(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10月17日(17.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/214702 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/00 (2006.01) *C07C 31/04* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/014424

(22) 国際出願日： 2024年4月9日(09.04.2024)

(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 2023-064258 2023年4月11日(11.04.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学 (**KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION**) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 松本 崇弘 (**MATSUMOTO Takahiro**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 梅村 侑矢 (**UMEMURA Yuya**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 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, JP, 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)）

WO 2024/214702 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING LIGNIN DECOMPOSITION PRODUCT, METHOD FOR PRODUCING METHANOL, AND LIGNIN-BASED COMPOSITION

(54) 発明の名称： リグニン分解物の製造方法、メタノールの製造方法、及びリグニン系組成物

(57) **Abstract:** This method for producing a lignin decomposition product includes: a mixing step in which a mixture comprising a lignin-containing substrate and a catalyst containing at least one metal ion selected from the group consisting of divalent and trivalent metal ions is obtained; and a decomposition step in which the mixture is irradiated with visible light to decompose the lignin and obtain a lignin decomposition product. This method for producing methanol includes a step in which a mixture comprising a lignin-containing substrate and a catalyst containing at least one metal ion selected from the group consisting of divalent and trivalent metal ions is irradiated with visible light, thereby yielding methanol.

(57) 要約：リグニン分解物の製造方法は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物を得る混合工程と、混合物に可視光を照射することでリグニンを分解してリグニン分解物を得る分解工程と、を有する。メタノールの製造方法は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することでメタノールを生成する工程を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

リグニン分解物の製造方法、メタノールの製造方法、及びリグニン系組成物

技術分野

[0001]　本開示は、リグニン分解物の製造方法、メタノールの製造方法、及びリグニン系組成物に関する。

背景技術

[0002]　カーボンニュートラル社会の実現に向けて、再生可能なバイオマス資源であるリグニンを分解して有用な化学物質を得る方法が検討されている。特許文献１には、リグニンに遷移金属の錯体触媒及び過酸化水素を反応させることで、様々な分解生成物を得るリグニンの分解方法が開示されている。特許文献２には、リグニンの鉄イオン抽出物が細胞増殖阻害剤として機能することが記載されている。特許文献３には、金属の基材上に銅の化合物を固定させたリグニン分解用触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１９／２０３０５１号

特許文献2：特開２０２０－０２３５８３号公報

特許文献3：国際公開第２０２２／１４９５３２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　木質成分のうち、３分の２を占めるセルロース及びヘミセルロースは、パルプの原料として使用されている。一方、木質成分のうち残りの３分の１を占めるリグニンは、剛直で安定な物質であり、複雑な化学構造を有するため、熱資源として利用されている。したがって、リグニンを分解して別の有効

成分に変換することは、バイオマス資源の有効活用につながる。

[0005] 従来、複雑な構造を有するリグニンを分解するには１００℃以上の高温又は高圧のような高いエネルギーを与えたり、過酸化水素等の強力な酸化剤又は還元剤等を使用したりする必要があった。また、このような過酷な反応条件で分解したリグニンからは、メタノール、ベンゼン、ベンゼン誘導体、アセトン等の多様な低分子の化学物質が生じてしまうため、得られた化学物質をさらに分離する工程が必要であった。本開示は、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してリグニン分解物を得ることが可能なリグニン分解物の製造方法、及びメタノールの製造方法を提供する。また、そのような製造方法により得られたリグニン分解物又はその精製物を含む、リグニン系組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物を得る混合工程と、上記混合物に可視光を照射することで上記リグニンを分解してリグニン分解物を得る分解工程と、を有する、リグニン分解物の製造方法を提供する。

[0007] 上記リグニン分解物の製造方法は、触媒としての金属イオンと、エネルギー源としての可視光を用いることで、リグニン分解物を得ることができる。このようなリグニン分解物の製造方法を用いることで、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してリグニン分解物を得ることができる。

[0008] 本開示の一側面は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することでメタノールを生成する工程を有する、メタノールの製造方法を提供する。

[0009] 上記メタノールの製造方法は、金属イオンの触媒と可視光を用いることで、リグニンからメタノールを選択的に生成できる。また、メタノール以外の低分子化合物の生成を低減して、メタノールのみを生成することもできる。

したがって、メタノールと低分子化合物の分離操作を行う必要がなく、プロセスを簡略化することができる。したがって、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してメタノールを得ることができる。

[0010] 本開示の一側面は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することで前記リグニンを分解して得られるリグニン分解物又は上記リグニン分解物の精製物を含む、リグニン系組成物を提供する。

[0011] 上記リグニン系組成物は、金属イオンを含む触媒と可視光とを用いてリグニンを分解して得たリグニン分解物又はこれを精製した精製物を含む。このようなリグニン系組成物は、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解して得ることができ、環境負荷を低減したバイオマス資源として活用することができる。

発明の効果

[0012] 本開示は、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してリグニン分解物を得ることが可能なリグニン分解物の製造方法、及びメタノールの製造方法を提供する。また、そのような製造方法により得られたリグニン分解物又はその精製物を含むリグニン系組成物を提供する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]（ａ）は、実施例１におけるリグニン分解物を減圧蒸留することにより得た回収物のガスクロマトグラフの結果を示す図である。（ｂ）は、（ａ）の質量分析の結果を示す図である。

[図2]（ａ）は、鉄イオンにグアイアコールを０～６当量加えた時の２５０～１０００ｎｍの波長の吸収スペクトルの変化を示す図である。（ｂ）は、波長４７０ｎｍでの吸光度とグアイアコール当量との関係をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施形態を説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない

。本明細書に明示される数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されるいずれかの値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせてもよい。本明細書において例示する材料又は成分は特に断らない限り、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0015] 一実施形態に係るリグニン分解物の製造方法は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物を得る混合工程と、上記混合物に可視光を照射することで上記リグニンを分解してリグニン分解物を得る分解工程とを有する。このような工程を有することで、高温又は高圧のような高いエネルギー、並びに強力な酸化剤又は還元剤等の試薬を用いずにリグニンを分解することができる。したがって、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してリグニン分解物を得ることができる。

[0016] リグニンは、クラフトリグニン及びリグニン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一つであってもよい。上記リグニンは、竹から抽出されるリグニンを含んでもよい。クラフトリグニンは、木材からパルプを製造する際に除かれる黒液を乾燥したものであってもよい。リグニン誘導体は、リグニンに対して何らかの化学的処理を施すことによって、例えば、官能基の導入又は原子の置き換え等が行われたものであってもよい。リグニン誘導体として、例えば、リグニンスルホン酸ナトリウム等のリグニンスルホン酸塩、及び変性リグニンスルホン酸ナトリウム等の変性リグニンスルホン酸塩等が挙げられる。反応を促進させる観点から、リグニンはクラフトリグニンを含むことが好ましい。

