

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170093 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011614
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)
- (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 2016-069219 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐波 祐治(SANAMI Yuji); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 中山 広大(NAKAYAMA Kodai); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 段王 展久(DANO Nobuhisa); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 萩原 伸哉(HAGIWARA Shinya); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 内田 洋介(UCHIDA Yosuke); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, 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, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FURFURAL COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING FURFURAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: フルフラール組成物及びフルフラール組成物の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a furfural composition which contains furfural as a main component, and which is configured such that: the content of furfural in the furfural composition is 98% by mass or more relative to the total mass of the furfural composition; and the content of 3-methyl butanal in the furfural composition is 0.004% by mass or less relative to the total mass of the furfural composition.

(57) 要約: 本発明は、フルフラールを主成分として含むフルフラール組成物であって、前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上であり、前記フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、フルフラール組成物に関する。



WO 2017/170093 A1

明 細 書

発明の名称：

フルフラール組成物及びフルフラール組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フルフラール組成物及びフルフラール組成物の製造方法に関する。

本願は、2016年3月30日に、日本出願された特願2016-069219号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フルフラールは、バイオマスを加水分解することにより得られる芳香族アルデヒドであり、その特異な香りから香料成分として用いられてきた。

また、フルフラールは潤滑油精製等において、溶剤抽出原料中の芳香族分に対する大きな溶解力と高い選択性を有することから、溶剤抽出法の溶剤として用いられている。

[0003] バイオマスを加水分解してフルフラールを製造する方法については、いくつかの報告がある（特許文献1、特許文献2）。

例えば、特許文献1においては、熱水処理したバイオマスの懸濁液から得た固形残渣を酸処理してバッチ式蒸解釜に供給し、加圧・加熱条件下、蒸解釜下部から蒸気を導入するとともに釜上部から蒸気を排出しつつ、酸処理された固形残渣を加水分解することにより、フルフラールを製造している。

また、特許文献2においては、バイオマスである木粉とイオン交換水とを含有する水性懸濁液原料を加水分解装置に供給し、加圧・加熱条件下で加水分解処理を行い、加水分解処理された木粉含有懸濁液を加水分解装置の底部排出口より排出するとともに、加水分解装置の中間位置に設けられ、固液分離装置を備えた中間取り出し口よりフルフラールを含有する加水分解処理液を連続的に取り出すことにより、フルフラールを製造している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 5 － 7 1 5 4 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 3 － 1 1 2 6 6 1 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、これらの方法で製造されたフルフラールには雑臭があり、香料成分として用いるには不十分である。

本発明者らが従来のフルフラール組成物の雑臭の原因について検討したところ、フルフラール組成物の雑臭は、フルフラール組成物に特定の不純物が残存していることが原因であることを見出した。

特に、従来のフルフラール組成物は、3-メチルブタナールを含む低沸点アルデヒド成分が含有される結果、フルフラール組成物の香りに雑臭が生じ、これらの不純物がフルフラール組成物の香りに悪影響を与えていることを見出した。また、低沸点アルデヒド成分以外にも、低沸点のケトン、エステル、又はアルコールを含む低沸点有機化合物成分や、高沸点の芳香族化合物を含む高沸点有機化合物成分、及び高沸点化合物成分によって、フルフラール組成物の香りに雑臭が生じることを見出した。

[0006] また、溶剤抽出法の溶剤としてフルフラールを用いる場合には、不純物が含有されることにより、溶剤抽出そのものや、溶剤の回収に不測の不具合を生じうる。

例えば、溶剤抽出原料中の芳香族分に対するフルフラールの大きな溶解力と高い選択性を期待して溶剤抽出を行っても、フルフラール組成物中の不純物によって、フルフラールによっては抽出されるべきではない成分が抽出されてしまい、特に不必要に抽出された高沸点成分は、溶剤であるフルフラールの回収後のエキストラクトに残存してしまう。また、溶剤であるフルフラールの回収においても、不必要に抽出された低沸点成分が回収フルフラールに混入することにより、フルフラールの再利用を困難にする可能性がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、香料成分として、雑

臭の少ない優れた香りを有する、バイオマス由来のフルフラール組成物及びその製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、溶剤抽出法の溶剤として、優れた抽出性及び回収性を備えた、バイオマス由来のフルフラール組成物及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を含む。

[0009] (1) フルフラールを主成分として含むフルフラール組成物であって、前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上であり、前記フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、フルフラール組成物；

(2) 前記フルフラール組成物に占める3-メチルブタナールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下である、

(1)に記載のフルフラール組成物；

(3) 前記フルフラール組成物に占めるベンゾフランの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下である、(1)又は(2)に記載のフルフラール組成物；

(4) フルフラールを主成分として含むフルフラール組成物であって、前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上であり、前記フルフラール組成物中に占めるベンゾフランの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下である、フルフラール組成物；

(5) 前記フルフラール組成物に占める高沸点化合物成分の含有量の合計が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.015質量%以下である、(4)に記載のフルフラール組成物；

(6) 前記フルフラール組成物に占める3-メチルブタナールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、

(4) 又は (5) に記載のフルフラール組成物；

(7) バイオマスの水性懸濁液を加水分解塔に供給し、加圧・加熱条件下で加水分解処理して加水分解処理懸濁液を得ると共に、フルフラールを含む加水分解処理液を得る加水分解工程を含み、前記加水分解工程では、前記加水分解塔内の懸濁液を固液分離して前記加水分解処理液を回収すると共に、前記加水分解塔内の温度と圧力を維持しながら、前記加水分解塔内の気相部分からガスを排出することを特徴とする、フルフラール組成物の製造方法；

(8) 前記加水分解塔における前記加水分解処理液の取出口を、前記バイオマスの水性懸濁液の供給口より下側であって、前記加水分解処理懸濁液の排出口の上側に設ける (7) に記載のフルフラール組成物の製造方法；

(9) 前記加水分解工程において、更に加水分解塔に蒸気を導入する、(7) 又は (8) に記載のフルフラール組成物の製造方法；

(10) 前記加水分解工程において、更に加水分解塔内の気相部分に蒸気を導入する (9) に記載のフルフラール組成物の製造方法；

(11) 更に前記加水分解工程により得られた前記加水分解処理液を単蒸留してフルフラールを含む蒸気を得、この蒸気を冷却してフルフラールを含有するフラッシュ液を得るフラッシュ液取得工程、及び得られたフルフラールを含有するフラッシュ液を精製してフルフラール組成物を得る工程を含む、(7) ～ (10) のいずれか 1 項に記載のフルフラール組成物の製造方法；

及び

(12) pMC が $100 \sim 108$ である (1) ～ (6) のいずれか 1 項に記載のフルフラール組成物。

発明の効果

[0010] 本発明のフルフラール組成物は、香料成分として雑臭の少ない優れた香りを有する。また、本発明のフルフラール組成物は、溶剤抽出法の溶剤として優れた抽出性と回収性を備える。

また、本発明のフルフラールの製造方法によれば、香料成分として雑臭の少ない優れた香りを有し、溶剤抽出法の溶剤として優れた抽出性と回収性を

備えるフルフラール組成物を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]加水分解塔の一態様を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] [フルフラール組成物]

本発明のフルフラール組成物は、フルフラールを主成分として含む。フルフラールを主成分として含むとは、フルフラール組成物中に占めるフルフラールの含有量が、フルフラール組成物の総質量に対して98質量%以上100質量%未満であることを意味し、98.5質量%以上100質量%未満が好ましく、98.8質量%以上100質量%未満がより好ましく、99.0質量%以上100質量%未満が更に好ましく、99.5質量%以上100質量%未満が特に好ましく、99.8質量%以上100質量%未満が最も好ましい。

フルフラール組成物中のフルフラールの含有量が98質量%以上100質量%未満であれば、フルフラール組成物を香料成分として使用することができる。溶剤抽出法の溶剤としても使用することができる。

