において、添加物は約0.1wt%から10wt%以上の量で含まれてセルロース粘度を増大させることができる。典型的添加物として、アンモニア、水酸化アンモニウム、尿素、アントラキノン、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム、及びそれらの誘導体が含まれる。

【0156】

蒸解は、バッチ又は連続式の蒸煮缶を使用して、1段又は2段以上の段階で実施される。固体及び液体は、並流若しくは向流で、又は所望の分画を達成する任意の他の流動様式で流れることができる。蒸解反応器は、所望であれば、内部で攪拌することができる。

10

【0157】

処理されるべきリグノセルロース系材料に応じて、蒸解条件は、液相又は蒸気相において、約65 から190、例えば75、85、95、105、115、125、130、135、140、145、150、155、165又は170の温度、及び対応する約1気圧から約15気圧の圧力で変更される。1段又は2段以上の段階の蒸解時間は、約15分から約720分、例えば、約30、45、60、90、120、140、160、180、250、300、360、450、550、600、又は700分から選択することができる。蒸煮ステップ中に使用される温度とバイオマスのその構成要素部分への好適な分画を得るために必要な時間との間には一般的に逆相関がある。

20

【0158】

蒸解液のリグノセルロース系材料に対する比は、約1から約10、例えば、約2、3、4、5、又は6などから選択することができる。幾つかの実施形態において、バイオマスは、蒸解空間が水分と平衡しているエタノール及び二酸化イオウ蒸気で満たされるように、加圧された容器中において低体積の液体（蒸解液のリグノセルロース系材料に対する低い比）で蒸煮される。蒸解されたバイオマスは、アルコールに富む溶液で洗浄されて、リグニン及び溶解されたヘミセルロースが回収され、一方、残存するパルプはさらに処理される。幾つかの実施形態において、リグノセルロース系材料を分画するプロセスは、リグノセルロース系材料を、脂肪族アルコール（又は他のリグニンの溶媒）、水、及び二酸化イオウを用いて蒸気相蒸解することを含む。例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第8,038,842号及び第8,268,125号を参照されたい。

30

【0159】

二酸化イオウの一部又は全部は、抽出液中に亜硫酸として存在し得る。ある実施形態において、二酸化イオウは、亜硫酸、亜硫酸イオン、重亜硫酸イオン、それらの組合せ、又は上記のものの任意の塩を導入することにより生成する。加水分解後の過剰の二酸化イオウは、回収して再使用することができる。幾つかの実施形態において、二酸化イオウは、最初の温度で水（又は、場合によりアルコールを含む水溶液）中に飽和しており、次に加水分解が一般的により高い第2の温度で実施される。幾つかの実施形態において、二酸化イオウは、飽和していない。幾つかの実施形態において、二酸化イオウは過飽和である。幾つかの実施形態において、二酸化イオウ濃度は、リグニンのある程度のスルホン化、例えば、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、又は10%のイオウ含有率を達成するように選択される。SO<sub>2</sub>はリグニンと化学的に反応して安定なリグノスルホン酸を形成し、それは固相及び液相の両方で存在し得る。

40

【0160】

溶液中の二酸化イオウ、添加物、及び脂肪族アルコール（又は他の溶媒）の濃度及び蒸解時間を変化させて、パルプ中のセルロース及びヘミセルロースの収量を制御することができる。二酸化イオウの濃度及び蒸解時間を変化させて、加水分解物中のリグノスルホン酸塩に対するリグニンの収量を制御することができる。幾つかの実施形態において、二酸化イオウの濃度、温度、及び蒸解時間を変化させて、発酵可能な糖類の収量を制御するこ

50

とができる。

【0161】

固相からのヘミセルロース及びリグニンの両方の分画の所望の量が得られたら、液相と固相が分離される。分離のための条件は、抽出されたリグニンの固相上への再沈殿を最少化又は増大させるように選択することができる。リグニンの再沈殿を最少化することは、リグニンの少なくともガラス転移温度（約120）における分離又は洗浄を実施することにより容易になり；逆に、リグニン再沈殿を増大させることは、リグニンのガラス転移温度未満の温度において分離又は洗浄を実施することにより容易になる。

【0162】

物理的分離は、混合物全体を、分離及び洗浄を実施することができるデバイスに移すことにより、又は反応器からの相の一方のみを取り出して、他の相をその場に保つことにより、いずれかにより達成することができる。固相は、液体が通過することができる適切なサイズの網により物理的に保持することができる。固体は、網に保持して引き続く固体洗浄サイクルのためにそこに保つことができる。あるいは、液体が保持されて、固相を反応区域から、遠心力又は固体をスラリーから効果的に移動することができる他の力を用いて取り出すこともできる。連続した系においては、固体と液体を向流で流すことにより物理的分離を達成することができる。

【0163】

回収された固体は、通常、多量のリグニン及び糖類を含有し、その一部は洗浄により容易に除去することができる。洗浄液の組成は、分画中に使用される蒸煮液の組成と同じでも異なってもよい。複数回の洗浄を、効果を強化するために実施することができる。好ましくは、1回又は2回以上の洗浄が、リグニンの溶媒を含む組成物を用いて実施され、固体から追加のリグニンを取り出し、続いて水により1回又は2回以上洗浄して、残留する溶媒及び糖類を固体から取り除く。溶媒回収操作からなどのリサイクルストリームは、固体を洗浄するために使用することができる。

【0164】

記載したように分離及び洗浄した後、固相及び少なくとも1つの液相が得られる。該固相は実質的に蒸解されなかったセルロースを含有する。単一の液相は、存在する相対的比率で溶媒と水が混和性である場合に、通常得られる。その場合、液相は、元々出発原料のリグノセルロース系材料にあったリグニンの大部分、並びに存在し得た任意のヘミセルロースの加水分解で形成された可溶のモノマー及びオリゴマーの糖類を、溶解された形態で含有する。複数の液相は、溶媒及び水が全体的に又は部分的に非混和性である場合に形成される傾向がある。リグニンは、溶媒の大部分を含有する液相に含有される傾向がある。ヘミセルロースの加水分解生成物は、水の大部分を含有する液相中に存在する傾向がある。

