

(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
2021年8月19日(19.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/161732 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/16 (2006.01) C08G 63/89 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001579
- (22) 国際出願日: 2021年1月19日(19.01.2021)
- (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 2020-021678 2020年2月12日(12.02.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 平野 優 (HIRANO, Masaru); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD

PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

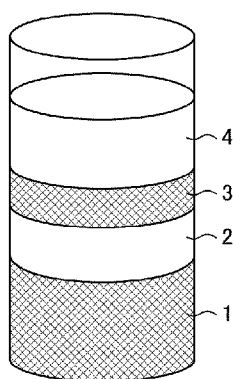
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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, 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYHYDROXYALKANOATE AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: ポリヒドロキシアリカン酸の製造方法およびその利用

図 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production method by which a PHA is able to be obtained with a high yield by a simple operation. The above are achieved by providing a method for producing a polyhydroxyalkanoate, said method comprising: (a) a step for preparing an aqueous polyhydroxyalkanoate suspension that has a pH of 5 or less; (b) a step for mixing the aqueous suspension obtained in the step (a) with a water-insoluble organic solvent that has a specific gravity of more than 1.0 g/mL; (c) a step for separating the mixed liquid obtained in the step (b) into a water-insoluble organic solvent phase and an aqueous phase by means of centrifugal separation, and subsequently removing the aqueous phase; and (d) a step for achieving a gel-like polyhydroxyalkanoate by heating and subsequently cooling the water-insoluble organic solvent phase obtained in the step (c).

(57) 要約: 本発明の目的は、簡便な操作で、かつ、高収率で、PHAを得ることができる製造方法を提供することである。(a) pHが5以下であるポリヒドロキシアリカン酸水性懸濁液を調製する工程、(b) 前記工程(a)で得られた水性懸濁液と、比重が1.0 g/mL超の非水溶性有機溶媒とを混合する工程、(c) 前記工程(b)で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する工程、および(d) 前記工程(c)で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のポリヒドロキシアリカン酸を取得する工程、を含む、ポリヒドロキシアリカン酸の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法およびその利用に関する。

背景技術

[0002] ポリヒドロキシアルカン酸（以後、「PHA」と称する場合がある。）は、生分解性を有することが知られている。

[0003] 微生物が生成するPHAは、微生物の菌体内に蓄積されるため、PHAをプラスチックとして利用するためには、微生物の菌体内からPHAを分離・精製する工程が必要となる。PHAを分離・精製する工程では、PHA含有微生物の菌体を破碎もしくはPHA以外の生物由来成分を可溶化した後、得られた水性懸濁液からPHAを取り出す。このとき、例えば、遠心分離、ろ過、乾燥等の分離操作を行う。乾燥操作には、噴霧乾燥機、流動層乾燥機、ドラムドライヤー等が用いられるが、操作が簡便であることから、好ましくは噴霧乾燥機が用いられる（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開公報WO2018/070492号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、噴霧乾燥にも改善の余地がある。

[0006] そこで、本発明の目的は、噴霧乾燥に代わる技術として、簡便な操作で、かつ、高収率で、PHAを得ることができる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のpHのPHA水性懸濁液と特定の非水溶性有機溶媒とを混合後、遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離することにより、簡便かつ高収率でPHAが得られるとの新規知見を見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] したがって、本発明の一態様は、(a) pHが5以下であるPHA水性懸濁液を調製する工程、(b) 前記工程(a)で得られた水性懸濁液と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを混合する工程、(c) 前記工程(b)で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する工程、および(d) 前記工程(c)で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のPHAを取得する工程、を含む、PHAの製造方法に関する。

[0009] また、本発明の一態様は、ポリヒドロキシアルカン酸と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを含む、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、簡便な操作で、かつ、高収率で、PHAを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る、遠心分離後の分離した相を示す概略図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る、PHA凝集体を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。また、本明細書中に記載された文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。

[0013] 〔１．本発明の概要〕

本発明の一実施形態に係るＰＨＡの製造方法（以下、「本製造方法」と称する。）は、（ａ）ｐＨが５以下であるＰＨＡ水性懸濁液を調製する工程、（ｂ）前記工程（ａ）で得られた水性懸濁液と、比重が１．０ｇ／ｍＬ超の非水溶性有機溶媒とを混合する工程、（ｃ）前記工程（ｂ）で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する工程、および（ｄ）前記工程（ｃ）で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のＰＨＡを取得する工程、を含む、方法である。

[0014] 本発明者は、ＰＨＡの製造において噴霧乾燥を行う場合、次の問題点があると考えた。例えば、噴霧乾燥操作では、水性懸濁液中のすべての水を蒸発させる必要があるために、膨大な熱エネルギーが要求される。また、噴霧乾燥操作に用いられる噴霧乾燥機は、巨大になりがちであり、設備設置面積が大きくなるという点でも問題となる。したがって、噴霧乾燥に代替する技術の開発を目指し、鋭意研究を行ったところ、主に以下の知見を得ることに成功した。

- ・ ＰＨＡ水性懸濁液を特定のｐＨ（例えば、ｐＨが５以下）とすることにより、ＰＨＡ水性懸濁液を特定の非水溶性有機溶媒（例えば、比重が１．０ｇ／ｍＬ超の非水溶性有機溶媒）と接触させた際に、当該非水溶性有機溶媒へのＰＨＡの親和性が増加すること。

