

(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/064388 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 37/14 (2006.01) A61K 8/97 (2006.01)
A23L 1/05 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077672
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 17 日(17.10.2014)
- (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 2013-228652 2013 年 11 月 1 日(01.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西尾直高(NISHIO, Naotaka); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 新井隆(ARAI, Takashi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 吉岡修二(YOSHIOKA, Shuji); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 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, 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, KN, KP, KR, 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: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND

(54) 発明の名称: 高分子化合物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for conveniently and efficiently producing a polymer compound having a superior thickening effect, having as starting materials a plant that conventionally has been disposed of as waste, and having superior safety from the starting materials and a low environmental impact. The method for producing a polymer compound is characterized by obtaining a polymer compound from *Corchorus capsularis* L. and/or *Corchorus aestuans* L. and having a shear viscosity of at least 0.2 Pa·s at a shear speed of 10 (1/s) and at 25°C of an aqueous solution having a concentration of 1 wt%, by means of the belowmentioned steps: step 1) alkali extraction; step 2) purification.

(57) 要約: 従来は廃棄物として処分されていた植物を原料とし、前記原料から安全性に優れ環境負荷が少なく、優れた増粘効果を有する高分子化合物を簡便且つ効率よく製造する方法を提供する。本発明の高分子化合物の製造方法は、シナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) 及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) から、下記工程を経て、濃度 1 重量%の水溶液の 25°C、せん断速度 10 (1/s) におけるせん断粘度が 0.2 Pa·s 以上である高分子化合物を得ることを特徴とする。
工程 1: アルカリ抽出 工程 2: 精製



WO 2015/064388 A1

明 細 書

発明の名称： 高分子化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、食品、化粧品、医薬品、土木用品、又は化石資源採掘時に使用する流体の増粘剤として有用な高分子化合物の製造方法に関する。本願は、2013年11月1日に日本に出願した、特願2013-228652号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年の掘削技術の発達により、従来の技術では回収できなかった化石資源（地下500m～4000mに位置する地層にオイル状態、或いはガス状態で分布する化石資源）を掘削できるようになった。新しい掘削技術とは、化石資源の含まれる地層に沿って水平方向に掘削し、水、砂粒等の粒子状支持材、及び各種の化学物質を含む高粘度の液体を圧入することで地層に割れ目を生じさせ、生じた割れ目に粒子状支持材を滑り込ませることにより割れ目が自然に閉じるのを防ぎ、化石資源を継続的に回収する、という技術である。ここでいう化学物質には、酸、防腐剤、摩擦低減剤等と共に、粒子状支持材を安定的に分散させる目的で増粘剤が用いられる。

[0003] 前記増粘剤としては、飲料用水の汚染リスクを小さく抑制するため、食品の増粘剤として使用される、安全性に優れ且つ環境負荷が小さいグアーガム（特許文献1）やカルボキシメチルセルロース（CMC）が用いられてきた。しかし、グアーガムは新規用途（化石資源採掘用途）と既存用途（食用・食品添加剤用途など）において需要が競合することが問題であった。また、CMCは耐塩性に乏しく、塩の存在下では粘度が急激に低下することが問題であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-167273号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告 No. 29 (2005)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、従来は廃棄物として処分されていた植物を原料とし、前記原料から安全性に優れ環境負荷が少なく、優れた増粘効果を有する高分子化合物を簡便且つ効率よく製造する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] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記事項を見いだした。

1. シナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) やシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) は高分子化合物を多く含有すること

2. シナノキ科ツナソ属コウマやシナノキ科ツナソ属シマツナソの茎部分は、繊維が織物等の原料として利用されているが、葉部分は従来は廃棄物として処分されていたものであり、確保が容易であること

3. 前記シナノキ科ツナソ属コウマ及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソの葉部分から抽出される高分子化合物は抽出条件によりその粘性が異なり、特定の条件下において高い粘性を有する高分子化合物が得られること

4. 得られた高分子化合物は、生分解性に優れ環境負荷が小さいこと

5. 得られた高分子化合物は、塩の存在下でも安定的に増粘効果を維持することができる、すなわち耐塩性に優れること

本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0008] すなわち、本発明は、シナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) 及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) から、下記工程を経て、濃度1重量%の水溶液の25℃、せん断速度10(1

／s)におけるせん断粘度が0.2 Pa・s以上である高分子化合物を得る高分子化合物の製造方法を提供する。

工程1：アルカリ抽出

工程2：精製

[0009] 本発明は、また、工程1のアルカリ抽出を、pHが8～14のアルカリ水溶液を使用し、10～90℃の温度で行うことを特徴とする前記の高分子化合物の製造方法を提供する。

[0010] 本発明は、また、得られる高分子化合物が下記特性を有する前記の高分子化合物の製造方法を提供する。

前記高分子化合物濃度1重量%の水溶液に、NaClを添加して得られる含塩水溶液(NaCl含有量：10重量%)の25℃、せん断速度10(1／s)におけるせん断粘度が0.2 Pa・s以上である

[0011] 本発明は、また、得られる高分子化合物の水に対する溶解度(温度25℃における)が1g／100g以上である前記の高分子化合物の製造方法を提供する。

[0012] 本発明は、また、工程2の精製を、得られる高分子化合物(100重量%)を下記分解処理に付した際に生じる沈殿物の量が5重量%以下となるまで濾過処理及び／又は遠心分離処理を行う前記の高分子化合物の製造方法を提供する。

分解処理：高分子化合物水溶液(前記高分子化合物濃度：0.3重量%)に、過硫酸アンモニウムを添加(高分子化合物水溶液中の過硫酸アンモニウムの濃度：0.03重量%)し、70℃で2時間静置する

[0013] 本発明は、また、工程2の精製において、孔径が10μm未満の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理(1000G以上で5分以上)を行う前記の高分子化合物の製造方法を提供する。

[0014] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] シナノキ科ツナソ属コウマ(*Corchorus capsularis* L.)及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ(*Corchorus aestuans* L.)から、下記工程を

経て、濃度 1 重量%の水溶液の 25℃、せん断速度 10 (1/s) におけるせん断粘度が 0.2 Pa・s 以上である高分子化合物を得る高分子化合物の製造方法。

工程 1 : アルカリ抽出

工程 2 : 精製

[2] 工程 1 のアルカリ抽出を、pH が 8～14 のアルカリ水溶液を使用し、10～90℃の温度で行うことを特徴とする [1] に記載の高分子化合物の製造方法。

[3] 工程 1 のアルカリ抽出として、pH 8～14 のアルカリ水溶液 (10～90℃) 中にシナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) 及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) を浸漬して抽出液 (pH : 5.5～13) を得る [1] 又は [2] に記載の高分子化合物の製造方法。

[4] 工程 2 の精製において、得られた高分子化合物を分解処理に付した際に生じる沈殿物重量が前記高分子化合物 (100 重量%) の 5 重量%以下となるまで濾過処理及び／又は遠心分離処理を行う [1] ～ [3] の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

[5] 工程 2 の精製として、孔径が 10 μm 未満の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理 (1000 G 以上で 5 分以上) を行う [1] ～ [4] の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

[6] 工程 2 の精製として、孔径が 10～200 μm の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理 (100 G 以上、1000 G 未満で、3 分以上) を行い、得られた濾液に孔径が 10 μm 未満の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理 (1000 G 以上で 5 分以上) を行う [1] ～ [5] の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

[7] 工程 2 の精製として、pH 6～7 に調整した抽出液を濾過処理及び／又は遠心分離処理に付して高分子化合物を分離・回収する [1] ～ [6] の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

〔 8 〕 工程 2 の精製として、濾過処理及び／又は遠心分離処理後、分離・回収された高分子化合物を貧溶媒を使用した沈殿処理に付す〔 4 〕～〔 7 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

〔 9 〕 貧溶媒としてアルコールと水の混合溶媒（アルコール濃度は下記の通り）を使用する〔 8 〕に記載の高分子化合物の製造方法。

アルコール濃度：高分子化合物を沈殿させた後の上清のアルコール濃度が 40～80 重量％となる濃度

〔 10 〕 得られる高分子化合物が下記特性を有する〔 1 〕～〔 9 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