【0165】

幾つかの実施形態において、蒸解ステップからの加水分解物が減圧にかけられる。減圧は、例えば、バッチ式蒸煮缶中の蒸解の端部、又は連続式蒸煮缶から抽出後の外部フラッシュタンクで行われる。減圧からのフラッシュ蒸気は、蒸解液作製容器中に集めることができる。フラッシュ蒸気は、実質的に全ての未反応の二酸化イオウを含有し、それは新しい蒸解液中に直接溶解され得る。次にセルロースが取り出されて洗浄され、所望のようにさらに処理される。

【0166】

プロセスの洗浄ステップで、加水分解物がセルロースから回収される。洗浄されたセルロースは、種々の目的（例えば、紙又はナノセルロースの製造）に使用され得るパルプである。洗浄装置からの弱加水分解物は、最終の反応ステップにとどまり；この弱加水分解物は、連続式蒸煮缶で外部フラッシュタンクからの抽出された加水分解物と合わせることができる。幾つかの実施形態において、洗浄及び/又は加水分解物とセルロースに富む固体の分離は、少なくとも約100、110、又は120の温度で実施される。洗浄されたセルロースは、酵素又は酸を用いるセルロースの加水分解によるグルコース製造の

ために使用することができる。

【0167】

さらに他の反応ステップにおいて、加水分解物は、1段又は複数段のステップで、オリゴマーをモノマーに加水分解するためにさらに処理することができる。このステップは、溶媒及び二酸化イオウの除去の前に、最中に又は後で実施することができる。該溶液は、残留溶媒（例えばアルコール）を含有することも含有しないこともある。幾つかの実施形態において、加水分解を促進するために、二酸化イオウをこのステップに添加するか又は通過させる。これらの又は他の実施形態において、亜硫酸又は硫酸などの酸が導入されて加水分解を促進する。幾つかの実施形態において、加水分解物は、圧力下の加熱により自己加水分解する。幾つかの実施形態において、追加の酸は導入されないが、初期蒸解中に生成したリグノスルホン酸が、ヘミセルロースオリゴマーのモノマーへの加水分解を触媒するのに効果的である。種々の実施形態において、このステップは、二酸化イオウ、亜硫酸、硫酸を、約0.01wt%から30wt%、例えば、約0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%、10wt%、又は20wt%の濃度で利用する。このステップは、約100 から220、例えば、約110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、又は210の温度で実施することができる。加熱は、選択された温度に達するために、直接であっても間接であってもよい。

10

【0168】

反応ステップは、発酵可能な糖類を生成し、それは次に蒸発により濃縮されて発酵の供給原料にすることができる。蒸発による濃縮はオリゴマーを加水分解する処理の前に、最中に、又は後で達成することができる。場合により、最終の反応ステップに続いて、生成する可能性のある発酵阻害副生物の除去のために、生じた加水分解物のスチームストリッピングにより、二酸化イオウ及びアルコールを除去して回収することがある。蒸発プロセスは、真空又は約-0.1気圧から約10気圧、例えば、約0.1気圧、0.3気圧、0.5気圧、1.0気圧、1.5気圧、2気圧、4気圧、6気圧、又は8気圧などの圧力下であってもよい。

20

【0169】

二酸化イオウの回収およびリサイクルは、蒸気-液体引き離し（例えばフラッシング）、スチームストリッピング、抽出、又はそれらの組合せ又は複数の段階などの（これらに限定されないが）分離を利用することができる。約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95、又はそれを超えるような種々のリサイクル比が実行され得る。幾つかの実施形態において、最初に装荷されたSO<sub>2</sub>の約90~99%が、液相から蒸留により容易に回収され、SO<sub>2</sub>の残る1~10%（例えば、約3~5%）は、溶解されたリグニンに主としてリグノスルホン酸塩の形態で結合している。

30

【0170】

好ましい実施形態において、蒸発ステップでは、組み込まれたアルコールストリッパー及び蒸発器が利用される。蒸発した蒸気ストリームは、異なるストリーム中で有機化合物の異なる濃度を有するように隔離することができる。蒸発器で凝縮したストリームも、異なるストリーム中で有機化合物の異なる濃度を有するように隔離することができる。アルコールは、廃蒸気を凝縮させて、蒸解ステップ中で蒸解液作製容器に戻すことにより、蒸発プロセスから回収することができる。蒸発プロセスからの清浄な凝縮物は、洗浄ステップで使用することができる。

40

【0171】

幾つかの実施形態において、組み込まれたアルコールストリッパーと蒸発器の系が使用され、そこで、脂肪族アルコールが蒸気ストリッピングにより取り出され、生ずるストリッパー生成物ストリームは、該ストリームから水を蒸発させることにより濃縮され、蒸発した蒸気は蒸気圧縮を使用して圧縮されて、熱的エネルギーを提供するために再使用される。

50

## 【 0 1 7 2 】

蒸発ステップ及び最終反応ステップからの加水分解物は、発酵可能な主として糖類を含有するが、全体のプロセス配置におけるリグニン分離の位置づけに依存してリグニンも含有し得る。加水分解物は、約 5 w t % から約 6 0 w t % の固体、例えば、約 1 0 w t % 、 1 5 w t % 、 2 0 w t % 、 2 5 w t % 、 3 0 w t % 、 3 5 w t % 、 4 0 w t % 、 4 5 w t % 、 5 0 w t % 又は 5 5 w t % などの固体濃度に濃縮することができる。加水分解物は発酵可能な糖類を含有する。

## 【 0 1 7 3 】

発酵可能な糖類は、セルロース、ガラクトグルコマンナン、グルコマンナン、アラビノグルクロノキシラン、アラビノガラクトタン、及びグルクロノキシランの、それらのそれぞれの短鎖オリゴマー及びモノマー生成物への加水分解生成物、即ち、グルコース、マンノース、ガラクトース、キシロース、及びアラビノースとして定義される。発酵可能な糖類は、例えば糖のスラリー又は乾燥した糖の固体として精製された形態で回収され得る。任意の知られている技法を、糖類のスラリーを回収するために、又は溶液を脱水して乾燥した糖の固体を製造するために使用することができる。

## 【 0 1 7 4 】

幾つかの実施形態において、発酵可能な糖類は、発酵されてバイオ化学物質又はバイオ燃料、例えば（限定されることは決してないが）、エタノール、イソプロパノール、アセトン、1 - ブタノール、イソブタノール、乳酸、コハク酸、又は任意の他の発酵生成物などを生成する。一部の発酵生成物は微生物又は酵素であってもよく、それは所望であれば回収することができる。

