

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月25日(25.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/019046 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 17/32 (2006.01) A01G 24/30 (2018.01)
A01G 7/00 (2006.01) C09K 101/00 (2006.01)
A01G 24/27 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026256

(22) 国際出願日: 2023年7月18日(18.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-115287 2022年7月20日(20.07.2022) JP
特願 2023-030760 2023年3月1日(01.03.2023) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柴田 晃 (SHIBATA, Akira); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中村 明彦 (NAKAMURA, Akihiko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOIL-IMPROVING AGENT

(54) 発明の名称: 土壌改良剤

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a soil-improving agent that contains a lignin-based compound as an active ingredient and is capable of efficiently increasing the amounts of microorganisms and inorganic component in soil. The present invention provides: a soil-improving agent including a lignin sulfonic acid having 0.1-5.0 wt% of a phenolic hydroxyl group, 1.0-15.0 wt% of a methoxyl group, and at least 2.0% of sulfur atom content derived from a sulfonate group; an improved soil composition including the soil-improving agent and soil; a method for producing improved soil, the method involving adding the soil-improving agent to soil; and a method for producing plants by using the improved soil composition.

(57) 要約: 本発明は、リグニン系化合物を有効成分とし、土壌中の微生物量や無機成分量の効率的な向上を図ることができる土壌改善剤の提供を目的とする。本発明は、以下を提供する: フェノール性水酸基含量が0.1~5.0重量%、メトキシ基含量が1.0~15.0重量%、スルホン基由来の硫黄原子含量が2.0%以上であるリグニンスルホン酸を含む、土壌改良剤; 土壌改良剤と土壌を含む、改良土壌組成物; 土壌改良剤を土壌に添加することを含む、改良土壌の調製方法; 改良土壌組成物を用いて植物を生産する、植物の生産方法。



WO 2024/019046 A1

明 細 書

発明の名称： 土壌改良剤

技術分野

[0001] 本発明は、土壌改良剤に関する。

背景技術

[0002] 土壌の性質は、農業をはじめとする土壌を用いる産業において重要である。中でも、微生物や無機成分を豊富に含む土壌は、これを用いる作物の栽培において、作物の病害の抑制、連作障害の抑制、有機農業の実現等のメリットがある。

[0003] 土壌改良剤として、例えば、特許文献1には、アルカリニトロベンゼン酸化によるアルデヒド収率が5質量%以上であり、重量平均分子量が300以上100,000以下であり、水に対する接触角が15°以上である、ソーダリグニン等のリグニン分解物を有効成分とする土壌改良剤が土壌の硬度を低下させることが記載されている。また、特許文献2には、リグニン含有材料から所定の有機溶媒を含む溶媒で抽出されたリグニン誘導体を含む土壌改良剤が、土壌の菌叢構造を維持しつつ団粒を促進することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-190448号公報

特許文献2：特開2021-80367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1及び2には、土壌中の微生物の増殖、無機成分の増加効果については何ら記載されていない。本発明は、リグニン系化合物を有効成分とし、土壌中の微生物量や無機成分量の効率的な向上を図ることができる土壌改善剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の〔１〕～〔９〕を提供する。

〔１〕 フェノール性水酸基含量が０．１～５．０重量％、メトキシ基含量が１．０～１５．０重量％、スルホン基由来の硫黄原子含量が２．０％以上であるリグニンスルホン酸を含む、土壌改良剤。

〔２〕 リグニンスルホン酸の、
硫黄原子含量が１．０重量％以上であること、
ナトリウム原子含量が０．３重量％以上であること、及び
還元性糖類含量が０．１重量％以上であること、
の少なくともいずれかを満たす、〔１〕に記載の剤。

〔３〕 リグニンスルホン酸のカルボキシ基含量が、０．１～４．５ mmol / g である、〔１〕又は〔２〕に記載の剤。

〔４〕 リグニンスルホン酸の重量平均分子量（ M_w ）が３，０００以上である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の剤。

〔５〕 リグニンスルホン酸が、（ポリ）アルキレンオキシドに由来する置換基を有する、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の剤。

〔６〕 土壌が農業用土壌である、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の剤。

〔７〕 フェノール性水酸基含量が０．１～５．０重量％、メトキシ基含量が１．０～１５．０重量％、スルホン基由来の硫黄原子含量が２．０％以上であるリグニンスルホン酸を含む、土壌用バイオスティミュラント。

〔８〕 〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の剤又は〔７〕に記載のバイオスティミュラントと土壌を含む、改良土壌組成物。

〔９〕 〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の剤又は〔７〕に記載のバイオスティミュラントを土壌に添加することを含む、改良土壌の調製方法。

〔１０〕 〔８〕に記載の改良土壌組成物を用いて植物を生産する、植物の生産方法。

〔１１〕 フェノール性水酸基含量が０．１～５．０重量％、メトキシ基含

量が1.0～15.0重量%、スルホン基由来の硫黄原子含量が2.0%以上であるリグニンスルホン酸の、土壌改良剤又はバイオスティミュラント製造のための使用。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、様々な土壌に適用可能な土壌改良剤が提供される。本発明の土壌改良剤は、土壌中の微生物を増殖させ、無機成分を増加させることができる。そのため、農業分野において利用することにより、農作物の増収を導くことができ、有機農業を実現、普及させることができる。

発明を実施するための形態

[0008] [1. リグニンスルホン酸成分]

本発明の土壌改良剤は、リグニンスルホン酸成分を含有する。

[0009] [リグニンスルホン酸]

リグニンスルホン酸成分は、リグニンスルホン酸を主に含む成分であり、通常、パルプの亜硫酸蒸解に由来する。リグニンスルホン酸は、リグニンのヒドロキシフェニルプロパン構造の側鎖 α 位の炭素が開裂してスルホン基が導入された骨格を有する化合物である。

[0010] リグニンスルホン酸は、塩の形態を取りうる。塩としては例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩ならびに有機アンモニウム塩が挙げられ、このうち、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カルシウム・ナトリウム混合塩が好ましい。

[0011] [置換基]

リグニンスルホン酸は、スルホン基以外の置換基を含む。置換基は、リグニン由来の置換基でもよいし、変性処理により導入される、本来のリグニンが有しない置換基でもよい。置換基としては、例えば、水酸基（フェノール性水酸基、アルコール性水酸基）、メトキシル基、カルボキシル基、スルホメチル基、アミノメチル基、（ポリ）アルキレンオキシド基が挙げられる。これらのうち、フェノール性水酸基、メトキシル基、スルホン基、（ポリ）アルキレンオキシド基を所定の範囲で含むことがより好ましい。これに

より、植物の生長を促進することができる。

[0012] フェノール性水酸基

フェノール性水酸基は、一般に、ベンゼン等の芳香環に直接結合した水酸基である。フェノール性水酸基含量は、リグニンスルホン酸成分全量に対し 0.1 重量%以上が好ましく、0.5 重量%以上がより好ましく、1.0 重量%以上がさらに好ましく、1.1 重量%以上がさらにより好ましい。上限は、5.0 重量%以下が好ましく、4.0 重量%以下がより好ましく、3.0 重量%以下がさらに好ましく、2.7 重量%以下がさらにより好ましい。したがって、リグニンスルホン酸のフェノール性水酸基含量は、0.1～5.0 重量%が好ましく、0.5～4.0 重量%がより好ましく、1.0～3.0 重量%がさらに好ましく、1.1～2.7 重量%がさらにより好ましい。フェノール性水酸基含量は、分光光度計による吸光度の測定値から定量できる。

[0013] メトキシシル基

メトキシシル基は、式： $-\text{OCH}_3$ で表される基である。メトキシシル基含量は、リグニンスルホン酸成分全量に対し 1.0 重量%以上が好ましく、3.0 重量%以上がより好ましく、5.0 重量%以上がさらに好ましく、6.0 重量%以上がさらにより好ましい。上限は、15.0 重量%以下が好ましく、13.0 重量%以下がより好ましく、12.0 重量%以下がさらに好ましく、11.5 重量%以下がさらにより好ましい。したがって、メトキシシル基含量は、1.0～15.0 重量%が好ましく、3.0～13.0 重量%がより好ましく、5.0～12.0 重量%がさらに好ましく、6.0～11.5 重量%がさらにより好ましい。リグニンが有するメトキシシル基含量は、Viebock 及び Schwappach 法により測定できる。