[0017] 上記リグニンをそのまま基質として使用してもよいし、リグニンを含むバイオマス資源を基質として使用してもよい。上記黒液を乾燥させずにそのまま基質として使用してもよい。バイオマス資源の種類は特に限定されない。リグニンを含むバイオマス資源は、例えば、スギ属、ヒノキ属、マツ属、カ

ラマツ属、モミ属、及びユーカリ属等の植物が挙げられる。リグニンを含むバイオマス資源は竹であってもよい。これらのうち、１種又は２種以上を混合して使用してもよい。基質の形状は粉末であってもよく、チップ状であってもよい。粉末の平均粒子径は、１～１０００μｍであってもよく、１００～１０００μｍであってもよい。粉末の平均粒子径が上記範囲であることで、反応を促進することができる。平均粒子径は、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置で測定することができる。レーザー回折散乱法粒度分布測定装置として、例えば、ベックマンコールター社製の「ＬＳ－１３　３２０」（装置名）等を使用できる。

[0018] 触媒は、金属イオンとして鉄イオン及びマンガンイオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含んでもよい。このような金属イオンは、金属化合物を水に溶解して得ることができる。触媒は、水溶液中で錯イオンになっていてもよい。触媒は、構成元素として鉄又はマンガンを有するイオン性の金属化合物であってもよい。金属化合物として、例えば、鉄化合物及びマンガン化合物が挙げられる。鉄化合物としては、例えば、$Fe^{III}(NO_3)_3$、$Fe^{III}Cl_3$、$Fe^{III}_2(SO_4)_3$、$Fe^{II}(NO_3)_2$、$Fe^{II}Cl_2$、及び$Fe^{II}(SO_4)$等、が挙げられ、マンガン化合物としては、例えば、$Mn^{II}(NO_3)_2$等が挙げられる。このような金属イオンを含む触媒は、水を溶媒として使用するため簡便に調製できる。また、反応後も変質せずに繰り返し使用できるため、リグニンの分解を一層簡便に行うことができ、且つ環境への負荷を低減することができる。金属イオンとして、２価又は３価のルテニウムイオン、又はオスニウムイオン等を用いてもよい。反応率を一層向上させる観点から、触媒は２価又は３価の鉄イオンを含むことが好ましい。金属イオンを触媒として使用することで、反応溶媒を水とすることができるため、有機溶媒、酸化剤、及び還元剤等の環境に負荷を与える試薬の使用量を低減することができる。

[0019] 上記リグニン分解物の製造方法は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む

混合物を得る混合工程を有する。混合物は、リグニンを含む基質１００ｍｇに対し、触媒を０．００１ｍｍｏｌ以上、０．００５ｍｍｏｌ以上、０．００７ｍｍｏｌ以上、又は０．０１ｍｍｏｌ以上含んでもよい。これによって、反応を一層促進することができる。混合物は、リグニンを含む基質１００ｍｇに対し、触媒を１０ｍｍｏｌ以下、５ｍｍｏｌ以下、１ｍｍｏｌ以下、又は０．５ｍｍｏｌ以下含んでもよい。混合物は、リグニンを含む基質１００ｍｇに対し、触媒を０．００１～１０ｍｍｏｌ、０．００１～１ｍｍｏｌ、０．０１～０．１５ｍｍｏｌ、０．０２～０．１２ｍｍｏｌ、又は０．０３～０．１０ｍｍｏｌの割合で含んでもよい。触媒の含有量が上記範囲であることで、反応を十分に促進することができる。１バッチに使用する基質の量は、１００ｍｇに限定されず、１００ｍｇを超えてもよいし、１００ｍｇ未満であってもよい。この基質の量に応じて触媒の量を上述した割合の範囲に調整することができる。

[0020] １バッチに使用する基質の量は、触媒回転数を上げてメタノール生成量を向上する観点から１ｍｇ以上、１０ｍｇ以上、５０ｍｇ以上、又は８０ｍｇ以上であってもよい。また、１バッチに使用する基質の量は、収率を向上させる観点から、１０００ｍｇ以下、５００ｍｇ以下、２００ｍｇ以下、又は１５０ｍｇ以下であってもよい。１バッチに使用する基質の量の範囲は、１～１０００ｍｇ、１０～５００ｍｇ、又は１０～１５０ｍｇであってもよい。

[0021] 上記リグニン分解物の製造方法は、上記混合物に対し、可視光を照射してリグニン分解物を得る分解工程を有する。可視光は、３８５～７４０ｎｍの波長を含んでもよく、４００～７００ｎｍの波長を含んでもよく、４５０～６００ｎｍの波長を含んでもよい。また、可視光の光強度は、１０ｍＷ～５００Ｗ、５０ｍＷ～１００Ｗ、１００ｍＷ～１０Ｗ、１５０ｍＷ～１Ｗ、２００ｍＷ～７５０ｍＷ、２５０ｍＷ～５００ｍＷであってもよい。このような可視光は、照射が簡便であり、安全性も高い。したがって、リグニン分解物を温和且つ簡便なプロセスで得ることができる。このような可視光は、可

視光照射装置によって照射することができる。可視光照射装置は、例えば、朝日分光株式会社製の「３００Ｗキセノン光源　ＭＡＸ－３０３」（商品名）等を使用できる。

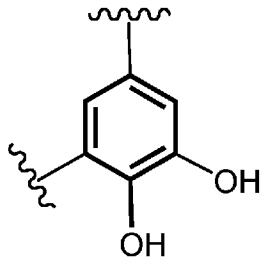
[0022] 可視光の照射は、室温で行ってもよいし、混合物を加熱しながら行ってもよい。可視光の照射は、混合物を冷却しながら行ってもよい。可視光照射時の混合物の温度は、例えば２～８０℃、１５～８０℃、又は２０～６０℃であってもよい。可視光の照射時の混合物の温度が上記範囲であることで、リグニンを温和且つ簡便なプロセスで分解してリグニン分解物を得ることができる。また、混合物を加熱することで、反応を促進することもできる。

[0023] 分解工程では、混合物を撹拌しながら可視光を照射してもよい。撹拌はスターラーを用いて行うことができる。撹拌しながら可視光を照射することで、反応を一層促進することができる。メタノール生成量を増やす観点から、可視光の照射時間、即ち反応時間は１時間以上、１０時間以上、又は１５時間以上であってもよい。また、反応に要するエネルギー効率の観点から、反応時間は１６８時間以下、１００時間以下、又は２５時間以下であってもよい。可視光の照射時間、即ち反応時間の範囲は１～１６８時間、１～１００時間、１～２５時間、１０～２５時間、又は１５～２０時間であってもよい。