## 【 0 1 7 5 】

発酵がクロストリジウム属の細菌などの細菌を使用する場合、加水分解物をさらに処理して調節し pH を上げて、残留  $\text{SO}_2$  及び他の発酵阻害剤を除去することが好ましい。残留  $\text{SO}_2$ （即ち、ストリッピングによりその大部分を除去した後の）は、触媒的に酸化して、酸化により残留亜硫酸イオンを硫酸イオンに変換することができる。この酸化は、亜硫酸イオンを硫酸イオンに酸化する  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  などの酸化触媒を添加することにより達成することができ、それは、アセトン/ブタノール/エタノール（A B E）に発酵するための周知の行為である。好ましくは、残留  $\text{SO}_2$  は、約 1 0 0 p p m、5 0 p p m、2 5 p p m、1 0 p p m、5 p p m、又は 1 p p m 未満に減少させられる。

## 【 0 1 7 6 】

幾つかの実施形態において、該プロセスはリグニンを共生成物として回収することをさらに含む。スルホン化されたリグニンも、共生成物として回収することができる。ある実施形態において、プロセスは、スルホン化されたリグニンを燃焼させ又はガス化させて、再生された二酸化イオウを含むガストリーム中のスルホン化されたリグニンに含有されたイオウを回収し、次に、再生された二酸化イオウを再使用のためにリサイクルすることをさらに含む。

## 【 0 1 7 7 】

プロセスのリグニン分離ステップは、加水分解物からリグニンを分離するためであり、最終の反応ステップ及び蒸発の前又は後に位置づけすることができる。後に位置づけされれば、アルコールが蒸発ステップで除去されているので、次にリグニンが加水分解物から沈殿する。残存する水溶性のリグノスルホン酸塩は、加水分解物を、例えば、アルカリ土類酸化物、好ましくは酸化カルシウム（石灰）使用してアルカリ性条件（7 を超える pH）に変換することにより沈殿させることができる。合わされたリグニン及びリグノスルホン酸塩の沈殿は濾過することができる。リグニン及びリグノスルホン酸塩のフィルターケーキは、共生成物として乾燥することもでき、又はエネルギー製造のために燃焼又はガス化することもできる。濾過からの加水分解物は、回収して濃縮された糖溶液生成物として販売することもでき又はその後の発酵又は他の反応ステップでさらに処理することもできる。

## 【 0 1 7 8 】

本来の（スルホン化されていない）リグニンは疎水性であり、一方、リグノスルホン酸塩は親水性である。親水性のリグノスルホン酸塩は、固まる、凝集する、及び表面に固着する傾向がより小さい。幾つかの縮合及び分子量の増大を経たりリグノスルホン酸塩さえ、若干の溶解性（親水性）に寄与する $\text{HSO}_3$ 基を未だ有する。

#### 【 0 1 7 9 】

幾つかの実施形態において、可溶のリグニンは、溶媒が蒸発ステップで除去された後で、加水分解物から沈殿する。幾つかの実施形態において、反応性リグノスルホン酸塩は、過剰の石灰（又はアンモニアなどの他の塩基、）を脂肪族アルコールの存在下で使用して、加水分解物から選択的に沈殿される。幾つかの実施形態において、水和した石灰が、リグノスルホン酸塩を沈殿させるために使用される。幾つかの実施形態において、リグニンの部分が反応性形態で沈殿して、残存するリグニンは、スルホン化されて水溶性の形態にある。

10

#### 【 0 1 8 0 】

プロセスの発酵及び蒸留ステップは、アルコール又は有機酸などの発酵生成物の製造を意図されている。蒸解化学物質及びリグニンの除去、及びさらなる処理（オリゴマーの加水分解）の後、加水分解物は、如何なる発酵阻害剤も好ましくは除去され又は中和された水溶液中で主として発酵可能な糖類を含有する。加水分解物は、発酵されて、濃度が $1\text{ wt}\%$ から $20\text{ wt}\%$ の希薄なアルコール又は有機酸を生成する。希薄な生成物は、蒸留されるか又は当技術分野において知られた他の方法で精製される。

20

#### 【 0 1 8 1 】

エタノールなどのアルコールが製造される場合、その一部は、プロセス蒸解ステップにおける蒸解液作製のために使用することができる。幾つかの実施形態において、缶出液などの蒸留カラムストリームも、蒸発器凝縮物があってもなくても、セルロースを洗浄するために再使用することができる。幾つかの実施形態において、石灰は、生成物のアルコールを脱水するために使用することができる。副生物は、加水分解物から除去されて回収される。これらの副生物は、最終の反応ステップからの換気及び／又は蒸発ステップの凝縮物を処理することにより単離することができる。副生物は、例えば、フルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）、メタノール、酢酸、及びリグニン由来の化合物を含む。

30

#### 【 0 1 8 2 】

グルコースは、アルコール、有機酸、又はさらに他の発酵生成物に発酵することができる。グルコースは、甘味剤として使用するか又はそのフルクトース含有率を上げるために異性化することができる。グルコースは、パン酵母を製造するために使用することもできる。グルコースは、触媒的に又は熱的に種々の有機酸及び他の材料に変換することもできる。

#### 【 0 1 8 3 】

ヘミセルロースが出発原料のバイオマス中に存在する場合、液相の全部又は一部がヘミセルロース糖類及び可溶オリゴマーを含有する。上記のようにリグニンの大部分を該液体から除去して、水、多分若干のリグニン溶媒、ヘミセルロース糖類、及び蒸煮プロセスからの種々の少量成分を含有する発酵ブロス製造することが好ましい。この発酵ブロスは、直接、1種又は2種以上の他の発酵ストリームと組み合わせて使用するか、又はさらに処理することができる。さらなる処理は、蒸発による糖の濃縮；グルコース又は他の糖類（場合により、セルロースの糖化により得られる）の添加；種々の栄養素、例えば、塩、ビタミン、又は痕跡量の要素などの添加；pH調節；並びに酢酸及びフェノール性化合物などの発酵阻害剤の除去を含むことができる。条件付けステップの選択は、目標の生成物（単数または複数）及び使用される微生物（単数または複数）に特異的であるべきである。