前記高分子化合物濃度 1 重量％の水溶液に、アルカリ金属ハロゲン化物を添加して得られる含塩水溶液（アルカリ金属ハロゲン化物含有量：10 重量％）の 25℃、せん断速度 10（1／s）におけるせん断粘度が 0.2 Pa・s 以上である

〔 11 〕 得られる高分子化合物が下記特性を有する〔 1 〕～〔 10 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

前記高分子化合物濃度 1 重量％の水溶液に、NaCl を添加して得られる含塩水溶液（NaCl 含有量：10 重量％）の 25℃、せん断速度 10（1／s）におけるせん断粘度が 0.2 Pa・s 以上である

〔 12 〕 得られる高分子化合物の水に対する溶解度（温度：25℃、pH 7.0 における）が 1 g／100 g 以上である〔 1 〕～〔 11 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

〔 13 〕 得られる高分子化合物（100 重量％）を分解処理に付した際に生じる沈殿物重量が 5 重量％以下である〔 1 〕～〔 12 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

〔 14 〕 得られる高分子化合物が化石資源採掘用増粘剤である〔 1 〕～〔 13 〕の何れか 1 つに記載の高分子化合物の製造方法。

〔 15 〕 シナノキ科ツナソ属コウマ（*Corchorus capsularis* L.）及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ（*Corchorus aestuans* L.）から、濃度 1 重

量%の水溶液の25℃、せん断速度10 (1/s)におけるせん断粘度が0.2 Pa・s以上である高分子化合物を得る工程を含む化石資源採掘用増粘剤の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の高分子化合物の製造方法によれば、高い粘性を有し、特に、低濃度においてはグアーガムより優れた増粘効果を発揮する高分子化合物を簡便且つ効率よく製造することができる。

また、グアーガムは新規用途（化石資源採掘用途）と既存用途（食用・食品添加剤用途など）において需要が競合するのに対して、本発明では、従来は廃棄処分されていたシナノキ科ツナソ属コウマ及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソの葉部分を原料として使用することができるため、原料の確保が容易である。そのため、本発明によれば、安価に且つ安定的に前記高分子化合物を提供することが可能である。

更に、本発明の製造方法により得られる高分子化合物は生分解性に優れるため環境負荷が少なく、たとえ地中に漏れ出した場合でも飲料水の汚染リスクを極めて小さくすることができる。そして、耐塩性に優れ、塩の存在下でも安定的に増粘効果を発揮し続けることができる。

そのため、本発明の製造方法により得られる高分子化合物はグアーガムやCMCに代えて、食品、化粧品、医薬品、土木用品（接着コーティング剤、コンクリート混和剤等）、又は化石資源採掘時に使用する流体の増粘剤として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例及び比較例で得られた高分子化合物のスラリー（濃度：1重量%）の25℃におけるせん断粘度を示す図である。

[図2]実施例1で得られた高分子化合物のスラリー（濃度：0.2重量%）と比較例4で得られたグアーガムのスラリー（濃度：0.2重量%）の25℃におけるせん断粘度を示す図である。

[図3]実施例1で得られた高分子化合物の¹H-NMR分析結果を示す図である

。

[図4]実施例1で得られた高分子化合物のIR分析結果を示す図である。

[図5]実施例1で得られた高分子化合物のTG-DTA分析結果を示す図である。

[図6]実施例1、12、13、14で得られた高分子化合物のスラリー（濃度：1重量％）の25℃におけるせん断粘度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] [高分子化合物の製造方法]

本発明の高分子化合物の製造方法は、シナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) 及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) から、下記工程を経て、濃度1重量％の水溶液の25℃、せん断速度10 (1/s) におけるせん断粘度が0.2 Pa・s以上である高分子化合物を得ることを特徴とする。

工程1：アルカリ抽出

工程2：精製

[0018] 前記原料のシナノキ科ツナソ属コウマは、インド、バングラデシュ等の熱帯地域を主産地とする一年草木であり、その学名は*Corchorus capsularis* L. である。また、シナノキ科ツナソ属シマツナソは、インド、エジプト等を原産地とする一年草木であり、その学名は*Corchorus aestuans* L. である。これらは、茎部分でも葉部分でも特に制限無く使用することができるが、特に、従来は廃棄処分されていた葉部分を使用することが、既存用途と競合すること無く原料を確保することができ、且つ資源の有効利用により地球温暖化を抑制する効果を発揮することができる点で好ましい。シナノキ科ツナソ属コウマ、及びシナノキ科ツナソ属シマツナソは生のままでもよく、乾燥させたものや、焙煎等により加熱処理を施したものも特に制限無く使用することができる。本発明においては、なかでも、生のまま、若しくは50℃以下の低温で乾燥させたものを原料として使用することが、より優れた増粘効果を有する高分子化合物を得ることができる点で好ましい。

[0019] 前記工程 1 におけるアルカリ抽出は、アルカリ水溶液に上記原料を浸漬することにより行うことができる。アルカリ水溶液に浸漬することで、シナノキ科ツナソ属コウマヤシナノキ科ツナソ属シマツナソの細胞壁を膨潤させることができ、増粘効果に優れた高分子化合物を効率よく抽出することが可能となる。前記アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水溶液等を挙げることができる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を混合して使用することができる。

[0020] 抽出に用いるアルカリ水溶液の pH は、例えば 8 ～ 14 程度、好ましくは 9 以上、13.5 未満、特に好ましくは 9 ～ 13、最も好ましくは 10 ～ 13 である。抽出に用いるアルカリ水溶液の pH が上記範囲を上回ると、抽出された高分子化合物が分解されて低分子量化し、増粘効果が低下する傾向がある。一方、抽出に用いるアルカリ水溶液の pH が上記範囲を下回ると、シナノキ科ツナソ属コウマヤシナノキ科ツナソ属シマツナソの細胞壁を膨潤させることが困難となり、高分子化合物の抽出効率が低下する傾向がある。上記アルカリ抽出の終了時の pH は、例えば 5.5 ～ 13 程度（好ましくは 5.5 ～ 12、特に好ましくは 5.5 ～ 11、最も好ましくは 6 ～ 10）である。

[0021] また、抽出処理に付す原料には粉碎処理を施すことが、抽出効率を向上させることができる点で好ましい。

[0022] 抽出時の温度としては、例えば 10 ～ 90℃ 程度、好ましくは 15 ～ 60℃、特に好ましくは 20 ～ 40℃ である。前記温度で抽出することにより、シナノキ科ツナソ属コウマヤシナノキ科ツナソ属シマツナソから高分子化合物を効率よく抽出することが可能となり、且つ抽出された高分子化合物が分解することを防止することができる。抽出時間は、例えば 1 時間以上、好ましくは 2 ～ 5 時間である。

[0023] 工程 2 は工程 1 において抽出された高分子化合物を単離・精製する工程であり、例えば、濾過、濃縮、沈殿、晶析、冷却固化などの、高分子化合物を

精製する際に用いられる慣用の方法により単離することができる。本発明においては、なかでも、まず第一に原料滓と抽出液（＝抽出された高分子化合物が溶け込んだ液）の混合物から前記抽出液を分離・回収することが好ましい。前記分離・回収は、例えば、前記混合物を濾過処理に付す方法や、前記混合物を遠心分離処理に付す方法、及びこれらを組み合わせた方法等により行うことができる。

[0024] 工程2に付す抽出液のpHとしては、凡そ6～7程度（より詳細には、5.5～7.0）であることが使用する設備の腐食等を防止することができ、取り扱い性を向上することができる点、及び長時間アルカリ条件に晒される事による高分子化合物の分解を防止することができる点で好ましい。そのため、工程1終了後の抽出液のpHが7を超える場合は、酸〔無機酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸等）及び有機酸（例えば、酢酸、ギ酸、クエン酸、シュウ酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等）から選択される1種又は2種以上〕を添加して、中和することが好ましい。尚、中和の終点はpHメーターやpH試験紙等を使用して確認することができる。