[0013] なお、本明細書において、フルフラール組成物中の成分の含有量は、ガスクロマトグラフィーにより得られる各成分のピーク面積からそのモル比を求め、質量%に換算して求めることができる。具体的な方法については、後述の実施例に記載の方法を適用することができる。

[0014] フルフラール組成物中のフルフラール以外の成分は、本発明においては不純物である。

不純物は、低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分、高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く）、及びその他の成分からなる群から選択される少なくとも一つの成分を意味する。「その他の成分」とは、前記低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分及び高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く）以外の成分を意味し、例えば水も含まれる。

フルフラール組成物を香料成分として使用する場合、不純物はフルフラールの香りに対して雑臭を与える場合があり、特にその不純物が揮発しやすく、低沸点である場合にフルフラール組成物に雑臭を与えやすい。また、フルフラール組成物を溶剤抽出法の溶剤として使用する場合、不純物はフルフラール組成物の抽出性と回収性を悪化させる可能性がある。したがって、フルフラール組成物中の不純物が少なければ、フルフラール組成物は優れた抽出性を有する。

[0015] 不純物の化学的性質や物理的性質にもよるが、各々の不純物の含有量がそれぞれ低いことも好ましい。不純物の総含有量もフルフラール組成物の化学的性質や物理的性質に影響を与えるが、特に影響の大きい不純物については、それぞれの不純物の含有量が低減されていることも、フルフラール組成物の化学的性質や物理的性質に与える影響を考慮すれば重要である。

[0016] 本発明の1つの側面は、バイオマス由来のフルフラール組成物である。「バイオマス由来」とは、バイオマスから製造されることを意味し、本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物の総質量に対して、50質量%以上がバイオマス由来であることが好ましく、80質量%以上がバイオマス由来であることがより好ましく、95質量%以上がバイオマス由来であることが更に好ましく、100質量%がバイオマス由来であることが特に好ましい。

本発明のフルフラール組成物が、バイオマス由来であることは、例えば、ASTM D6866-10に準拠して、pMC (Percent Modern Carbonの略) を測定することによって特定することができる。

すなわち、放射性炭素年代測定を用いてフルフラール組成物の ^{14}C 濃度を測定することにより、フルフラール組成物が天然系（バイオマス）由来か、石油系由来かを区別することが可能である。

フルフラール組成物が100%天然系由来の物質で製造されたものであれば、フルフラール組成物のpMCは105前後を示す。

一方、フルフラール組成物が、石油等の化石燃料に由来するものであれば、 pMC はほぼ0を示す。なお、天然系 - 石油系が混合されたフルフラール組成物であれば、これらの混合比が pMC に反映される。

したがって、本発明の別の側面は、 pMC が50～108のフルフラール組成物である。

本発明のまた別の側面は、 pMC が80～108のフルフラール組成物である。

本発明のまた別の側面は、 pMC が95～108のフルフラール組成物である。

本発明のまた別の側面は、 pMC が100～108のフルフラール組成物である。

本発明の更にまた別の側面は、 pMC が103～107のフルフラール組成物である。

[0017] 本発明のフルフラール組成物の第一の態様は、フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下であり、0.002質量%以下が好ましく、0質量%であってもよい。

本発明の1つの側面は、フルフラールと、低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分、高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く）、及びその他の成分からなる群から選択される少なくとも一つの成分である不純物と、を含むフルフラール組成物であって、

前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上100質量%未満であり、

前記フルフラール組成物中に占める前記不純物の含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0質量%を超えて2質量%以下であり、かつ前記フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が、前

記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、フルフラール組成物である。

本発明のフルフラール組成物中の成分及びその含有量について、以下に詳細に説明する。

[0018] 3-メチルブタナールは悪臭防止法で特定悪臭物質として指定されて規制を受ける、沸点93℃の揮発性を有する化合物であり、むせるような甘酸っぱい焦げたにおいを有する。したがって、フルフラール組成物に3-メチルブタナールが一定以上の量含まれると、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

[0019] 第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、及び2-ペンテナールの含有量が、それぞれ、フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。また、フルフラール組成物中に占める2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、及び2-ペンテナールの含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。

[0020] 2-メチルプロパナール（沸点：64℃）、2-ブテナール（沸点：104℃）、2-メチルブタナール（沸点：91℃）、及び2-ペンテナール（沸点：125℃）は、いずれも揮発性を有する脂肪族アルデヒドであり、いずれもアルデヒド特有のにおいを有する。中でも、2-メチルプロパナールは、3-メチルブタナールと同様に悪臭防止法で特定悪臭物質として指定されて規制を受ける化合物であり、刺激的な甘酸っぱい焦げたにおいを有する。したがって、フルフラール組成物に2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、又は2-ペンテナールが一定以上の量含まれ

ると、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

フルフラール組成物中に占める 2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、及び 2-ペンテナールの含有量が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

また、フルフラール組成物中に占める 2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、及び 2-ペンテナールの含有量の合計が、前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

[0021] 第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める前記低沸点アルデヒド成分のそれぞれの含有量が、それぞれ、フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。また、フルフラール組成物中に占める低沸点アルデヒド成分の含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下であることが好ましく、0.002質量%以下であることが更に好ましく、0質量%であってもよい。

[0022] 本明細書において、「低沸点アルデヒド成分」とは、3-メチルブタナール、2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、2-ペンテナール、ヘキサナール（沸点：131℃）及びアセトアルデヒド（沸点：20℃）からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である。低沸点アルデヒド成分は、アルデヒド特有のにおいを有し、その沸点や揮発性の違いから、フルフラール組成物の香りに与える影響は異なるものの、いずれの成分もある一定以上の量がフルフラール組成物に混入することにより、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

フルフラール組成物中に占める前記低沸点アルデヒド成分の含有量が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

また、フルフラール組成物中に占める前記低沸点アルデヒド成分の含有量

の合計が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

[0023] 第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める低沸点有機化合物成分のそれぞれの含有量が、それぞれ、フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。また、フルフラール組成物中に占める低沸点有機化合物成分の含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。

[0024] 本明細書において、「低沸点有機化合物成分」とは、メタノール（沸点：65℃）、アセトン（沸点：56℃）、メトキシアセトン（沸点：115℃）、メチルビニルケトン（沸点：81℃）、メチルエチルケトン（沸点：80℃）、2-ペンタノン（沸点：102℃）、2,3-ペンタジオン（沸点：108℃）、3-ペンテン-2-オン（沸点：122℃）、ギ酸メチル（沸点：32℃）、酢酸メチル（沸点：57℃）、及び2-メチルフラン（沸点：64℃）からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である。これらの低沸点のケトン、エステル、又はアルコールを含む低沸点有機化合物成分は、いずれも揮発性を有する。

においの感じ方には個人差があるため一概には言えないが、これらの化合物はケトン、エステル、又はアルコールに特有のにおいや刺激臭を有する。これらの化合物は、低沸点アルデヒド成分と比較すれば悪臭を有するものではないが、いずれの成分もある一定以上の量がフルフラール組成物に混入することにより、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

フルフラール組成物中に占める前記低沸点有機化合物成分の含有量が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

また、フルフラール組成物中に占める前記低沸点有機化合物成分の含有量の合計が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず

、香りの優れたフルフラール組成物となる。

[0025] また、第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物に占める前記低沸点アルデヒド成分と前記低沸点有機化合物成分との含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下であることが好ましく、0.002質量%以下であることが更に好ましく、0質量%であってもよい。

[0026] 上述のように、フルフラール組成物が前記低沸点アルデヒド成分や前記低沸点有機化合物成分を一定量以上含有すると、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねるが、溶剤抽出法の溶剤としてフルフラール組成物を使用する際にも、以下の点から不都合が生じうる。