40

#### 【 0 1 8 4 】

幾つかの実施形態において、ヘミセルロース糖類は、発酵されずに回収されて精製され、貯蔵されて販売されるか、又は特製品に変換される。例えば、キシロースは、キシリト

50

ールに変換することができる。

【0185】

リグニン生成物は、数通りの方法の1つ又は2つ以上を使用して、液相から容易に得ることができる。1つの簡単な技法は、全ての液体を蒸発させて除き、固体リグニンに富む残渣を生じさせることである。この技法は、リグニンの溶媒が水と非混和性であれば、特に有利である。さらなる他の方法は、リグニンを溶液から沈殿析出させることである。リグニンを沈殿させる方法の幾つかには、(1)例えば、リグニンがもはや可溶でなくなるまで、溶媒を液相から選択的に蒸発させることにより、リグニンの溶媒を液相から除去するが、水は除去しない方法、(2)リグニンがもはや可溶でなくなるまで、液相を水で希釈する方法、及び(3)液相の温度及び/又はpHを調節する方法が含まれる。遠心分離などの方法は、次にリグニンを捕捉するために利用することができる。リグニンを取り出すさらになお他の技法は、リグニンを選択的に取り出す連続した液液抽出に続いて、抽出溶媒を除去して比較的純粋なリグニンを回収する方法である。

10

【0186】

本発明に従って製造されたリグニンは、燃料として使用することができる。固体燃料として、リグニンは、エネルギー含有率において石炭と同程度である。リグニンは、液体燃料中で酸素化された成分として作用し、再生可能な燃料としての基準に適合しながら、オクタン価を上げることができる。本発明で製造されたリグニンは、ポリマー性材料として、及びリグニン誘導体を製造するための化学的前駆体として使用することもできる。スルホン化されたリグニンは、リグノスルホン酸塩生成物として販売するか、又は燃料価のために燃焼することができる。

20

【0187】

本発明は、開示されたプロセスを実施するために構成されたシステム、及びそれから製造される組成物も提供する。開示されたプロセスにより生ずる任意のストリームは、部分的に又は完全に回収し、精製し又はさらに処理して、及び/又は上市又は販売することができる。

【0188】

あるナノセルロースを含有する生成物は、例えば、高い透明性、優れた機械的強度、及び/又は増大したガス(例えば、 $O_2$ 又は $CO_2$ )バリア性を提供する。本発明で提供される疎水性ナノセルロース材料を含有するあるナノセルロースを含有する生成物は、例えば、抗加湿及び抗氷結コーティングとして有用であり得る。

30

【0189】

低い機械的エネルギー入力に基づいて、本発明で提供されるナノセルロースを含有する生成物は、強力な機械的処理の結果として通常生ずる欠陥が殆どないことにより特徴づけることができる。

【0190】

幾つかの実施形態は、センサー、触媒、抗微生物材料、電流輸送及びエネルギー貯蔵性能のための用途を有するナノセルロースを含有する生成物を提供する。セルロースナノ結晶は、金属性及び半導性ナノ小片鎖の合成を補助する能力を有する。

40

【0191】

幾つかの実施形態は、ナノセルロース及び炭素を含有する材料、例えばリグニン、グラファイト、グラフェン、又は炭素エアロゲルなど(これらに限定されない)を含有する複合体を提供する。

【0192】

セルロースナノ結晶は、界面活性剤の安定化する性質と組み合わせて種々の半導性材料のナノ構造を製作するために活用することができる。

【0193】

ナノセルロースにおける-OH側鎖基のある反応性表面は、化学種をグラフトして表面の異なる性質を獲得することを容易にする。表面の官能化により、自己アセンブリーを容易にする小片表面の化学的性質の調整、広範囲のマトリックスポリマー内の制御された分

50

散、及び小片 - 小片及び小片 - マトリックスの両方の結合強度の制御が可能になる。複合体は、透明であること、鋳鉄より大きい引っ張り強度を有すること、非常に低い熱膨張係数を有することができる。可能性のある用途には、バリアフィルム、抗微生物フィルム、透明なフィルム、可撓性ディスプレイ、ポリマーのための強化充填剤、生医学的埋め込み、医薬品、薬剤送達、繊維及び布地、電子コンポーネントのためのテンプレート、電子部品、分離膜、蓄電池、スーパーキャパシタ、電気活性ポリマー、及び多くのその他が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0194】

本発明に適したナノセルロースの他の用途には、強化されたポリマー、高強度紡績繊維及び布地、進歩した複合体材料、バリア及び他の性質のためのフィルム、コーティング、塗料、ラッカー及び接着剤のための添加物、切り替え可能な光学的デバイス、医薬品及び薬剤の送達系、骨の置換及び歯の修復、改善された紙、包装及び建築用の製品、食品添加物及び化粧品、触媒、並びにヒドロゲルが含まれる。

10

#### 【0195】

航空宇宙及び輸送のための複合体は、高い結晶化度から恩恵をこうむることができる。自動車用途には、ポリプロピレン、ポリアミド（例えばナイロン）、又はポリエステル（例えばPBT）とのナノセルロース複合体が含まれる。

#### 【0196】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、再生可能な及び生分解性の複合体のための強度増強添加物として適する。セルロース系ナノフィブリル構造は、包装、構造材料、器具、及び再生可能な繊維における応用のための破裂靱性の改善及び亀裂形成の防止のために2つの有機相間の結合剤として機能することができる。

20

#### 【0197】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、透明な及び寸法が安定な強度増強添加物及び可撓性ディスプレイ、可撓性回路、プリント可能なエレクトロニクス、及び可撓性ソーラーパネルにおける応用のための基材として適する。ナノセルロースは、基材シート中に組み込まれ、それは、例えば、真空濾過により形成され、加圧下で乾燥されてカレンダー加工される。シート構造中において、ナノセルロースは、充填材の凝集体間の結合材として機能する。形成されてカレンダー加工されたシートは平滑で可撓性である。

#### 【0198】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、複合体並びに亀裂の減少及び増強された靱性及び強度を可能にするセメント添加物のために適する。発泡された、多孔質のナノセルロース - コンクリートハイブリッド材料は、亀裂の減少及び強度の増大した軽量構造を可能にする。