[0025] 前記濾過処理としては、自然濾過を行ってもよく減圧濾過又は加圧濾過により濾過速度を促進させても良い。濾過膜としては、孔径が0.5～200 μm （好ましくは0.5～100 μm ）程度のものを使用することが好ましい。孔径が上記範囲を外れると、高分子化合物と水に不溶の成分〔＝水不溶性成分、原料滓（シナノキ科ツナソ属コウマ粉末及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ粉末）、タンパク質、ポリウロン酸塩、ケイ酸、珪酸塩等から選択される1種又は2種以上を含む〕を分離することが困難となる傾向がある。

[0026] 前記遠心分離処理には遠心沈降分離処理及び遠心濾過分離処理が含まれる。遠心分離処理は、前記混合物を、例えば100～50000G（好ましくは500～45000G、特に好ましくは1000Gを超え、40000G以下、最も好ましくは2000～30000G）で3分以上（例えば、3～20分間）遠心分離することにより行うことができる。

[0027] 前記濾過処理及び／又は遠心分離処理は、水不溶性成分の含有量が5重量%以下（好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下）となるまで行うことが好ましく、濾過処理及び／又は遠心分離処理は1回のみ行ってもよく、複数回繰り返し行ってもよい。

[0028] 本発明においては、なかでも、工程1で得られた混合物を、孔径が、例えば10 μ m未満（好ましくは0.5 $\sim$ 5 μ m、特に好ましくは0.5 $\sim$ 2 μ m）の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理〔例えば1000G以上、好ましくは1000 $\sim$ 50000G、特に好ましくは1500 $\sim$ 40000G、最も好ましくは2000 $\sim$ 30000Gで、5分以上（例えば、5 $\sim$ 20分間）〕に付することが好ましく、特に、工程1で得られた混合物を、まず、孔径が、例えば10 μ m以上（好ましくは10 $\sim$ 200 μ m、特に好ましくは50 $\sim$ 100 μ m）の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理〔1000G未満、好ましくは100G以上1000G未満で、3分以上（例えば、3 $\sim$ 20分間）〕に付して原料滓を取り除き、その後、孔径が、例えば10 μ m未満（好ましくは0.5 $\sim$ 5 μ m、特に好ましくは0.5 $\sim$ 2 μ m）の濾過膜を使用した濾過処理及び／又は遠心分離処理〔例えば1000G以上、好ましくは1000 $\sim$ 50000G、特に好ましくは1500 $\sim$ 40000G、最も好ましくは2000 $\sim$ 30000Gで、5分以上（例えば、5 $\sim$ 20分間）〕に付することが、作業性に優れ、且つ水不溶性成分量を極めて低く低減することができる点で好ましい。

[0029] 本発明の高分子化合物を化石資源採掘用増粘剤として使用した場合、使用後の増粘剤は地中で分解処理が施され低粘度化された状態で地上に回収される。前記増粘剤の分解処理は、例えば、ラジカル発生剤（例えば、過硫酸アンモニウム等）を添加することで行われる。そして、高分子化合物に水不溶性成分が含まれると、前記分解処理に付した際に沈殿物が生成し、該沈殿物は化石資源の含まれる地層に生じさせた割れ目につまり、化石資源の生産性を低下させる原因となる。本発明では、上記方法により、水不溶性成分を極

めて低く低減することができるので、本発明の方法で得られた高分子化合物を化石資源採掘用増粘剤として使用した場合、分解処理を施しても沈殿物の生成を極めて低く低減することができ、割れ目を詰まらせることなく効率よく化石資源を生産することができ、化石資源の生産性を向上することができる。

[0030] 抽出液を分離・回収した後は、更に、濃縮、沈殿、晶析、又は冷却固化等の処理を施すことにより高分子化合物を固体として取得することができる。本発明においては、なかでも、抽出液に貧溶媒を投入することにより高分子化合物を沈殿（又は、晶析）させるか、又は必要に応じてさらに再沈殿（又は、再結晶）させることが好ましい。

[0031] 前記沈殿、再沈殿に用いる貧溶媒としては、水よりもS P値の低い有機溶媒を使用することが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトニトリルなどのニトリル；N，N-ジメチルホルムアミドなどのアミド；酢酸などのカルボン酸；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；及びこれらの混合溶媒やこれらと水との混合溶媒等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、メタノール、エタノールなどのアルコール、アセトンなどのケトン、及びこれらと水との混合溶媒が安価に入手できる点、及び沸点が低いため容易に精製して再利用することができる点で好ましい。

[0032] また、前記アルコールと水との混合溶媒におけるアルコールの濃度としては、高分子化合物を沈殿させた後（又は再沈殿させた後）の上清のアルコールの濃度が、例えば40～80重量%程度、好ましくは50～70重量%、

特に好ましくは55～65重量%となる濃度であることが、高度に精製することができ、高分子化合物が分解されて低分子量化した化合物の含有量が低く、増粘効果に優れた高分子化合物が得られる点で好ましい。

[0033] 沈殿又は再沈殿を経て得られた高分子化合物は、その後、濾過等により脱液し、乾燥させることにより粉体とすることができる。乾燥は自然乾燥により行ってもよく、人工乾燥（例えば、加熱乾燥、真空減圧乾燥等）により行ってもよい。

[0034] 上記方法によれば、上記原料から効率よく、増粘効果に優れた高分子化合物を得ることができる。

[0035] 本発明の製造方法により得られる高分子化合物（以後、「本発明の高分子化合物」と称する場合がある）は、シナノキ科ツナソ属コウマ及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソの細胞壁多糖類から抽出されるヘミセルロースであり、ウロン酸由来の構成単位を少なくとも含む多糖類である。多糖類の酸性基（カルボキシル基）の一部又は全部は塩を形成していてもよい。すなわち、本発明の高分子化合物は、ウロン酸由来の構成単位を少なくとも含む多糖類と、前記多糖類の酸性基（カルボキシル基）の一部又は全部が塩を形成している化合物を含む。

[0036] 本発明の高分子化合物は水への溶解性に優れ、水に対する溶解度（温度：25℃における）が1g／100g以上（好ましくは3g／100g以上）である。そのため、水性組成物の増粘剤として好適に使用することができる。

[0037] 本発明の高分子化合物は水溶性に優れ、分解処理後に生成する沈殿物重量は10重量%未満（好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下）である。尚、前記分解処理とは、ラジカル発生剤として過硫酸アンモニウムを用い、本発明の高分子化合物水溶液（前記高分子化合物濃度：0.3重量%）に対して、過硫酸アンモニウムの濃度が0.03重量%となるように過硫酸アンモニウムを添加し、70℃で2時間静置することにより行われる。また、沈殿物重量は、定量ろ紙（商品名「No. 5C」、孔径：1μm、

アドバンテック東洋（株）製）を乾燥（120℃、2時間）させたもの（重量： X^1 ）を用い、真空ポンプを使用して減圧濾過を行って沈殿物を分離し、濾過終了後の定量ろ紙を乾燥（120℃、2時間）させたものの重量（重量： X^2 ）を測定し、 $X^2 - X^1$ の式から算出できる。

[0038] そのため、化石資源採掘用増粘剤として使用した際に、化石資源の含まれる地層に生じさせた割れ目につまり、化石資源の生産性が低下することを防止することができ、化石資源の生産性を向上する効果を有する。従って、本発明の高分子化合物は、化石資源採掘用増粘剤として特に好ましく使用することができる。

[0039] 本発明の高分子化合物は増粘効果に優れ、濃度が1重量%の水溶液の25℃、せん断速度10（1/s）におけるせん断粘度は0.2 Pa・s以上であり、好ましくは0.3 Pa・s以上、更に好ましくは0.4 Pa・s以上、特に好ましくは0.5 Pa・s以上、最も好ましくは0.55 Pa・s以上である。せん断粘度の上限は、例えば3 Pa・s、好ましくは2 Pa・sである。尚、本発明のせん断粘度は実施例の方法で測定される。