すなわち、これらの成分は溶剤抽出法における溶剤抽出原料中の抽出対象化合物に対する、フルフラールとは異なる親和性を有する。したがって、これらの成分が不純物としてフルフラール組成物に含有されることにより、フルフラールの溶剤抽出原料中の芳香族分に対する大きな溶解力と高い選択性を期待して溶剤抽出を行っても、フルフラール組成物中のこれらの不純物によって、フルフラールによっては抽出されるべきではない成分が抽出されてしまい、特に不必要に抽出された高沸点成分は、溶剤であるフルフラールの回収後のエキストラクトに残存してしまう。

また、溶剤であるフルフラールの回収においても、不必要に抽出された低沸点成分が回収フルフラールに混入することにより、フルフラールの再利用を困難にする可能性がある。

[0027] 第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占めるベンゾフランの含有量が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下であることが好ましく、0.003質量%以下がより好ましく、0.002質量%以下が更に好ましく、0質量%であってもよい。

[0028] また、第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める高沸点有機化合物成分の含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下であることが好ましく、0質量%で

あってもよい。

本明細書において、「高沸点有機化合物成分」とは、ベンゾフラン（沸点：173℃）、2-メチルベンゾフラン（沸点：198℃）、及び2-メトキシフェノール（沸点：205℃）からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である。

[0029] また、第一の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める前記高沸点化合物成分の含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.015質量%以下であることが好ましく、0質量%であってもよい。

本明細書において、「高沸点化合物成分」とは、フルフラールの沸点より高い沸点を有する化合物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であり、特に断らない限り、前述の高沸点有機化合物成分を含む。「高沸点化合物成分」の別の態様としては、フルフラール組成物の沸点より高い沸点を有する化合物からなる化合物群であり、特に断らない限り、前述の高沸点有機化合物成分を含む。

[0030] これらの高沸点有機化合物成分及び高沸点化合物成分はその沸点から揮発性に乏しいため、フルフラール組成物の香りに対する影響は前記低沸点アルデヒド成分や前記低沸点有機化合物成分と比較すれば大きくないかもしれないが、ある一定以上の量がフルフラール組成物に混入すれば、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

また、これらの化合物は溶剤抽出法における溶剤抽出原料中の抽出対象化合物に対する、フルフラールとは異なる親和性を有する。したがって、溶剤抽出法の溶剤としてフルフラール組成物を使用する際にも、上述の不都合が生じうる。

[0031] したがって、フルフラール組成物中に占める前記高沸点有機化合物成分の含有量の合計は、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下が好ましく、0.004質量%以下がより好ましく、0.003質量%以下が更に好ましく、0質量%であってもよい。フルフラール組成物中に占

める前記高沸点化合物成分の含有量の合計は、フルフラール組成物の総質量に対して、0.015質量%以下が好ましく、0.012質量%以下がより好ましく、0.010質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以下が特に好ましく、0質量%であってもよい。

すなわち、フルフラール組成物中に占める前記高沸点化合物成分の含有量の合計は、フルフラール組成物の総質量に対して、0.015質量%以下が好ましく、0.012質量%以下がより好ましく、0.010質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以下が特に好ましく、かつ、フルフラール組成物中に占める前記高沸点有機化合物成分の含有量の合計は、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下が好ましく、0.004質量%以下がより好ましく、0.003質量%以下が更に好ましく、前記高沸点化合物成分及び前記高沸点有機化合物成分の含有量はともに0質量%であってもよい。

また、フルフラール組成物に占める前記高沸点有機化合物成分及び前記高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く）の含有量は、それぞれ、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下が好ましく、0.004質量%以下がより好ましく、0.003質量%以下が更に好ましく、0.002質量%以下であることが特に好ましく、0質量%であってもよい。

[0032] なお、本明細書において、低沸点とは、フルフラールの沸点162℃より低い温度を意図し、高沸点とは、フルフラールの沸点162℃より高い温度を意図する。特に、本明細書において、低沸点とは、フルフラール組成物の初留点より低い温度を意図し、高沸点とは、フルフラール組成物の終点より高い温度を意図する。

[0033] 本発明のフルフラール組成物の第二の態様は、フルフラール組成物中に占めるベンゾフランの含有量が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下であり、0.003質量%以下が好ましく、0.002質量%以下が更に好ましく、0質量%であってもよい。

本発明の1つの側面は、フルフラールと、低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分、高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く）、及びその他の成分からなる群から選択される少なくとも一つの成分である不純物と、を含むフルフラール組成物であって、

前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上100質量%未満であり、

前記フルフラール組成物中に占める前記不純物の含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0質量%を超えて2質量%以下であり、かつ

前記フルフラール組成物中に占める3ベンゾフランの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下である、フルフラール組成物である。

本発明のフルフラール組成物中の成分及びその含有量について、以下に詳細に説明する。

[0034] ベンゾフランは溶剤抽出法における溶剤抽出原料中の抽出対象化合物に対する、フルフラールとは異なる親和性を有する。したがって、溶剤抽出法の溶剤としてフルフラール組成物を使用する際には、上述の不都合が生じうる。

また、ベンゾフランはその沸点から揮発性に乏しいため、フルフラール組成物の香りに対する影響は上述のように大きくないかもしれないが、ある一定以上の量がフルフラール組成物に混入すれば、フルフラール組成物に雑臭を与え、フルフラールの香りを損ねる。

[0035] 第二の態様の本発明のフルフラール組成物における、フルフラール組成物中に占める前記高沸点有機化合物成分のそれぞれの含有量及び合計の含有量、並びに、前記高沸点化合物成分（ただし、前記高沸点有機化合物成分を除く場合もある）のそれぞれの含有量及び合計の含有量は、第一の態様の本発明のフルフラール組成物における含有量と同様である。

[0036] 第二の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に占める 3-メチルブタナールの含有量が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.004 質量%以下であることが好ましく、0.002 質量%以下が更に好ましく、0 質量%であってもよい。

フルフラール組成物中に占める 3-メチルブタナールの含有量が前記上限値以下であれば、フルフラール組成物の香りが悪くならず、香りの優れたフルフラール組成物となる。

[0037] 第二の態様の本発明のフルフラール組成物における、フルフラール組成物中に占める 2-メチルプロパナール、2-ブテナール、2-メチルブタナール、及び 2-ペンテナールのそれぞれの含有量及び合計の含有量は、第一の態様の本発明のフルフラール組成物における含有量と同様である。

[0038] 第二の態様の本発明のフルフラール組成物における、フルフラール組成物中に占める前記低沸点アルデヒド成分のそれぞれの含有量及び合計の含有量、並びに、前記低沸点有機化合物成分のそれぞれの含有量及び合計の含有量は、第一の態様の本発明のフルフラール組成物における含有量と同様である。

[0039] また、第二の態様の本発明のフルフラール組成物は、フルフラール組成物に占める前記低沸点アルデヒド成分と前記低沸点有機化合物成分との含有量の合計が、フルフラール組成物の総質量に対して、0.004 質量%以下であることが好ましく、0.002 質量%以下であることが更に好ましく、0 質量%であってもよい。

[0040] 本発明のフルフラール組成物の蒸留範囲は、いずれの態様においても、9.0℃以下であることが好ましく、8.0℃以下がより好ましく、7.5℃以下が更に好ましく、7.0℃以下が特に好ましい。また、通常、4℃以上である。

本発明のフルフラール組成物の蒸留範囲が前記範囲であれば、蒸留範囲が十分に狭いため、溶剤抽出におけるフルフラールの回収が容易となる。

[0041] フルフラール組成物の初留点及び終点は、JIS K 2254「石油製

品一蒸留試験方法」に記載の常圧法蒸留試験方法に準じて測定し、フルフラール組成物の蒸留範囲は、得られた初留点と終点との差から求める。

[0042] 本発明のフルフラール組成物は、いずれの態様においても、後述する本発明のフルフラール組成物の製造方法により製造されることが好ましい。

[0043] [フルフラール組成物の製造方法]