30

#### 【0199】

ナノセルロースを用いる強度の増大は、高い強度、高い嵩、増大した水分及び酸素バリア性を有する充填材含有率の高い紙及びボール紙において応用するための結合面積及び結合強度の両方を増大させる。特に、パルプ及び紙産業は、本発明で提供されるナノセルロース材料から恩恵をこうむることができる。

#### 【0200】

ナノフィブリル化されたセルロースナノペーパーは、従来の紙よりも高い密度及び高い引っ張り機械的特性を有する。該ナノペーパーは、低い熱膨張及び優れた酸素バリア特性を有し、光学的に透明であり可撓性であることもできる。ナノペーパーの機能性は、炭素ナノチューブ、ナノクレイ又は導電性ポリマーのコーティングなどの他の構成要素を組み込むことにより、さらに拡大することができる。

40

#### 【0201】

多孔質ナノセルロースは、多孔性のバイオプラスチック、絶縁材及びプラスチック及び対生物活性膜及びフィルタとして使用することができる。高度に多孔質のナノセルロース材料は、濾過媒体の製作において並びに生医学的用途、例えば、透析膜のために一般に高い関心がある。

50

## 【0202】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、それらが、食品包装及び印刷紙における用途のための高い酸素バリア及び木材繊維に対する親和性を有すると期待されるので、コーティング材料として適する。

## 【0203】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、塗料、保護塗料及びワニスの耐久性を、UV照射により惹起される減耗から、改善するための添加物として適する。

## 【0204】

本発明で提供されるナノセルロース材料は、食品及び化粧品中における増粘剤として適する。ナノセルロースは、チキソトロピー性生分解性、寸法安定性の（温度及び塩添加に対して安定な）増粘剤として使用することができる。本発明で提供されるナノセルロース材料は、エマルション及び小片が安定化された発泡体のためのピカリング（Pickering）安定剤として適する。

10

## 【0205】

それらの生分解性と組み合わせたこれらのナノセルロース材料の大きい表面積は、それらを高度に多孔性の機械的に安定なエアロゲルのための魅力的な材料にする。ナノセルロースのエアロゲルは、95%以上の空孔率を示し、それらは延性で可撓性である。

## 【0206】

穿孔流体は、天然ガス及び石油産業、並びに大きい穿孔設備を使用する他の産業における穿孔に使用される流体である。穿孔流体は、潤滑し、静水学的圧力を提供し、ドリルを冷たく保ち、穿孔切削の孔をできるだけ清浄に保つために使用される。本発明で提供されるナノセルロース材料は、これらの穿孔流体への添加物として適する。

20

## 【実施例】

## 【0207】

実施例1：セルロースナノフィブリル及びセルロースナノ結晶の製造

## 【0208】

ユーカリチップ（湿潤で30グラム；水分46wt%）を、熱油浴中の250mLの反応器中で12wt%の $\text{SO}_2$ 、56wt%のエタノールを用いて、液対バイオマス比6で蒸解した。分画する化学物質溶液は、49.2gの95wt%エタノール溶液、23.5gの蒸留水、及び10.4gの $\text{SO}_2$ で構成された。時間及び温度を変化させて、重合度、小片形態、及び最終のフィブリル化ステップのための機械的エネルギー消費に対する効果を検討した。

30

## 【0209】

以下の条件を検討した。

分画温度145、分画時間45分  
分画温度145、分画時間60分  
分画温度165、分画時間15分  
分画温度165、分画時間30分  
分画温度165、分画時間45分  
分画温度165、分画時間60分  
分画温度165、分画時間75分  
分画温度165、分画時間90分

40

## 【0210】

分画後、パルプ（セルロースに富む固体）を、100gの50wt%エタノール／水を用いて60で（2回）、続いて500mLの蒸留水を用いて室温で（2回）洗浄した。洗浄されたパルプ（洗浄されたセルロースに富む固体）をカップバ数及び重合度について分析した。

## 【0211】

洗浄されたパルプを、次にDEPDシーケンスを使用して漂白した。例えば、145及び45分で処理した後の洗浄されたパルプは、8のカップバ数を有した。第1の漂白段階

50



で、二酸化塩素をパルプに対して 0.65 wt % 仕込みで 10 % のパルプ懸濁液に加えた。第 2 段階で、水酸化ナトリウムをパルプに対して 2.00 % 仕込みで、それと一緒に過酸化水素をパルプに対して 0.5 % 仕込みで、12 % のパルプ懸濁液に加えた。最終段階で、二酸化塩素をパルプに対して 1 % 仕込みで 10 % のパルプ懸濁液に加えた。漂白されたパルプを収率及び重合度について分析した。測定された重合度は漂白後僅かに増大したことが見出されたが、それは小さいセルロース断片が除去されたからである。

#### 【0212】

各処理条件について、漂泊されたパルプの 0.65 wt % 懸濁液を作製して Microfluidics (Westwood、マサチューセッツ州、米国) の M-110EH-30 マイクロ流動体化処理装置を、必要とされるサイズ低下のレベルに応じて 87  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、及び 400  $\mu\text{m}$  の内部の直径を有する相互作用チェンバーの組合せを使用して、30 回まで通過させた。30 kpsi までの一定の圧力を一定の速度の生成物ストリームにかけた。相互作用チェンバーの固定された幾何学的構造のマイクロチャンネルが生成物ストリームを高い速度に加速する。高速の生成物ストリームがそれ自体及び耐摩耗性表面 (多結晶性ダイヤモンド) に衝突するので、高い剪断力及び衝撃力により小片のサイズは減少する。温度は熱交換器により調節される。SEM 及び TEM による小片形態の観察のために通過毎に試料を採取した。

10

#### 【0213】

例えば、145 及び 45 分の分画時間で製造された材料を使用して、400  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 1 回通過すると破壊された繊維が生じた。200  $\mu\text{m}$  及び 87  $\mu\text{m}$  チェンバーを 1 回通過すると繊維及びフィブリルが生じた。200  $\mu\text{m}$  及び 87  $\mu\text{m}$  チェンバーを 5 回通過すると、SEM により示されるようなフィブリルが生じた。チェンバーをさらに多くの回数通過させると、増加したフィブリル化が示された。この結果は、145、45 分、及び水及びリグニンの溶媒中 12 % の  $\text{SO}_2$  のバイオマス分画で出発して、セルロースのナノフィブリルが生成し得ることを示した。エネルギー消費は約 860 kWh/トンであると見積もられた。