[0040] 更に、一般的な電解質高分子化合物（例えば、CMC等）は塩（例えば、NaCl等のアルカリ金属ハロゲン化物等）の存在下では粘度が急激に低下するが、本発明の高分子化合物は耐塩性に優れ、例えばアルカリ金属ハロゲン化物等の塩濃度が10重量%の水溶液（高分子化合物濃度：1重量%）の25℃、せん断速度10（1/s）におけるせん断粘度〔すなわち、本発明の高分子化合物の濃度が1重量%の水溶液に、塩（例えば、NaCl等のアルカリ金属ハロゲン化物等）を添加して得られる含塩水溶液（塩含有量：10重量%）の、25℃、せん断速度10（1/s）におけるせん断粘度〕は0.2 Pa・s以上であり、好ましくは0.4 Pa・s以上、特に好ましくは0.5 Pa・s以上である。尚、せん断粘度の上限は、例えば3 Pa・s、好ましくは2 Pa・sである。本発明の高分子化合物は、高分子化合物濃度0.7重量%以上の水溶液においては、塩の存在により粘度が低下することがなく、かえって粘度が増加する傾向を有する。それは、前記濃度におい

ては、本発明の高分子化合物が塩を介して分子間で架橋構造を形成することができるためと考えられる。

[0041] 更にまた、本発明の高分子化合物は植物由来の成分であるため生分解性に優れ、自然界の微生物によって最終的には二酸化炭素と水にまで分解される。そのため環境負荷が小さく、安全性に優れる。

[0042] 本発明の高分子化合物は上記特性を併せて有するため、食品、化粧品、医薬品、土木用品（接着コーティング剤、コンクリート混和剤等）等の増粘剤として好適に使用することができる。また、本発明の高分子化合物はたとえ地中に漏れ出した場合でも飲料用水の汚染リスクを極めて小さくすることができる。そして、水不溶性成分の含有量が極めて低く、耐塩性に優れ、塩の存在下でも安定的に優れた増粘効果を発揮し続けることができる。そのため、化石資源（地下500～4000mに位置する地層にオイル状態、或いはガス状態で分布する化石資源）の採掘時に使用する流体の増粘剤（＝化石資源採掘用増粘剤）としても好適に使用することができる。

実施例

[0043] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0044] 実施例 1

（抽出）

粉碎処理に付したシナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) の乾燥葉300gを反応容器に投入した。その後、0.1N NaOH (pH 13)（和光純薬工業（株）製、5N NaOH水溶液を50倍に希釈）を2800g投入して攪拌した。ほどよく攪拌した後、静置して室温（30℃）で3時間抽出処理を行った。抽出終了時のpHは9.4であった。

（中和）

その後、1400gのイオン交換水を反応容器に投入して、3.5重量%塩酸160gを用いて中和処理を行った。pH試験紙を用いて中和終了を確認した。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布（商品名「T-N D 200T」、孔径：70 μ m、（株）NBCメッシュテック製）を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉（原料滓）とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の4倍量の75重量%メタノール水溶液に滴下し、沈殿物を析出させた（上清のメタノール濃度：60重量%）。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を68 g得た。この湿粉を減圧乾燥機（40℃／フルバキューム／一晚）で乾燥させ、高分子化合物（1）（水に対する溶解度（温度：25℃、pH 7.0における）：5 g／100 g）12.0 gを得た（収率：4.4重量%）。

[0045] 得られた高分子化合物（1）の濃度が1重量%となるように高分子化合物（1）を水に溶解させ、30℃で一晩静置してスラリーを調製し、レオメータを使用して粘度（25℃における）を測定した。結果を図1に示す。

また、同様に高分子化合物（1）の濃度が0.2重量%となるように水に溶解させてスラリーを調製し、レオメータを使用して粘度（25℃における）を測定した。結果を図2に示す。

更に、得られた高分子化合物（1）の¹H-NMR、IR、及びTG-DTA分析を下記条件下で行った。結果を図3、4、5に示す。

更にまた、得られた高分子化合物（1）の濃度が1.5、1.0、0.7重量%となるように調製して得られたスラリー、及び前記スラリーに10重量%になるようにNaClを添加したスラリーについて、レオメータを使用して粘度を測定することにより耐塩性を評価した。結果を表1に示す。

[0046]

[表1]

表1

高分子化合物(1) の固形分濃度 (重量%)	25°C、せん断速度10(1/s)における せん断粘度 (mPa・s)	
	NaClなし	NaClあり(10重量%)
1.5	2,268	2,253
1.0	634	904
0.7	367	438

[0047] 上記耐塩性の評価より、本発明の高分子化合物は、NaClを添加しても粘度が低下することはなく、むしろ粘度が増加することがわかった。従って、本発明の高分子化合物は耐塩性に優れる。

[0048] 実施例2

(抽出) (中和) は実施例1と同様に行った。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布(商品名「T-N D 200T」、孔径：70 μ m、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の4倍量の100重量%メタノールに滴下し、沈殿物を析出させた(上清のメタノール濃度：80重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を160g得た。この湿粉を、減圧乾燥機(40°C/フルバキューム/一晚)で乾燥させ、高分子化合物(2)(水に対する溶解度(温度：25°C、pH7.0における)：5g/100g)16.9gを得た(収率：5.1重量%)。

[0049] 実施例1と同様にして、得られた高分子化合物(2)の濃度が1重量%となるようにスラリーを調製して粘度を測定した。結果を図1に示す。

[0050] 実施例3

(抽出)

粉碎処理に付したシナノキ科ツナソ属コウマ(Corchorus capsularis L.)

の乾燥葉 10 g を反応容器に投入した。その後、0.1 N NaOH (pH 13) (和光純薬工業 (株) 製、5 N NaOH 水溶液を 50 倍に希釈) を 180 g 投入して、攪拌しながら、50℃で2時間抽出処理を行った。抽出終了時の pH は 9.4 であった。

(中和)

その後、3.5 重量%塩酸 4 g を用いて中和処理を行った。pH 試験紙を用いて中和終了を確認した。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布 (商品名「T-ND 200T」、孔径: 70 μm、(株) NBCメッシュテック製) を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の 4 倍量の 100 重量%メタノールに滴下し、沈殿物を析出させた (上清のメタノール濃度: 80 重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の 1/4 倍量の 75 重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液後の湿粉を減圧乾燥機 (40℃/フルバキューム/一晚) で乾燥させ、高分子化合物 (3) (水に対する溶解度 (温度: 25℃、pH 7.0 における): 6 g/100 g) 0.17 g を得た (収率: 4.0 重量%)。

実施例 1 と同様にして、得られた高分子化合物 (3) の濃度が 1 重量%となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図 1 に示す。

[0051] 実施例 4

抽出工程において pH 12.5 のアルカリ水溶液を使用した以外は実施例 1 と同様に行って高分子化合物 (4) (水に対する溶解度 (温度: 25℃、pH 7.0 における): 4 g/100 g) を得た (抽出終了時の pH: 8.4、収率: 2.0 重量%)。

実施例 1 と同様にして、得られた高分子化合物 (4) の濃度が 1 重量%となるようにスラリーを調製して粘度を測定した。結果を図 1 に示す。

[0052] 実施例 5

抽出工程においてpH 12のアルカリ水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行って高分子化合物(5)(水に対する溶解度(温度:25℃、pH 7.0における):4g/100g)を得た(抽出終了時のpH:6.4、収率:1.9重量%)。

実施例1と同様にして、得られた高分子化合物(5)の濃度が1重量%となるようにスラリーを調製して粘度を測定した。結果を図1に示す。

[0053] 実施例6

抽出工程においてpH 11のアルカリ水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行って高分子化合物(6)(水に対する溶解度(温度:25℃、pH 7.0における):4g/100g)を得た(抽出終了時のpH:5.8、収率:1.7重量%)。

実施例1と同様にして、得られた高分子化合物(6)の濃度が1重量%となるようにスラリーを調製して粘度を測定した。結果を図1に示す。

[0054] 実施例7

(抽出)(中和)は実施例1と同様に行った。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として不織布(商品名「T-ND 200T」、孔径:70μm、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

その後、ろ液を定量ろ紙(商品名「No. 5C」、孔径:1μm、アドバンテック東洋(株)製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、ろ液中の水不溶性成分を分離・除去してろ液を得た。