- ・ ＰＨＡ水性懸濁液から特定の非水溶性有機溶媒へＰＨＡを移動させる際、遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離することにより、上相（水相）を簡便に除去でき、高収率でＰＨＡを含有する非水溶性有機溶媒相が得られること。

- ・ 上記遠心分離後のＰＨＡを含有する非水溶性有機溶媒相を加熱すると、非水溶性有機溶媒相に含まれるＰＨＡが熱融着して凝集すること。

- ・ 上記加熱後の凝集したＰＨＡを含む溶液を冷却すると、ゲル状のＰＨＡ（以下、「ゲル化ＰＨＡ」と称する場合もある。）が得られること。

・上記で得られたゲル化PHAを洗浄し、その後乾燥することにより、PHA凝集体が得られること。かかるPHA凝集体は、噴霧乾燥工程により得られたPHA粉末に比べて、取扱いが容易であること。

[0015] 上記の知見に基づき、本発明は完成された。したがって、本製造方法によれば、簡便な操作で、かつ、高収率で、PHAを得ることができたため、PHAの製造において極めて有利である。以下、本製造方法の構成について詳説する。

[0016] [2. PHAの製造方法]

本製造方法は、下記の工程(a)～(d)を必須の工程として含む方法である。

- ・工程(a)：pHが5以下であるPHA水性懸濁液を調製する工程
- ・工程(b)：前記工程(a)で得られた水性懸濁液と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを混合する工程
- ・工程(c)：前記工程(b)で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する工程
- ・工程(d)：前記工程(c)で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のPHAを取得する工程。

[0017] (工程(a))

本製造方法における工程(a)では、pHが5以下であるPHA水性懸濁液を調製する。当該水性懸濁液において、PHAは水性媒体中に分散した状態で存在している。以下では、少なくともPHAを含む水性懸濁液を、「PHA水性懸濁液」と略して表記する場合がある。

[0018] <PHA>

本明細書において、「PHA」とは、ヒドロキシアリカン酸をモノマーユニットとする重合体の総称である。PHAを構成するヒドロキシアリカン酸としては、特に限定されないが、例えば、乳酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシペンタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシヘプタン酸、3-ヒ

ドロキシオクタン酸等が挙げられる。これらの重合体は、単独重合体でも、2種以上のモノマーユニットを含む共重合体でもよい。

[0019] より詳しくは、PHAとしては、例えば、ポリ乳酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(P3HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)(P3HB3HH)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート)(P3HB3HV)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)(P3HB4HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタノエート)(P3HB3HO)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタデカノエート)(P3HB3HOD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシデカノエート)(P3HB3HD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)(P3HB3HV3HH)等が挙げられる。中でも、工業的に生産が容易であることから、P3HB、P3HB3HH、P3HB3HV、P3HB4HBが好ましい。

[0020] また、繰り返し単位の組成比を変えることで、融点、結晶化度を変化させ、結果として、ヤング率、耐熱性等の物性を変化させることができ、かつ、ポリプロピレンとポリエチレンとの間の物性を付与することが可能であること、および上記したように工業的に生産が容易であり、物性的に有用なプラスチックであるという観点から、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシヘキサノ酸の共重合体であるP3HB3HHがより好ましい。

[0021] 本発明の一実施形態において、P3HB3HHの繰り返し単位の組成比は、柔軟性および強度のバランスの観点から、3-ヒドロキシブチレート単位／3-ヒドロキシヘキサノエート単位の組成比が、80／20～99／1(mol／mol)であることが好ましく、85／15～97／3(mol／mol)であることがより好ましい。3-ヒドロキシブチレート単位／3-ヒドロキシヘキサノエート単位の組成比が、99／1(mol／mol)以下であると、十分な柔軟性が得られ、80／20(mol／mol)以上で

あると、十分な硬度が得られる。

[0022] 工程（a）において、出発原料として用いるPHA水性懸濁液は、特に限定されないが、例えば、細胞内にPHAを生成する能力を有する微生物を培養する培養工程、および当該培養工程の後、PHA以外の物質を分解および／または除去する精製工程、を含む方法により得ることができる。

[0023] 本製造方法は、工程（a）の前に、PHA水性懸濁液を得る工程（例えば、上述の培養工程および精製工程を含む工程）を含んでいてもよい。当該工程において用いられる微生物は、細胞内にPHAを生成し得る微生物である限り、特に限定されない。例えば、天然から単離された微生物や菌株の寄託機関（例えば、IFO、ATCC等）に寄託されている微生物、またはそれらから調製し得る変異体や形質転換体等を使用できる。より詳しくは、例えば、カプリアビダス（*Cupriavidus*）属、アルカリゲネス（*Alcaligenes*）属、ラルストニア（*Ralstonia*）属、シュウドモナス（*Pseudomonas*）属、バチルス（*Bacillus*）属、アゾトバクター（*Azotobacter*）属、ノカルディア（*Nocardia*）属、アエロモナス（*Aeromonas*）属の菌等が挙げられる。中でも、アエロモナス属、アルカリゲネス属、ラルストニア属、またはカプリアビダス属に属する微生物が好ましい。特に、アルカリゲネス・リポリティカ（*A. lipolytica*）、アルカリゲネス・ラトゥス（*A. latus*）、アエロモナス・キャビエ（*A. caviae*）、アエロモナス・ハイドロフィラ（*A. hydrophila*）、カプリアビダス・ネカトル（*C. necator*）等の菌株がより好ましく、カプリアビダス・ネカトルが最も好ましい。