[0024] リグニン分解物は、メタノールを含んでもよい。上記製造方法により、リグニンからメタノールを温和且つ簡便なプロセスで得ることができる。メタノールは、分解工程後に得られたリグニン分解物から単離して得ることができる。メタノールの単離は、減圧蒸留により低沸点化合物を回収することで行うことができる。メタノールの単離は、例えば、イオン交換樹脂、及び有機溶媒による抽出等の減圧蒸留以外の方法で行ってもよい。単離後の同定及び定量にはＧＣ－ＭＳ等を使用することができる。減圧蒸留後の回収物にはメタノール以外の成分が含まれていてもよいが、メタノールのみを含んでもよい。回収物にメタノールのみが含まれる場合、再度の分離操作を必要としないため、簡略化したプロセスでメタノールを得ることができる。

[0025] リグニン分解物は、下記式（１）に示すカテコール構造を含んでもよい。式（１）は、ベンゼン環のオルト位に２個のヒドロキシ基を有するカテコール構造を含む。上記製造方法を用いることで、リグニン分解物の構造内にカテコール構造を増やすことができ、機能性及び反応性の向上したカテコール構造を含むリグニン分解物を簡便に得ることができる。このような機能性及び反応性を向上したリグニン分解物は、バイオマス資源由来の原料として利用することができる。

[0026] [化1]

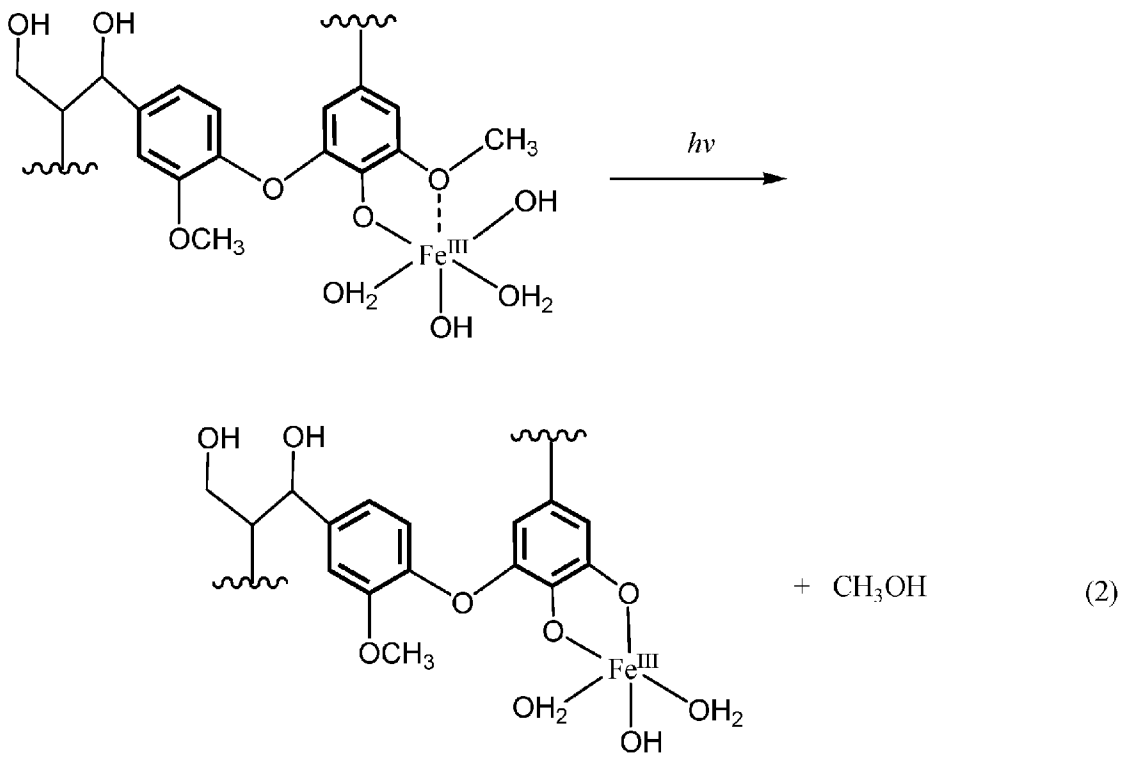


(1)

[0027] リグニンと金属イオンから、リグニン分解物が得られる反応について、反応式（２）を参照しながら以下に説明する。反応式（２）は、リグニンと３価の鉄イオンとの混合物に、可視光を照射した時の反応メカニズムを示している。反応式（２）に示すように、３価の鉄イオンにリグニンが配位している。ここに、可視光による光エネルギーを加えることで、リグニンのメトキシ基と鉄イオンのヒドロキシ基とが反応し、メタノールとして脱離する。得られたリグニン分解物を減圧蒸留してメタノールを得ることができる。

[0028]

[化2]

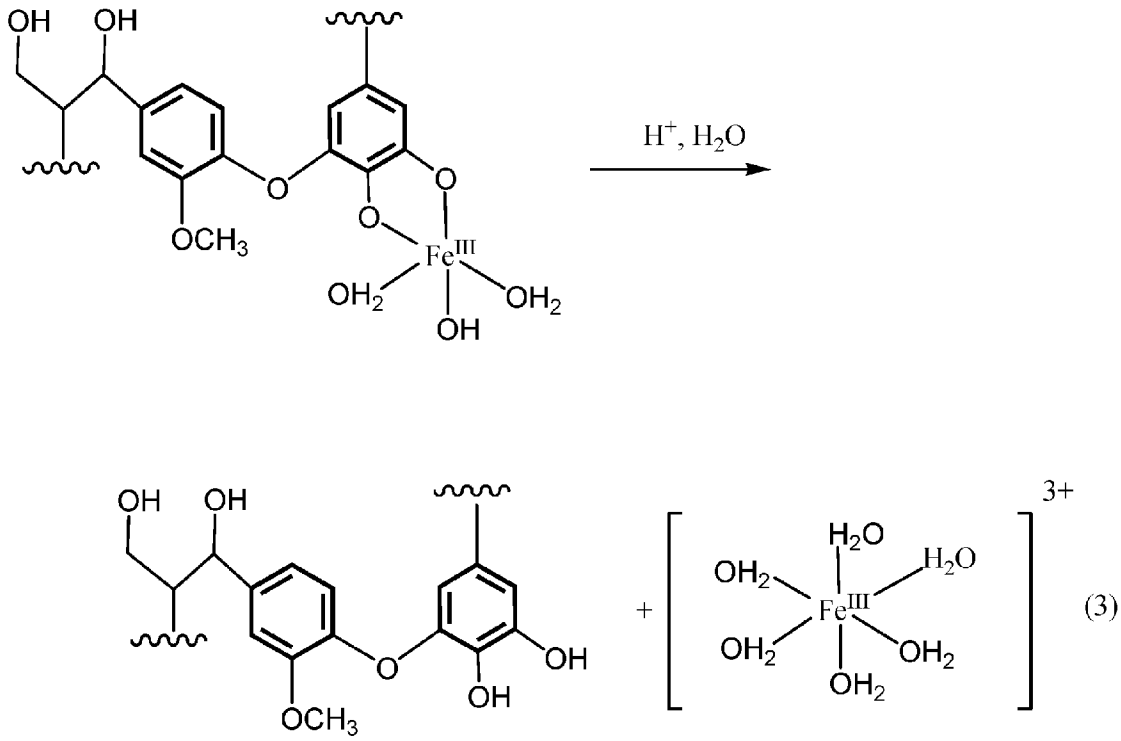


(2)