次に、得られたろ液をろ液重量の1.5倍量の100重量%メタノールに滴下し、沈殿物を析出させた(上清のメタノール濃度:60重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を得た。この湿粉を減圧乾燥機(40℃/フルバキューム/一晚)で乾燥させ、高分子化合物(7)(水に対する溶解度(温度:25℃、pH 7.0における):5g/100g)を得た(収

率：3.5重量%）。

[0055] 得られた高分子化合物（7）について下記方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定した。

（分解処理）

濃度が0.3重量%となるように高分子化合物（7）を水に溶解させ、30℃で均一になるまで攪拌して高分子化合物（7）水溶液（高分子化合物濃度：0.3重量%）を得、得られた高分子化合物（7）水溶液に、ラジカル発生剤として過硫酸アンモニウムを、過硫酸アンモニウムの濃度が0.03重量%となるように添加し、70℃で2時間静置した。

（沈殿物重量の測定）

分解処理を施して得られた水溶液を、室温になるまで静置し、定量ろ紙（商品名「No. 5 C」、孔径：1 μ m、アドバンテック東洋（株）製）を乾燥（120℃、2時間）させたものを用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、沈殿物を分離した。濾過終了後の定量ろ紙を乾燥（120℃、2時間）させて、濾過処理前後の定量ろ紙重量差から沈殿物重量を計量した。

その結果、沈殿物重量は、高分子化合物（7）の0.3重量%であった。従って、高分子化合物（7）の分解処理により生成した沈殿物含有量は高分子化合物（7）全量の0.3重量%に相当する量であった。

[0056] 実施例8

（抽出）（中和）は実施例1と同様に行った。

（精製）において定量ろ紙（商品名「No. 5 C」、孔径：1 μ m、アドバンテック東洋（株）製）に代えて定量ろ紙（商品名「No. 5 A」、孔径：7 μ m、アドバンテック東洋（株）製）を使用した以外は実施例7と同様に行って、高分子化合物（8）（水に対する溶解度（温度：25℃、pH 7.0における）：5 g / 100 g）を得た（収率：3.8重量%）。

[0057] 高分子化合物（8）について、実施例7と同様の方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定したところ、高分子化合物（8）全量の4.0重量%に相当する量であった。

[0058] 実施例 9

(抽出) (中和) は実施例 1 と同様に行った。

(精製) において、ろ布として不織布 (商品名「T-ND 200T」、孔径: $70\ \mu\text{m}$ 、(株)NBCメッシュテック製) を用いて真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

その後、ろ液の遠心沈降分離を行った ($2000\text{G} \times 5\text{分}$)。

次に、上澄み液をろ液重量の 1.5 倍量の 100 重量%メタノールに滴下し、沈殿物を析出させた (上清のメタノール濃度: 60 重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の $1/4$ 倍量の 75 重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を得た。この湿粉を減圧乾燥機 (40°C / フルバキューム / 一晚) で乾燥させ、高分子化合物 (9) (水に対する溶解度 (温度: 25°C 、 $\text{pH} 7.0$ における): $5\text{g} / 100\text{g}$) を得た (収率: 3.8 重量%)。

[0059] 高分子化合物 (9) について、実施例 7 と同様の方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定したところ、高分子化合物 (9) 全量の 4.0 重量%に相当する量であった。

[0060] 実施例 10

(抽出) (中和) は実施例 1 と同様に行った。

(精製) における遠心沈降分離条件を、($2000\text{G} \times 5\text{分}$) から ($5000\text{G} \times 5\text{分}$) に変更した以外は実施例 9 と同様に行って、高分子化合物 (10) (水に対する溶解度 (温度: 25°C 、 $\text{pH} 7.0$ における): $5\text{g} / 100\text{g}$) を得た (収率: 3.7 重量%)。

[0061] 高分子化合物 (10) について、実施例 7 と同様の方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定したところ、高分子化合物 (10) 全量の 3.9 重量%に相当する量であった。

[0062] 実施例 11

(抽出) (中和) は実施例 1 と同様に行った。

(精製) における遠心沈降分離条件を、($2000\text{G} \times 5\text{分}$) から (30

000 G×5分)に変更した以外は実施例9と同様に行って、高分子化合物(11)(水に対する溶解度(温度:25℃、pH7.0における):5 g/100 g)を得た(収率:3.5重量%)。

[0063] 高分子化合物(11)について、実施例7と同様の方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定したところ、高分子化合物(11)全量の0.1重量%に相当する量であった。

[0064] 実施例12

(抽出)(中和)は実施例1と同様に行った。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布(商品名「T-N D 200T」、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の0.67倍量の100重量%アセトンに滴下し、沈殿物を析出させた(上清のアセトン濃度:40重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の50重量%アセトン水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を160 g得た。この湿粉を、減圧乾燥機(40℃/フルバキューム/一晚)で乾燥させ、高分子化合物(12)(水に対する溶解度(温度:25℃、pH7.0における):5 g/100 g)12.0 gを得た(収率:4.0重量%)。

実施例1と同様に、得られた高分子化合物(12)の濃度が1重量%となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図6に示す。

[0065] 実施例13

(抽出)(中和)は実施例1と同様に行った。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布(商品名「T-N D 200T」、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の0.67倍量の100重量%イソプロパノールに滴

下し、沈殿物を析出させた（上清のイソプロパノール濃度：40重量％）。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の50重量％イソプロパノール水溶液で洗浄し、脱液して湿粉を160g得た。この湿粉を、減圧乾燥機（40℃／フルバキューム／一晚）で乾燥させ、高分子化合物（13）（水に対する溶解度（温度：25℃、pH7.0における）：5g／100g）11.7gを得た（収率：3.9重量％）。

実施例1と同様にして、得られた高分子化合物（13）の濃度が1重量％となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図6に示す。

[0066] 実施例14

（抽出）（中和）は実施例1と同様に行った。

（精製）

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布（商品名「T-N D 200T」、（株）NBCメッシュテック製）を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の1倍量の100重量％エタノールに滴下し、沈殿物を析出させた（上清のエタノール濃度：50重量％）。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量％エタノールで洗浄し、脱液して湿粉を160g得た。この湿粉を、減圧乾燥機（40℃／フルバキューム／一晚）で乾燥させ、高分子化合物（14）（水に対する溶解度（温度：25℃、pH7.0における）：5g／100g）12.6gを得た（収率：4.2重量％）。

実施例1と同様にして、得られた高分子化合物（14）の濃度が1重量％となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図6に示す。

[0067] 比較例1

（温水抽出）

粉碎処理に付したシナノキ科ツナソ属コウマ（*Corchorus capsularis* L.）の乾燥葉10gを反応容器に投入した。その後、イオン交換水（pH7）を180g投入し、攪拌したあと静置して、50℃で2時間抽出処理を行った

。抽出終了時のpHは5.7であった。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布(商品名「T-N D 200T」、孔径:70 μ m、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の4倍量の100重量%メタノールに滴下し、沈殿物を析出させた(上清のメタノール濃度:80重量%)。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量%メタノール水溶液で洗浄し、脱液後の湿粉を減圧乾燥機(40℃/フルバキューム/一晚)で乾燥させ、高分子化合物(15)0.67gを得た(収率:6.7重量%)。

得られた高分子化合物(15)の濃度が1重量%となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図1に示す。

[0068] 比較例2

(抽出)

粉碎処理に付したシナノキ科ツナソ属コウマ(*Corchorus capsularis* L.)の乾燥葉10gを反応容器に投入した。その後、0.5N NaOH水溶液(pH13.5)(和光純薬工業(株)製、5N NaOH水溶液を10倍に希釈)を180g投入して、攪拌しながら50℃で2時間抽出処理を行った。抽出終了時のpHは12.9であった。

(中和)

その後、3.5重量%塩酸85gを用いて中和処理を行った。pH試験紙を用いて中和終了を確認した。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布(商品名「T-N D 200T」、孔径:70 μ m、(株)NBCメッシュテック製)を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の4倍量の100重量%メタノールに滴下し、沈殿

