

(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
2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/021399 A1

(51) 国際特許分類:
C13K 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005141

(22) 国際出願日: 2010 年 8 月 20 日(20.08.2010)

(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 2009-192299 2009 年 8 月 21 日(21.08.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 - 1 O Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 泰司 (YAMADA, Yasushi) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝 2 O 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP). 花木 恵悟 (HANAKI, Keigo) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝 2 O 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT

OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 3 番 8 号 沢の鶴人形町ビル 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR MONOSACCHARIDE, DISACCHARIDE, AND/OR OLIGOSACCHARIDE

(54) 発明の名称: 単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法

(57) Abstract: Provided is a preparation method for a monosaccharide, a disaccharide, and/or an oligosaccharide in which a polysaccharide is heat treated at 140°C to 300°C in the presence of a C₆₋₁₂ fatty acid and water.

(57) 要約: 多糖類を、炭素数 6 ~ 12 の脂肪酸及び水の存在下、140 ~ 300 °C の加熱処理を行う、単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。



WO 2011/021399 A1

明 細 書

発明の名称：単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、多糖類、特にバイオマスから単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖（以下、総称して「分解糖」ともいう）を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、化石資源に代えてセルロース系、デンプン系、或いは糖質系のバイオマスからエタノールや乳酸等の有用物質を製造する技術の開発が望まれている。とりわけ、非食糧資源であるセルロース系バイオマスを有効利用する技術への関心が高まっている。

バイオマスからのエタノール等の製造は、バイオマスを糖化工程において糖に分解した後、これを発酵工程においてエタノール等に変換することにより行うことができる。糖化は、硫酸等を用いる酸糖化と酵素糖化に大別される。

[0003] 酵素糖化は、酸糖化に比して緩和な条件で加水分解でき、また糖化率が高い等の利点があるが、特にセルロース系バイオマスを利用する場合、酵素を作用させ易くするため、予めバイオマスを前処理する必要がある。この前処理方法としては、硫酸法、有機溶媒法、水熱処理等が検討されている。

例えば、リグノセルロース系バイオマス、弱酸及び水を含む原料混合物を加温及び加圧条件下で処理し、単糖類に分解する方法（特許文献１）；高温・高圧条件下、オレイン酸を添加した水中でセルロースを処理し、オリゴ糖、セロビオース、グルコース及びフルクトースを得る方法（非特許文献１）等が報告されている。

[0004] 一方、超臨界流体又は亜臨界流体を用いた分解処理方法が提案され、例えば、超臨界状態又は亜臨界状態の水を用いて天然又は合成高分子化合物を加水分解及び／又は熱分解する方法（特許文献２）；非水溶系溶剤と水の混合物を用い、非水溶系溶剤と水の両方又は一方が超臨界状態又は亜臨界状態で

、木質系廃材の粉碎粉末を分解処理する方法（特許文献3）等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-22239号公報

特許文献2：特開平5-31000号公報

特許文献3：特開2007-313476号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：化学工学会第74年会講演要旨集M123（2009）

発明の開示

[0007] 本発明は、多糖類を炭素数6～12の脂肪酸及び水の存在下、140～300℃の加熱処理を行う単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 図1は、加熱処理を行う流通式反応器の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 従来の超臨界状態又は亜臨界状態の水等を用いる方法や、酵素糖化の前処理工程で弱酸やオレイン酸を用いる方法では、生成した糖が過分解されてしまい、全体として糖の生成量が少なくなる場合があることが判明した。特に、糖の過分解により生成するヒドロキシメチルフルフラール（HMF）は、発酵工程において糖からエタノール等への発酵を阻害することがあるため、その生成を抑制することはエタノール等有用物質製造全般の効率化に重要である。また、酵素糖化の前処理工程で弱酸を添加する場合は、弱酸は水溶性であるため処理後に除去が困難で中和作業も必要になり、操作が煩雑になる。