[0029] さらに、反応後のリグニンに配位した鉄イオンは、配位結合に水素イオンが付加することで、反応式（３）に示すように脱離する。これにより、カテコール構造を含むリグニン分解物を得ることができる。水素イオンは溶媒として用いた水由来のものであってもよい。このように鉄イオンを簡便に脱離させることができるため、鉄イオンを触媒として再利用することができる。また、反応後のカテコール構造を含む残渣はろ過等で回収することができる。このように、簡便なプロセスで触媒を再利用することができ、環境への負荷を低減することができる。

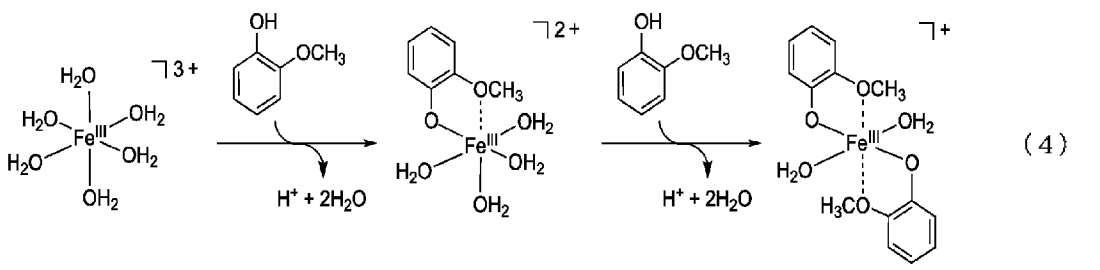
[0030]

[化3]



[0031] 上記反応式（２）に示すようにリグニンが鉄イオンに配位することは、以下に示す反応式（４）から推測できる。反応式（４）は３価の鉄イオンとグアイアコールを混合した時のグアイアコールの鉄イオンへの配位を表す式である。鉄イオンにグアイアコールを２当量添加すると、波長が４７０ｎｍ付近で溶液の吸光度が向上する。このことから、反応式（４）に示すように、グアイアコールは２分子まで鉄イオンに配位すると考えられる。したがって、グアイアコールと同様の構造を有するリグニンも、上記反応式（２）に示すように鉄イオンに配位していると考えられる。

[0032] [化4]



[0033] 一実施形態に係るメタノールの製造方法は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と

、を含む混合物に、可視光を照射することでメタノールを生成する工程を有する。上記メタノールの製造方法は、上述したリグニン分解物の製造方法と同様の手順でメタノールを製造することができる。したがって、上述したリグニン分解物の製造方法の説明内容がメタノールの製造方法にも適用される。よって、温和且つ簡便なプロセスでメタノールを製造することができる。

[0034] 一実施形態に係るリグニン系組成物は、リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することでリグニンを分解して得られるリグニン分解物又はリグニン分解物の精製物を含む。上記リグニン分解物は、上述したリグニン分解物の製造方法と同様の手順で得ることができる。したがって、上述したリグニン分解物の製造方法の説明内容がリグニン系組成物にも適用される。リグニン分解物の精製物は、例えば、上記リグニン分解物から得られるメタノール及びリグニン分解物からメタノール等の軽質留分を留去した残渣等が挙げられる。上記残渣は、カテコール構造を有してもよい。リグニン系組成物は、その他の成分を含んでもよい。このような製造方法で得られたリグニン分解物又はリグニン分解物の精製物を含むリグニン系組成物は、温和且つ簡便なプロセスで製造することができるとともに、環境負荷の少ないバイオマス資源として活用することができる。

[0035] 以上、本開示の幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

[0036] 本開示は、以下の幾つかの実施形態を含む。

［１］リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物を得る混合工程と、

前記混合物に可視光を照射することで前記リグニンを分解してリグニン分解物を得る分解工程と、を有する、リグニン分解物の製造方法。

［２］前記リグニンは、クラフトリグニン及びリグニン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む、［１］に記載のリグニン分解物の製造方法。

［３］前記リグニンは、竹から抽出したリグニンを含む、［１］又は［２］に記載のリグニン分解物の製造方法。

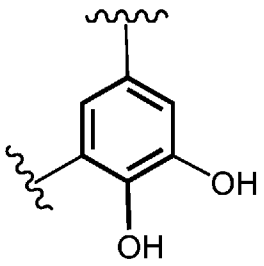
［４］前記可視光は３８５～７４０ｎｍの波長を含む、［１］～［３］のいずれか一つに記載のリグニン分解物の製造方法。

［５］前記分解工程は、前記混合物を撹拌しながら前記可視光を照射する、［１］～［４］のいずれか一つに記載のリグニン分解物の製造方法。

［６］前記リグニン分解物はメタノールを含む、［１］～［５］のいずれか一つに記載のリグニン分解物の製造方法。

［７］前記リグニン分解物は、以下の式（１）に示すカテコール構造を含む、［１］～［６］のいずれか一つに記載のリグニン分解物の製造方法。

[0037] [化5]



(1)

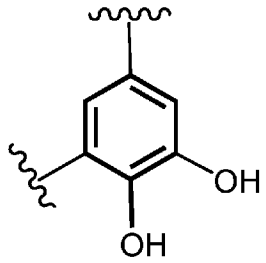
［８］リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することでメタノールを生成する工程を有する、メタノールの製造方法。

［９］リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することで前記リグニンを分解して得られるリグニン分解物又は前記リグニン分解物の精製物を含む、リグニン系組成物。

［１０］前記リグニン分解物は、以下の式（１）に示すカテコール構造を含む、［９］に記載のリグニン系組成物。

[0038]

[化6]



(1)