物を析出させた（上清のメタノール濃度：80重量％）。

沈殿物をほどよく脱液した後、ろ液重量の1/4倍量の75重量％メタノール水溶液で洗浄し、脱液後の湿粉を減圧乾燥機（40℃／フルバキューム／一晚）で乾燥させ、高分子化合物（16）0.53gを得た（収率：5.3重量％）。

得られた高分子化合物（16）の濃度が1重量％となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図1に示す。

[0069] 比較例3

非特許文献1に記載の実験方法に倣い実施した。

（脱脂）

モロヘイヤ（*Corchorus olitorius* L.）の乾燥葉20gを反応容器に投入した。その後、クロロホルム50mL（和光純薬工業（株）製）、メタノール50mL（和光純薬工業（株）製）を投入して、攪拌しながら50℃で30分間脱脂処理を行い、葉とろ液を分離して、葉を反応容器に再投入し、クロロホルム50mL（和光純薬工業（株）製）、メタノール50mL（和光純薬工業（株）製）を投入して、攪拌しながら50℃で30分間脱脂処理を行った。

その後、葉とろ液を分離して、葉を反応容器に投入し、ジエチルエーテル50mL（和光純薬工業（株）製）、エタノール50mL（和光純薬工業（株）製）を投入して、攪拌しながら50℃で30分間脱脂処理を行い、葉とろ液を分離して、葉を反応容器に再投入し、ジエチルエーテル50mL（和光純薬工業（株）製）、エタノール50mL（和光純薬工業（株）製）を投入して、攪拌しながら50℃で30分脱脂処理を行った。更に乾燥処理を施して18gの乾燥葉を得た。尚、葉とろ液の分離は、ろ布として、不織布（商品名「T-ND 200T」、孔径：70μm、（株）NBCメッシュテック製）を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行うことによって葉とろ液を分離した。

（抽出）

得られた乾燥葉 18 g を反応容器に投入した。その後、0.5 N NaOH 水溶液 (pH 13.5) (和光純薬工業 (株) 製、5 N NaOH 水溶液を 10 倍に希釈) を 400 g 投入して攪拌しながら 50℃ で 1 時間抽出処理を行った。抽出終了時の pH は 13.0 であった。

(中和)

その後、3.5 重量%塩酸 120 g を用いて中和処理を行った。塩酸を過剰に加えた際に、ポリマーが析出したため、再度 NaOH 水溶液を加えて pH を調整し、中和終了を確認した (pH 6)。

(精製)

中和工程を経て得られた混合液に、ろ布として、不織布 (商品名「T-N D 200T」、孔径: 70 μm、(株)NBCメッシュテック製) を用いて、真空ポンプを使用して減圧濾過を行い、葉とろ液を分離した。

次に、ろ液をろ液重量の 2 倍量の 100 重量%エタノールに滴下し、沈殿物を析出させた。

沈殿物をほどよく脱液した後、70 g の 75 重量%エタノールで 2 回洗浄し、脱液後の湿粉を凍結乾燥させて、高分子化合物 (17) 0.7 g を得た (収率: 3.9 重量%)。

得られた高分子化合物 (17) の濃度が 1 重量%となるようにスラリーを調製し、粘度を測定した。結果を図 1 に示す。

[0070] 比較例 4

豆科植物グアー豆 (*Cyamopsis tetragonoloba*) を原料とするグアーガム (商品名「IGGUAR FG-88L」、INDIA GLYCOLS LIMITED 社製) を使用し、グアーガム濃度が 0.2 重量%となるようにスラリーを調製し、レオメータを使用して粘度を測定した。結果を図 2 に示す。

[0071] また、前記グアーガムについて、実施例 7 と同様の方法で分解処理を行い、分解処理により生成した沈殿物重量を測定したところ、グアーガム全量の 10 重量%に相当する量であった。

[0072] 分析条件

<粘度>

測定装置：粘弾性測定装置（商品名「MCR-301」、アントンパール社製）

雰囲気：N₂雰囲気

温度：25℃

せん断速度：0.1～1000（1/s）

測定に使用した治具：25mmφコーンプレート

[0073] <¹H-NMR>

実施例1で得られた高分子化合物（1）3mgに対して1gのD₂O溶媒を加え、一晩静置した。得られた水溶液から0.7mLをサンプリングし、サンプルチューブに加え¹H-NMR測定に供した。測定条件は下記の通りである。

装置：日本電子（社）製「JNM-A500」

プローブ：5mmφ

測定温度：80℃

積算回数：32回

[0074] <TG-DTA>

実施例1で得られた高分子化合物（1）8mgを石英パンにサンプリングし、TG-DTA測定に供した。測定条件は下記の通りである。

測定装置：SIIナノテクノロジー（株）製「EXSTAR6300」

雰囲気：空気

温度範囲：50～900℃

[0075] <IR>

実施例1で得られた高分子化合物（1）1mgとKBr10mgを乳鉢に加え、乳棒で混合しながらすり潰した。すり潰されたサンプルを金型に加え、プレス成型しIR測定に供した。測定条件は下記の通りである。

装置：（株）堀場製作所製「HORIBA FT-720」

積算回数：16回

測定範囲：400～4000 cm^{-1}

測定方法：KBr法

[0076] 以上より、実施例で得られた高分子化合物は比較例で得られた高分子化合物に比べて高い粘度を有することがわかった。そのため、本発明の高分子化合物の製造方法により得られる高分子化合物はグアーガムに代えて食品、化粧品、医薬品、土木用品（接着コーティング剤、コンクリート混和剤等）及び化石資源採掘に使用する増粘剤として好適に使用することができる。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の高分子化合物の製造方法によれば、優れた増粘効果を発揮する高分子化合物を簡便且つ効率よく製造することができる。

また、本発明では、従来は廃棄処分されていたシナノキ科ツナソ属コウマ及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソの葉部分を原料として使用することができるため、原料の確保が容易であり、安価に且つ安定的に前記高分子化合物を提供することが可能である。

更に、本発明の製造方法により得られる高分子化合物は生分解性に優れるため環境負荷が少なく、たとえ地中に漏れ出した場合でも飲料水の汚染リスクを極めて小さくすることができる。そして、耐塩性に優れ、塩の存在下でも安定的に増粘効果を発揮し続けることができる。

そのため、本発明の製造方法により得られる高分子化合物は食品、化粧品、医薬品、土木用品（接着コーティング剤、コンクリート混和剤等）、又は化石資源採掘時に使用する流体の増粘剤として好適に使用することができる。