本発明のフルフラール組成物の製造方法は、バイオマスの水性懸濁液からフルフラールを含む加水分解処理液を得る加水分解工程を含む。

[0044] (バイオマスの水性懸濁液)

本発明のフルフラールの製造方法に用いるバイオマスの水性懸濁液は、バイオマス水を水と混合したスラリーであることが好ましい。バイオマスは乾燥固形物であっても、水分を含んだ固形物であってもよいが、その場合、水と混合してスラリー状態にしてから加水分解工程に付することが好ましい。

水としてはイオン交換水を用いることが好ましく、酸やアルカリを添加しないことが好ましい。酸やアルカリを添加しないことにより、高沸点有機化合物成分の生成を抑制することができる。

[0045] バイオマスの水性懸濁液に占めるバイオマスの含有量は、バイオマスの乾燥重量として、前記バイオマスの水性懸濁液の総質量に対し、3質量%以上40質量%以下が好ましく、5質量%以上35質量%以下がより好ましく、10質量%以上30質量%以下が更に好ましく、15質量%以上25質量%以下が特に好ましい。

バイオマスの水性懸濁液に占めるバイオマスの含有量が前記範囲内であれば、フルフラールの生成が効率的に進む。

[0046] 本発明のフルフラールの製造方法における加水分解対象物であるバイオマスは、五炭糖を構成糖として含む材料であれば、特に制限なく使用することができる。例えば、木質系バイオマスとしては、樹木、林地残材、間伐材、廃材等のチップ又は樹皮、製材工場等から発生するおが屑、街路樹の剪定枝葉、建築廃材等が挙げられ、草本系バイオマスとしては、ケナフ、稲藁、麦藁、コーンコブ、バガス等の農産廃棄物、油用作物やゴム等の工芸作物の残

渣及び廃棄物（例えば、エンプティ・フルーツ・バンチ）、草本系エネルギー作物であるエリアンサス、ミスカンサス、ネピアグラス等のリグノセルロース系バイオマスが挙げられる。また、バイオマスとしては、木材由来の紙、古紙、パルプ、パルプスラッジ、スラッジ、下水汚泥、食品廃棄物等を原料として利用することもできる。これらのバイオマスは単独で、又は複数を組み合わせて使用してもよい。

[0047] バイオマスは、必要により粉砕して加水分解工程に付してもよい。また、あらかじめ熱水処理して加水分解工程に付してもよい。

バイオマスの粉砕は、例えば、ウィーレー式ミルを用いて粉砕することができ、粉砕物を篩にかけて粒径をそろえて用いることが好ましい。加水分解工程に付すバイオマスの大きさは、最大部分の長さが0.1 mm以上100 mm以下であることが好ましく、0.5 mm以上80 mm以下であることがより好ましい。

バイオマスの熱水処理は、必要により粉砕したバイオマスを水性液と混合して加熱することにより行うことができる。バイオマスと水性液の混合割合は特に制限されないが、バイオマスの乾燥重量の1質量部に対して、好ましくは5質量部以上50質量部以下の水性液、より好ましくは10質量部以上20質量部以下の水性液を用いることができる。水性液としては、水、水とその他の溶媒、例えばアルコールとの混合物が挙げられ、水が好ましい。水としてはイオン交換水を用いることが好ましく、酸やアルカリを添加しないことが好ましい。酸やアルカリを添加しないことにより、高沸点有機化合物成分の生成を抑制することができる。

[0048] （加水分解工程）

本発明のフルフラール組成物の製造方法における加水分解工程は、バイオマスの水性懸濁液を加水分解塔に供給し、加圧・加熱条件下で加水分解処理して加水分解処理懸濁液を得ると共に、フルフラールを含む加水分解処理液を得る工程であり、加水分解塔内の懸濁液を固液分離して加水分解処理液を回収すると共に、加水分解塔内の温度と圧力を維持しながら、加水分解塔内

の気相部分からガスを排出することを特徴とする。

[0049] 加水分解工程における加水分解処理は、バッチ式加水分解処理であっても、連続式加水分解処理であってもよい。

加水分解処理は、加水分解処理の一時的な停止を必要とせずに、効率的に加水分解処理ができる点から、連続式加水分解処理であることが好ましい。

[0050] 本発明のフルフラールの製造方法の連続式加水分解処理を含む加水分解工程の一態様を図 1 に従って説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0051] 図 1 に示す加水分解塔 1 は、バイオマスの水性懸濁液を供給する原料供給ライン 2 1 が接続された原料供給口 1 1 と、加水分解処理されたバイオマスを含む加水分解処理懸濁液を排出する懸濁液排出ライン 2 2 が接続された懸濁液排出口 1 2 と、フルフラールを含む加水分解処理液を回収する処理液回収ライン 2 3 が接続された処理液回収口 1 3 と、処理液回収口 1 3 に設けられた固液分離装置 4 3 と、ガスを排出するガス排出ライン 2 4 が接続されたガス排出口 1 4 と、蒸気を導入する蒸気導入ライン 2 5 が接続された蒸気導入口 1 5 とを有する。

[0052] 原料供給口 1 1 は、加水分解塔 1 の塔頂部又は塔頂部近傍に設けられている。

[0053] 懸濁液排出口 1 2 は、加水分解塔 1 の下端部又は下端部近傍に設けられている。

[0054] 処理液回収口 1 3 は、原料供給口 1 1 よりも下側、かつ、懸濁液排出口 1 2 よりも上側であって、加水分解工程において、加水分解塔 1 内の懸濁液相部分 6 0 となる部分に開口するように設けられている。処理液回収口 1 3 は、所望の処理液回収時間となるような位置に設けられることが好ましい。ここで、処理液回収時間とは、バイオマスの水性懸濁液が原料供給口 1 1 から供給されてから、加水分解処理液が処理液回収口 1 3 から回収されるまでの時間を言う。

[0055] ガス排出口 1 4 は、加水分解塔 1 の塔頂部又は塔頂部近傍であって、加水

分解工程において、加水分解塔 1 内の気相部分 5 0 となる部分に開口するように設けられている。ガス排出口 1 4 は、原料供給口 1 1 から供給されるバイオマスの水性懸濁液が直接触れない部分に設けられている。

[0056] 蒸気導入口 1 5 は、加水分解塔 1 の塔頂部又は塔頂部近傍であって、加水分解工程において、加水分解塔 1 内の気相部分 5 0 となる部分に開口するように設けられている。蒸気導入口 1 5 は、ガス排出口 1 4 からできるだけ離間した位置に設けられている。

[0057] フルフラールを含む加水分解処理液の回収のための、加水分解塔 1 内の懸濁液の固液分離に用いる固液分離装置 4 3 は、加水分解処理されたバイオマスの固形分を通過させずに、液体を通過させる機能を有していれば特に制限されないが、例えば、メッシュ（網目）が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \text{cm}$ 以下の範囲のストレーナーやフィルターが採用される。目詰まりを回避し、加水分解処理液への加水分解されたバイオマスの固形分の混入を抑制するため、 $40\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下のメッシュを有するストレーナー又はフィルターが好適に用いられる。

[0058] 原料供給ライン 2 1 には弁 3 1 が、懸濁液排出ライン 2 2 には弁 3 2 が、処理液回収ライン 2 3 には弁 3 3 が、ガス排出ライン 2 4 には弁 3 4 が、蒸気導入ライン 2 5 には弁 3 5 がそれぞれ設けられている。

[0059] 弁 3 1 から 3 3 は流量調節弁であり、原料供給口 1 1 から加水分解塔 1 に供給されたバイオマスの水性懸濁液が所定の時間加水分解された後に、懸濁液排出口 1 2 から加水分解処理懸濁液が排出され、処理液回収口 1 3 から加水分解処理液が回収されるよう、適宜流量が調整されるようになっている。