一方で、酵素糖化の前処理条件が緩やか過ぎると、加水分解が十分に進まないという問題がある。

- [0010] 従って、本発明は、糖の過分解を抑えつつも効率よく多糖類から分解糖を製造することのできる方法に関する。
- [0011] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討したところ、多糖類を炭素数 6 ～ 12 の脂肪酸及び水の存在下で加熱処理することにより、糖の過分解を抑えつつも、効率良く分解糖を製造できることを見出した。
- [0012] 本発明によれば、糖の過分解を抑えつつ、分解糖を効率良く製造することができる。本発明方法は、多糖類を含むバイオマスにも適用可能であり、バイオマスからのエタノール等有用物質の製造を高効率化する技術として期待できる。
- [0013] 本発明で用いられる多糖類としては、例えば、セルロース、ヘミセルロース、キシログルカン、ペクチン、澱粉、マンナン、グルコマンナン、ガラクトマンナン、キチン、キトサン、イヌリン、アルギン酸、寒天、フコイダン、ラミナリン、 β -グルカン、プルラン等の天然多糖又はこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、安価かつ分解後の発酵生産により有用物質に変換可能である点から、セルロース、ヘミセルロース、キチン、キトサンが好ましく、特にセルロース、ヘミセルロースが好ましい。本発明で用いられる多糖類の分子量は、特に限定されないが、一般的には 1, 000 以上 5, 000, 000 以下であることが好ましい。
- [0014] また、本発明における多糖類として、前記多糖類を含む原料、例えば、バイオマスを用いることもできる。バイオマスとは、生物由来の有機資源で、化石資源を除いたものである。バイオマスとしては、セルロース系、デンプン系、或いは糖質系のバイオマスが挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。
- なかでも、資源の有効活用の点から、セルロースを含有するセルロース系バイオマスを用いることが好ましい。
- [0015] セルロース系バイオマスは、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンを主成分とするものであり、例えば、綿、木材系パルプ、ケナフ、麻、小径木

、間伐材、おが屑、木屑、古紙、新聞紙、包装紙、ティッシュペーパー、トイレットペーパー、ダンボール等の木質系；バガス、スイッチグラス、エレファントグラス、稲ワラ、ムギワラ等の草木系のバイオマスが挙げられる。また、デンプン系バイオマスとしては、例えば、米、麦、トウモロコシ、イモ等が挙げられ、糖質系バイオマスとしては、サトウキビ、テンサイ、海藻、エビ殻、カニ殻等の糖質系バイオマスが挙げられる。

[0016] 多糖類としてバイオマスを用いる場合は、加熱処理に先立って乾燥、粉砕、細断等の前処理を施すのが分解率向上の点から好ましい。例えば、乾燥は通気式バンド乾燥機、棚段式熱風乾燥機等を用いることができる。粉砕、細断は、例えば公知の回転ボールミル、遊星型ボールミル、ディスクミル、ロッドミル等を用いることができる。

[0017] 多糖類を加熱処理する方法としては、特に制限されず、公知の方法を適用できる。例えば、回分法、半回分法、流通式反応方法等が挙げられる。なかでも、流通式反応方法は、反応時間の制御が容易である点で好ましい。

[0018] 本発明において、多糖類の加熱処理は、炭素数 6 ～ 12 の脂肪酸及び水の存在下で行われる。

ここで、炭素数 6 ～ 12 の脂肪酸としては、直鎖又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪酸が挙げられる。特に、糖の過分解を抑制する点、及び分解率向上の点から、炭素数 6 ～ 12 の飽和脂肪酸が好ましく、炭素数 6 ～ 10 の飽和脂肪酸がより好ましい。

脂肪酸は、具体的には、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸等が挙げられる。なかでも、カプリル酸が好ましい。炭素数が 6 以上の脂肪酸は水溶性が低いため、反応液からの分離が容易であり、他方、炭素数が 12 以下の脂肪酸を用いることで糖の収率を向上させることができ、また炭素数が 12 以下の脂肪酸は融点が比較的低いため取り扱いが容易となる。

[0019] 加熱処理に用いる炭素数 6 ～ 12 の脂肪酸の使用量は、糖の過分解を抑制する点、及び分解率向上の点から、水に対する質量比として 0.01 ～ 0.