[0024] また、微生物が、本来PHAの生産能力を有しないものである場合、またはPHAの生産量が低いものである場合には、当該微生物に目的とするPHAの合成酵素遺伝子および／またはその変異体を導入して得られる形質転換体を用いることもできる。このような形質転換体の作製に用いるPHAの合成酵素遺伝子としては特に限定されないが、アエロモナス・キャビエ由来の

P H A 合成酵素の遺伝子が好ましい。これらの微生物を適切な条件で培養することで、菌体内に P H A を蓄積した微生物菌体を得ることができる。当該微生物菌体の培養方法は特に限定されないが、例えば、特開平 0 5 - 9 3 0 4 9 号公報等に記載された方法が用いられる。

[0025] 上記の微生物を培養することにより作製された P H A 含有微生物には、不純物である菌体由来成分が多量に含まれているため、通常、P H A 以外の不純物を分解および／または除去するための精製工程を実施され得る。この精製工程においては、特に限定されず、当業者が考え得る物理学的処理、化学的処理、生物学的処理等を適用することができ、例えば、国際公開第 2 0 1 0 / 0 6 7 5 4 3 号に記載の精製方法が好ましく適用できる。

[0026] 上記の精製工程により、最終製品に残留する不純物量が概ね決定されるため、これらの不純物は、できる限り低減させた方が好ましい。当然に、用途によっては、最終製品の物性を損なわない限り不純物が混入しても構わないが、医療用用途等、高純度の P H A が必要とされる場合は、できる限り不純物を低減させることが好ましい。その際の精製度の指標としては、例えば、P H A 水性懸濁液中のタンパク質量が挙げられる。当該タンパク質量は、好ましくは、P H A 重量当たり 3 0 0 0 0 p p m 以下、より好ましくは、1 5 0 0 0 p p m 以下、さらに好ましくは、1 0 0 0 0 p p m 以下、最も好ましくは、7 5 0 0 p p m 以下である。精製手段は、特に限定されず、例えば、上記した公知の方法を適用可能である。

[0027] なお、本製造方法における P H A 水性懸濁液を構成する溶媒（「溶媒」は、「水性媒体」とも称する。）は、水、または水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。また、当該混合溶媒において、水と相溶性のある有機溶媒の濃度としては、使用する有機溶媒の水への溶解度以下であれば特に限定されない。また、水と相溶性のある有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、i s o-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等

のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、アセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピペリジン等が挙げられる。前記水と相溶性のある有機溶媒としては、その中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、i s o-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が、除去しやすい点から好ましい。また、前記水と相溶性のある有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、アセトン等が、入手容易であることからより好ましい。さらに、前記水と相溶性のある有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンが、特に好ましい。なお、PHA水性懸濁液を構成する水性媒体は、本発明の本質を損なわない限り、他の溶媒、菌体由来の成分、精製時に発生する化合物等を含んでいても構わない。

[0028] 本製造方法におけるPHA水性懸濁液を構成する水性媒体には、水が含まれていることが好ましい。水性媒体中の水の含有量は、50重量%以上が好ましく、より好ましくは、60重量%以上であり、さらに好ましくは、70重量%以上であり、特に好ましくは、80重量%以上である。

[0029] <その他>

本製造方法の工程（a）に付される前のPHA水性懸濁液は、通常、上記の精製工程を経ることにより、7を超えるpHを有する。そこで、本製造方法の工程（a）により、上記PHA水性懸濁液のpHを5以下に調整する。その調整方法は、特に限定されず、例えば、酸を添加する方法等が挙げられる。酸は、特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれでもよく、揮発性の有無は問わない。より具体的には、酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸等が使用できる。

[0030] 上記調整工程において調整するPHA水性懸濁液のpHの上限については、工程（b）における非水溶性有機溶媒へのPHAの親和性の観点から、5

以下であり、好ましくは、4以下であり、より好ましくは、3以下である。
また、pHの下限については、容器の耐酸性の観点より、好ましくは、1以上であり、より好ましくは、1.2以上であり、さらに好ましくは、1.4以上である。PHA水性懸濁液のpHを5以下とすることによって、工程（b）において、PHAが非水溶性有機溶媒に十分に溶解し、結果として、PHAを高収率で回収できる。

[0031] なお、特許文献1に記載の噴霧乾燥工程を行う技術でも、PHA水性懸濁液をpH7以下とすることが記載されているが、これは加熱溶融時のPHA着色の低減や、加熱／乾燥時のPHA分子量低下の抑制を意図するものである。一方、本製造方法では、PHA水性懸濁液から非水溶性有機溶媒相へのPHAの移動を促進するためにpHを5以下としている（後述する比較例に示すとおり、PHA水性懸濁液のpHが5を超える場合、非水溶性有機溶媒相へのPHAの移動効率は著しく低い）。それゆえ、両者では、PHA水性懸濁液のpHを低くする目的が大きく異なることを念のため付言しておく。

[0032] 本製造方法の工程（a）により得られるPHA水性懸濁液におけるPHAの濃度は、乾燥ユーティリティーの面から経済的に有利であり、生産性が向上するため、30重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。また、PHAの濃度の上限は、最密充填となり、十分な流動性が確保できない可能性があるため、65重量%以下が好ましく、60重量%以下がより好ましい。PHAの濃度を調整する方法は、特に限定されず、水性媒体を添加したり、水性媒体の一部を除去する（例えば、遠心分離した後、上清を取り除く等による）等の方法が挙げられる。PHAの濃度の調整は、工程（a）のいずれの段階で実施してもよいし、工程（a）の前の段階で実施してもよい。