[0060] 弁 3 4 は調圧弁であり、加水分解塔 1 内の圧力を一定に保ちつつ、ガス排出口 1 4 からガスを排出できるようになっている。

[0061] 弁 3 5 は調節弁であり、加水分解塔 1 内の温度を一定に保つように、蒸気導入口 1 5 から蒸気を適宜導入できるようになっている。

[0062] 加水分解塔は、バッチ式加水分解塔であっても、連続式加水分解塔であってもよい。

また、加水分解塔は、加圧・加熱条件下で加水分解を行うことのできるものであればよく、形状は制限されない。

[0063] 図1の加水分解塔を用いた連続式加水分解処理を含む加水分解工程では、加圧・加熱条件とした加水分解塔1に、バイオマスの水性懸濁液を原料供給口11から連続的に供給し、バイオマスの水性懸濁液を加水分解塔1内で下方に移動させつつ加水分解処理する。加水分解処理されたバイオマスの水性懸濁液は、加水分解処理懸濁液として、懸濁液排出口12から連続的に排出される。また、加水分解塔1内の懸濁液（加水分解処理中のバイオマスの水性懸濁液）の一部は、固液分離装置43により固液分離され、加水分解処理液として処理液回収口13から連続的に回収される。加水分解処理液にはフルフラールが含まれる。

[0064] また、加水分解塔1内の気相部分50からは、ガス排出口14を通じてガスが排出される。

加水分解塔内の気相部分からガスを排出することにより、得られるフルフラール組成物への低沸点アルデヒド成分及び低沸点有機化合物成分の混入を抑制することができる。

[0065] 加水分解工程におけるガスの排出は、連続的に行われてもよいし、断続的に行われてもよい。加水分解塔内の加圧・加熱条件を制御しやすい点から、連続的にガスの排出を行うことが好ましい。

[0066] 図1の加水分解塔を用いた加水分解工程では、加水分解塔1内の気相部分50から、蒸気導入口15を通じて蒸気が導入される。

加水分解塔内の気相部分から蒸気を導入することにより、加水分解塔内の加圧・加熱条件を調整でき、加水分解塔内の温度と圧力を維持しやすい。そのため、安定的なバイオマスの加水分解処理を行うことができ、一定の品質のフルフラール組成物を製造することができる。

[0067] 加水分解塔1内の温度と圧力の維持は、加水分解塔1に蒸気導入口15から導入される蒸気量を調整することにより行うことができる。

加水分解工程における蒸気の導入は、連続的に行われてもよいし、断続的

に行われてもよい。加水分解塔内の温度と圧力とをモニターし、一方または両方が設定範囲未満に低下しそうなときに蒸気を導入するようにしてもよい。

[0068] 加水分解塔 1 に蒸気導入口 15 から導入される蒸気としては水蒸気が好ましい。

[0069] 加水分解処理は加圧・加熱下における水処理、酸処理、アルカリ処理等の方法を用いて行うことができるが、生成するフルフラールを効率的に回収するためには、加圧・加熱下における水、又は酸水溶液を用いた加水分解処理であることが好ましい。酸水溶液を用いる場合に使用しうる酸としては特に制限されないが、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸を用いることができる。

高沸点有機化合物成分の生成を抑制することができ、得られるフルフラール組成物への高沸点有機化合物成分の含有を抑制できる点で、加水分解処理は、加圧・加熱下における水を用いた加水分解処理、特に酸及びアルカリを含まない水による加水分解処理であることがより好ましい。

[0070] 加水分解処理の温度と圧力は、バイオマスの加水分解が進行し、かつ生成した加水分解生成物が加水分解塔内の懸濁液に溶存できるように設定する。

具体的には、加水分解処理は、120℃以上250℃以下で行うことができ、140℃以上230℃以下が好ましく、150℃以上200℃以下がより好ましい。また、加水分解処理は、0.35MPa以上2.8MPa以下で行うことができ、0.5MPa以上2.5MPa以下が好ましく、1.0MPa以上2.0MPa以下がより好ましい。

加水分解処理が、120℃以上250℃以下であれば、バイオマスからのフルフラールの生産が効率的に進行する。また、加水分解処理が、0.35MPa以上2.8MPa以下であれば、バイオマスからのフルフラールの生産が効率的に進行する。

[0071] 処理液回収時間は、バイオマスの種類や加水分解処理における温度及び圧力条件によって異なるが、0.5から300分間の範囲で適宜選択することができ、15から240分間が好ましく、30から180分間がより好まし

く、60から120分間が更に好ましい。

処理液回収時間が前記下限値以上であれば、バイオマスが充分に加水分解され、効率的にフルフラールを回収することができる。処理液回収時間が前記上限値以下であれば、バイオマスの加水分解により生成したフルフラールの分解や縮合を抑制することができる。

ここで、処理液回収時間とは、バイオマスの水性懸濁液が原料供給口11から供給されてから、加水分解処理懸濁液が処理液回収口13から回収されるまでの時間を言う。

処理液回収時間は、加水分解塔内の懸濁液相部分の液面からの処理液回収口までの距離を変更することにより調整することができる。

[0072] 連続式加水分解処理においては、懸濁液排出時間は、バイオマスの種類や加水分解処理における温度及び圧力条件によって異なるが、1分間以上600分間以下の範囲で適宜選択することができ、30分間以上360分間以下が好ましく、60分間以上240分間以下がより好ましく、90分間以上210分間以下が更に好ましい。ここで、懸濁液排出時間とは、バイオマスの水性懸濁液が原料供給口11から供給されてから、加水分解処理懸濁液が懸濁液排出口12から回収されるまでの時間を言う。

懸濁液排出時間が前記範囲にあれば、加水分解懸濁液に含まれる加水分解されたバイオマスの固形分をパルプの製造原料として用いることができる。

懸濁液排出時間は、加水分解塔内の懸濁液相部分の液面からの懸濁液排出口までの距離を変更することにより調整することができる。

[0073] 処理液回収時間と懸濁液排出時間との比（処理液回収時間／懸濁液排出時間）は、 $1/1$ 、 $1 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/1.2 \sim 1/3$ がより好ましく、 $1/1.5 \sim 1/3$ が更に好ましい。

処理液回収時間と懸濁液排出時間との比が、 $1/1$ 、 $1 \sim 1/4$ であれば、バイオマスからのフルフラールの生産が効率的に進行する。

なお、バッチ式加水分解処理においては、処理液回収時間と懸濁液排出時間は同じになる。

[0074] 加水分解塔内の温度と圧力の維持が容易となる点から、加水分解塔内の気相部分と懸濁液相部分との体積比は、 $1 : 1 \sim 1 : 50$ が好ましく、 $1 : 1.1 \sim 1 : 1.5$ がより好ましく、 $1 : 1.2 \sim 1 : 1.4$ が更に好ましい。

[0075] 加水分解塔内の温度と圧力は、加水分解塔への蒸気の導入によらず、例えば、加水分解塔全体をジャケット式としてジャケット部を蒸気や電気を用いて加熱して維持してもよい。

加水分解塔内の温度と圧力の維持は、加水分解塔に蒸気を導入することにより行うことが好ましく、導入した蒸気が凝集、ドレン化しにくい点から、加水分解塔内の気相部分に蒸気を導入することがより好ましい。

なお、加水分解塔内の圧力のみを上昇させるために、空気を加水分解塔内に導入してもよい。加水分解塔内に導入する空気は圧縮されていてもよい。

[0076] 加水分解工程における加水分解処理が連続式加水分解処理である場合には、洗浄液を加水分解処理懸濁液と接触させて、加水分解処理懸濁液を向流洗浄してもよい。

[0077] 向流洗浄を行う場合は、図1の加水分解塔1の懸濁液排出口12付近に洗浄液供給口を設け、この洗浄液供給口から洗浄液を供給して、処理液回収口13から懸濁液排出口12に向かう加水分解処理懸濁液と向流接触させることにより行うことができる。