[0014] スルホン基

スルホン基（スルホン酸基、スルホ基）は、一般に、式： $-\text{SO}_3^--\text{M}^+$ （M はカウンターカチオン（例えば、H、Na、Ca、Mg、 NH_4 ）である）で表される基である。スルホン基含量は、スルホン基由来の硫黄原子含量（ス

ルホン基S含量)により示すことができる。スルホン基S含量は、リグニンスルホン酸成分全量に対し2.0%以上が好ましく、3.0%以上がより好ましく、4.0%以上がさらに好ましく、4.5%以上がさらにより好ましい。上限は、特に制限はないが、10.0%以下が好ましく、9.0%以下がより好ましく、8.0%以下がさらに好ましく、7.0%以下が更により好ましい。したがって、スルホン基S含量は、2.0~10.0%が好ましく、3.0~9.0%がより好ましく、4.0~8.0%がさらに好ましく、4.5~7.0%がさらにより好ましい。スルホン基S含量は、リグニンスルホン酸中の全硫黄原子含量から、無機態の硫黄原子含量を差し引くことにより求めることができる。

[0015] ーカルボキシル基ー

カルボキシル基は、一般に、式： $-COOM^+$ (Mはカウンターカチオン (例えば、H、Na、Ca、Mg、 NH_4) である) で表される基である。カルボキシル基含量が所定範囲であることが好ましい。すなわち、リグニンスルホン酸成分重量あたり0.1mmol/g以上が好ましく、0.3mmol/g以上がより好ましく、0.5mmol/g以上がさらに好ましい。上限は、4.5mmol/g以下が好ましく、4.0mmol/g以下がより好ましく、3.0mmol/g以下がさらに好ましい。したがって、カルボキシル基含量は、0.1~4.5mmol/gが好ましく、0.3~4.0mmol/gがより好ましく、0.5~3.0mmol/gがさらに好ましい。カルボキシル基含量は、中和滴定により求めることができる。

[0016] ー(ポリ)アルキレングリコール基ー

(ポリ)アルキレングリコール基は、(ポリ)アルキレンオキシドに由来する置換基である。ポリアルキレングリコールを構成するアルキレンオキシド単位の平均付加モル数は、通常1以上、5以上又は10以上、好ましくは15以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは25以上、又は30以上、更により好ましくは35以上である。これにより、分散性が良好となり得る。中でも、50以上、60以上、70以上、80以上又は90以上であ

ることにより、水面拡張性がより向上するので好ましい。上限は、通常、300以下又は200以下、好ましくは190以下、より好ましくは180以下、更に好ましくは170以下である。これにより分散保持性の低下が抑制され得る。従って、平均付加モル数は、通常10～200、好ましくは15～190、より好ましくは20～180、更に好ましくは25～170である。一方、好ましくは25～300であり、より好ましくは30～200であり、さらに好ましくは35～150でもよい。ポリアルキレングリコールの炭素原子数は特に限定されず、通常、2～18であり、好ましくは2～4であり、より好ましくは2～3である。アルキレンオキシド単位としては例えば、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、ブチレンオキシド単位が挙げられ、エチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位が好ましい。(ポリ)アルキレンオキサイド基を含むリグニンスルホン酸としては、例えば、国際公開第2021/066166号に記載されるリグニン誘導体が挙げられる。

[0017] [無機成分]

リグニンスルホン酸成分は、無機成分をさらに含んでもよい。無機成分としては、例えば、硫黄、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、窒素、リン、カリウム、鉄等の無機塩、アンモニア、これらの無機塩の酸化物(例えば、酸化硫黄、酸化マグネシウム、酸化カルシウム)、水酸化物(例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム)、炭酸化物(例えば、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム)、硝酸が挙げられる。無機成分の態様は特に限定されず、リグニンスルホン酸のカウンターカチオン、遊離の無機成分(例えば、リグニンスルホン酸製造時に添加された無機成分)でもよい。これらのうち、硫黄、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、窒素、リン、カリウムのうち少なくともいずれかを含むことが好ましい。

[0018] 一硫黄イオン

硫黄イオンの含有量は、リグニンスルホン酸に含まれる硫黄原子含量(全

S 含量)として表すことができる。全 S 含量は、1.0 重量%以上、2.0 重量%以上又は 3.0 重量%以上が好ましく、4.0 重量%以上がより好ましく、5.0 重量%以上がさらに好ましい。上限は、特に制限はないが、10.0 重量%以下が好ましく、9.0 重量%以下がより好ましく、8.0 重量%以下がさらに好ましい。従って、S 含量は、1.0~10.0 重量%、2.0~10.0 重量%又は 3.0~10.0 重量%が好ましく、4.0~9.0 重量%がより好ましく、5.0~8.0 重量%がさらに好ましい。全 S 含量は、ICP 発光分光分析法により定量できる。

[0019] 一酸化硫黄ー

リグニンスルホン酸は、酸化硫黄を含んでもよい。酸化硫黄としては、例えば、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3)、四酸化硫黄 (SO_4) が挙げられ、 SO_3 、 SO_4 が好ましい。 SO_3 含量は、 SO_3 が SO_4 態へと変化する可能性があり、通常、0 重量%以上であり、0.001 重量%以上が好ましく、0.005 重量%以上がより好ましく、0.01 重量%以上又は 0.04 重量%以上がさらに好ましい。上限は、3.0 重量%以下が好ましく、2.0 重量%以下がより好ましく、1.0 重量%以下がさらに好ましく、0.5 重量%以下がさらにより好ましい。従って、 SO_3 含量は、通常、0~3.0 重量%であり、0.001~3.0 重量%が好ましく、0.005~2.0 重量%がより好ましく、0.01~1.0 重量%がさらに好ましく、0.04~0.5 重量%がさらにより好ましい。 SO_4 含量は、0.2 重量%以上が好ましく、0.4 重量%以上がより好ましく、0.5 重量%以上、2.0 重量%以上又は 3.0 重量%以上がさらに好ましい。上限は、10 重量%以下が好ましく、9.5 重量%以下がより好ましく、9.0 重量%以下がさらに好ましい。従って、 SO_4 含量は、0.2~10 重量%が好ましく、0.4~9.5 重量%がより好ましく、0.5~9.0 重量%がさらに好ましく、2.0~9.0 重量%又は 3.0~9.0 重量%がさらにより好ましい。酸化硫黄含量は、イオンクロマト法により定量できる。

[0020] ースルホン基 S の全 S 含量に占める割合ー

リグニンスルホン酸に含まれる硫黄原子含量に占めるスルホン基由来の硫黄原子含量の割合は、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましい。上限は、通常、0.9以下、好ましくは0.8以下であるが特に制限はない。

[0021] $-\text{SO}_3$ の SO_4 に占める割合

リグニンスルホン酸に含まれる SO_3 含量の SO_4 含量に対する比率は、通常、0以上であり、0.01以上が好ましく、0.02以上がより好ましい。上限は、0.05以下が好ましく、0.03未満がより好ましい。

[0022] ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン

Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の各イオン含量は、それぞれの原子含量として表すことができる。ナトリウム原子含量（Na含量）は、0.3重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましく、1.0重量%以上が更に好ましい。上限は、特に制限はないが、10.0重量%以下が好ましく、9.0重量%以下がより好ましく、8.0重量%以下がより好ましい。従って、Na含量は、0.3～10.0重量%が好ましく、0.5～9.0重量%がより好ましく、1.0～8.0重量%が更に好ましい。カルシウム原子含量（Ca含量）は、0.001重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.03重量%以上が更に好ましい。上限は、3.0重量%以下が好ましく、1.0重量%以下がより好ましい。従って、Ca含量は、0.001～3.0重量%が好ましく、0.01～1.0重量%がより好ましく、0.03～1.0重量%が更に好ましい。マグネシウム原子含量（Mg含量）は、0.05重量%以上が好ましく、0.07重量%以上がより好ましく、0.1重量%以上、0.5重量%以上、1.0重量%以上、2.0重量%以上、3.0重量%以上又は3.2重量%以上が更に好ましい。上限は、10.0重量%以下が好ましく、8.0重量%以下がより好ましく、5.0重量%以下が更に好ましい。従って、Mg含量は、0.05～10.0重量%が好ましく、0.07～8.0重量%がより好ましく、0.1～5.0重量%、0.5～5.0重量%、1.0～5.0重量%、2.0～5.0重量%が更に好ましい。