実施例

[0039] 以下、実施例及び比較例を挙げて本開示の内容をより具体的に説明する。なお、本開示は下記実施例に限定されるものではない。

[0040] （実施例１）

基質としてクラフトリグニン（日本製紙株式会社製）１００ｍｇ、触媒として表１に示す鉄化合物（富士フイルム和光純薬株式会社製）を準備した。基質１００ｍｇに対する触媒の量が０．０４ｍｍｏｌとなるように触媒を水３ｇに溶解し、触媒水溶液を調製した。調製した触媒水溶液に基質を１００ｍｇ加え、測定試料とした。測定試料を室温（約２０℃）下でスターラーを用いて静かに撹拌しながら、３８５～７４０ｎｍの波長、且つ２００ｍWの光強度を有する可視光を照射して基質と触媒の反応を開始した。可視光の照射には可視光照射装置（商品名；３００Wキセノン光源　ＭＡＸ－３０３、朝日分光株式会社製）を用いた。反応温度は約２０℃、照射時間、即ち反応時間は１８時間とした。その他の反応条件は表１に示した。

[0041] 反応終了後の測定試料を減圧蒸留し、測定試料から分離した低沸点化合物をＧＣ－ＭＳで測定し、メタノールの定性及び定量を行った。得られたメタノールのピーク面積を予め作成した検量線により換算し、メタノールの生成量を算出した。メタノールの生成量を表１に示した。また、ＧＣ－ＭＳの測定結果を図１（ａ）及び図１（ｂ）に示した。

[0042] （実施例２）

触媒として表１に示す鉄化合物（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量

を測定した。結果を表１に示した。

[0043]（実施例３）

触媒として表１に示す鉄化合物（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0044]（実施例４）

触媒として表１に示す鉄化合物を用いたこと、及び基質１００ｍｇに対し、触媒を０．０２ｍｍｏｌの割合で反応させたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0045]（実施例５）

触媒として表１に示す鉄化合物を用いたこと、及び基質１００ｍｇに対し、触媒を０．１０ｍｍｏｌの割合で反応させたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0046]（実施例６）

触媒として表１に示す鉄化合物を用いたこと、使用した基質の量を５０ｍｇとしたこと、及び基質５０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0047]（実施例７）

基質としてリグニンスルホン酸ナトリウム（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）を、触媒として表１に示す鉄化合物を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0048]（実施例８）

基質として市販の杉木紛を、触媒として表１に示す鉄化合物をそれぞれ用いたこと、及び基質の量を５０ｍｇとしたこと以外は、実施例１と同様の方

法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0049]（実施例９）

基質として廃棄物から回収した木紛を、触媒として表１に示す鉄化合物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0050]（実施例１０）

触媒として表１に示すマンガン化合物（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0051]（比較例１）

基質としてセルロース（富士フイルム和光純薬株式会社製）を、触媒として表１に示す鉄化合物をそれぞれ用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表１に示した。

[0052]（比較例２）

実施例１の手順に従って、測定試料を調製した。その後、可視光の照射を行わずに撹拌のみを１８時間行い、撹拌後、実施例１の手順に従ってメタノールの生成量を測定した。その結果、比較例２においてメタノールは生成しなかった。

[0053][表1]

	基質	基質量（mg）	触媒	触媒量（mmol）	メタノール生成量（mM）
実施例1	クラフトリグニン	100	$Fe^{III}(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.04	1.74
実施例2			$Fe^{III}Cl_3 \cdot 6H_2O$	0.04	1.85
実施例3			$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.04	4.16
実施例4				0.02	2.74
実施例5				0.10	7.81
実施例6		50		0.04	5.35
実施例7	リグニンスルホン酸ナトリウム	100	$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.04	1.38
実施例8	杉木粉	100	$Fe^{III}Cl_3 \cdot 6H_2O$	0.04	0.138
実施例9	木粉	100	$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.04	0.363
実施例10	クラフトリグニン	100	$Mn^{II}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.04	1.08
比較例1	セルロース	100	$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.04	0

[0054] 図１（ａ）及び図１（ｂ）に示すように、実施例１のガスクロマトグラフ

ィーの結果から減圧蒸留後の回収物には一つのピークしかみられず、メタノールが選択的に生成していることが示された。表１に示すように、基質をクラフトリグニンとし、触媒を$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$とし、触媒量を０．１０ｍｍｏｌとして可視光を照射した時にメタノールの生成量が最も多くなることがわかった。また、触媒に含まれる金属イオンを２価のマンガンイオンとした場合でも、メタノールが生成していた。一方、基質をセルロースとしたときには、メタノールは生成しなかった。また、基質をリグニン以外の成分が含まれる杉木粉、及び木粉とした場合、基質をクラフトリグニンとした場合よりもメタノールの生成量が減少していた。したがって、金属イオンは、リグニンを基質として選択的に反応していることがわかった。

[0055] 基質にリグニンスルホン酸ナトリウムを用いたときは、クラフトリグニンを用いたときよりもメタノールの生成量は少なかった。リグニンスルホン酸ナトリウムは、リグニンにスルホン基がランダムに付加したもののナトリウム塩である。したがって、リグニンが鉄イオンに配位する部分をスルホン基が潰し、反応の進行が抑制されたものと考えられる。

[0056] ［グアイアコールと鉄イオンとの配位構造の確認］

$Fe^{III}Cl_3$の水溶液に、グアイアコール（東京化成工業株式会社製）を１～６当量加え、各当量における２５０～１０００ｎｍの吸収スペクトルを測定した。結果を図２（ａ）に示した。図２（ａ）中、Ａは０当量、Ｂは１当量、Ｃは２当量を示し、それ以外のスペクトルは３当量以上の測定結果である。図２（ａ）に示すように、鉄イオンにグアイアコールを添加すると、４７０ｎｍ付近で吸収スペクトルの変化がみられた。そこで、４７０ｎｍの波長における吸光度に着目すると、図２（ｂ）に示すように、グアイアコールの添加量が２当量までは吸光度が上昇し、３当量以降は緩やかに下降していた。したがって、グアイアコールは鉄イオンに対し、２当量まで配位できることが確認された。このことから、グアイアコールと同様の構造を有するリグニンも、金属イオンに配位すると考えられる。ここに可視光による光エネルギーを加えることで、金属イオンが触媒として機能し、メタノールを含

むリグニン分解物を得ることができると考えられる。

[0057]（実施例１１）

基質としてクラフトリグニン（日本製紙株式会社製）１１０ｍｇ、触媒として表２に示す鉄化合物（富士フイルム和光純薬株式会社製）を準備した。基質１１０ｍｇに対する触媒の量が０．６４ｍｍｏｌとなるように触媒を水３ｇに溶解し、触媒水溶液を調製した。調製した触媒水溶液に基質を１１０ｍｇ加え、測定試料とした。測定試料を５℃に冷却した。その後、スターラーを用いて測定試料を静かに撹拌しながら、実施例１と同様の可視光照射装置を用いて、実施例１と同様の可視光を照射し、基質と触媒の反応を開始した。表２に示すとおり、反応温度は５℃、照射時間、すなわち反応時間は１８時間とした。その他の反応条件も表２に示した。また、反応終了後、実施例１と同様の手順でメタノールの生成量を算出した。結果を表２に示した。