5が好ましく、更に0.02~0.4、特に0.05~0.3が好ましい。

[0020] また、加熱処理の際に用いる水は、高温高压状態下にある水であれば特に制限されず、水としては、水道水、蒸留水、イオン交換水、精製水が例示される。

加熱処理を流通式反応方法で行う場合、多糖類は水に分散してスラリー状にしてから用いるのが好ましい。水スラリー中の多糖類の含有量は、流動性の点から、1~200 g/L、更に5~150 g/L、特に8~100 g/Lとするのが好ましい。

また、加熱処理を回分法で行う場合は、水スラリー中の多糖類の含有量は、1~400 g/L、更に5~300 g/L、特に8~200 g/Lとするのが好ましい。

[0021] 加熱処理の温度としては、糖の過分解を抑制する点、及び分解率向上の点から、140~300℃であり、160~250℃が好ましく、特に180~230℃が好ましい。加熱の手段は、例えば、水蒸気、電気が挙げられる。

[0022] また、加熱処理時の圧力は、水の飽和蒸気圧以上に設定するのが好ましく、0.3~10 MPa、更に0.9~8 MPa、特に1.3~6 MPa、殊更2~6 MPaが好ましい。加圧に用いられるガスは、例えば、不活性ガス、水蒸気、窒素ガス、ヘリウムガス等が挙げられる。ガスを用いず、背圧弁により調整しても良い。

[0023] 加熱処理の時間（平均滞留時間）は、反応方法や多糖類の種類によって異なるが、分解率及び生産効率の点から、例えば、流通式反応方法で行う場合、スラリーが設定温度に達してから0.5~30分が好ましく、更に1~15分、特に1~8分が好ましい。

加熱処理の時間（平均滞留時間）は、反応器の高温高压部の体積をスラリーの供給速度で割ることにより算出される。

[0024] 加熱処理後、反応液を100℃以下、好ましくは60℃以下に冷却してもよく、さらに分解糖を含む溶液と脂肪酸を分離してもよい。分解糖を含む溶

液と脂肪酸とを分離する方法としては、特に制限されず、例えば遠心分離やデカンテーションにより行うことができる。回収した脂肪酸は、再利用してもよい。

[0025] かくして、加熱処理により得られる単糖類としては、例えば、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、キシロース、アラビノース等が挙げられる。また、二糖類としては、セロビオース、マルトース、ジ－N－アセチルキトビオース等が挙げられ、オリゴ糖としては3～10の単糖単位を有するものが挙げられ、例えば、セロトリオース、セロテトラオース、セロペンタオース、セロヘキサオース、マルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオース、マルトヘキサオース、トリ－N－アセチルキトトリオース、テトラ－N－アセチルキトテトラオース、ペンターN－アセチルキトペンタオース、ヘキサーN－アセチルキトヘキサオース等が挙げられる。

[0026] 本発明の製造方法に用いられる流通式反応器の一例を図1に示す。流通式反応器は、多糖類を含む水スラリー槽（11）、水スラリー供給タンク（13）、脂肪酸供給槽（21）、加熱炉（32）を備えた反応器（31）、冷却器（41）、フィルター（51）、反応液回収タンク（61）から構成されている。なお、反応器（31）、には、圧力計、温度計が備え付けられており、例えば、背圧弁により加熱処理時の圧力を調整する。

[0027] 先ず、水スラリー供給タンク（13）に、供給ポンプ（12）を用いて多糖類を含む水スラリー槽（11）から水スラリーが供給される。次いで、加熱炉（32）により所定の温度・圧力に加圧加熱された反応器（31）へ水スラリーが供給され、脂肪酸供給槽（21）から供給ポンプ（22）を用いて供給された脂肪酸の存在下、高温高圧状態で水スラリー中の多糖類が加水分解される。

水スラリー供給タンク（13）から供給される水スラリーの流速は、反応器の体積によって異なるが、例えば、反応器体積が100mLの場合、3.3～200mL／分が好ましく、特に6.7～100mL／分が好ましい。

また、脂肪酸供給槽（２１）から供給される脂肪酸の流速は、０．０３～１００ｍＬ／分が好ましく、特に０．１５～６０ｍＬ／分が好ましい。

[0028] 反応器（３１）から出た高温の反応液は冷却器（４１）にて迅速に冷却される。流通式の場合、反応器出口から吐出される反応液の流速はスラリー供給流速と脂肪酸供給流速の和になる。

次いで、反応液をフィルター（５１）に通し、未反応の多糖類を分離し、分解糖を反応液回収タンク（６１）に得る。

[0029] 本発明の製造方法により得られる分解糖は、グルコースに代表される単糖類に富むものが好ましい。分解糖中のグルコース等の単糖類濃度は好ましくは６０～９９質量％、より好ましくは６５～９９質量％、さらに好ましくは７０～９９質量％である。