、0重量%、3.0～5.0重量%又は3.2～5.0重量%が更に好ましい。Na含量、Ca含量及びMg含量は、誘導結合プラズマ（ICP）法により定量できる。

[0023] 還元性糖類

リグニンスルホン酸成分は、還元性糖類をさらに含むことが好ましい。本明細書において、還元性糖類とは、還元性を有する、すなわち、塩基性溶液中でアルデヒド基又はケトン基を生じる性質を有する糖類をいう。還元性糖類としては、例えば、すべての単糖類；マルトース、ラクトース、アラビノース、スクロースの転化糖等の二糖類；多糖類が挙げられる。還元性糖類は、通常、セルロース、ヘミセルロース、及びそれらの分解物を含む。セルロース及びヘミセルロースの分解物としては、例えば、ラムノース、ガラクトース、アラビノース、キシロース、グルコース、マンノース、フルクトース等の単糖類；キシロオリゴ糖、セロオリゴ糖等のオリゴ糖類；これらの変性物が挙げられる。変性物とは、酸化、スルホン化等の化学変性物であり、例えば、ヒドロキシル基、アルデヒド基、カルボニル基、及びスルホ基等の官能基が糖の骨格中に導入された糖誘導体、当該糖誘導体2つ（2種）以上が結合した化合物が挙げられる。

[0024] 還元性糖類含量は、0.1重量%以上が好ましく、0.3重量%以上がより好ましく、0.5重量%以上、又は2.0重量%以上がさらに好ましい。上限は、35重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましい。したがって、還元性糖類含量は、0.1～35重量%が好ましく、0.3～30重量%がより好ましく、0.5～25重量%、又は2.0～25重量%がさらに好ましい。還元性糖類の含有量は、Somogyi-Schaffer法によりグルコース量換算値として算出できる。

[0025] [他の成分]

リグニンスルホン酸成分は、上記以外の成分を含んでもよい。例えば、有機成分、灰分が挙げられる。有機成分としては、例えば、ギ酸、酢酸、

プロピオン酸、バレリアン酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸等の低分子有機物（例えば、炭素原子数5以下の有機酸）が挙げられる。低分子有機物は1種単独で含んでいてもよく、複数種類を含んでいてもよい。

[0026] 低分子有機物量は、0.01重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましく1重量%以上がさらに好ましい。上限は、25重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく15重量%以下がさらに好ましい。したがって、低分子有機物量は、0.01～25重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく1～15重量%がさらに好ましい。低分子有機物量は、例えば、エーテル抽出によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる有機酸の分別定量における酢酸画分の量として測定できる。

[0027] [重量平均分子量（R1）]

リグニンスルホン酸成分の重量平均分子量（R1）は、3,000以上が好ましく、3,500以上がより好ましく、3,700以上がさらに好ましく、4,000以上がさらにより好ましい。上限は、特に制限されないが、50,000以下が好ましく、40,000以下がより好ましく、35,000以下がさらに好ましい。したがって、重量平均分子量（R1）は、3,000～50,000が好ましく、3,500～50,000がより好ましく、3,700～40,000がさらに好ましく、4,000～35,000がさらにより好ましい。本明細書において重量平均分子量（R1）は、GPCにより、示差屈折率検出器（RI）を用いて求められる重量平均分子量である。

[0028] [重量平均分子量（UV）]

リグニンスルホン酸成分の重量平均分子量（UV）は、4,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、6,000以上がさらに好ましい。上限は、特に制限されないが、70,000以下がより好ましく、60,000以下がさらに好ましく、50,000以下がさらにより好ましい。したがって、重量平均分子量（UV）は、4,000～70,000が好ましく、5,000～60,000がより好ましく、6,000～50,000

Oがさらに好ましい。本明細書において重量平均分子量（UV）は、GPCにより、紫外可視吸光度検出器を用いて求められる重量平均分子量である。

[0029] ー重量平均分子量の比率 $R I / UV$ ー

重量平均分子量（RI）の重量平均分子量（UV）に対する比率は、0.95以下が好ましく、0.93以下がより好ましい。下限は、通常0.4以上、好ましくは0.5以上であり、特に制限はない。

[0030] リグニンスルホン酸成分としては、例えば、サンリグホン（日本製紙社より2022年7月以降に販売予定）のうち、上記置換基、無機分量のものを選択して用いてもよい。

[0031] [1. 2 リグニンスルホン酸成分の製造方法]

リグニンスルホン酸成分の製造方法は、特に限定されないが、例えば、リグノセルロース原料から亜硫酸処理を経る方法、リグニンを分解しスルホン化する方法により製造できる。製造条件を調整することにより、リグニンスルホン酸成分が有する置換基の種類及び含有量、並びに、無機成分、還元性糖類等の各成分の種類及び含有量を調整できる。

[0032] ー原料ー

原料の一例としてのリグノセルロース原料は、構成体中にリグノセルロースを含むものであれば特に限定されるものではない。例えば、木材、非木材等のパルプ原料が挙げられる。木材としては、たとえば、ラジアータパイン、エゾマツ、アカマツ、スギ、ヒノキ等の針葉樹木材、シラカバ、ブナ等の広葉樹木材が挙げられる。木材の樹齢、採取部位は問わない。そのため、互いに樹齢の異なる樹木から採取された木材や、互いに樹木の異なる部位から採取された木材を組み合わせ用いてもよい。非木材としては、例えば、竹、ケナフ、葦、稲が挙げられる。リグノセルロース原料は、1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

[0033] 原料の他の例としてのリグニンとしては、例えば、天然由来のもの、人工的に製造されたもの（例えば、ヒドロキシケイ皮アルコール類縁体の脱水素重合物）が挙げられる。

[0034] ー亜硫酸処理ー

亜硫酸処理は、亜硫酸及び亜硫酸塩の少なくともいずれかをリグノセルロース原料に接触させて行うことができる。亜硫酸処理の条件は、特に限定されず、リグノセルロース原料に含まれるリグニンの側鎖の α 炭素原子にスルホ基が導入され得る条件であればよい。

[0035] 亜硫酸処理は、亜硫酸蒸解法により行うことが好ましい。これにより、リグノセルロース原料中のリグニンをより定量的にスルホ化することができる。亜硫酸蒸解法は、亜硫酸及び亜硫酸塩の少なくともいずれかの溶液（例えば、水溶液、蒸解液）中で、リグノセルロース原料を高温下で反応させる方法である。当該方法は、サルファイトパルプの製造方法として工業的に確立されており、実施されているため、経済性及び実施容易性の面で有利である。

[0036] 亜硫酸塩の塩としては、亜硫酸蒸解を行う場合、例えば、マグネシウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。

[0037] 亜硫酸及び亜硫酸塩の少なくともいずれかの溶液における亜硫酸（ SO_2 ）濃度は、特に限定されないが、反応薬液100mLに対する SO_2 の質量（g）の比率が、1g/100mL以上が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には2g/100mL以上がより好ましい。上限は、20g/100mL以下が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には15g/100mL以下がより好ましい。 SO_2 濃度は、1g/100mL～20g/100mLが好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には2g/100mL～15g/100mLがより好ましい。

[0038] 亜硫酸処理のpH値は特に限定されないが、通常は10以下である。亜硫酸蒸解を行う場合、酸性下で行うことが好ましく、pH5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。これにより、リグニン誘導体（例えば、リグニンスルホン酸）を効率よく取り出すことができ、より高品質のパルプを得ることができる。pH値の下限は、0.1以上が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には0.5以上がより好ましい。亜硫酸処理の際のpH値は、0.1～

10が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には0.5～5がより好ましく、0.5～3が更に好ましい。

[0039] 亜硫酸処理の温度は特に限定されないが、170℃以下が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には150℃以下がより好ましい。下限は、70℃以上が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には100℃以上がより好ましい。亜硫酸処理の温度条件は、70～170℃が好ましく、亜硫酸蒸解を行う場合には100～150℃がより好ましい。