[0033] （工程（b））

本製造方法における工程（b）では、前記工程（a）で得られた水性懸濁液と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを混合する。

[0034] 工程（b）において使用される非水溶性有機溶媒は、比重が1.0g/mL

L 超の非水溶性有機溶媒であれば特に限定されない。非水溶性有機溶媒の比重が 1.0 g/mL 超であることにより、後述する工程 (c) で遠心分離した際に、遠心管の上相に水相、下相 (底部側) に非水溶性有機溶媒相と、分離することができる。

[0035] 本発明の一実施形態において、比重が 1.0 g/mL 超の非水溶性有機溶媒としては、例えば、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニン、プロピレングリコールジアセタート、トリブチリン等が挙げられる。水と比重差があり、遠心分離の容易性の観点から、比重が 1.0 g/mL 超の非水溶性有機溶媒は、好ましくは、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニンであり、より好ましくは、トリアセチン、トリプロピオニンである。

[0036] 本発明の一実施形態において、比重が 1.0 g/mL 超の非水溶性有機溶媒は、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニン、プロピレングリコールジアセタートおよびトリブチリンからなる群より選択される少なくとも 1 種であり得る。

[0037] また、本発明の一実施形態において、非水溶性有機溶媒の比重は、PHA の比重を超えないことが好ましい。これにより、PHA を含む非水溶性有機溶媒相を最下層とすることができ、容易に回収できる。なお、PHA の比重は、 1.2 g/mL である。

[0038] 本発明の一実施形態において、非水溶性有機溶媒の水への溶解度は、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ において、例えば、 $18 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以下であり、好ましくは、 $17 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以下であり、より好ましくは、 $16 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以下であり、特に好ましくは、 $15 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以下である。非水溶性有機溶媒の水への溶解度が $18 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以下であると、後述する工程 (c) で遠心分離した際に、非水溶性有機溶媒相と水相とを十分に分離することができる。また、非水溶性有機溶媒の水への溶解度の下限値は、特に限定されないが、例えば、 $0.1 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 以上である。

[0039] なお、上述した、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニン、プロピレングリコールジアセタートおよびトリブチリンの比重および水への溶解

度は、以下の通りである。・トリアセチン：1.16 g/mL（比重）、6.1 g/100 mL（25℃における水への溶解度）

・炭酸ジメチル：1.07 g/mL（比重）、13.9 g/100 mL（25℃における水への溶解度）

・トリプロピオニン：1.08 g/mL（比重）、0.3 g/100 mL（37℃における水への溶解度）

・プロピレングリコールジアセタート：1.06 g/mL（比重）、9.0 g/100 mL（25℃における水への溶解度）

・トリブチリン：1.03 g/mL（比重）、0.13 g/100 mL（37℃における水への溶解度）

（工程（c））

本製造方法における工程（c）では、前記工程（b）で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する。

[0040] 工程（c）において、遠心分離は、当該技術分野で公知の任意の方法を用いて行うことができる。例えば、後述する実施例で記載した、ベックマンコールター製遠心機 *Allegra™ X-22R Centrifuge* を用いて行うことができる。遠心分離を行う際の回転速度、時間等は、当業者により適宜設定可能である。

[0041] 本発明の一実施形態における、工程（c）での遠心分離後の分離状態を、図1を参照して説明する。工程（c）における遠心分離後、下（遠心管の底部）から順に、PHA相A1、非水溶性有機溶媒主成分相2、PHA相B3および水主成分相4に分離する。PHA相A1は、主にPHAと非水溶性有機溶媒とを含む混合液であり、PHAが最も濃縮されている。PHA相A1には、一部PHA以外の成分が含まれていてもよい。非水溶性有機溶媒主成分相2は、主に非水溶性有機溶媒を含む溶液である。非水溶性有機溶媒主成分相2には、一部PHAおよびPHA以外の成分が含まれていてもよい。PHA相B3は、主にPHAと水とを含む混合液である。PHA相B3には、

非水溶性有機溶媒相に沈降しなかったPHAが含まれ得る。PHA相B3には、PHA以外の成分が含まれていてもよい。水主成分相4は、主に水を含む相であり、一部PHAおよびPHA以外の成分が含まれていてもよい。

[0042] なお、本明細書において、PHA相Aおよび非水溶性有機溶媒主成分相を合わせて、単に「非水溶性有機溶媒相」と称することがある。また、本明細書において、PHA相Bおよび水主成分相を合わせて、単に「水相」と称することがある。

[0043] 本製造方法を用いることにより、高収率でPHAを得ることができる。ここで、工程(c)におけるPHAの収率は、以下の式(1)で示される値を指標として示すことができる：

$$\text{PHA相Aの体積} / (\text{PHA相Aの体積} + \text{PHA相Bの体積}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

本発明の一実施形態において、上記式(1)で示される値は、例えば、45%以上であり、好ましくは、48%以上であり、より好ましくは、50%以上である。なお、上記の「PHA相Aの体積」および「PHA相Bの体積」は、実施例に記載の方法により測定される。

[0044] (工程(d))

本製造方法における工程(d)では、前記工程(c)で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のPHAを得る。