[0058]（実施例１２）

使用した基質の量を１００ｍｇとしたこと、基質１００ｍｇに対し、触媒を０．５０ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、及び反応温度を室温（約２０℃）としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0059]（実施例１３）

使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、基質１０ｍｇに対し、触媒を０．５０ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、及び反応温度を室温（約２０℃）としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0060]（実施例１４）

使用した基質の量を５０ｍｇとしたこと、基質５０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を３時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0061]（実施例１５）

使用した基質の量を１００ｍｇとしたこと、基質１００ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、測定試料を加温して反応温度を５０℃としたこと、及び反応時間を３時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0062]（実施例１６）

使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、及び基質１０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を３時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0063]（実施例１７）

使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、及び基質１０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を１時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0064]（実施例１８）

使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、及び基質１０ｍｇに対し、触媒を０．０８ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を１時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0065]（実施例１９）

触媒として表２に示す鉄化合物（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いたこと、使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、及び基質１０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を３時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0066]（実施例２０）

基質としてアカシアから得られた黒液（王子ホールディングス株式会社製）１ｍＬ（１．０６ｇ）を準備した。これに水を２ｍＬ加えた。さらに触媒として表２に示す鉄化合物を、基質１ｍＬに対して、０．０４ｍｍｏｌの割合となるように加えて、測定試料とした。測定試料を室温下でスターラーを用いて静かに撹拌しながら、実施例１と同様の可視光照射装置を用いて、実施例１と同様の可視光を照射し、室温（約２０℃）における基質と触媒の反応を開始した。照射時間、すなわち反応時間は１時間とした。反応条件は表２に示した。また、反応終了後、実施例１と同様の手順でメタノールの生成量を算出した。結果を表２に示した。

[0067]（実施例２１）

使用した基質（黒液）の量を０．１ｍＬ（０．１０６ｇ）として、これに水を２．９ｍＬ加え、さらに基質０．１ｍＬに対して０．０４ｍｍｏｌの割合となるように触媒を加えたものを測定試料としたこと以外は、実施例２０と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0068]（実施例２２）

基質として竹から抽出したリグニンを使用したこと、触媒として表２に示す鉄化合物を用いたこと、使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、基質１０ｍｇに対し、触媒を０．０４ｍｍｏｌの割合で反応させたこと、反応温度を室温（約２０℃）としたこと、及び反応時間を１時間としたこと以外は、実施例１１と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。なお、竹から抽出したリグニンは国立大学法人大分大学から供与されたものを使用した。

[0069]（実施例２３）

触媒として表２に示す鉄化合物を用いたこと、使用した基質の量を１０ｍｇとしたこと、基質１０ｍｇに対し、触媒を０．８０ｍｍｏｌの割合で反応させたこと以外は、実施例２２と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。

[0070] （実施例２４）

基質として竹そのものを使用したこと以外は、実施例２３と同様の手順で反応を行い、メタノールの生成量を測定した。結果を表２に示した。なお、竹は国立大学法人大分大学から供与されたものを使用した。

[0071] [表2]

	基質	基質量	触媒	触媒量（mmol）	反応時間（h）	反応温度（℃）	メタノール生成量（mM）
実施例11	クラフトリグニン	110mg	$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.64	18	5	5.62
実施例12		100mg		0.50	18	室温	15.9
実施例13		10mg		0.50	18		5.04
実施例14		50mg		0.04	3		2.61
実施例15		100mg		0.04	3	50	5.15
実施例16		10mg		0.04	3	室温	1.33
実施例17				0.04	1		0.92
実施例18				0.08	1		1.33
実施例19			$Fe^{III}Cl_3 \cdot 6H_2O$	0.04	3		0.92
実施例20	黒液	1mL	$Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.04	1		2.50
実施例21		0.1mL		0.04	1		0.64
実施例22	リグニン	10mg		0.04	1		0.11
実施例23			$Fe^{III}Cl_3 \cdot 6H_2O$	0.80	1		0.21
実施例24	竹			0.80	1		0.25

[0072] 表２に示すとおり、基質量が多いほど、メタノール生成量が増加する傾向がみられた。また、反応時間が長いほど、メタノール生成量が増加する傾向がみられた。また、反応温度が高いほど、メタノール生成量が増加する傾向がみられた。さらに、触媒量が多いほど、メタノール生成量が増加する傾向がみられた。

産業上の利用可能性

[0073] 本開示によれば、温和且つ簡便なプロセスでリグニンを分解してリグニン分解物を得るリグニン分解物の製造方法、及びメタノールの製造方法を提供することができる。また、そのような製造方法により得られたリグニン分解物又はリグニン分解物の精製物を含むリグニン系組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物を得る混合工程と、

前記混合物に可視光を照射することで前記リグニンを分解してリグニン分解物を得る分解工程と、を有する、リグニン分解物の製造方法。

[請求項2] 前記リグニンは、クラフトリグニン及びリグニン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一つを含む、請求項１に記載のリグニン分解物の製造方法。

[請求項3] 前記リグニンは、竹から抽出したリグニンを含む、請求項１又は２に記載のリグニン分解物の製造方法。

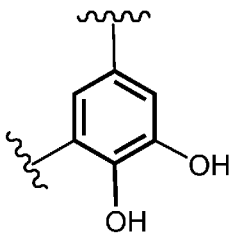
[請求項4] 前記可視光は３８５～７４０ｎｍの波長を含む、請求項１又は２に記載のリグニン分解物の製造方法。

[請求項5] 前記分解工程は、前記混合物を撹拌しながら前記可視光を照射する、請求項１又は２に記載のリグニン分解物の製造方法。

[請求項6] 前記リグニン分解物はメタノールを含む、請求項１又は２に記載のリグニン分解物の製造方法。

[請求項7] 前記リグニン分解物は以下の式（１）に示すカテコール構造を含む、請求項１又は２に記載のリグニン分解物の製造方法。

[化1]



(1)

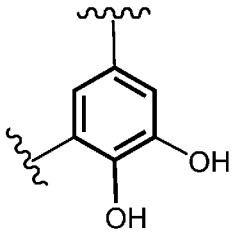
[請求項8] リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することでメタノールを生成する工程を有する、メタノールの製造

方法。

[請求項9] リグニンを含む基質と、２価及び３価の金属イオンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含む触媒と、を含む混合物に、可視光を照射することで前記リグニンを分解して得られるリグニン分解物、又は前記リグニン分解物の精製物を含む、リグニン系組成物。