亜硫酸処理の処理時間は特に限定されなく、亜硫酸処理の諸条件にもよるが、0.5～24時間が好ましく、1.0～12時間がより好ましい。

[0040] 亜硫酸処理においては、リグニンスルホン酸にカウンターカチオンを供給する化合物を添加することが好ましい。カウンターカチオンを供給する化合物を添加することにより、亜硫酸処理におけるpH値を一定に保つことができる。カウンターカチオンを供給する化合物としては、例えば、MgO、Mg(OH)₂、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、NH₃、NH₄OH、NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃が挙げられる。カウンターカチオンは、マグネシウムイオン、ナトリウムイオンが好ましい。

[0041] 亜硫酸処理において、亜硫酸及び亜硫酸塩の少なくともいずれかの溶液を用いる場合、溶液には必要に応じて、SO₂のほかに、上記カウンターカチオン（塩）、蒸解浸透剤（例えば、アントラキノンスルホン酸塩、アントラキノン、テトラヒドロアントラキノン等の環状ケトン化合物）を含ませてもよい。

[0042] 亜硫酸処理を行う際に用いる設備に限定はなく、例えば、一般に知られている溶解パルプの製造設備等を用いることができる。

[0043] 亜硫酸及び亜硫酸塩の少なくともいずれかの溶液から中間生成物を分離するには、常法に従って行えばよい。分離方法としては、例えば、亜硫酸蒸解後の亜硫酸蒸解排水の分離方法（例えば、ろ過）が挙げられる。

[0044] 亜硫酸処理により得られる（例えば、亜硫酸溶液の不溶解物をろ過後のろ液又はろ過残渣として、好ましくはろ液として得られる）リグニンスルホン

酸は、そのまま、又は必要に応じて濃縮して有効成分であるリグニンスルホン酸成分として用いてもよい。一方、必要に応じてさらに他の処理を行ってもよい。これにより、純度を高めることができ、又は、原料が本来有しない他の置換基を導入できる。他の処理としては、例えば、アルカリ処理、酸化処理、透析処理、限外濾過処理、修飾処理及びこれらの組み合わせが挙げられる。

[0045] (アルカリ処理)

アルカリ処理は、対象サンプルをアルカリ性条件下におけばよい。アルカリ性条件下におくとは、通常、pH値が8以上、好ましくはpH値が9以上の水溶液下におくことをいう。pH値の上限は、通常、14である。

[0046] アルカリ処理においては、通常、アルカリ性物質を亜硫酸処理物に接触させる。アルカリ性物質は、特に限定されないが、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアが挙げられる。中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムが好ましい。アルカリ性物質は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 亜硫酸処理物にアルカリ性物質を接触させる方法としては、亜硫酸処理物の分散液又は溶液（例えば、水分散液、水溶液）を調製し、該分散液又は溶液中にアルカリ性物質を添加する方法や、亜硫酸処理物にアルカリ性物質の溶液又は分散液（例えば、水分散液、水溶液）を添加する方法が例示される。

[0048] アルカリ処理の温度は特に限定されないが、40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。上限は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下がさらに好ましい。

[0049] アルカリ処理におけるアルカリ性物質の量は、亜硫酸処理物の固形分質量に対して、或いは、アルカリ処理抽出物を水性溶媒（例えば、水）に分散した水溶液又は分散液を調製する場合、水溶液又は分散液の質量に対して、0.5～40質量%が好ましく、1.0～30質量%がより好ましい。

[0050] アルカリ処理の時間は特に限定されないが、0.1時間以上が好ましく、0.5時間以上がより好ましい。上限は、10時間以下が好ましく、6時間以下がより好ましい。

[0051] アルカリ処理に先立ち、必要に応じて、亜硫酸処理物の溶解、分散処理、濃度の調整（水等の水性溶媒の溶液又は分散液の調製）を行ってもよい。分散処理は、ディスクリファイナーの通過、ミキサー、ディスパーザーへの添加、ニーダー処理等により行うことができる。濃度の調整は、例えば、水等の水性溶媒を用いて行うことができる。

[0052] （酸化処理）

酸化処理は、亜硫酸処理後に得られる処理物（例えば、ろ過後のろ液）、又はアルカリ処理後の処理物に対して行うことができる。酸化処理は、適宜酸化剤を用いて行えばよく、酸化剤が気体の場合、気体をろ液中に通気することにより行うことができる。酸化剤が液体の場合、液体をろ過残渣やろ液に添加することにより行うことができる。酸化剤は、空気、酸素、過酸化水素、オゾン、又はこれらの組み合わせが好ましい。酸化処理は、アルカリ条件で行うこと（アルカリ酸化処理）が好ましい。アルカリ酸化処理の処理pHは、通常8以上であり、10以上が好ましく、12以上がより好ましい。酸化処理の温度は、通常、20～200℃であり、好ましくは50～180℃である。酸化処理の時間は、通常、0.1時間以上が好ましく、0.5時間以上がより好ましい。上限は、5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。

[0053] （透析処理又はUF処理）

透析処理は、亜硫酸処理後に得られる処理物（例えば、ろ過後のろ液）に対して行うことができる。透析膜としては、例えば、セルロースアセテート等のセルロース系膜、エチレンビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の合成高分子系膜が挙げられ、分子量分画は通常5,000～100,000、好ましくは7,000～80,000、より好ましくは10,000～5

0, 000である。

- [0054] 透析処理の代わりに、限外濾過処理（UF処理）を用いることができる。UF膜としては、公知のUF膜を用いることができる。例えば、中空糸膜、スパイラル膜、チューブラー膜、平膜が挙げられる。UF膜の素材は、公知のものを用いることができる。例えば、酢酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、セラミックが挙げられる。なお、UF膜は市販品であってもよい。
- [0055] UF膜の分画分子量は、5,000～30,000が好ましく、10,000～25,000がより好ましく、15,000～23,000がさらに好ましい。分画分子量が5,000以上のUF膜を用いると、処理液の分離速度が過度に遅くなることを防止し得る。また、分画分子量が30,000以下のUF膜を用いると、処理液からリグニンが分離されなくなることを防止し得る。
- [0056] UF膜を用いたUF処理による濃縮倍率は、任意に設定できる。すなわち、濃縮液の流出量が任意の量になった時に、UF処理を停止すればよい。好ましくは2～6倍に濃縮することが好ましい。2～6倍に濃縮とは、原液（黒液）量が $1/2 \sim 1/6$ 量になることを意味する。
- [0057] UF処理時の処理液の温度は特に限定されない。例えば、20～80℃が好ましく、UF膜材質の耐熱面を考慮すると、20～70℃がより好ましい。UF処理時の処理液のpH値は、2～11が好ましい。UF処理時の黒液の固形分濃度（w/w）は、2～30%が好ましく、5～20%がより好ましい。
- [0058] 修飾処理としては、例えば、加水分解、アルキル化、アルコキシル化、スルホン化、スルホン酸エステル化、スルホメチル化、アミノメチル化、脱スルホン化、アルカリ化、（ポリ）アルキレンオキサイドとの縮合反応など化学的に変性修飾する方法；リグニンスルホン酸を限外濾過により分子量分画する方法が例示される。このうち、化学的な変性修飾の方法としては、加水

分解、アルコキシ化、脱スルホン化及びアルキル化、（ポリ）アルキレンオキサイドとの縮合反応（例えば、国際公開第2021/066166号）から選ばれる1又は2以上の反応が好ましい。

[0059] [1. 3 土壌改良効果]

リグニンスルホン酸成分は、土壌を改良する効果を有する。

[0060] [土壌]

対象土壌は、天然土壌であればよく、砂、細土、粘土のいずれでもよい。砂としては、例えば、粗砂、細砂、砂礫が挙げられる。土としては、例えば、黒ボク土壌（例えば、火山灰土）、洪積土壌（例えば、赤黄色土、褐色森林土、赤色森林土、赤色土、黄色土、暗赤色土、灰色台地土、グライ台地土）、沖積土壌（例えば、褐色低地土、灰色低地土、砂丘未熟土）が挙げられる。土壌の塑性は特に限定されず、例えば、重粘土、埴土、埴壤土、壤土、砂壤土、砂土、礫土、腐植土のいずれでもよい。土壌の用途としては、農業用（例えば、水田土壌、畑土壌、森林土壌、草地土壌（例、放牧地、競馬場））、土木用、緑地用（例えば、庭地、公園、学校、施設等の芝草、花壇用）が挙げられ、農業用が好ましいが、特に限定されない。