[0045] 工程(d)において、前記非水溶性有機溶媒相を加熱すると、前記非水溶性有機溶媒相に含まれるPHAが熱融着し、凝集したPHAが得られる。

[0046] 本発明の一実施形態において、工程(d)における加熱温度は、熱融着によりPHA凝集体が得られる温度であれば特に限定されないが、例えば、50～150℃であり、好ましくは、60～130℃である。

[0047] 工程(d)における加熱方法は、特に限定されることなく、例えば、オイルバスを用いる方法が挙げられる。また、加熱時間も特に限定されることなく、当業者により適宜設定可能である。

[0048] 工程(d)において、上記加熱して得られた凝集したPHAを含む溶液を

冷却することにより、P H A がゲル化し、ゲル状の P H A が得られる。ゲル状の P H A は、P H A と非水溶性有機溶媒とを含むものといえる。

[0049] 本発明の一実施形態において、工程（d）における冷却温度は、ゲル化 P H A が得られる温度であれば特に限定されないが、例えば、5 0℃未満であり、好ましくは、4 0℃以下、3 0℃以下、2 5℃以下、2 0℃以下、1 5℃以下である。

[0050] 工程（d）における冷却方法は、特に限定されることなく、例えば、水冷を用いる方法が挙げられる。また、冷却時間も特に限定されることなく、当業者により適宜設定可能である。

[0051] （その他）

本製造方法は、前記工程（d）の後に、さらに以下の工程（e）を含むことができる：

（e）前記工程（d）により得られたゲル状のポリヒドロキシアルカン酸を有機溶媒により洗浄し、その後乾燥して、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体を取得する工程。

[0052] 工程（e）により、P H A が凝集した P H A 凝集体を得ることができる。かかる P H A 凝集体は、塊状の P H A であり、噴霧乾燥工程により得られる粉末状の P H A と比べて、粒径が大きく、取扱いが容易である。

[0053] 本発明の一実施形態において、洗浄に用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、イソプロパノール、エタノール、t e r t -ブタノール、メタノール、アセトン、ヘキサン等が挙げられる。また、工程（e）にける有機溶媒を用いた洗浄は、当該技術分野で公知の任意の方法を用いて行うことができる。

[0054] 本発明の一実施形態において、乾燥方法としては、特に限定されることなく、当該技術分野で公知の任意の方法を用いて行うことができる。乾燥方法の一例としては、例えば、熱風乾燥、真空乾燥等が挙げられる。

[0055] 〔3. P H A 凝集体〕

本発明の一実施形態に係る P H A 凝集体（以下、「本 P H A 凝集体」と称

する。)は、PHAと、比重が 1.0 g/mL 超の非水溶性有機溶媒とを含む。

[0056] 本PHA凝集体は、本製造方法により製造されるため、簡便な操作で、かつ、高収率で得られるという利点を有する。

[0057] 本PHA凝集体は、比重が 1.0 g/mL 超の非水溶性有機溶媒を含む。
本PHA凝集体中の上記非水溶性有機溶媒の含有量は、特に限定されないが、本PHA凝集体を構成するPHA100重量部に対して、例えば、 $0.01\sim 10$ 重量部であり、 $0.01\sim 1$ 重量部が好ましい。非水溶性有機溶媒の含有量が上記範囲であることにより、引火性が抑えられるとの利点を有する。

[0058] また、本PHA凝集体の大きさは、特に限定されないが、例えば、大きさとしては最大径が $0.1\text{ cm}\sim 10\text{ cm}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ cm}\sim 9.0\text{ cm}$ であることがより好ましく、 $1.0\text{ cm}\sim 8.0\text{ cm}$ であることがさらに好ましい。本範囲であれば、操作性の観点で優れる。

[0059] また、本PHA凝集体は、本発明の効果を奏する限り、本製造方法の過程で生じた、または除去されなかった種々の成分を含んでいてもよい。

[0060] なお、本実施形態において、特に言及しなかったものについては、上記〔2. PHAの製造方法〕に記載の内容が援用される。

[0061] 本PHA凝集体は、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器（例えば、ボトル容器等）、袋、部品等、種々の用途に利用できる。

[0062] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0063] すなわち、本発明の一実施形態は、以下の発明を包含する。

<1> (a) pHが5以下であるポリヒドロキシアルカン酸水性懸濁液を調製する工程、

(b) 前記工程(a)で得られた水性懸濁液と、比重が 1.0 g/mL 超

の非水溶性有機溶媒とを混合する工程、

(c) 前記工程 (b) で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離した後、前記水相を除去する工程、および

(d) 前記工程 (c) で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のポリヒドロキシアルカン酸を取得する工程、を含む、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<2>さらに、(e) 前記工程 (d) により得られた前記ゲル状のポリヒドロキシアルカン酸を有機溶媒により洗浄し、その後乾燥して、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体を取得する工程、

を含む、<1>に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<3>

前記工程 (c) において、前記混合液を、下から順に、ポリヒドロキシアルカン酸相 A、非水溶性有機溶媒主成分相、ポリヒドロキシアルカン酸相 B および水主成分相に分離させて、前記ポリヒドロキシアルカン酸相 B および前記水主成分相を除去する工程を含む、<1>または<2>に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<4>前記工程 (c) において、以下の式 (1) で示される値が 45% 以上である、<1>~<3>のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

ポリヒドロキシアルカン酸相 A の体積 / (ポリヒドロキシアルカン酸相 A の体積 + ポリヒドロキシアルカン酸相 B の体積) × 100 . . . (1)