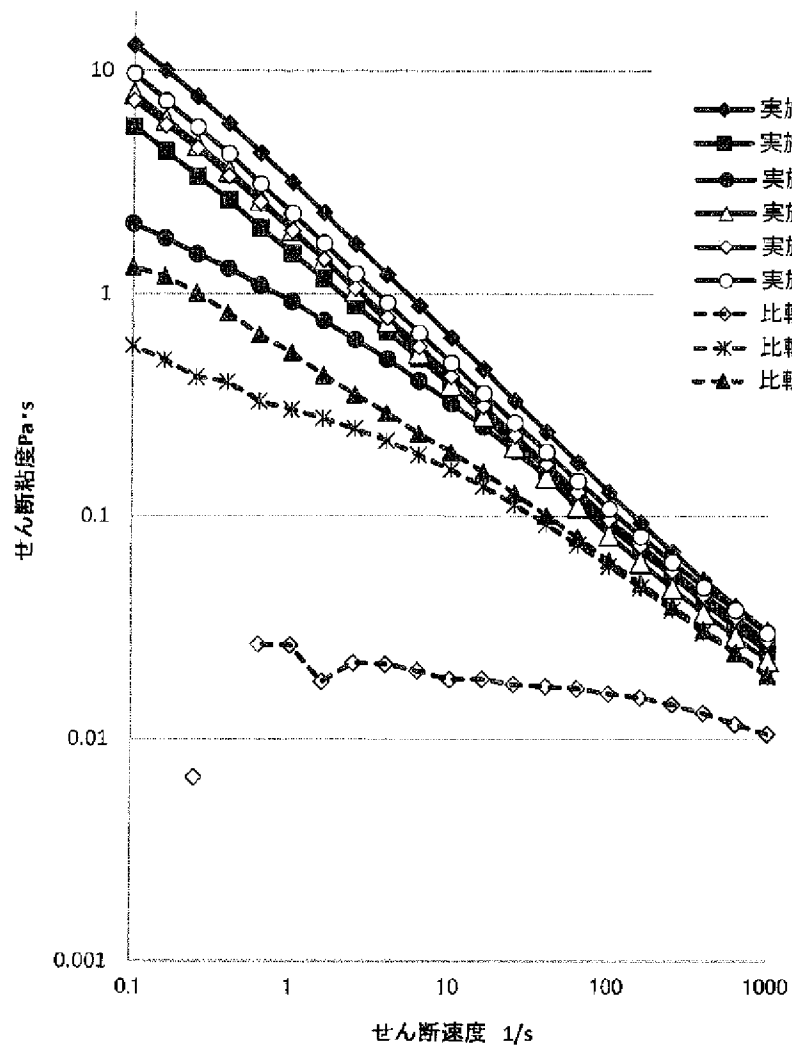
。

請求の範囲

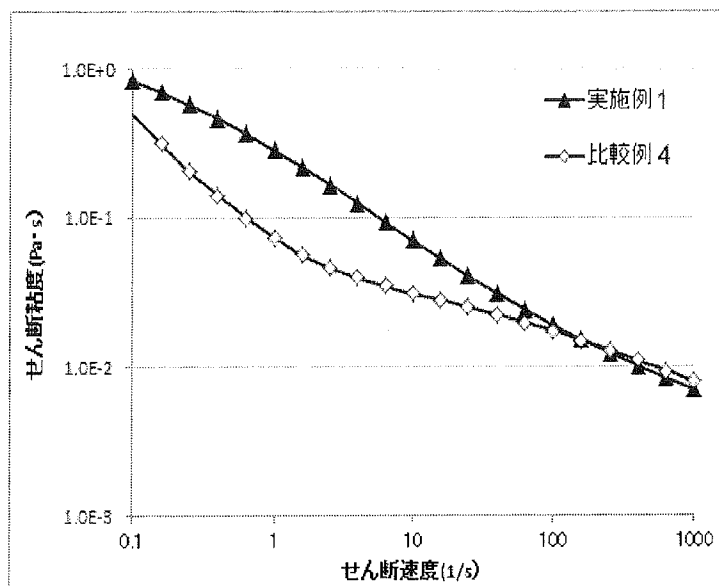
- [請求項1] シナノキ科ツナソ属コウマ (*Corchorus capsularis* L.) 及び／又はシナノキ科ツナソ属シマツナソ (*Corchorus aestuans* L.) から、下記工程を経て、濃度 1 重量％の水溶液の 25℃、せん断速度 10 (1/s) におけるせん断粘度が 0.2 Pa・s 以上である高分子化合物を得る高分子化合物の製造方法。
- 工程 1 : アルカリ抽出
- 工程 2 : 精製
- [請求項2] 工程 1 のアルカリ抽出を、pH が 8～14 のアルカリ水溶液を使用し、10～90℃の温度で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項3] 得られる高分子化合物が下記特性を有する請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物の製造方法。
- 前記高分子化合物濃度 1 重量％の水溶液に、NaCl を添加して得られる含塩水溶液 (NaCl 含有量 : 10 重量％) の 25℃、せん断速度 10 (1/s) におけるせん断粘度が 0.2 Pa・s 以上である
- [請求項4] 得られる高分子化合物の水に対する溶解度 (温度 25℃における) が 1 g / 100 g 以上である請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の高分子化合物の製造方法。
- [請求項5] 工程 2 の精製を、得られる高分子化合物 (100 重量％) を下記分解処理に付した際に生じる沈殿物の量が 5 重量％以下となるまで濾過処理及び／又は遠心分離処理を行う請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の高分子化合物の製造方法。
- 分解処理 : 高分子化合物水溶液 (前記高分子化合物濃度 : 0.3 重量％) に、過硫酸アンモニウムを添加 (高分子化合物水溶液中の過硫酸アンモニウムの濃度 : 0.03 重量％) し、70℃で 2 時間静置する
- [請求項6] 工程 2 の精製において、孔径が 10 μm 未満の濾過膜を使用した濾

過処理及び／又は遠心分離処理（１０００Ｇ以上で５分以上）を行う
請求項１～５の何れか１項に記載の高分子化合物の製造方法。

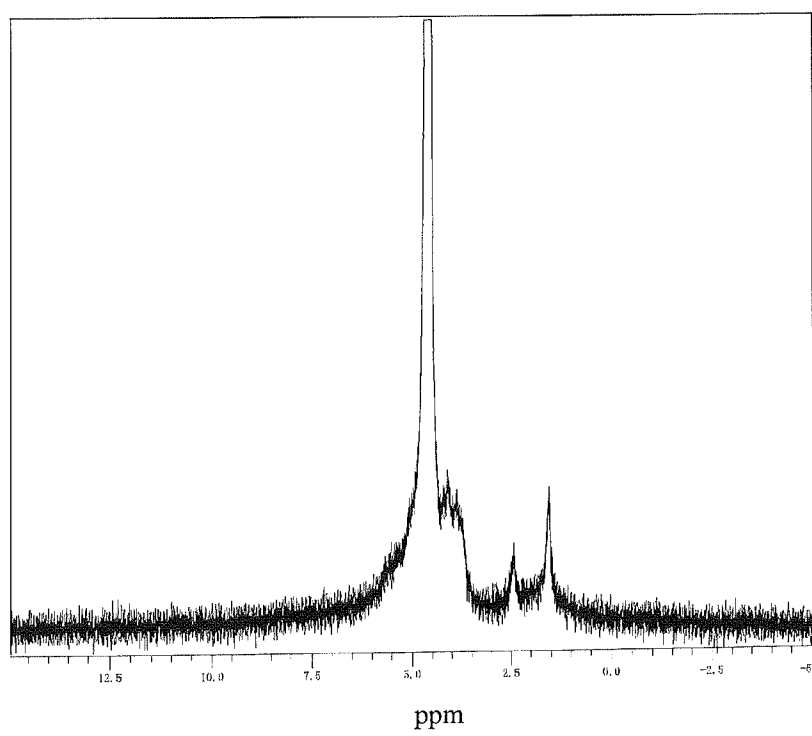
[図1]



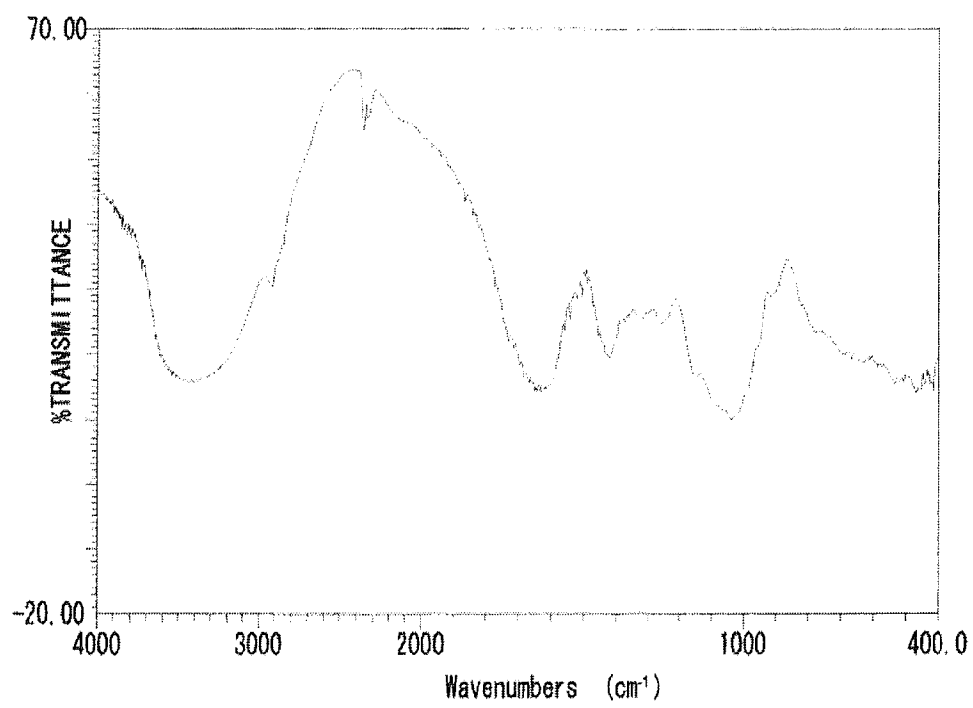
[図2]