[0061] 土壌の改良としては、例えば、土壌中の無機成分（例えば、リン原子、鉄原子等）量の増加、微生物の増殖、農薬の分散、団粒化の促進が挙げられる。

[0062] [1. 4 バイオスティミュラント]

リグニンスルホン酸成分は、植物やその周辺環境が本来持つ自然な力を活用することによって、植物や土壌の生理状態を改善することができ、土壌中の微生物を増殖させることや養分として吸収できない形の無機成分（リン、窒素や鉄など）を吸収できる形へ整えることから、土壌用のバイオスティミュラントとしても利用できる。バイオスティミュラントとして使用する場合の対象土壌は、土壌改良剤について説明した内容と同様である。

[0063] [1. 5 任意成分]

上記各剤（土壌改良剤、バイオスティミュラント）は、必要に応じて、リ

グニンスルホン酸成分以外の成分（任意成分）を含んでもよい。任意成分としては、例えば、リグニンスルホン酸成分以外の土壌改良成分（例えば、糖類（例えば、グルコース）、無機成分、ポリカルボン酸）、リグニンスルホン酸成分以外のバイオスティミュラント、賦形剤、着色剤、防腐剤、pH調節剤、安定剤、崩壊剤、担体、結合剤、pH調整剤、消泡剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の任意成分（製剤用助剤）が挙げられる。

[0064] 土壌改良成分としての無機成分としては、例えば、必須要素の窒素、リン、カリウム、及び微量元素の硫黄、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガン、亜鉛、ホウ素、モリブデン、塩素、ヨウ素、コバルト等の無機塩、その酸化物、これらを含む無機塩が挙げられる。無機塩としては例えば、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム（消石灰）、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、リン酸1水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム、酸化カリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム（硫加）、硫酸アンモニウム（硫安）、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、ホウ酸、三酸化モリブデン、モリブデン酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、塩化コバルト、第1リン酸カルシウムこれ等の混合物（例えば、過石（第1リン酸カルシウムと硫酸カルシウムの混合物））、これらの水和物が挙げられる。

他のバイオスティミュラントとしては、例えば、生物由来資材（例えば、腐植酸、フルボ酸等の有機酸、腐植質；海藻；トリコデルマ菌、菌根菌、酵母、枯草菌、根粒菌などの微生物；動植物；それらの代謝物）、抽出物海藻由来資材（海藻およびその抽出物）、糖類（例えば、多糖）、ペプチド（アミノ酸を含む）、ミネラル、ビタミンなどが挙げられる。

任意成分の含有量は、任意成分ごとに適量を選択すればよい。

[0065] [1. 6 剤型、製造方法]

上記各剤（土壌改良剤、バイオスティミュラント）の剤型としては、例え

ば、粉状、顆粒状、粒状、液体状が挙げられ、特に限定されない。顆粒状、粒状であることにより、散布が容易となり得る。また、液体状であることにより、機能成分との混合が容易となり、混合後にスラリーを安定化させることができる。各剤は、機能成分とともに製剤化してもよいし、別途製剤化してもよい。各剤の製造方法は、剤型に従って適切な方法を適宜選択できる。

[0066] [2. 改良土壌組成物]

上述の土壌改良剤又はバイオスティミュラントが添加された土壌は、改良土壌組成物として、農業用、土木用等の各種用途にて利用でき、農業用が好ましい。これにより、作物の増収、有機農業の実現、普及が期待できる。

[0067] 改良土壌組成物において、各剤の含有量は、リグニンスルホン酸成分の量として、土壌重量あたり、通常0.000001重量%以上、好ましくは0.00001重量%以上、さらに好ましくは0.00005重量%以上である。上限は、特に限定されないが、通常は10重量%以下である。

[0068] 改良土壌組成物は、本発明の土壌改良剤又はバイオスティミュラント、及び土壌以外の他の成分を含有してもよい。他の成分としては、本発明の土壌改良剤以外の土壌改良剤、人工土壌（例えば、籾殻燐炭、ココナッツ繊維、バーミキュライト、パーライト、ピートモス、ガラスビーズ、籾殻等の人工土壌；発泡フェノール樹脂、ロックウール等の多孔性成形品；固化剤（例、寒天又はゲランガム）、これらのうち2以上の組み合わせ）が挙げられる。他の成分の含有量は、それぞれ適量を選択すればよい。

[0069] [3. 改良土壌組成物の調製方法]

改良土壌組成物は、土壌に土壌改良剤又はバイオスティミュラントを添加して調整すればよい。混合の際には、攪拌機器を必要に応じて使用してもよい。土壌改良剤及び土壌以外の他の成分は、土壌改良剤とともに土壌に添加してもよいし、順次添加してもよい。

[0070] [4. 植物の生産方法]

改良土壌組成物は、植物の生産に利用できる。

[0071] [植物]

対象植物は、草本植物、木本植物が挙げられる。草本植物としては、例えば、アブラナ科、マメ科、ウリ科、ナス科、トウガラシ科、バラ科、アオイ科、イネ科、ネギ科、ヒガンバナ科、キク科、ヒユ科、セリ科、ショウガ科、シソ科、サトイモ科、ヒルガオ科、ヤマノイモ科、ハス科等の植物が挙げられる。具体的には例えば、コマツナ、ハクサイ、タマネギ、ネギ、ニンニク、ラッキョウ、ニラ、ツケナ類、チンゲンサイ、キャベツ、カリフラワー、ブロッコリー、メキャベツ、アスパラガス、レタス、サラダナ、セルリー、ホウレンソウ、シュンギク、パセリ、ミツバ、セリ、ウド、ミョウガ、フキ、シソ等の葉菜類；ダイズ、エダマメ、ソラマメ、エンドウ、キュウリ、ナス、メロン、トウモロコシ、カボチャ、スイカ、トマト、ピーマン、イチゴ、オクラ、サヤインゲン等の果菜類；ニンジン、カブ、ダイコン、ゴボウ、ジャガイモ、サトイモ、サツマイモ、ヤマイモ、ショウガ、レンコン等の根菜類；イネ類（例、水稻、陸稻）、ムギ類（例、小麦、大麦）；花卉類が挙げられる。木本植物としては、例えば、スギ属（例、スギ）、ヒノキ属（例、ヒノキ）、マツ科（マツ属（例、クロマツ）、カラマツ属（例、カラマツ、グイマツ）、モミ属（例、トドマツ））、ユーカリ属（例、ユーカリ）、サクラ属（例、サクラ、ウメ、ユスラウメ）、マンゴー属（例、マンゴー）、アカシア属、ヤマモモ属、クヌギ属（例、クヌギ）、ブドウ属、リンゴ属、バラ属、ツバキ属（例、チャ）、ジャカラング属（例、ジャカラング）、ワニナシ属（例、アボカド）、ナシ属（例、ナシ）、ビャクダン属（例、ビャクダン（サングルウッド））が挙げられる。これらのうち、草本植物が好ましく、アブラナ科及びマメ科植物がより好ましい。

[0072] 改良土壌組成物は、植物の生育期間の全期間において使用してもよいし、その一部の期間において使用してもよい。また、種子、苗からの育種だけでなく、挿し木、挿し穂等の組織培養に利用してもよい。

[0073] 改良土壌組成物を使用した植物生産にあたり、植物の栽培条件（例、温度、光量、灌水量、湿度、炭酸ガス濃度、これらの調整の有無、播種密度、灌水方法、灌水量、栽培施設・容器（例、プランター、ポット、バット、コン

テナ、セルトレイ）の有無）は、特に限定されず、適宜選択できる。また、改良土壌組成物に肥料を添加してもよい。肥料としては、例えば、無機成分、銀イオン、抗酸化剤、炭素源、ビタミン類、アミノ酸類、植物ホルモン類等の植物の栄養素の供給源となり得る成分が挙げられる。添加剤の形態は特に限定されず、固形物（例、粉剤、粒剤）、又は液体（例、液肥）のいずれでもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例により説明する。以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

[0075] 実施例で用いた主な試料の組成を表1に示す。

[0076] [表1]