<5>前記非水溶性有機溶媒が、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニン、プロピレングリコールジアセタートおよびトリブチリンからなる群より選択される少なくとも 1 種である、<1>~<4>のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<6>前記工程 (d) における加熱温度が、50~150℃である、<1>~<5>のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<7>前記工程 (d) における冷却温度が、50℃未満である、<1>~<

6＞のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<8>ポリヒドロキシアルカン酸と、比重が1.0 g/mL超の非水溶性有機溶媒とを含む、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0065] [実施例1]

(菌体培養液の調製)

国際公開第2008/010296号の段落[0049]に記載のラルストニア・ユートロファKNK-005株を、同文献の段落[0050]～[0053]に記載の方法で培養し、PHAを含有する菌体を含む菌体培養液を得た。なお、ラルストニア・ユートロファは、現在では、カプリアビダス・ネカトルに分類されている。

[0066] (滅菌処理)

上記で得られた菌体培養液を内温60～80℃で20分間加熱・攪拌処理し、滅菌処理を行った。

[0067] (高圧破碎処理)

上記で得られた滅菌済みの菌体培養液に、0.2重量%のドデシル硫酸ナトリウムを添加した。さらに、pHが11.0になるように水酸化ナトリウム水溶液を添加した後、50℃で1時間保温した。その後、高圧破碎機（高圧ホモジナイザーモデルPA2K型、ニロソアビ社製）を用いて、450～550 kgf/cm²の圧力で高圧破碎を行った。

[0068] (精製処理)

上記で得られた高圧破碎後の破碎液に等量の蒸留水を添加した。これを遠心分離した後、上清を除去して2倍濃縮した。この濃縮したPHAの水性懸濁液に、除去した上清と同量の水酸化ナトリウム水溶液（pH11.0）を添加して遠心分離した。次いで、上清を除去してから再度水を添加して懸濁させ、0.2重量%のドデシル硫酸ナトリウムと、PHAの1/100重量

のプロテアーゼ（エスペラーゼ、ノボザイム社製）とを添加し、pH 10.0で50℃に保持したまま、2時間攪拌した。その後、遠心分離により上清を除去して4倍濃縮した。さらに水を添加することで、PHA濃度が52重量%になるように調整した。

[0069] （遠心分離）

上記で得られたPHA水性懸濁液に硫酸を添加し、pHが4.0に安定するまで調整した。次いで、50mL遠心管に、トリアセチン（比重：1.16g/mL）を35.0g、上記PHA水性懸濁液を12.5g添加し、混合した。得られた混合液を、ベックマンコールター製遠心機Allegra™ X-22R Centrifugeを用いて、回転速度4000rpmで30分間、遠心分離を行った。遠心分離後に、上記混合液は、遠心管の底部から順に、PHA相A、非水溶性有機溶媒主成分相、PHA相Bおよび水主成分相に分離した。

[0070] 遠心分離後における各相の体積を遠心管の体積目盛を用いて測定した。その後、測定されたPHA相Aの体積およびPHA相Bの体積に基づき、下記の式（1）を用いて、PHA回収率を求めた。上述の各相の体積およびPHA回収率を表1に示す。

$$\text{PHA回収率} = \text{PHA相Aの体積} / (\text{PHA相Aの体積} + \text{PHA相Bの体積}) \times 100$$

・・・（1）

上記遠心分離後の混合液から、PHA相Bおよび水主成分相を除去し、PHA含有非水溶性有機溶媒懸濁液（実施例では、「PHA含有トリアセチン懸濁液」）を得た。次いで、上記PHA含有トリアセチン懸濁液を、130℃で5分間加熱した後、室温で冷却し、PHAをゲル化させた。上記ゲル化PHAを濾過して回収後、イソプロパノールで洗浄し、さらに乾燥させて、PHA凝集体を得た。PHA凝集体を図2に示す。

[0071] 本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が6.4cmであった。

[0072] [実施例2]

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが4.7に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が6.1 cmであった。

[0073] 〔実施例3〕

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが2.7に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が5.8 cmであった。

[0074] 〔実施例4〕

トリアセチンを25.0 gに変更し、前記PHA水性懸濁液を22.5 gに変更した以外は、実施例3と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が6.4 cmであった。

[0075] 〔実施例5〕

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが1.5に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が7.6 cmであった。

[0076] 〔実施例6〕

トリアセチンを25.0 gに変更し、前記PHA水性懸濁液を22.5 gに変更した以外は、実施例5と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が6.3 cmであった。

[0077] 〔実施例7〕

トリアセチンを17.5 gに変更し、前記PHA水性懸濁液を30.4 gに変更した以外は、実施例5と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）

が6.1 cmであった。

[0078] 〔比較例1〕

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが8.3に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が3.1 cmであった。

[0079] 〔比較例2〕

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが7.0に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が4.6 cmであった。

[0080] 〔比較例3〕

PHA水性懸濁液に硫酸を添加して、pHが5.9に安定するまで調整した以外は、実施例1と同様の方法で、PHAを含む混合液を遠心分離した。PHA回収率を表1に示す。本PHA凝集体は、大きさ（最大径）が5.3 cmであった。

[0081]

[表1]

(表 1)