[0078] 洗浄液は、加水分解塔に連続的に供給してもよいし、断続的に供給してもよい。

洗浄液としては、水、酸水溶液を挙げることができるが、加水分解処理液の化学的性質に悪影響を及ぼさない水溶液であれば、特に制限なく用いることができる。洗浄液としては、水が好ましく、イオン交換水がより好ましい。

[0079] 加水分解処理懸濁液の向流洗浄を行うことにより、加水分解処理懸濁液に残存する、フルフラールを含む水溶性の加水分解生成物を洗浄液中に移行させて、加水分解処理液として回収することができる。そのため、フルフラールの回収効率を向上させることができる。

[0080] なお、排出された加水分解処理懸濁液に含まれる、加水分解処理されたバイオマスからなる固形分は、バイオマス由来の有用成分の製造原料として利用することができる。加水分解処理懸濁液は、例えば、さらなる蒸解工程を経てパルプの製造原料として用いることができる。

したがって、本発明のフルフラールの製造方法は、溶解パルプの製造工程におけるクラフト蒸解の前工程である、前加水分解工程としても有用である。

[0081] また、加水分解処理がバッチ式加水分解処理の場合には、バイオマスの水性懸濁液を加水分解塔に供給し、加水分解塔内の温度と圧力を維持しながら、加水分解塔内の気相部分からガスを排出して加水分解処理が行われる。この際、加水分解処理の後、運転を一度停止して、フルフラールを含む加水分解処理液を分離して回収する。

[0082] (フラッシュ液取得工程)

本発明のフルフラール組成物の製造方法は、フラッシュ液取得工程を含んでもよい。

フラッシュ液取得工程は、加水分解工程により得られた加水分解処理液を単蒸留してフルフラールを含む蒸気を得、この蒸気を冷却してフルフラールを含有するフラッシュ液を得る工程である。

[0083] 単蒸留は、公知の方法を採用することができる。得られた蒸気の冷却は、公知の方法を採用することができる。

[0084] 本発明のフルフラール組成物の製造方法がフラッシュ液取得工程を含むことにより、加水分解塔から固液分離された加水分解処理液に混入した、加水分解処理されたバイオマスの固形分を除去することができる。

[0085] フラッシュ液取得工程において、加水分解工程により得られた加水分解処理液を単蒸留する前に、加水分解工程により得られた加水分解処理液は加圧加熱処理されてもよい。

フラッシュ液取得工程が、加水分解工程により得られた加水分解処理液の加圧加熱処理を含むことにより、加水分解処理液中のフルフラール以外の水

溶性の加水分解生成物の一部をフルフラールに変換することができる。

[0086] 加圧加熱処理の加熱温度は、120℃以上250℃以下が適用でき、140℃以上230℃以下が好ましく、150℃以上200℃以下がより好ましい。

加圧加熱処理の圧力は、0.35MPa以上2.8MPa以下が適用でき、0.5MPa以上2.5MPa以下が好ましく、1.0MPa以上2.0MPa以下がより好ましい。

加圧加熱処理時間は、加圧加熱処理における温度及び圧力条件によって異なるが、0.5分間以上300分間以下の範囲で適宜選択することができ、30分間以上270分間以下が好ましく、60分間以上240分間以下がより好ましく、90分間以上210分間以下が更に好ましい。

[0087] (フルフラール精製工程)

本発明のフルフラール組成物の製造方法は、フルフラール精製工程を含んでもよい。

フルフラール精製工程は、加水分解工程により得られた加水分解処理液、又はフラッシュ液取得工程により得られたフラッシュ液を、フラッシュ液取得工程以外の精製により、フルフラール組成物を得る工程である。

[0088] 加水分解工程により得られた加水分解処理液、又はフラッシュ液取得工程により得られたフラッシュ液は、これらに含まれるフルフラールを分離するため、精製される。

フルフラールの分離精製は、公知の方法、あるいは公知の方法を組み合わせで行うことができ、例えば、有機溶媒による抽出、蒸留、又はこれらの操作の組み合わせにより行うことができる。フルフラールの抽出に用いられる有機溶媒としては、酢酸エチル、ヘキサン、クロロホルム等が挙げられる。

[0089] 不要な廃溶媒を生じさせない点、及び精製効率が高い点から、フルフラール精製工程は、加水分解工程により得られた加水分解処理液、又はフラッシュ液取得工程により得られたフラッシュ液を蒸留精製して、フルフラール組成物を得る工程であることが好ましい。

[0090] フルフラール精製工程における蒸留精製は、公知の種々の方法を採用することができ、特に制限されない。蒸留は、バッチ式、連続式のいずれでもよいが、工業的には連続式で行うことが好ましい。蒸留は減圧下で行ってもよい。

また、蒸留装置についても特に制限されず、棚段式蒸留塔、棚段式減圧蒸留塔、充填式蒸留塔、充填式減圧蒸留塔、等を用いることができる。

[0091] 蒸留の条件も特に制限されないが、例えば滞留時間が0.5時間以上20時間以下、蒸留温度が50℃以上100℃以下となるように設定し、減圧下で行われるのが好ましい。

[0092] 蒸留によるフルフラールの分離精製の一態様としては、フルフラールを含む蒸留精製対象液を初留塔と脱水塔とを含む複数の蒸留塔を用いて精製する。初留塔としては、例えば35から45段の棚段式蒸留塔を用いることができ、脱水塔としては、例えば15から25段の棚段式減圧蒸留塔を用いることができる。

フルフラールを含む蒸留精製対象液をフィードした初留塔では、塔底部に水蒸気（好ましくは0.1MPa以上0.5MPa以下）を導入して加熱し、塔頂部から低沸点成分、塔底部から高沸点成分を除去し、塔中段からフルフラール組成物を含む溶液を回収し、上層（主に水を含有する。）と下層（主にフルフラール組成物を含有する。）に分離し、下層を脱水塔へフィードする。脱水塔では、減圧しながら（好ましくは40Torr以上80Torr以下）、塔底部を加熱し、塔頂部から水を除去することにより塔底部からフルフラール組成物が得られる。

前記フルフラール組成物の各成分の含有量をガスクロマトグラフィーにより決定することができる。各成分の含有量が本発明の範囲外である場合には、更に上記精製方法を繰り返すことにより、本発明のフルフラール組成物を得ることができる。

実施例

[0093] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はそ

の要旨を超えない限り以下の記載によって限定されるものではない。

[0094] [フルフラール組成物中の成分の定量]

フルフラール組成物中の成分の定量は、下記の条件下で行った。

(ヘッドスペース部)

本体：H S S 7 6 9 4 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、オープン温度：8 0℃、ループ温度：9 0℃、ガスクロマトグラフ部連結部温度：1 5 0℃、ループ充填時間：0. 2 分、ループ平衡時間：0. 0 5 分、サンプル注入時間：0. 5 分、容器平衡時間：2 0 分、容器加圧時間：0. 2 分。

(ガスクロマトグラフ部)

本体：G C 6 8 9 0 (アジレント・テクノロジー株式会社製)、カラム：D B - 1 (アジレント・テクノロジー株式会社製、長さ：6 0 m、内径：0. 2 5 m m、膜厚：1. 0 μ m)、カラム温度：4 0℃で1 0 分間保持し、昇温速度1 0℃／分で2 6 0℃まで昇温し、2 6 0℃で5 分間保持、キャリアガス：ヘリウム、注入口温度：2 0 0℃、注入モード：S p l i t (1 : 2 0)、カラムガス流量：1. 0 m L／分。

(マススペクトル部)

本体：M S D 5 9 7 3 N (アジレント・テクノロジー株式会社製)、マススペクトル部連結部温度：2 8 0℃、イオン化法：電子イオン化 (E I) 法、検出モード：スキャンモード (m/z 1 0 から5 0 0)。

[0095] [フルフラール組成物の香りの評価]

フルフラール組成物の香りは官能試験によって評価した。香りが良好であるものを「A」、やや悪いものを「B」、悪いものを「C」とし、パネル5名による最頻値を採用した。

[0096] [フルフラール組成物の蒸留試験]