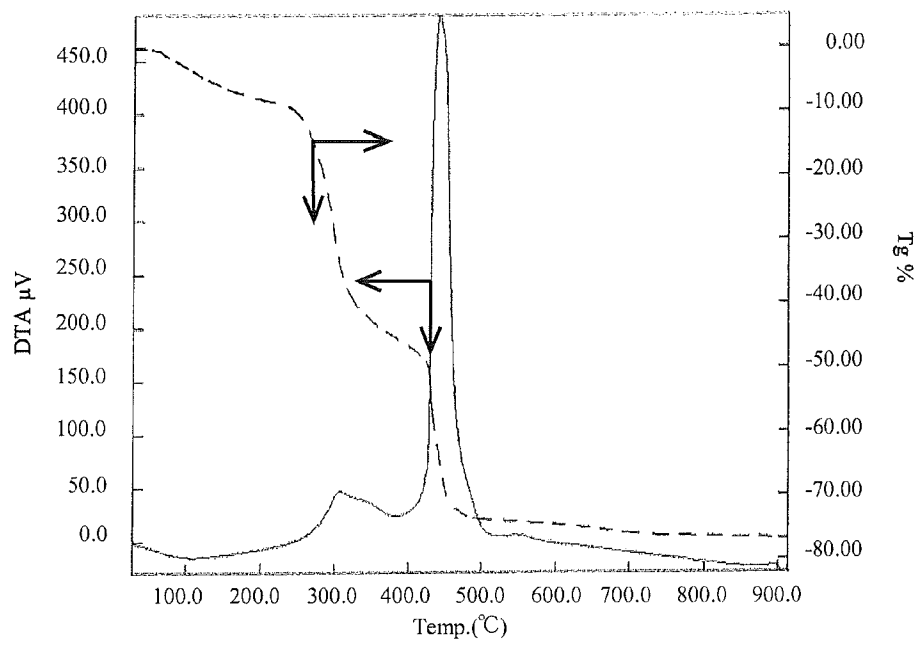
[図3]



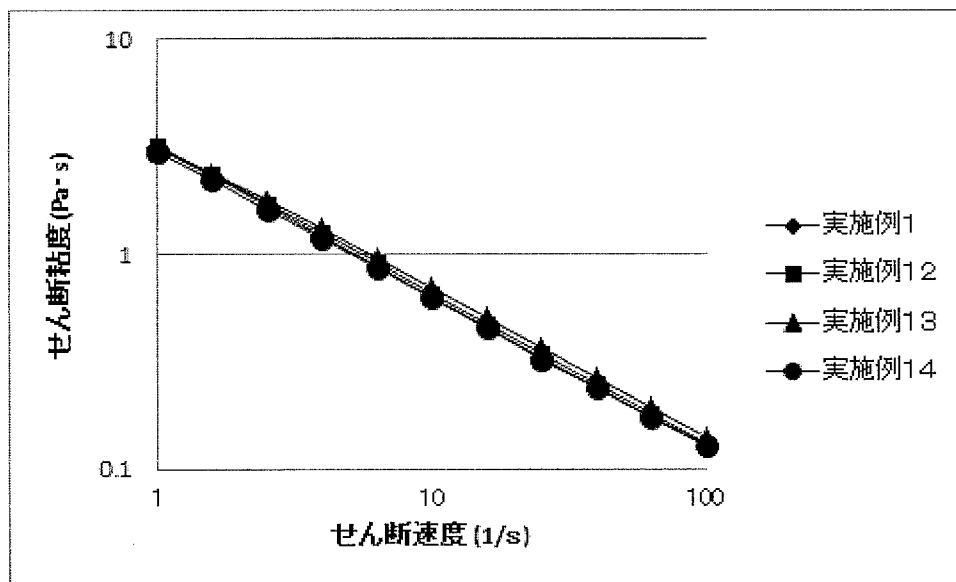
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/14(2006.01)i, A23L1/05(2006.01)i, A61K8/97(2006.01)i, C09K3/00(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)

C08B37/14, A23L1/05, A61K8/97, C09K3/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), 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.
X Y	HAQ,Q.N. et al, Structural studies and chemical modifications of a xylan from unretted jute stem (Corchorus capsularis), Swedish Journal of Agricultural Research, 1987, Vol.17, p.63-67	1-6 1-6
X Y	NIZAMUDDIN,M. et al, Structural studies of a hemicellulose fraction isolated from unretted jute bark (Corchorus capsularis), Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 1997, Vol.32, No.2, p.287-291	1-6 1-6
X Y	HAQ,Q.N. et al, Studies on xylan from the bark of jute plant (Corchorus capsularis Linn), Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 1975, Vol.10, No.3-4, p.191-196	1-6 1-6

☒ 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
13 January 2015 (13.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Toru NAKABAYASHI et al., "Development of Functional Food Material from Natural Carbohydrates (II) - Preparation of Polysaccharides from Moroheiya (Corchorus olitorius) and their Application to Food Materials -", Heisei 16 Nendo Reports of the Mie Prefectural Science and Technology Promotion Center Industrial Research Division, 2005, no.29	1-6
A	JP 2007-231266 A (Mie-Ken), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-6
A	NAHAR,N. et al, Analysis of water-soluble polysaccharides from unretted jute plant (Corchorus capsularis), Carbohydrate Research, 1987, Vol.163, p.136-142	1-6
A	DAS,N.N. et al, Lignin-Xylan ester linkage in jute fiber (Corchorus capsularis), Carbohydrate Research, 1981, Vol.94, p.73-82	1-6
A	PATEL,R.P. et al, Cardiotonic activity of isolated cardiac glycoside from the fruits of Corchorus aestuans Linn, International Research Journal of Pharmacy, 2012, Vol.3, No.7, p.239-242	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B37/14(2006.01)i, A23L1/05(2006.01)i, A61K8/97(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B37/14, A23L1/05, A61K8/97, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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)

CAplus/REGISTRY (STN)
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
X Y	HAQ, Q. N. et al, Structural studies and chemical modifications of a xylan from unretted jute stem (<i>Corchorus capsularis</i>), Swedish Journal of Agricultural Research, 1987, Vol. 17, p. 63-67	1-6 1-6
X Y	NIZAMUDDIN, M. et al, Structural studies of a hemicellulose fraction isolated from unretted jute bark (<i>Corchorus capsularis</i>), Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 1997, Vol. 32, No. 2, p. 287-291	1-6 1-6

☒ 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

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深谷 良範

4 P

3 8 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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
X	HAQ, Q. N. et al, Studies on xylan from the bark of jute plant	1-6
Y	(Corchorus capsularis Linn), Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 1975, Vol.10, No.3-4, p.191-196	1-6
Y	中林徹ら, 天然物由来の糖質による機能性食品素材の開発(第2報) ーモロヘイヤ (Corchorus olitorius) からの多糖の調整と食品材料 への応用ー, 平成16年度三重県科学技術振興センター工業研究部研 究報告, 2005, No. 29	1-6
A	JP 2007-231266 A (三重県) 2007.09.13, 特許請求の範囲, 段落【0003】, 実施例等 (ファミリーなし)	1-6
A	NAHAR, N. et al, Analysis of water-soluble polysaccharides from unretted jute plant (Corchorus capsularis), Carbohydrate Research, 1987, Vol.163, p.136-142	1-6
A	DAS, N. N. et al, Lignin-Xylan ester linkage in jute fiber (Corchorus capsularis), Carbohydrate Research, 1981, Vol.94, p. 73-82	1-6
A	PATEL, R. P. et al, Cardiotonic activity of isolated cardiac glycoside from the fruits of Corchorus aestuans Linn, International Research Journal of Pharmacy, 2012, Vol.3, No.7, p. 239-242	1-6