20

#### 【0214】

165 及び 15 分の分画時間で生成した材料を使用して、400  $\mu\text{m}$  及び 200  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 1 回通過させると、繊維及びフィブリルが生じた。200  $\mu\text{m}$  及び 87  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 5 回又は 10 回通過するとフィブリル及びホイスカーが生じた。200  $\mu\text{m}$  及び 87  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 30 回通過すると、SEM により観察されるように主としてホイスカーが生じた。

30

#### 【0215】

165 及び 90 分の分画時間で生成した材料を使用して、200  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 5 回通過させると、結晶が生じた。200  $\mu\text{m}$  及び 87  $\mu\text{m}$  のチェンバーを 5 回又は 30 回通過させると結晶が生じた。この結果は、セルロースのナノ結晶が、165、90 分、並びに水及びリグニン溶媒中 12 % の  $\text{SO}_2$  のバイオマス分画で出発して製造され得ることを示した。エネルギー消費は約 370 kWh/トンであると見積もられたが、相互作用チェンバーを通過する回数がより少なければ必要なエネルギーはより少なくてよいと考えられる。

40

#### 【0216】

図 5 は、この実施例 1 における分画時間に対するナノセルロースの重合度測定値を示すグラフである。図 6 は、この実施例 1 における分画時間に対するナノセルロースのカップ数測定値を示すグラフである。SEM 像により DP は、ナノフィブリルとナノ結晶の混合物を含むフィブリル化後のナノ材料タイプ/長さの優れた予測変数であることが確認された。

#### 【0217】

図 7 は、セルロースナノフィブリルの典型的な走査電子顕微鏡像である。図 8 は、セルロースナノ結晶の典型的な走査電子顕微鏡像である。図 9 は、セルロースナノ結晶 (ホイスカー) の典型的な透過電子顕微鏡像である。

50

## 【0218】

実施例2：軟質木材からのナノセルロース材料の製造

軟質木材の分画は、165 で60分間、12wt%のSO<sub>2</sub>、56wt%のエタノール、液対バイオマス比6を用いて実施した。機械的処理は、360Wで10分間の超音波処理を含み、ナノセルロースを生成させた。セルロースに富む固体の結晶化度は86%であると見積もられた。ナノセルロースの結晶化度は、86%であると見積もられ、このことは、前駆体材料及びナノセルロースの両方の高い結晶化度を示し、機械的処理中の結晶化度の減少は殆どないか又はないことを示す。ナノセルロース小片は、約20nmの平均幅及び約300nmから約1000nm又はそれを超える長さ範囲により特徴づけられる。

10

## 【0219】

実施例3：サトウキビ藁からのナノセルロース材料の製造

## 【0220】

サトウキビ藁の分画は、165 で60分間、12wt%のSO<sub>2</sub>、56wt%のエタノール、液対バイオマス比6を用いて実施した。機械的処理は、360Wで10分間の超音波処理を含み、ナノセルロースを生成させた。セルロースに富む固体の結晶化度は、80%を超えると見積もられた。ナノセルロースの結晶化度も80%を超えると見積もられ、このことは前駆体材料及びナノセルロースの両方の高い結晶化度を示し、機械的処理中の結晶化度の減少は殆どないか又はないことを示す。ナノセルロース小片は、約20nmの平均幅及び約300nmから約1000nm又はそれを超える長さ範囲により特徴づけられる。

20

## 【0221】

実施例4：リグニンの付着したセルロースナノフィブリルの製造

## 【0222】

ユーカリチップ(30湿潤グラム；水分46wt%)を、熱油浴中の250mLの反応器中で、145 で45分間、12wt%のSO<sub>2</sub>、56wt%エタノールを用いて、液対バイオマス比6で蒸解した。分画の化学物質溶液は、49.2gの95wt%エタノール溶液、23.5gの蒸留水、及び10.4gのSO<sub>2</sub>で構成された。パルプを500mLの蒸留水により室温で洗浄した(2回)。溶解されたスルホン化されていないリグニンは水に不溶性であり、繊維表面に沈殿する。エタノール/水による洗浄が実施されるとき

30

## 【0223】

生ずる材料は、0.65wt%における、上記の20回までの通過で微細流体化された。ナノセルロース生成物は、希薄な固体懸濁液として回収された。

## 【0224】

この詳細な記載において、如何にして本発明を理解し及び実行することができるかに関して、本発明の複数の実施形態及び非限定的例を参照した。本明細書において示した特徴及び利点の全ては提供しない他の実施形態も本発明の精神及び範囲から逸脱することなく利用することができる。本発明は、日常の実験及び方法及び本明細書中に記載したシステムの最適化を組み込む。そのような改変及び変形は、請求項により規定される本発明の範囲内であるとみなされる。

40

## 【0225】

追加の実施形態及び/又は上で論じた幾つかの実施形態のさらなる記載は、本明細書の付録に見出すことができる。

## 【0226】

本明細書中で引用した全ての出版、特許、及び特許出願は、あたかも各出版、特許、又は特許出願が具体的に且つ個々に本明細書中で公にされたように、それらの全体が参照により本願に組み込まれる。

## 【0227】

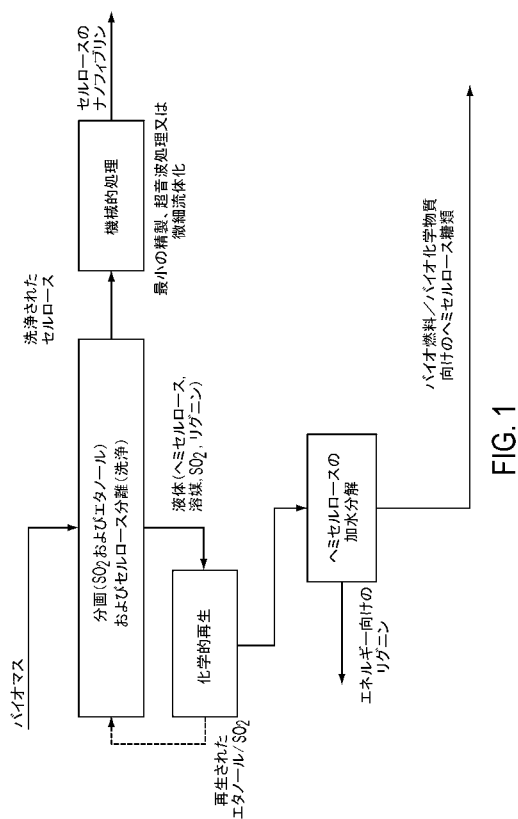
50

上で記載した方法及びステップがある順序で起こるある事象を示す場合、当業者は、あるステップの順序づけが改変され得て、そのような改変が本発明の変形と合致することを認識するであろう。それに加えて、該ステップのあるものは、可能な場合、平行なプロセスで同時に実施され、並びに逐次で実施され得る。