表1. 実施例で用いた主な試料

試料	試料1	試料2	試料3	試料4
	リグニンスルホン酸	リグニンスルホン酸(還元糖低減)	リグニンスルホン酸(Na塩、純度向上)	アヅミン(デンカ社製)
フェノール性水酸基 ^{*2} [%] ^{*1}	1.24	1.75	2.52	1.26
カルボキシル基 ^{*3} [mmol/g]	1.25	2.44	0.53	1.31
還元性糖類 ^{*4} [%] ^{*1}	21.60	7.06	0.95	22.19
OCH ₃ ^{*5} [%] ^{*1}	6.52	7.83	11.21	6.82
S ^{*6} [%] ^{*1}	7.81	6.69	7.12	5.45
SO ₃ ^{*7} [%] ^{*1}	0.19	0.05	0.02	0.59
SO ₄ ^{*7} [%] ^{*1}	8.24	4.32	1.00	1.50
スルホン基S ^{*8} [%] ^{*1}	5.0	5.23	6.8	4.82
分子量Mw(RI) ^{*9}	4,100	4,700	12,900	4,400
分子量Mw(UV) ^{*10}	7,000	7,800	14,300	5,000
Ca ^{*11} [%] ^{*1}	0.43	0.88	0.04	2.31
Na ^{*11} [%] ^{*1}	1.2	1.66	6.1	0.55
Mg ^{*11} [%] ^{*1}	3.8	3.7	0.2	0.97

[0077] [表1の脚注]

*1 「%」は、試料の乾燥重量に対する質量%を表す。

[0078] *2 フェノール性水酸基量

リグニン試料を含むアルカリ性溶液の吸収スペクトルから、同じ濃度のリグニンを含む中性溶液の吸収スペクトルを差し引くことにより、イオン化示差スペクトルを得て、下記の式よりフェノール性水酸基(%)を求めた。式中、 $\Delta \alpha_{max} [L / (g \cdot cm)]$ は示差吸光係数を示す(中野準三編「リグニンの化学ー基礎と応用ー 増補改訂版」ユニ出版、平成2年5月2

5日発行 541頁)。

$$\text{フェノール性水酸基 (\%)} = (17 \times \Delta \alpha_{\text{max}}) / 4100 \times 100$$

[0079] *3 カルボキシル基量

サンプルの0.5質量%水分分散体60mlを調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5とした。その後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定した。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(a)から、下式を用いて算出した：

$$\text{カルボキシル基量 [mmol / g サンプル]} = a [\text{ml}] \times 0.05 / \text{サンプルの質量}$$

[0080] *4 還元性糖類量

リグニン肥料中の還元性糖類の含有量は、Somogyi-Schaffner法によって測定した測定値をグルコース量に換算することで算出した。

[0081] *5 メトキシル(OCH_3)基含量

リグニンが有するメトキシル基含量は、Viebock及びSchwappach法によるメトキシル基の定量法(「リグニン化学研究法」、P. 336~340、平成6年、ユニ出版発行)によって測定した。

[0082] *6 全硫黄原子(S)含量

S含量は、ICP発光分光分析法により定量した。

[0083] *7 酸化硫黄(SO_3 、 SO_4)含量

SO_3 含量及び SO_4 含量はそれぞれイオンクロマト法により定量した。

[0084] *8 スルホン基の硫黄原子(S)含量

スルホン基のS含量は、以下の式により求めた。

$$\text{スルホン基のS含量 (質量\%)} = \text{S含量 (質量\%)} - \text{無機態S含量 (質量\%)}$$

式中、質量%は、リグニンスルホン酸の固形物量に対するS含量の比率である。

S含量は、上述した方法による測定値である。無機態S含量は、上述した

方法により求めた SO_3 含量及び SO_4 含量の合計量である。

[0085] * 9 重量平均分子量 (R I)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて以下の条件で測定した。

測定装置；東ソー製

使用カラム；Shodex Column OH-pak SB-806HQ、SB-804HQ、SB-802.5HQ

溶離液；0.05 mM硝酸ナトリウム／アセトニトリル 8／2 (v／v)

標準物質；ポリエチレングリコール (東ソー社製又はGLサイエンス社製)

検出器；示差屈折計 (東ソー社製)

検量線；ポリエチレングリコール基準

[0086] * 10 重量平均分子量 (UV)

検出器としてUV検出器 (280 nm、東ソー社製) を用いたほかは、上記RI検出による重量平均分子量と同様の条件で行った。

[0087] * 11 Ca含量、Na含量、Mg含量

各金属イオン (Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+}) を、誘導結合プラズマ (ICP) 法により定量し、定量結果をそれぞれ、Ca含量、Na含量及びMg含量 (質量%) に換算して算出した。

[0088] <製造例1：試料1の製造>

木材 (ラジアータパイン) を亜硫酸蒸解法に基づき亜硫酸処理し中間組成物を得た。亜硫酸処理においては、 SO_2 濃度4 g／100 mLの亜硫酸マグネシウムの溶液を用いて、温度140℃、pH2、処理時間3時間とした。次に不溶解物をろ別し、得られたろ液を固形分が50%となるまでロータリーエバポレーターで濃縮して中間組成物Aを得た。噴霧乾燥にて固形化組成物である試料1を得た。

[0089] <製造例2：試料2の製造>

製造例 1 で得られた中間組成物 A からアルカリ反応（水酸化カルシウム溶液の添加率 9 w t . %（対固形分）、反応温度 9 0 °C、反応時間 4 時間）及び酸化反応（酸素による処理、酸素圧 2 0 0 k P a、反応時間 2 時間）し、これを p H 7 . 0 に調整した。これを噴霧乾燥することにより固形化組成物である試料 2 を得た。

[0090] <製造例 3：試料 3 の製造>

木材（ラジアータパイン）を亜硫酸蒸解法に基づき亜硫酸処理し中間組成物を得た。亜硫酸処理においては、S O₂濃度 4 g / 1 0 0 m L の亜硫酸ナトリウムの溶液を用いて、温度 1 4 0 °C、p H 2、処理時間 3 時間とした。次に不溶解物をろ別し、得られたろ液を p H 5 . 0 に調整した。これを、分画分子量 2 0 0 0 0 のポリスルホン系限外濾過膜を用いて限外濾過処理を行い、その濃縮液を噴霧乾燥することにより固形化組成物である試料 3 を得た。

[0091] <試験例 1：微生物活性への影響（実施例 1～3 及び比較例 1～2）>

[二酸化炭素発生量]

火山灰土（埼玉県北本産）及び赤黄色土（愛知県高師ヶ原産）のそれぞれに、表 2 に示す各試料を混合し、土壌サンプルを調製し、2 6 . 5 °C、湿度 5 0 % の条件で静置した。調製から 3 0 日経過後の土壌サンプルの二酸化炭素量を、炭酸ガス吸収剤を用いて以下の手順で測定した。ビーカーに土壌サンプルと 0 . 1 N N a O H 8 m L を入れ、2 4 時間インキュベーションした後、5 0 % 塩化バリウム 1 m L を添加し N a O H が吸収した二酸化炭素を白色沈殿させた。残っている水酸化ナトリウムを、フェノールフタレインを指示薬として、0 . 1 N 塩酸で滴定した。

[0092] また、火山灰土の土壌サンプル 5 0 g を還流装置に充填し、培養液 0 . 3 L（組成：リグニン 1 . 2 % 溶液）を 7 日間還流させた後、還流液及び還流土壌のそれぞれのコロニー数を希釈平板法（培地：アルブミン寒天培地（エッグアルブミン 0 . 2 5 g / L、グルコース 1 . 0 g / L、K₂H P O₄ 0 . 5 g / L、M g S O₄ · 7 H₂O 0 . 2 g / L、F e (S O₄)₃ 1 % 1 m L、A g a r 1 8 . 0 g / L、p H 6 . 8 – 7 . 0）を使用、培養期間 2

6. 5℃、14日間)により常法により計測した(N=1:表3)。

[0093] [表2]

表2. 微生物活性試験で使用した試料(単位: 土壌100g当たりmg)