また、分解糖を含む反応液は、ＨＭＦ含有量が少なく、単糖類／ＨＭＦ質量比が５以上、さらに５～１０００、さらに８～２００、特に１０～２００、殊更１２～２００であるのが好ましい。

[0030] 本発明の製造方法により得られる分解糖は、通常行われているセルラーゼ等を用いた酵素糖化に用いることができる。さらに、これら分解糖を糖源として、微生物発酵を行ったり、化学変換したりすることにより、エタノール、ポリ乳酸、アミノ酸、キシリトールやエリスリトール等の有用物質を製造することができる。単糖類／ＨＭＦ質量比が５以上である分解糖含有組成物は、特にこれらの有用物質製造に有用である。

実施例

[0031] <単糖類濃度、二糖類濃度及びオリゴ糖濃度の測定>

日立製作所製高速液体クロマトグラフを用い、昭和電工製カラムＡｓａｈｉ ｐａｋ ＮＨ２Ｐ－５０ ４Ｅ（４．５ｍｍφ×２５０ｍ）を装着し、カラム温度２０℃でグラジエント法により行った。移動相Ａ液はアセトニトリル、Ｂ液は３０％メタノール水とし、１．００ｍＬ／分で送液した。グラジエント条件は以下のとおりである。

時間（分）	A液（％）	B液（％）
-------	-------	-------

0	20	80
45	50	50
45. 1	20	80
55	20	80

試料注入量は5 μ L、検出はESA Biosciences社製コロナCAD検出器を用いた。

[0032] <ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）濃度の測定>

日立製作所製高速液体クロマトグラフを用い、ジーエルサイエンス社製カラムInertsil ODS-3（3.0mm ϕ ×150m）を装着し、カラム温度40℃でグラジエント法により行った。移動相A液はアセトニトリル、B液は水とし、0.40mL／分で送液した。グラジエント条件は以下のとおりである。

時間（分）	A液（％）	B液（％）
0	10	90
10	10	90
30	90	10
40	90	10
40. 1	10	90
60	10	10

試料注入量は10 μ L、検出は波長275nmの吸光度により定量した。

[0033] 実施例 1

図1に示した流通式反応器を用いて加熱処理を行った。

微結晶粉末セルロース（シグマアルドリッチ）を蒸留水に1.11wt％で分散し、水スラリー供給タンク内で均一攪拌した。内容積100mLのステンレス製流通式反応器（日東高圧社製）に、セルロースの水スラリーとカプリル酸（和光純薬工業、密度0.91g／mL（20℃））をそれぞれ、流速45mL／分と5mL／分で供給し、220℃で反応を行った（平均滞留時間2分）。圧力は出口バルブにより3MPaに調整した。反応器出口か

ら反応液を流速 50 mL/分で抜き出し、抜き出した反応液を室温（25℃）まで冷却してタンクに回収した。反応液は同体積のヘキサンで3回洗浄して脂肪酸を除去した後、単糖類（グルコース）濃度、二糖類（セロビオース）濃度、オリゴ糖（セロトリオース）濃度及びHMF濃度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

[0034] 実施例 2

反応温度を200℃、セルロースの水スラリーとカプリル酸の流速をそれぞれ22.5 mL/分と2.5 mL/分とした以外は実施例1と同様にして反応液を得た。

[0035] 実施例 3

セルロースの水スラリーの濃度を1.25 wt%、流速を40 mL/分、カプリル酸の流速を10 mL/分とした以外は実施例1と同様にして反応液を得た。

[0036] 比較例 1

脂肪酸を供給せずに、セルロースの水スラリーの濃度を1.00 wt%、流速を50 mL/分とした以外は実施例1と同様にして反応液を得た。

[0037] 比較例 2

カプリル酸の代わりにオレイン酸（密度0.90 g/mL（20℃））を用いた以外は実施例1と同様にして反応液を得た。

[0038] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
脂肪酸の種類	カプリル酸	カプリル酸	カプリル酸	なし	オレイン酸
脂肪酸の炭素数	8	8	8	—	18
脂肪酸／水比 [g/g]	0.10	0.10	0.23	—	0.10
温度 [°C]	220	200	220	220	220
圧力 [MPa]	3	3	3	3	3
時間 [分]	2	4	2	2	2
グルコース濃度 [g/L]	0.294	0.102	0.4	0.029	0.056
セロビオース濃度 [g/L]	0.072	0.038	0.081	0.018	0.033
セロトリオース濃度 [g/L]	0.058	0.029	0.051	0.018	0.02
HMF濃度 [g/L]	0.021	0.007	0.023	0.006	0.015
グルコース／HMF [—]	13.9	15.6	17	4.5	3.8