J I S K 2 2 5 4 「石油製品一蒸留試験方法」に記載の常圧法蒸留試験方法に準じて、初留点と終点を測定した。得られた初留点と終点との差から、蒸留範囲を求めた。

[0097] [実施例 1]

ユーカリ・ペリータのバイオマス原料（厚さ：約 10 mm、大きさ：約 50 mm）に、バイオマス原料 1 kg（乾燥質量）に対して水 4 kg の比率で水を添加し、バイオマスの水性懸濁液を得た。

加水分解塔の頂部（頂部の加水分解塔内部は気相である。）の原料供給口から、得られたバイオマスの水性懸濁液をバイオマス乾燥質量として 30 t / 時間で連続的に供給した。加水分解塔内を温度：160℃、圧力：1 MPa の加水分解処理条件とし、バイオマス原料を加水分解処理した。その際、加水分解塔の頂部のガス排出口から気相のガスを、前記圧力を一定に維持するように連続的に排出しつつ、上記加水分解処理温度を維持するように、加水分解塔の頂部の蒸気導入口から蒸気を連続的に導入した。

バイオマスが加水分解処理された加水分解処理懸濁液は、加水分解塔の底部（底部の加水分解塔内部は懸濁液相である。）の懸濁液排出口からバイオマス乾燥重量として 24 t / 時間で連続的に排出した。なお、加水分解処理対象物は、原料供給口から懸濁液排出口まで 3 時間の滞留時間で移動させた。

また、処理液回収口（処理液回収時間 1.5 時間の位置）からは、固液分離装置を通して加水分解処理懸濁液の液体部分である加水分解処理液を 6 t / 時間で連続的に分離して回収した。

得られた加水分解処理液の 4.5 m³を、容量 6 m³の加圧加熱処理装置に供給し、温度：180℃、圧力：1 MPa の加圧加熱条件下で、120 分間、加圧加熱処理した。

加圧加熱処理後、加圧加熱処理装置に設置されたフラッシュ弁からフルフルールを含む蒸気を集め、集めた蒸気を冷却してフルフルールを含む水溶液であるフラッシュ液を得た。

さらにフラッシュ液を蒸留精製して、フルフルール組成物を得た。

得られたフルフルール組成物のフルフルール含量は、98.5 質量%以上であった。

[0098] [比較例 1]

ユーカリ・ペリータのバイオマス原料（厚さ：約 10 mm、大きさ：約 50 mm）の 400 g（乾燥質量）を、0.5 質量%の硫酸水溶液に一晩浸漬し、硫酸水溶液を篩（100 メッシュ）で除去し、バッチ式蒸解釜（株式会社東洋高圧製）に供給した。電気炉で蒸解釜内温 180℃まで加熱し、蒸解釜下部から 1.85 MPa の蒸気を導入するとともに、蒸解釜上部に設置されたフラッシュ弁からフルフラールを含む蒸気を集め、集めた蒸気を冷却してフルフラールを含む水溶液であるフラッシュ液を得た。

フラッシュ液を蒸留精製して、フルフラール組成物を得た。

[0099] 各例で得られたフルフラール組成物中の不純物の定量結果、香りの評価結果、蒸留試験結果を表 1 に示す。なお、表中において「ND」は検出限界以下（0.002%以下）であることを意味する。また、アセトアルデヒドとメタノールは、保持時間に差がないため、これらの不純物を合わせて定量した。

[0100]

[表1]

			実施例1	比較例1
不純物の 含有量 [質量%]	低沸点 アルデヒド 成分	3-メチルブタナール	ND	0.017
		2-メチルプロパナール	ND	0.009
		2-ブテナール	ND	0.009
		2-メチルブタナール	ND	0.010
		2-ペンテナール	ND	0.007
		ヘキサナール	ND	ND
		アセトアルデヒド	ND	0.010
	メタノール			
	低沸点 有機化合物 成分	アセトン	ND	0.009
		メトキシアセトン	ND	0.007
		メチルビニルケトン	ND	ND
		メチルエチルケトン	ND	0.009
		2-ペンタノン	ND	ND
		2, 3-ペンタジオン	ND	0.009
		3-ペンテン-2-オン	ND	0.007
		ギ酸メチル	ND	0.011
		酢酸メチル	ND	0.016
		2-メチルフラン	ND	0.008
		高沸点 有機化合物 成分	ベンゾフラン	ND
	2-メチルベンゾフラン		ND	ND
	2-メトキシフェノール		ND	ND
香りの評価			A	C
蒸留試験	初留点 [°C]		156.0	152.0
	終点 [°C]		162.5	161.5
	蒸留範囲 [°C]		6.5	9.5

[0101] 表1に示すように、本発明のフルフラールの製造方法で製造された実施例1のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中の低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分のいずれにおいても、含有量は検出限界以下（0.002%以下）であり、香りも優れたものであって、香料成分として適したフルフラール組成物であることが分かった。また、このフルフラール組成物は、不純物の含有量が少ないため、溶剤抽出法における溶剤としても抽出性に優れたフルフラール組成物である。さらに蒸留範

囲も狭く、溶剤抽出法における溶剤としての回収性にも優れる。

[0102] 一方、表 1 に示すように、比較例 1 のフルフラール組成物は、フルフラール組成物中に低沸点アルデヒド成分、低沸点有機化合物成分、高沸点有機化合物成分が検出され、香りも悪いことが分かった。また、不純物を多く含んでおり、蒸留範囲が広いことから、溶剤抽出法における溶剤としては、抽出性及び回収性に劣る。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明のフルフラール組成物は、香料成分として雑臭の少ない優れた香りを有し、また、溶剤抽出法の溶剤として優れた抽出性と回収性を備えるフルフラール組成物を提供する。さらに、本発明のフルフラールの製造方法によれば、香料成分として雑臭の少ない優れた香りを有し、溶剤抽出法の溶剤として優れた抽出性と回収性を備えるフルフラール組成物を製造することができる。

符号の説明

- [0104] 1 加水分解塔
- 1 1 原料供給口
 - 1 2 懸濁液排出口
 - 1 3 処理液回収口
 - 1 4 ガス排出口
 - 1 5 蒸気導入口
 - 2 1 原料供給ライン
 - 2 2 懸濁液排出ライン
 - 2 3 処理液回収ライン
 - 2 4 ガス排出ライン
 - 2 5 蒸気導入ライン
 - 3 1、3 2、3 3、3 4、3 5 弁
 - 4 3 固液分離装置
 - 5 0 加水分解塔内の気相部分

6 0 加水分解塔内の懸濁液相部分

請求の範囲

- [請求項1] フルフラールを主成分として含むフルフラール組成物であって、
前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、
前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上であり、
前記フルフラール組成物中に占める3-メチルブタナールの含有量が、
前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、フルフラール組成物。
- [請求項2] 前記フルフラール組成物に占める3-メチルブタナールの含有量が、
前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.002質量%以下である、請求項1に記載のフルフラール組成物。
- [請求項3] 前記フルフラール組成物に占めるベンゾフランの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下である、請求項1又は2に記載のフルフラール組成物。
- [請求項4] フルフラールを主成分として含むフルフラール組成物であって、
前記フルフラール組成物中に占める前記フルフラールの含有量が、
前記フルフラール組成物の総質量に対して、98質量%以上であり、
前記フルフラール組成物中に占めるベンゾフランの含有量が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.005質量%以下である、フルフラール組成物。
- [請求項5] 前記フルフラール組成物に占める高沸点化合物成分の含有量の合計が、前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.015質量%以下である、請求項4に記載のフルフラール組成物。
- [請求項6] 前記フルフラール組成物に占める3-メチルブタナールの含有量が、
前記フルフラール組成物の総質量に対して、0.004質量%以下である、請求項4又は5に記載のフルフラール組成物。
- [請求項7] バイオマスの水性懸濁液を加水分解塔に供給し、加圧・加熱条件下で加水分解処理して加水分解処理懸濁液を得ると共に、フルフラールを含む加水分解処理液を得る加水分解工程を含み、