No.	使用した試料と添加量	リグニンスルホン酸 ^{*2}	還元性糖類	低分子有機物 ^{*1}	灰分 ^{*2}	S	全MgO ^{*3}	全CaO ^{*3}	SO ₂ ^{*4}	C ^{*5}
比較例1	無添加	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1	試料2 1%	510	44	115	108	50	56	18	1.5	433
実施例2	試料2 0.1%	51	4.4	11.5	10.8	5.0	5.6	1.8	0.15	43.3
実施例3	試料2の透析処理物 1% ^{*6}	977	0.14	14	70	51	37	20	5	466
比較例2	グルコース ^{*7} 0.014%	-	0.14	-	-	-	-	-	-	0.14

[0094] [表2の脚注]

*1 低分子有機物は、アンスロン発色物水溶物(乾土に対して4倍量)により測定した。

水溶物: 乾土に対して4倍量の水で浸出

酸溶物: 乾土に対して4倍量の0.5N-H₂SO₄水で浸出

この両物質について試験管(径23mm)に試料5mL(グルコースとして10~100g)とアンスロン試薬(0.2%アンスロン95%H₂SO₄溶液)10mLを加えて放冷した。放冷後、625nmで標準物質(グルコース)と比色定量を行った。

有機酸: 水溶物40mLを1N-NaOHで中和し、その後減圧濃縮乾固した。酸溶物40mLを、そのまま液体エーテル抽出を連続48時間行い、抽出物を中和後減圧濃縮乾固した。そのままそれぞれについてシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる有機酸の分別定量を行った。なおフラクションⅠは酪酸、プロピオン酸、バレリアン酸などを示し、Ⅱは酢酸、Ⅲはギ酸、ピルビン酸、更にⅣは乳酸、コハク酸などを示しており、フラクションⅠⅡの量を有機酸量として表2に示した。

*2 灰分は、JIS P 8251:2003「紙、板紙及びパルプー灰分試験方法一」にのっとり、550℃灰化処理により測定した。

*3 全CaO、MgOは、ICPによりCa、Mg測定し、酸化物に換算した。

*4 SO₂はイオンクロマト法により測定した。

*5 炭素量Cは1/10－1/15Mのリン酸－カリウム溶液で6倍に希釈して弱酸性とした後N₂ガスで曝露して溶存二酸化炭素を除去し、全有機体炭素計により測定した。

*6 透析リグニンは、試料2の透析処理物である。透析は、透析膜（BIOTECH CENTRIAL KIT、フナコシ株式会社製）を用い、3.5－5.0kDa分画を行う条件で行った。

*7 グルコースは、D－（＋）－Glucose、富士フィルム和光純薬製を用いた。

なお、還元性糖類、硫黄は、表1の脚注で示した方法により定量した。

[0095] [表3]

表3. 微生物活性試験結果

No.	使用した試料	CO ₂ 発生量		還流開始7日後のコロニー数	
		火山灰土 CO ₂ mol/100g 乾土	赤黄色土 CO ₂ mol/100g 乾土	火山灰土 還流液	還流土壌
比較例1	無添加	45.7×10 ⁻⁴	16.3×10 ⁻⁴	1.0×10 ^{2.9}	1.0×10 ^{6.5}
実施例1	試料2 1%	114.3×10 ⁻⁴	93.5×10 ⁻⁴	1.0×10 ^{4.6}	1.0×10 ^{7.3}
実施例2	試料2 0.1%	54.6×10 ⁻⁴	24.0×10 ⁻⁴	-	-
実施例3	試料2の透析物1%	56.1×10 ⁻⁴	33.2×10 ⁻⁴	-	-
比較例2	グルコース 0.014%	44.9×10 ⁻⁴	18.7×10 ⁻⁴	-	-

[0096] リグニンスルホン酸を含む試料を用いた実施例1～3の土壌サンプル（火山灰土及び赤黄色土とも）は、比較例1及び比較例2よりも、二酸化炭素発生量が多く（表3）、リグニンスルホン酸の添加により、微生物の生育環境が向上したことが示唆された。また、実施例1は、無添加の比較例1よりも還流液及び還流土壌のコロニー数が増加していたことから、細菌等の微生物の生育環境が向上し、土壌が活性化されていることが示唆された（表3）。

[0097] <試験例2：水田作土中の2価鉄イオン含量への影響（実施例4～5及び比較例3）>

表4に記載の試料を2mm以下の風乾細土（長野県水田作土）7.2gに

表4に示す量添加し、20 mL (±5 g) 注射筒に採取してさらに水10 gを採取し湛水を行い（水田状態を再現）、そのまま26.5℃の恒温室内で35日間インキュベーションした。風乾細土と水との割合は（1：2）に調整した。インキュベーション開始から、0日目、2日目、7日目、14日目、21日目、及び35日目のサンプル中を、pH2.8の1M 酢酸ナトリウム-塩酸緩衝液を用いて抽出し、オルソフェナントロリン法による2価鉄イオン（Fe^{II}）の比色定量を行った。すなわち、以下の方法で作成した検量線を用いて、2価鉄イオン量を算出した（N=1：表5）。

1. 鉄の標準溶液（50 µg/mL）を5本の10 mLのメスフラスコにそれぞれ0.0、0.2、0.4、0.6、0.8 mLずつメスピペットで精確にとった。

2. 6 mol/L 塩酸0.4 mLを加えた後、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（100 g/L）0.25 mLを加えて振り混ぜた。

3. フェナントロリン溶液（1 g/L）0.5 mLと酢酸アンモニウム溶液（500 g/L）1 mLを加えた後、イオン交換水を加えて精確に10 mLにした。

4. イオン交換水をリファレンス（参照）にして510 nm吸光度を測定した。

[0098] [表4]

表4. 使用した試料の添加量及び組成

No.	使用した試料	試料中					
		還元性糖類[%]	OCH ₃ [%]	S [%]	SO ₃ [%]	SO ₄ [%]	スルホン基 S[%]
比較例3	無添加	-	-	-			-
実施例4	試料2 0.1%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23
実施例5	試料2 1.0%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23

[0099] [表5]

表5. 2価鉄イオンの測定結果

No.	使用した試料	2価鉄イオン含有量[単位:µg/mL]					
		0日目	2日目	7日目	14日目	21日目	35日目
比較例3	無添加	0	23	200	362	474	600
実施例4	試料2 0.1%	5	64	273	481	547	656
実施例5	試料2 1.0%	35	71	350	575	694	717

[0100] リグニンスルホン酸を含む実施例4及び5は、無添加の比較例3よりも2価鉄イオンの含有量が高く、中でも実施例5は顕著に高い数値を示した（表5）。

[0101] <試験例3：リン酸浸透量への影響（実施例6～7及び比較例4）>

風乾土（洪積火山灰無肥料土壌、重粘土質土壌、洪積赤色森林土）を2mm篩に供し、通過分を試料土（表6）とした。試料土50gを500mLのビーカーに量り取り、下記のP含有水溶液225mLを添加してよく攪拌後、常温で24時間放置した。これに水を添加して土壌を含有したまま、全量500mLの水田水サンプルを得た。これを乾燥ろ紙（東洋ろ紙No. 5A）でろ過した。ろ液の一部を、アルミ製測定皿にとって、蒸発乾固し、G. Mカウンターでカウント数（C. P. M: Counter Per Minute）を測定し、標準Pのカウント数と比較し、水田水サンプル中の全Pの値を計算した。リン酸吸収率は添加した全Pに対する土壌吸着の P^{32} の%で表した（N=1：表7）。使用した P^{32} は、英国 The Radiochemical Centre製、正燐酸塩溶液（pH2-3）、放射化学的純度>99%である。

[P含有水溶液]

P_2O_5 550mg (NaH_2PO_4)

N 50mg (NH_4Cl)

K 50mg (KCl)

リグニン試料を土壌に対して0.0001% (=0.05mg)、0.001% (=0.5mg)をP含有水溶液に溶解しておいた。

[0102] [表6]

表6. 試料土の組成

No.	使用した試料	試料土に対する重量比率					
		還元性糖類 [%]	OCH_3 [%]	S [%]	SO_3 [%]	SO_4 [%]	スルホン基 S [%]
比較例4	無添加	-	-	-	-	-	-
実施例6	試料2 0.1%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23
実施例7	試料2 1.0%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23

[0103]

[表7]

表7. リン酸浸透試験結果

No.	使用した試料	水田水に残存するリン酸(計算値:%)		
		洪積火山灰無肥料土壌	重粘土質土壌	洪積赤色森林土
比較例 4	無添加	13	41.2	58.4
実施例 6	試料2 0.0001%	26	63	76
実施例 7	試料2 0.001%	23	50	63