[0039] 表1から明らかなように、セルロースを炭素数6～12の脂肪酸及び水の

存在下で加熱処理した実施例 1－3 ではいずれもグルコース、セロビオース及びセロトリオースの生成量が多く、一方でグルコース生成量に対する HMF の生成量を抑えることができた。これに対し、脂肪酸を供給しなかった比較例 1 では、グルコース、セロビオース及びセロトリオースの生成量は少なかった。また、オレイン酸を供給した比較例 2 では、脂肪酸無添加の比較例 1 に比べグルコース、セロビオース及びセロトリオースの生成量がやや増加したものの、グルコース生成量に対する HMF 生成量が多いという結果であった。

[0040] 実施例 4

微結晶粉末セルロース（シグマアルドリッチ）10 g と水 90 g を混合した。この水スラリーとカプリル酸（和光純薬工業、密度 0.91 g/mL（20℃））9 g をバッチ式水熱処理装置（日東高圧製 Start 200 New Quick、容積 180 mL）に入れ、上部空間を窒素置換し、攪拌しながら加熱した。昇温速度は 3.4℃/分とした。180℃に到達後、室温まで冷却した。スラリー温度が 180℃であった時間は 3 分であった。反応液を同体積のヘキサンで 3 回洗浄して脂肪酸を除去した後、単糖類（グルコース）濃度、二糖類（セロビオース）濃度、オリゴ糖（セロトリオース）濃度及び HMF 濃度をそれぞれ測定した。結果を表 2 に示す。

[0041] 比較例 3

カプリル酸を添加しなかった以外は実施例 4 と同様にして反応液を得た。

[0042] [表2]

	実施例4	比較例3
脂肪酸の種類	カプリル酸	なし
脂肪酸の炭素数	8	－
脂肪酸／水比 [g/g]	0.10	－
温度 [°C]	180	180
圧力 [MPa]	1.3	1.3
時間 [分]	3	3
グルコース濃度 [g/L]	0.347	0.035
セロビオース濃度 [g/L]	0.145	0.014
セロトリオース濃度 [g/L]	0.103	0.011
HMF濃度 [g/L]	0.041	0.023
グルコース／HMF [－]	8.5	1.5

[0043] 表 2 から明らかなように、セルロースを炭素数 8 の脂肪酸及び水の存在下で加熱処理した実施例 4 ではグルコース、セロビオース及びセロトリオースの生成量が多く、一方でグルコース生成量に対する HMF の生成量を低く抑えることができた。これに対し、脂肪酸を添加しなかった比較例 3 では、グルコース、セロビオース及びセロトリオースの生成量は少なく、グルコース生成量に対する HMF 生成量が多いという結果であった。