前記加水分解工程では、前記加水分解塔内の懸濁液を固液分離して前記加水分解処理液を回収すると共に、前記加水分解塔内の温度と圧力を維持しながら、前記加水分解塔内の気相部分からガスを排出することを特徴とする、フルフラール組成物の製造方法。

[請求項8] 前記加水分解塔における前記加水分解処理液の取出口を、前記バイオマスの水性懸濁液の供給口より下側であって、前記加水分解処理懸濁液の排出口の上側に設ける請求項7に記載のフルフラール組成物の製造方法。

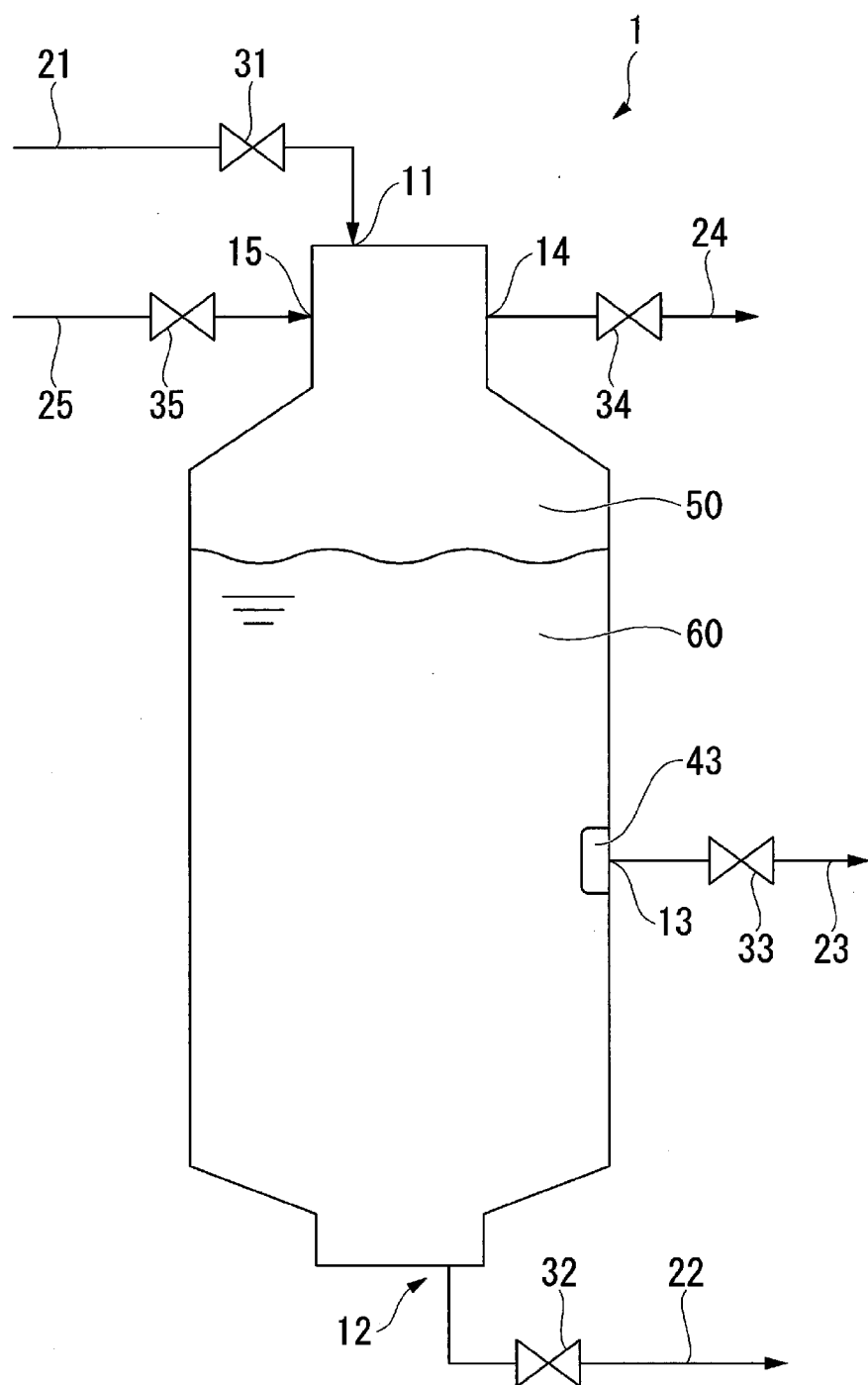
[請求項9] 前記加水分解工程において、更に加水分解塔に蒸気を導入する、請求項7又は8に記載のフルフラール組成物の製造方法。

[請求項10] 前記加水分解工程において、更に加水分解塔内の気相部分に蒸気を導入する請求項9に記載のフルフラール組成物の製造方法。

[請求項11] 更に前記加水分解工程により得られた前記加水分解処理液を単蒸留してフルフラールを含む蒸気を得、この蒸気を冷却してフルフラールを含有するフラッシュ液を得るフラッシュ液取得工程、及び
得られたフルフラールを含有するフラッシュ液を精製してフルフラール組成物を得る工程を含む、請求項7～10のいずれか1項に記載のフルフラール組成物の製造方法。

[請求項12] pMCが100～108である請求項1～6のいずれか1項に記載のフルフラール組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/50(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)

C07D307/50

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 105669421 A (Energy Research Institute Co., Ltd. of Henan Academy of Sciences), 15 June 2016 (15.06.2016), a whole document (Family: none)	1-12
X A	JP 2013-112661 A (Oji Holdings Corp.), 10 June 2013 (10.06.2013), a whole document & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11

☒ 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
30 May 2017 (30.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-213019 A (Oji Holdings Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2013-220058 A (Oji Holdings Corp.), 28 October 2013 (28.10.2013), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2013-208056 A (Oji Holdings Corp.), 10 October 2013 (10.10.2013), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-24782 A (Oji Holdings Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-30419 A (Oji Holdings Corp.), 20 February 2014 (20.02.2014), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-40404 A (Oji Holdings Corp.), 06 March 2014 (06.03.2014), entire text & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2015-71544 A (Oji Holdings Corp.), 16 April 2015 (16.04.2015), entire text (Family: none)	1-6, 12 7-11
A	JP 2015-168126 A (Kitagawa Industries Co., Ltd.), 28 September 2015 (28.09.2015), particularly, paragraph [0046] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D307/50(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 (IPC))

Int.Cl. C07D307/50

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
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
P, X	CN 105669421 A (Energy Research Institute Co., Ltd. of Henan Academy of Sciences) 2016.06.15, 全体 (ファミリーなし)	1-12
X A	JP 2013-112661 A (王子ホールディングス株式会社) 2013.06.10, 全体 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2013-213019 A (王子ホールディングス株式会社) 2013.10.17, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 &	1-6, 12 7-11

☒ 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

30.05.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

伊藤 幸司

4 P

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 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
	AU 2012345048 A & CN 104080779 A	
X A	JP 2013-220058 A (王子ホールディングス株式会社) 2013. 10. 28, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2013-208056 A (王子ホールディングス株式会社) 2013. 10. 10, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-24782 A (王子ホールディングス株式会社) 2014. 02. 06, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-30419 A (王子ホールディングス株式会社) 2014. 02. 20, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2014-40404 A (王子ホールディングス株式会社) 2014. 03. 06, 全文 & US 2014/0288298 A1 & WO 2013/080742 A1 & EP 2786988 A1 & AU 2012345048 A & CN 104080779 A	1-6, 12 7-11
X A	JP 2015-71544 A (王子ホールディングス株式会社) 2015. 04. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 12 7-11
A	JP 2015-168126 A (北川工業株式会社) 2015. 09. 28, 特に、段落 [0046] (ファミリーなし)	1-12