[0104] リグニンスルホン酸を用いた実施例 6 及び 7 は、無添加の比較例 4 よりも、各土壌において、水田水のリン酸残存量が多かった（表 7）。

[0105] <試験例 4：炭酸カルシウム分散試験（B 型粘度試験）（実施例 8、比較例 5～6）>

農薬の増量剤として使用されている炭酸カルシウムの分散性に対する影響を評価した。

炭酸カルシウム（含水率 30%）172.44 g に水 37.56 g と表 8 に示す各分散剤を加えて攪拌し、スラリーを調製した。水と炭酸カルシウムのスラリー濃度は 57%、分散剤の添加量（固形分添加率）は、スラリー全量に対し 0.05 又は 0.1% であった。攪拌はホモディスパーで 3000 rpm、2 分を行った。攪拌後のスラリーの B 型粘度計（東機産業社製）を用いて、20℃、60 rpm、No. 3 ローター又は No. 2 ローター、ガードなしの条件で攪拌後の、B 型粘度を測定した（表 8）。

[0106] [表8]

表8. 試験結果

	サンプル名	固形添加率(%)	B型粘度(mPa・s)
比較例5	水のみ	0	724
		0	730
実施例8	試料3	0.05	443
		0.10	223
比較例6	試料4	0.05	752
		0.10	690

[0107] 試料 3 を用いた実施例 8 は、水のための比較例 5 よりも低粘度であった。

[0108] <試験例 5：団粒化作用（実施例 9～13 及び比較例 7～8）>

各供試土壌（表 9）50～100 g をシャーレ（90 mm×20 mm）又

はビーカー（200cc）に採り、試料を表9、10に示す量（重量％：対絶乾土壌）施用し、よく攪拌した後、最大客水量の60％の水を加え30℃、7日間インキュベーションした。インキュベーション後5～7日間風乾させ、団粒分析用サンプルを得た（N＝3）。団粒分析は、水中篩別法にて常法により行った。分析結果は、0.25mm以下の粒子の団粒化度で表示し、団粒形成力を比較した。団粒化度は、以下の式で算出した。

$$\text{団粒化度（\%）} = \{（2 \text{ 次粒子} - 1 \text{ 次粒子}） / \text{供試土壌絶乾量}\} \times 100$$

[0109] [表9]

表9 団粒化と土壌添加剤の種類（試料2,6:0.1重量％添加）との関係（単位：％）

	実施例9	比較例7	比較例8
供試土壌	試料2	試料4 アズミン	ブランク
茅岳重粘土畑土壌	19.4	18.5	17.2
赤ノッポ火山灰畑土壌	41.6	34.0	40.8
西条洪積畑土壌	16.2	15.8	12.4
西条洪積森林土壌	35.4	33.2	25.6

[0110] [表10]

表10 リグニンスルホン酸成分（試料2）の添加量と団粒化度（単位：％）との関係

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
供試土壌	添加量（％：対絶乾土壌）			
	1.0	0.5	0.25	ブランク
茅岳重粘土畑土壌	21.6	23.8	22.8	20.0
鴻巣沖積水田土壌	30.4	30.8	28.4	26.6
磐田原洪積畑土壌	36.4	31.4	32.6	21.8
赤ノッポ火山灰畑土壌	40.0	41.8	44.4	38.6
西条洪積畑土壌	38.3	32.3	24.6	14.1
西条洪積森林土壌	36.5	35.9	30.0	23.7

[0111] リグニンスルホン酸成分は、アズミンと比較して団粒化効果が高く、また、添加量に応じて高い団粒化効果が見られる傾向にあった。

[0112] 実施例の結果は、リグニンスルホン酸成分が、土壌中で良好な分散性を示し、かつ、同時に添加する他の成分の分散性も高めることができること、及び、土馴染みが良くなることで団粒形成等の効果を高め得ることから、土壌改良剤として有用であることを示している。また、これらの結果は、土壌によりよい生理状態をもたらしたことによると推測されることから、リグニンスルホン酸はバイオスティミュラントとしても有用であることを示している。

。本発明のリグニンスルホン酸をバイオスティミュラントとして使用することで、作物の腐敗数を減らし、収量を増やすなど、作物の品質を向上するだけでなく、肥料効果を高めることで収量を改善することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] フェノール性水酸基含量が0.1～5.0重量%、メトキシル基含量が1.0～15.0重量%、スルホン基由来の硫黄原子含量が2.0%以上であるリグニンスルホン酸を含む、土壌改良剤。
- [請求項2] リグニンスルホン酸の、
硫黄原子含量が1.0重量%以上であること、
ナトリウム原子含量が0.3重量%以上であること、及び
還元性糖類含量が0.1重量%以上であること、
の少なくともいずれかを満たす、請求項1に記載の剤。
- [請求項3] リグニンスルホン酸のカルボキシル基含量が、0.1～4.5mmol/gである、請求項1又は2に記載の剤。
- [請求項4] リグニンスルホン酸の重量平均分子量（ M_w ）が3,000以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の剤。
- [請求項5] リグニンスルホン酸が、（ポリ）アルキレンオキシドに由来する置換基を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の剤。
- [請求項6] 土壌が農業用土壌である、請求項1～5のいずれか1項に記載の剤。
- [請求項7] フェノール性水酸基含量が0.1～5.0重量%、メトキシル基含量が1.0～15.0重量%、スルホン基由来の硫黄原子含量が2.0%以上であるリグニンスルホン酸を含む、土壌用バイオスティミュラント。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の剤又は請求項7に記載のバイオスティミュラントと土壌を含む、改良土壌組成物。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の剤又は請求項7に記載のバイオスティミュラントを土壌に添加することを含む、改良土壌の調製方法。
- [請求項10] 請求項8に記載の改良土壌組成物を用いて植物を生産する、植物の生産方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 17/32(2006.01)i; **A01G 7/00**(2006.01)i; **A01G 24/27**(2018.01)i; **A01G 24/30**(2018.01)i; **C09K 101/00**(2006.01)n
 FI: C09K17/32 J; C09K17/32 H; A01G24/27; A01G24/30; A01G7/00 605Z; C09K101:00

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)

C09K17/00-17/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-134878 A (KOHJIN CO., LTD.) 25 October 1975 (1975-10-25) claim 1	1-10
A	JP 49-41125 A (SANKO PAPER K.K.) 17 April 1974 (1974-04-17) claim 1	1-10
A	JP 43-14381 B1 (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 June 1968 (1968-06-18) claim 1	1-10
A	JP 39-22199 B1 (UNION CARBIDE CORP.) 08 October 1964 (1964-10-08) claims 1-2	1-10

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

☒ 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

08 August 2023

Date of mailing of the international search report

22 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/026256

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	50-134878	A	25 October 1975	(Family: none)	
JP	49-41125	A	17 April 1974	(Family: none)	
JP	43-14381	B1	18 June 1968	(Family: none)	
JP	39-22199	B1	08 October 1964	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 17/32(2006.01)i; A01G 7/00(2006.01)i; A01G 24/27(2018.01)i; A01G 24/30(2018.01)i; C09K 101/00(2006.01)n FI: C09K17/32 J; C09K17/32 H; A01G24/27; A01G24/30; A01G7/00 605Z; C09K101:00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K17/00-17/52 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 50-134878 A（株式会社興人）25.10.1975（1975-10-25） 請求項1	1-10
A	JP 49-41125 A（三興製紙株式会社）17.04.1974（1974-04-17） 請求項1	1-10
A	JP 43-14381 B1（日東肥料化学工業株式会社）18.06.1968（1968-06-18） 請求項1	1-10
A	JP 39-22199 B1（ユニオン、カーバイト、コーポレーション）08.10.1964（1964-10-08） 請求項1-2	1-10
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.08.2023		国際調査報告の発送日 22.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中野 孝一 4V 9153 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026256

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	50-134878	A	25.10.1975	(ファミリーなし)	
JP	49-41125	A	17.04.1974	(ファミリーなし)	
JP	43-14381	B1	18.06.1968	(ファミリーなし)	
JP	39-22199	B1	08.10.1964	(ファミリーなし)	