[請求項10] 前記リグニン分解物は、以下の式（１）に示すカテコール構造を含む、請求項９に記載のリグニン系組成物。

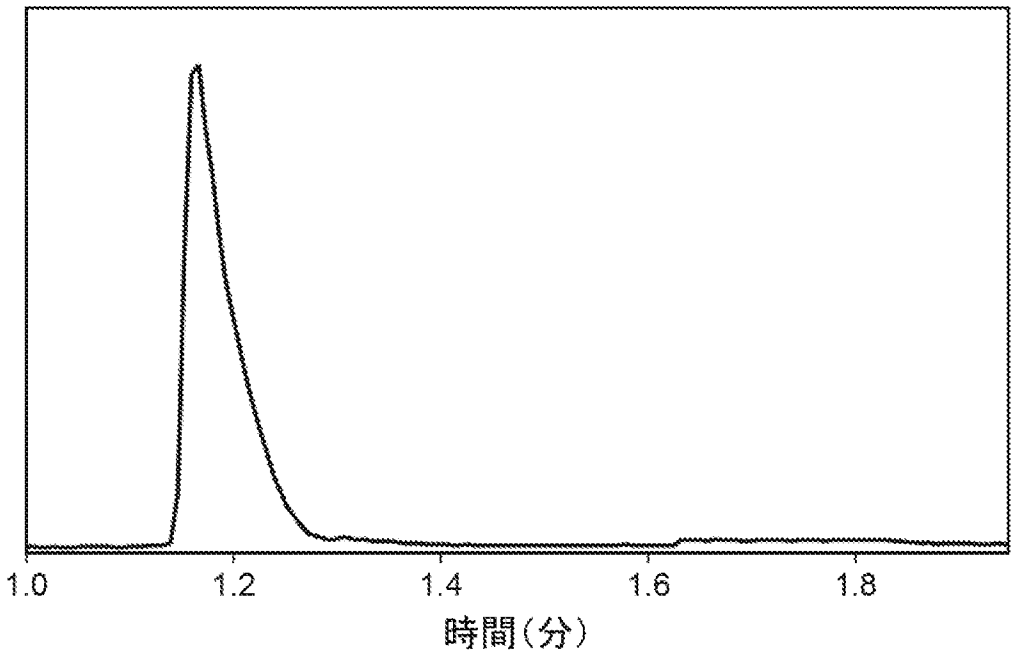
[化2]



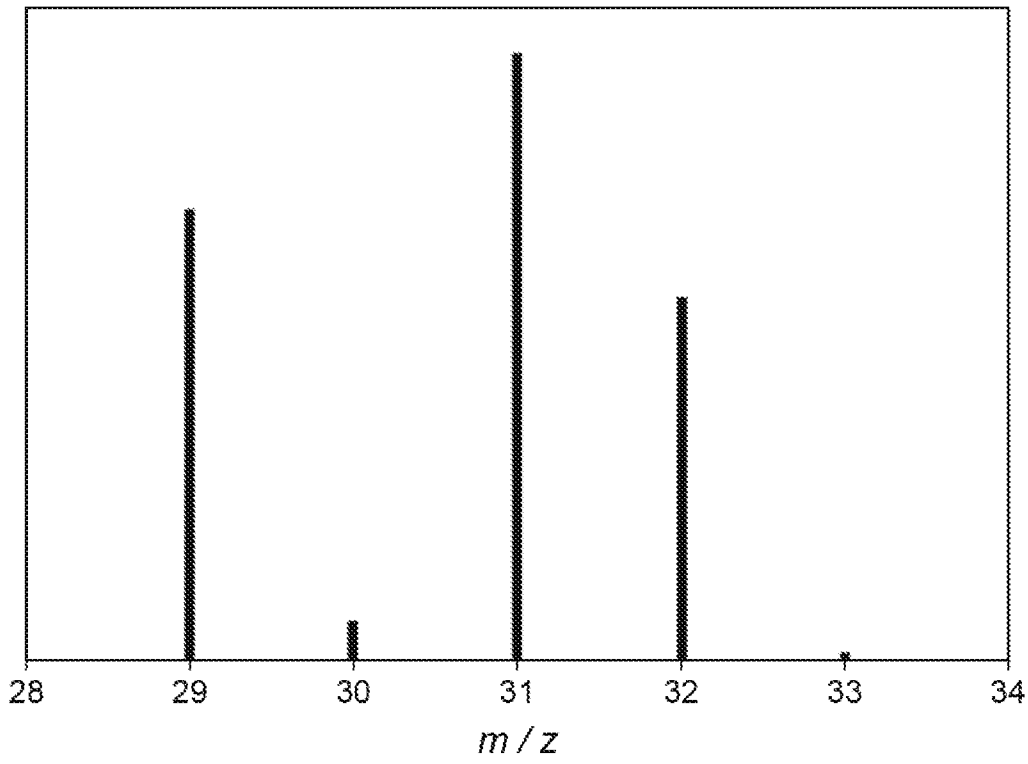
(1)

[図1]