	遠心分離前				遠心分離後			
	PHA 水性懸濁液 pH	PHA 水性懸濁液 [g]	トリアセチン [g]	PHA 相 A [mL]	非水溶性有機溶媒 主成分相 [mL]	PHA 相 B [mL]	水主成分相 [mL]	PHA 回収率 [%]
実施例 1	4.0	12.5	35.0	11.8	21.9	2.6	1.9	82
実施例 2	4.7	12.5	35.0	9.5	23.0	7.5	0.0	56
実施例 3	2.7	12.5	35.0	11.1	24.4	1.1	5.3	91
実施例 4	2.7	22.5	25.0	22.5	8.6	2.2	8.7	91
実施例 5	1.5	12.5	35.0	11.1	24.4	2.8	2.8	80
実施例 6	1.5	22.5	25.0	21.7	8.9	2.5	8.6	90
実施例 7	1.5	30.4	17.5	28.3	1.1	0.3	12.8	99
比較例 1	8.3	12.5	35.0	4.0	23.5	13.5	0.0	23
比較例 2	7.0	12.5	35.0	5.0	21.7	15.0	0.0	25
比較例 3	5.9	12.5	35.0	8.5	20.4	12.8	0.0	40

〔結果〕

表 1 より、実施例 1 ～ 7 は、比較例 1 ～ 3 に比して、P H A 回収率が高いことが示された。すなわち、実施例 1 ～ 7 では、p H が 5 を超える比較例 1 ～ 3 よりも、P H A 回収率が高いことが分かった。

[0082] また、図 2 より、実施例の方法（すなわち、本発明の方法）を用いると、P H A 水性懸濁液から P H A 凝集体を回収できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0083] 本製造方法は、簡便な操作で、かつ、高収率で、P H A を製造することができることから、P H A の製造において有利に使用できる。また、本製造方法により得られた P H A 凝集体等は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0084]
- 1 ポリヒドロキシアルカン酸相 A（P H A 相 A）
 - 2 非水溶性有機溶媒主成分相
 - 3 ポリヒドロキシアルカン酸相 B（P H B 相 B）
 - 4 水主成分相

請求の範囲

- [請求項1] (a) pHが5以下であるポリヒドロキシアルカン酸水性懸濁液を調製する工程、
- (b) 前記工程(a)で得られた水性懸濁液と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを混合する工程、
- (c) 前記工程(b)で得られた混合液を遠心分離により非水溶性有機溶媒相と水相とに分離後、前記水相を除去する工程、および
- (d) 前記工程(c)で得られた前記非水溶性有機溶媒相を加熱し、その後冷却して、ゲル状のポリヒドロキシアルカン酸を取得する工程、
- を含む、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。
- [請求項2] さらに、(e) 前記工程(d)により得られた前記ゲル状のポリヒドロキシアルカン酸を有機溶媒により洗浄し、その後乾燥して、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体を取得する工程、
- を含む、請求項1に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。
- [請求項3] 前記工程(c)において、前記混合液を、下から順に、ポリヒドロキシアルカン酸相A、非水溶性有機溶媒主成分相、ポリヒドロキシアルカン酸相Bおよび水主成分相に分離させて、前記ポリヒドロキシアルカン酸相Bおよび前記水主成分相を除去する工程を含む、請求項1または2に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。
- [請求項4] 前記工程(c)において、以下の式(1)で示される値が45%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。
- ポリヒドロキシアルカン酸相Aの体積／(ポリヒドロキシアルカン酸相Aの体積＋ポリヒドロキシアルカン酸相Bの体積)×100・・・(1)
- [請求項5] 前記非水溶性有機溶媒が、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオン、プロピレングリコールジアセタートおよびトリブチリンか

らなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

[請求項6] 前記工程(d)における加熱温度が、50～150℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

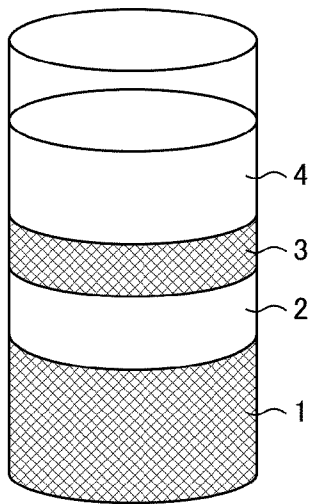
[請求項7] 前記工程(d)における冷却温度が、50℃未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

[請求項8] ポリヒドロキシアルカン酸と、比重が1.0g/mL超の非水溶性有機溶媒とを含む、ポリヒドロキシアルカン酸凝集体。

[請求項9] 前記非水溶性有機溶媒が、トリアセチン、炭酸ジメチル、トリプロピオニン、プロピレングリコールジアセタートおよびトリブチリンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項8に記載のポリヒドロキシアルカン酸凝集体。

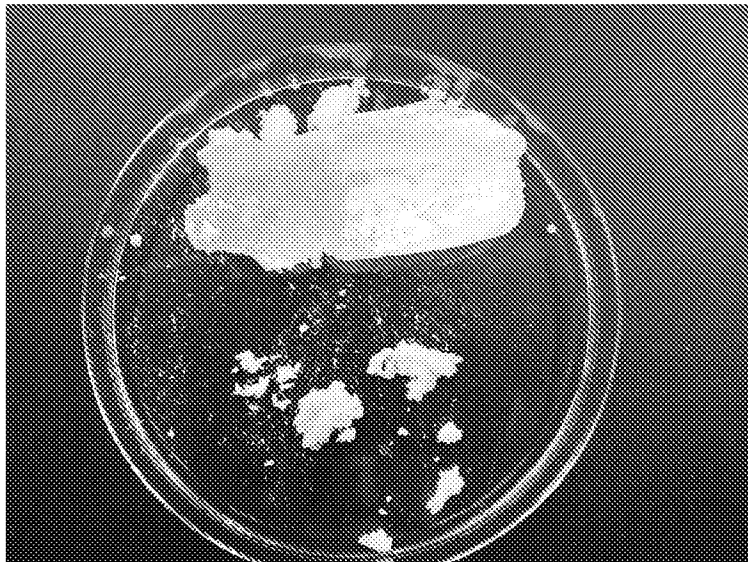
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/16(2006.01)i; C08G 63/89(2006.01)i