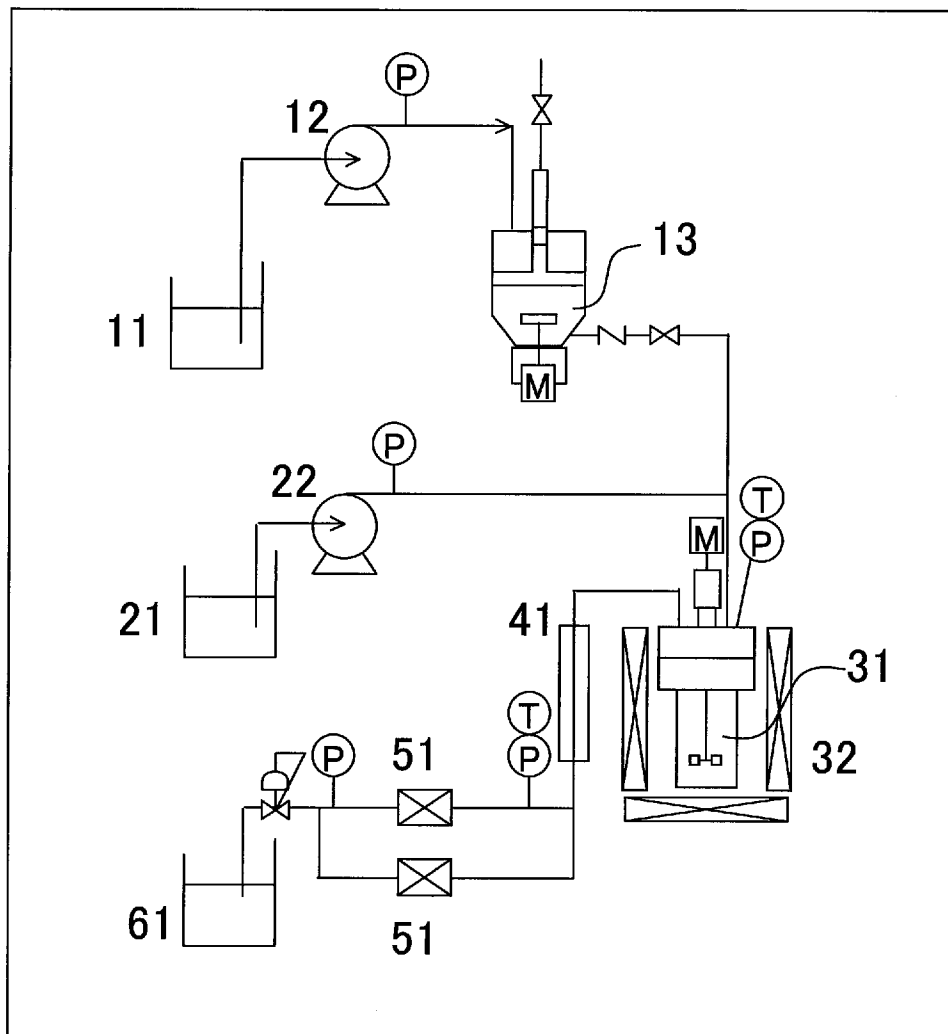
符号の説明

[0044] 多糖類を含む水スラリー槽 (11)
供給ポンプ (12)
水スラリー供給タンク (13)
脂肪酸供給槽 (21)
供給ポンプ (22)
反応器 (31)
加熱炉 (32)
冷却器 (41)
フィルター (51)
反応液回収タンク (61)

請求の範囲

- [請求項1] 多糖類を、炭素数6～12の脂肪酸及び水の存在下、140～300℃の加熱処理を行う、単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。
- [請求項2] 水に対する炭素数6～12の脂肪酸の質量比が0.01～0.5である請求項1記載の単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。
- [請求項3] 加熱処理を水の飽和蒸気圧以上の圧力で行う、請求項1又は2記載の単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。
- [請求項4] 加熱処理を0.3～10MPaの圧力で行う、請求項1～3のいずれか1項に記載の単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。
- [請求項5] 多糖類としてセルロース含有バイオマスを用いる、請求項1～4のいずれか1項に記載の単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖の製造方法。
- [請求項6] 単糖類／HMF質量比が5以上である、単糖類、二糖類、及び／又はオリゴ糖含有組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C13K1/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C13K1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/BIOSIS/MEDLINE (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/A	JP 53-113041 A (Ajinomoto Co., Inc.), 03 October 1978 (03.10.1978), pages 1 to 4 (Family: none)	6/1-5
X/A	JP 2005-533494 A (Danisco Sweeteners Oy), 10 November 2005 (10.11.2005), pages 5 to 10 & EP 1552026 A1 & WO 2004/003236 A1	6/1-5
X/A	JP 2005-110609 A (Organo Corp.), 28 April 2005 (28.04.2005), page 2; examples (Family: none)	6/1-5



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

01 November, 2010 (01.11.10)

Date of mailing of the international search report

09 November, 2010 (09.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C13K1/02(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C13K1/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使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）

CA/BIOSIS/MEDLINE(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
X/A	JP 53-113041 A (味の素株式会社) 1978. 10. 03, 第 1 頁～第 4 頁 (ファミリーなし)	6/1-5
X/A	JP 2005-533494 A (ダニスコ スイートナーズ オイ) 2005. 11. 10, 第 5 頁～第 1 0 頁 & EP 1552026 A1 & WO 2004/003236 A1	6/1-5
X/A	JP 2005-110609 A (オルガノ株式会社) 2005. 04. 28, 第 2 頁、実施例 (ファミリーなし)	6/1-5

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、一般的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矛盾するものではなく、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

0 1 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 寛子

4 N

4 1 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 8