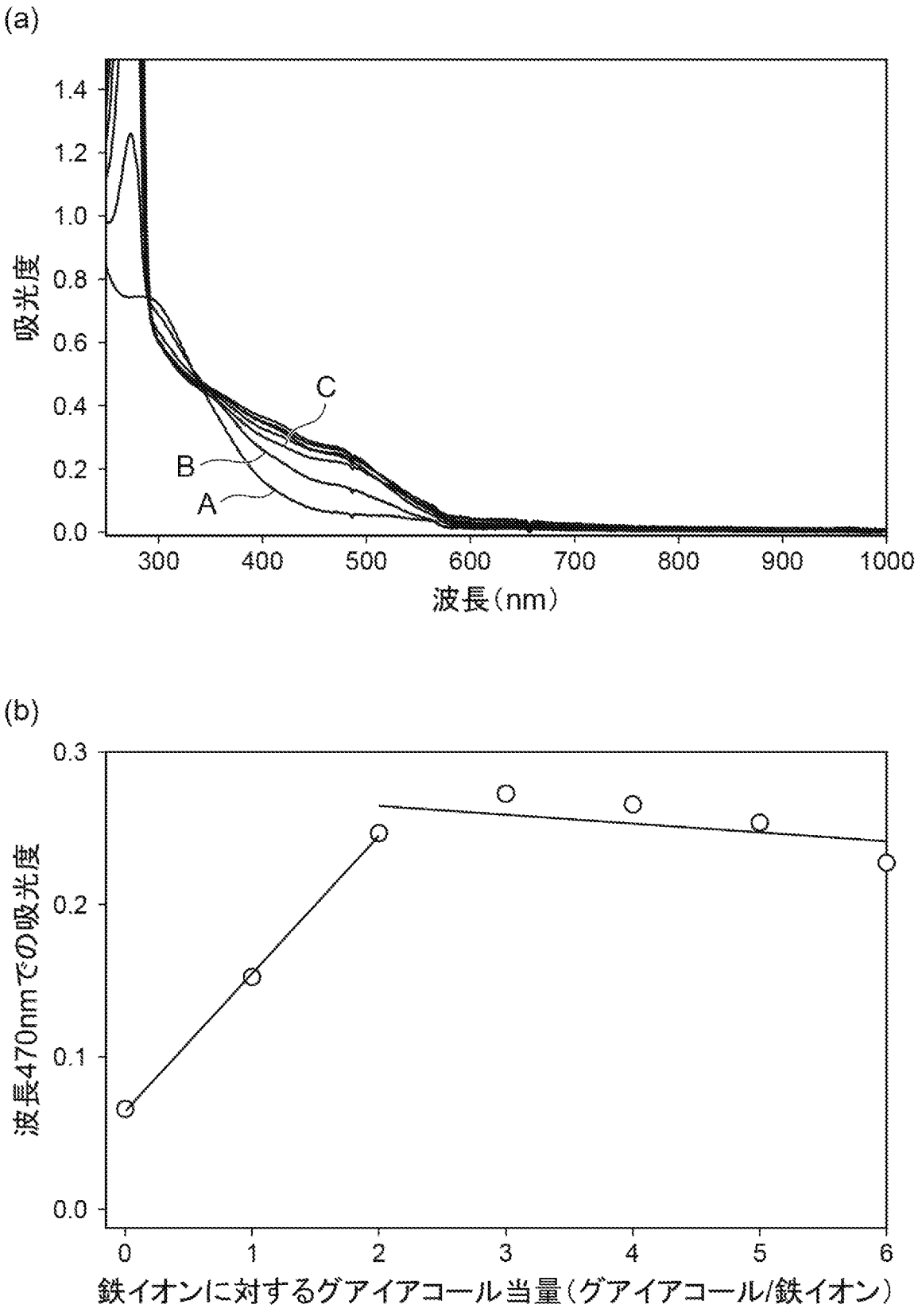
(a)



(b)



[図2]


(a)
吸光度
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
C
B
A
300
400
500
600
700
800
900
1000
波長(nm)
(b)
波長470nmでの吸光度
0.3
0.2
0.1
0.0
0
1
2
3
4
5
6
鉄イオンに対するグアイアコール当量(グアイアコール/鉄イオン)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/014424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/00(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 31/04***(2006.01)i
FI: C07C29/00; C07C31/04; C07B61/00 300

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)

C07C29/00; C07B61/00; C07C31/04

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-145244 A (KYOTO UNIVERSITY) 24 August 2017 (2017-08-24) claims, examples	1-10
A	JP 2015-89884 A (KYOTO UNIVERSITY) 11 May 2015 (2015-05-11) claims, examples	1-10
A	JP 2013-189393 A (KYOTO UNIVERSITY) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, examples	1-10
A	JP 2014-37354 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 27 February 2014 (2014-02-27) claims, examples	1-10
A	JP 2014-129331 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 10 July 2014 (2014-07-10) claims, examples	1-10
A	WO 2010/018832 A1 (FUKUTOME, Hirofumi) 18 February 2010 (2010-02-18) claims, examples	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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
10 June 2024	**25 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/014424

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/092819 A1 (ICHIOKA OFFICE INC.) 19 August 2010 (2010-08-19) claims, examples	1-10
A	US 2014/0051140 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 20 February 2014 (2014-02-20) claims, examples, fig. 1	1-10
A	JP 2020-141632 A (CHUBE UNIVERSITY) 10 September 2020 (2020-09-10) paragraph [0018]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/014424

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-145244 A	24 August 2017	(Family: none)	
JP 2015-89884 A	11 May 2015	(Family: none)	
JP 2013-189393 A	26 September 2013	US 2014/0079653 A1	
		WO 2013/136770 A1	
		EP 2825518 A1	
		CN 104254511 A	
JP 2014-37354 A	27 February 2014	(Family: none)	
JP 2014-129331 A	10 July 2014	WO 2014/083426 A1	
WO 2010/018832 A1	18 February 2010	US 2011/0189740 A1	
		EP 2332648 A1	
WO 2010/092819 A1	19 August 2010	US 2012/0071697 A1	
		CA 2751882 A	
		CN 102333748 A	
US 2014/0051140 A1	20 February 2014	EP 2698435 A1	
		KR 10-2014-0022694 A	
JP 2020-141632 A	10 September 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/014424

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 29/00(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 31/04(2006.01)i
FI: C07C29/00; C07C31/04; C07B61/00 300

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））

C07C29/00; C07B61/00; C07C31/04

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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)

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 2017-145244 A (国立大学法人京都大学) 24.08.2017 (2017-08-24) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2015-89884 A (国立大学法人京都大学) 11.05.2015 (2015-05-11) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2013-189393 A (国立大学法人京都大学) 26.09.2013 (2013-09-26) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2014-37354 A (出光興産株式会社) 27.02.2014 (2014-02-27) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2014-129331 A (トヨタ自動車株式会社) 10.07.2014 (2014-07-10) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2010/018832 A1 (福留　裕文) 18.02.2010 (2010-02-18) 請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2010/092819 A1 (有限会社市川事務所) 19.08.2010 (2010-08-19) 請求の範囲、実施例	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、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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	国際調査報告の発送日
10.06.2024	25.06.2024

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）

増永　淳司 4H 4511

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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	US 2014/0051140 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 20.02.2014 (2014-02-20) Claims, Examples, Fig.1	1-10
A	JP 2020-141632 A (学校法人中部大学) 10.09.2020 (2020-09-10) 段落［００１８］	1-10

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/JP2024/014424

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-145244 A	24.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 2015-89884 A	11.05.2015	（ファミリーなし）	
JP 2013-189393 A	26.09.2013	US 2014/0079653 A1	
		WO 2013/136770 A1	
		EP 2825518 A1	
		CN 104254511 A	
JP 2014-37354 A	27.02.2014	（ファミリーなし）	
JP 2014-129331 A	10.07.2014	WO 2014/083426 A1	
WO 2010/018832 A1	18.02.2010	US 2011/0189740 A1	
		EP 2332648 A1	
WO 2010/092819 A1	19.08.2010	US 2012/0071697 A1	
		CA 2751882 A	
		CN 102333748 A	
US 2014/0051140 A1	20.02.2014	EP 2698435 A1	
		KR 10-2014-0022694 A	
JP 2020-141632 A	10.09.2020	（ファミリーなし）	