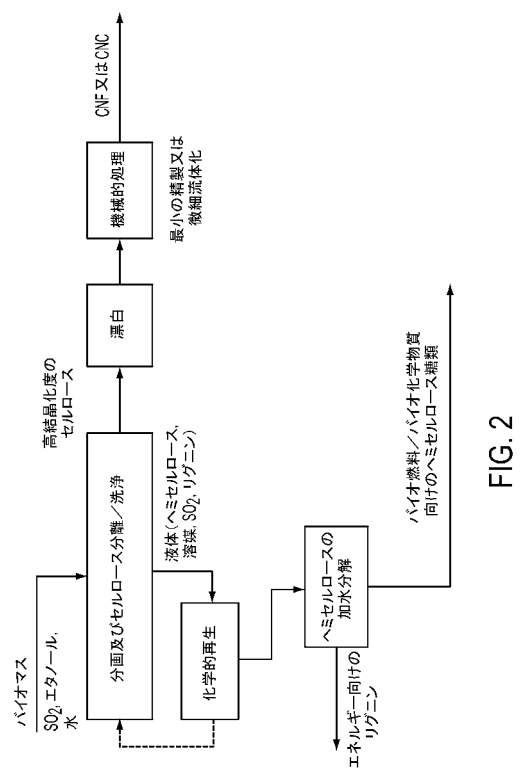
【 0 2 2 8 】

それ故、本開示の精神の内にあり又は本発明に等価である本発明の変形が添付の特許請求項に見出される限度まで、この特許はこれらの変形も同様に含むことが意図である。本発明は、請求される事物によってのみ限定されるものである。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