FI: C08J3/16 CFD; C08G63/89

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)

C08J3/16; C08G63/89

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/0233338 A1 (JACOBS, Lewis, G.) 17 September 2009 (2009-09-17) claims, paragraphs [0038], [0041], [0056], [0081]-[0082], examples 1, 2	8-9
A	entire text	1-7
A	WO 2010/067541 A1 (KANEKA CORP.) 17 June 2010 (2010-06-17) entire text	1-9
A	WO 2010/067542 A1 (KANEKA CORP.) 17 June 2010 (2010-06-17) entire text	1-9
A	WO 2010/067543 A1 (KANEKA CORP.) 17 June 2010 (2010-06-17) entire text	1-9
A	WO 2017/163518 A1 (KANEKA CORP.) 28 September 2017 (2017-09-28) entire text	1-9



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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2021 (29.03.2021)

Date of mailing of the international search report

13 April 2021 (13.04.2021)

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/JP2021/001579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-175092 A (CANON INC.) 24 June 2003 (2003-06-24) entire text	1-9
A	JP 2019-119806 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 22 July 2019 (2019-07-22) entire text	1-9
A	WO 2013/035372 A1 (INST OF PHYSICAL & CHEMICAL RES) 14 March 2013 (2013-03-14) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/001579

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2009/0233338 A1	17 Sep. 2009	WO 2009/114464 A1	
WO 2010/067541 A1	17 Jun. 2010	US 2011/0300592 A1	
		entire text	
		EP 2357247 A1	
		CN 102224250 A	
		(Family: none)	
WO 2010/067542 A1	17 Jun. 2010	US 2011/0293938 A1	
WO 2010/067543 A1	17 Jun. 2010	entire text	
		US 2016/0102326 A1	
		EP 2366794 A1	
		CN 102224251 A	
WO 2017/163518 A1	28 Sep. 2017	US 2018/0346943 A1	
		entire text	
JP 2003-175092 A	24 Jun. 2003	US 2003/0194443 A1	
		entire text	
		EP 1275378 A2	
		KR 10-2003-0007089 A	
		CN 1431041 A	
		(Family: none)	
JP 2019-119806 A	22 Jul. 2019	US 2014/0302572 A1	
WO 2013/035372 A1	14 Mar. 2013	entire text	
		EP 2754717 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/16(2006.01)i; C08G 63/89(2006.01)i FI: C08J3/16 CFD; C08G63/89		
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）） C08J3/16; C08G63/89		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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	US 2009/0233338 A1 (JACOBS, Lewis, G.) 17.09.2009 (2009-09-17) Claims, [0038], [0041], [0056], [0081]-[0082], EXAMPLE 1, EXAMPLE 2	8-9
A	全文	1-7
A	WO 2010/067541 A1 (株式会社カネカ) 17.06.2010 (2010-06-17) 全文	1-9
A	WO 2010/067542 A1 (株式会社カネカ) 17.06.2010 (2010-06-17) 全文	1-9
A	WO 2010/067543 A1 (株式会社カネカ) 17.06.2010 (2010-06-17) 全文	1-9
A	WO 2017/163518 A1 (株式会社カネカ) 28.09.2017 (2017-09-28) 全文	1-9
A	JP 2003-175092 A (キヤノン株式会社) 24.06.2003 (2003-06-24) 全文	1-9
A	JP 2019-119806 A (国立大学法人東京工業大学) 22.07.2019 (2019-07-22) 全文	1-9
☒ 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 29.03.2021		国際調査報告の発送日 13.04.2021
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） 福井 弘子 4F 5814 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	WO 2013/035372 A1 (独立行政法人理化学研究所) 14.03.2013 (2013 - 03 - 14) 全文	1-9

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/JP2021/001579

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2009/0233338	A1	17.09.2009	WO	2009/114464	A1	
WO	2010/067541	A1	17.06.2010	US	2011/0300592	A1	
				全文			
				EP	2357247	A1	
				CN	102224250	A	
WO	2010/067542	A1	17.06.2010	(ファミリーなし)			
WO	2010/067543	A1	17.06.2010	US	2011/0293938	A1	
				全文			
				US	2016/0102326	A1	
				EP	2366794	A1	
				CN	102224251	A	
WO	2017/163518	A1	28.09.2017	US	2018/0346943	A1	
				全文			
JP	2003-175092	A	24.06.2003	US	2003/0194443	A1	
				全文			
				EP	1275378	A2	
				KR	10-2003-0007089	A	
				CN	1431041	A	
JP	2019-119806	A	22.07.2019	(ファミリーなし)			
WO	2013/035372	A1	14.03.2013	US	2014/0302572	A1	
				全文			
				EP	2754717	A1	