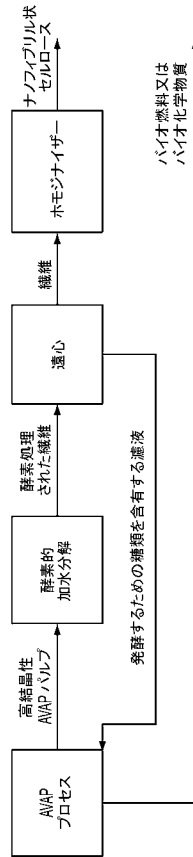


FIG. 3

【 図 4 】

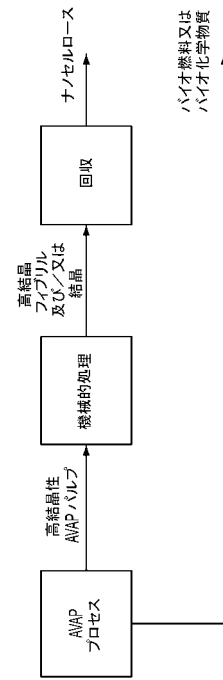


FIG. 4

【 図 5 】

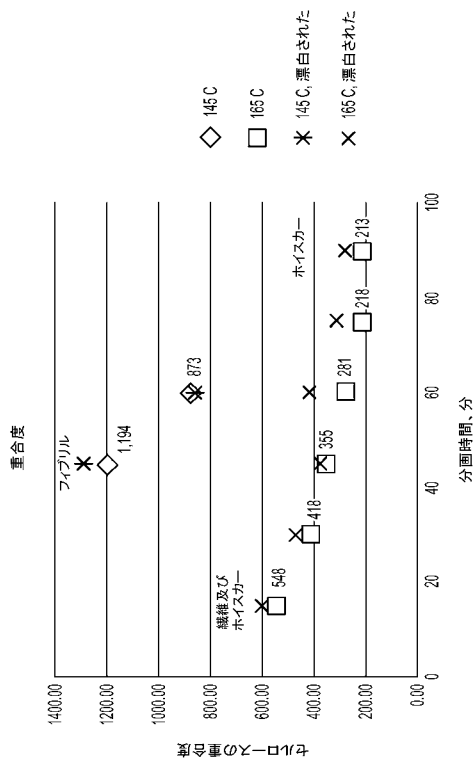


FIG. 5

【 図 6 】

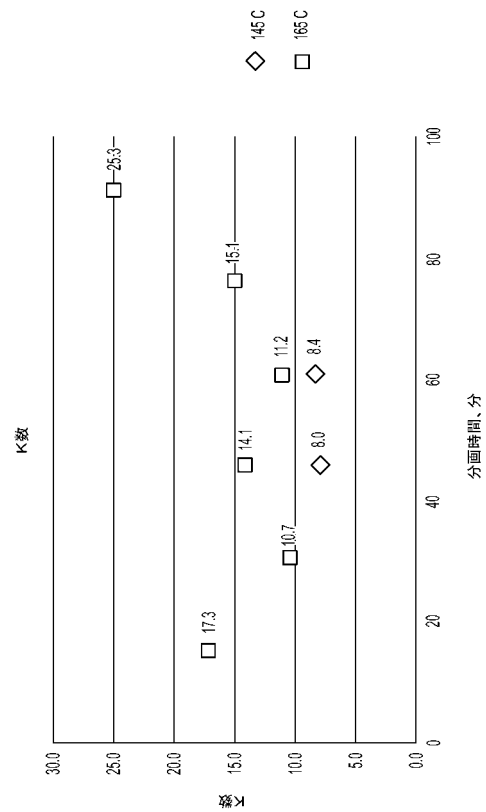


FIG. 6

【 図 7 】

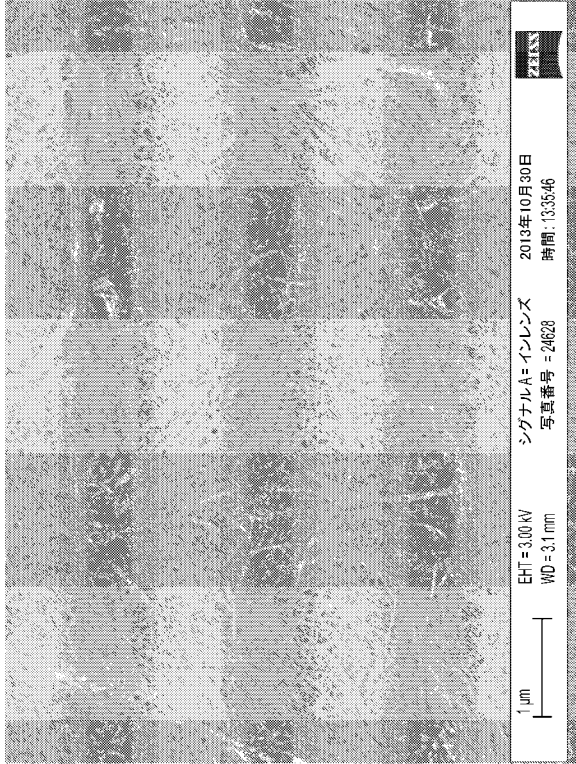


FIG. 7

【 図 8 】

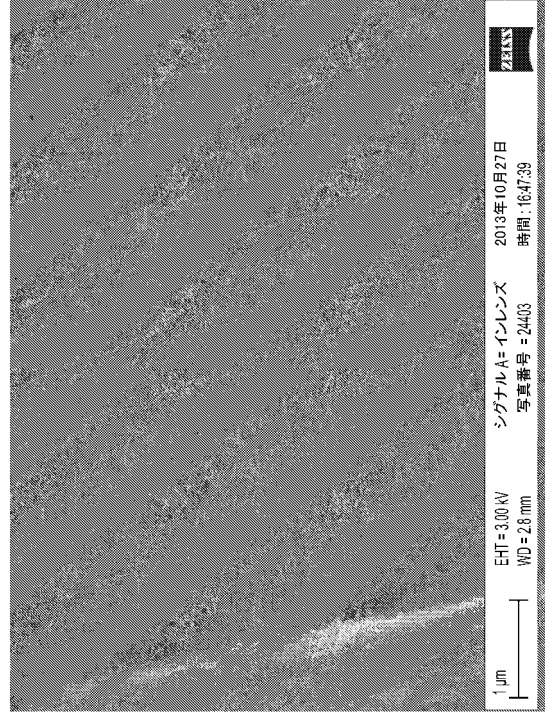


FIG. 8

【 図 9 】

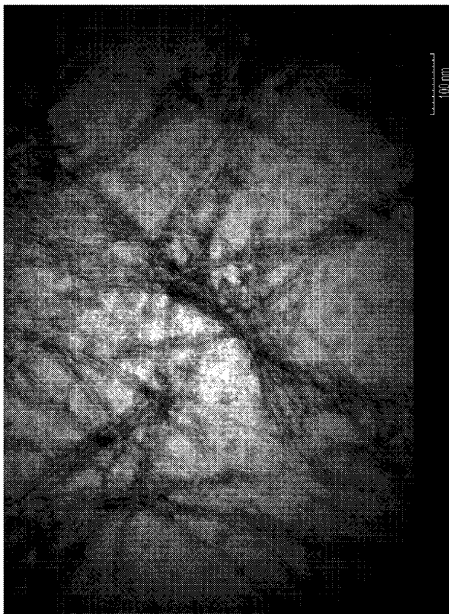


FIG. 9

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2013/072442

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C08B 15/00 (2014.01)

USPC - 162/21

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)

IPC(8) - C08B 15/00, 15/08; C07H 1/06 (2014.01)

USPC - 162/21, 83, 91; 435/277; 536/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
CPC - C08B 15/00, 15/08; C07H 1/06 (2013.01)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Orbit, Google Patents, Google Scholar

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/032514 A1 (SHOSEYOV et al) 15 March 2012 (15.03.2012) entire document	2, 26, 27
Y		3
X	US 5,348,589 A (BRAUNSTEIN et al) 13 September 1994 (13.09.1994) entire document	1, 4, 5, 9-12
Y		7, 8, 13-25
Y	US 2010/0288456 A1 (WESTLAND et al) 18 November 2010 (18.11.2010) entire document	3, 7, 8, 19
Y	US 7,977,473 B1 (LEE) 12 July 2011 (12.07.2011) entire document	15-25
Y	US 2008/0146701 A1 (SAIN et al) 19 June 2008 (19.06.2008) entire document	28-31
Y	US 2011/0165843 A1 (RETSINA et al) 07 July 2011 (07.07.2011) entire document	28-31
Y	WO 2012/097446 A1 (HUA et al) 26 July 2012 (26.07.2012) entire document	14, 25
Y	CN 1,432,087 A (SEALEY et al) 23 July 2003 (23.07.2003) entire document	13, 24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

\* 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 March 2014

Date of mailing of the international search report

04 APR 2014

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Blaine R. Copenheaver

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2013/072442

**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.:  
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:
  
3. ☒ Claims Nos.: 6  
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 additional fees, this Authority did not invite payment of 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.

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 14/092,906  
(32)優先日 平成25年11月27日(2013.11.27)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 14/092,908  
(32)優先日 平成25年11月27日(2013.11.27)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 14/092,910  
(32)優先日 平成25年11月27日(2013.11.27)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(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

(72)発明者 ネルソン, キンバリー  
アメリカ合衆国 ジョージア州 3 0 3 1 7 , アトランタ, ローカストストリート エヌイー 2  
1 3  
(72)発明者 レツィナ, シオドーラ  
アメリカ合衆国 ジョージア州 3 0 3 0 8 , アトランタ, ペンアヴェニュー 8 3 6  
(72)発明者 ビッカネン, ヴェサ  
アメリカ合衆国 ジョージア州 3 0 3 2 9 , アトランタ, ワイルドクリフサークル 1 2 5 3  
(72)発明者 オコナー, ライアン  
アメリカ合衆国 ミネソタ州 5 5 3 6 4 , ミネトリスタ, ノースサンダーズレイクドライブ 2  
6 0 8

Fターム(参考) 4C083 AD261 CC01 DD41  
4C090 AA08 BA24 BB63 BC10 BD19 BD23 CA01 CA46 DA03 DA28  
DA31