(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12月19日(19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/257791 A1

(51) 国際特許分類:
C12P 7/22 (2006.01) *C12N 1/21* (2006.01)
C08G 8/10 (2006.01) *C12P 7/42* (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/021322

(22) 国際出願日： 2024年6月12日(12.06.2024)

(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 2023-096317 2023年6月12日(12.06.2023) JP
特願 2023-096338 2023年6月12日(12.06.2023) JP
特願 2023-096350 2023年6月12日(12.06.2023) JP

(71) 出願人: グリーンケミカルズ株式会社(**GREEN CHEMICALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 村田 隆一 (**MURATA Ryuichi**); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳２１００番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 井上 雄介(**INOUE Yusuke**); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳２１００番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 橘 賢也(**TACHIBANA Kenya**); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳２１００番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 藤原 大輔(**FUJIWARA Daisuke**); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳２１００番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 橋詰 正義(**HASHIZUME Masayoshi**); 〒4260041 静岡県藤枝市高柳２１００番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 乾 将行(**INUI Masayuki**); 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Kyoto (JP). 平賀 和三(**HIRAGA Kazumi**); 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Kyoto (JP).

(54) **Title:** AROMATIC COMPOUND COMPOSITION AND POLYMER

(54) 発明の名称： 芳香族化合物組成物およびポリマー

(57) **Abstract:** Provided is an aromatic compound composition containing at least an aromatic compound (A) having an actually measured biobased content of 80% to 100% inclusive, wherein the actually measured biobased content is measured in accordance with ASTM D6866-20 and indicates the content ratio of radioactive carbon ^{14}C derived from a biomass resource with respect to the concentration of radioactive carbon in circulating carbon in the 1950s. In the aromatic compound composition, the aromatic compound (A) is phenol (A) or 4-hydroxybenzoic acid (A). When the aromatic compound (A) is the phenol (A), the absorbance of a solution, the solution being prepared by dissolving the aromatic compound composition in pure water at a concentration of 90% by mass, at a wavelength of 425 nm is 0.001 to 0.70 inclusive. When the aromatic compound (A) is the 4-hydroxybenzoic acid (A), the absorbance of a solution, the solution being prepared by dissolving the aromatic compound composition in ethanol at a concentration of 20 g/L, at a wavelength of 425 nm is 0.015 or less, or the content of shikimic acid in the aromatic compound composition is 0.012% by mass or less with respect to 100% by mass, i.e., the whole mass, of the aromatic compound composition.

(57) 要約：ＡＳＴＭ Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である芳香族化合物（Ａ）を少なくとも含む芳香族化合物組成物であって、前記芳香族化合物（Ａ）がフェノール（Ａ）または４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、前記芳香族化合物（Ａ）が前記フェノール（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下であり、前記芳香族化合物（Ａ）が前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下、または、前記芳香族化合物組成物中のシキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である、芳香族化合物組成物。

WO 2024/257791 A1

［続葉有］

北出 幸広(**KITADE Yukihiro**); 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Kyoto (JP). 須田 雅子(**SUDA Masako**); 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Kyoto (JP). 橋本 龍馬(**HASHIMOTO Ryoma**); 〒6190292 京都府木津川市木津川台９丁目２番地 グリーンケミカルズ株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人:速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 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, 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:

- 国際調査報告（条約第21条(3)）
- 規則13の2に基づいて明細書とは別に提出された、寄託された生物材料に関する表示（規則13の2.4(d)(i)及び48.2(a)(viii)）

明　細　書

発明の名称 ： 芳香族化合物組成物およびポリマー

技術分野

[0001]　本発明は、芳香族化合物組成物およびポリマーに関する。

背景技術

[0002]　地球温暖化や化石資源の枯渇問題を背景に、再生可能なバイオマス資源を原料とした化学品の製造は、低炭素社会の実現に向けた新しい産業として注目されている。このような化学品としては、例えば、バイオマス由来のフェノールが挙げられる。

[0003]　バイオマス由来のフェノールに関する技術としては、例えば特許文献１に記載されている。特許文献１には、特定の植物由来フェノール類に由来する構造、その他のフェノール類に由来する構造、アルデヒド類に由来する構造及び糖質類に由来する構造を備えることを特徴とする、フェノール樹脂が記載されている。

[0004]　また、４－ヒドロキシ安息香酸（４－ＨＢＡ）は、液晶のポリマー原料や、防腐剤であるパラベンの合成原料等に利用されている有用な化学物質である。

　現在、４－ヒドロキシ安息香酸は、原油を原料として化学的に生産されている。化学的な４－ヒドロキシ安息香酸の製造方法は、たとえばフェノールと水酸化カリウムと二酸化炭素を用いて高圧条件下で反応させる方法などがある。

[0005]　しかし、こうした方法では、原料とするフェノールが化石原料に依存しているだけでなく、反応プロセス中で強アルカリや二酸化炭素、高温高圧条件を必要としており、製造過程において生じる有害な廃液・排ガスが生じるなど、環境に多大な負荷を与えている。

　このような背景を踏まえ、そのため、再生可能資源を原料として、省エネルギー、且つ、有害廃液を削減した、環境調和型のバイオ法による４－ヒドロキシ安息香酸の製造技術の確立が強く望まれている。

[0006] たとえば、非特許文献１，２および特許文献２，３には、４－ＨＢＡは、芳香族アミノ酸などの合成に関わるシキミ酸経路の中間体であるコリスミ酸からｕｂｉＣによってコードされるコリスメート－ピルベート　リアーゼによって合成されることが大腸菌を用いて明らかにされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｊ．　Ｂａｃｔｅｒｉｏｌ．，　１７４，　５３０９－５３１６　（１９９２）

非特許文献2：Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌｏｇｙ，　１４０，　８９７－９０４　（１９９４）

特許文献1：特開２０１７－１１９７６５号公報

特許文献2：米国特許６０３０８１９号

特許文献3：米国特許６１１４１５７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らの検討によれば、バイオマス由来の芳香族化合物組成物は、環境適合性と、色調または重合性と、のバランスを向上させるという観点から改善の余地があることが明らかになった。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、環境適合性と、色調または重合性と、のバランスが向上した芳香族化合物組成物を提供するものである。

[0010] また、本発明者らの検討によれば、バイオマス由来のフェノール組成物は、フェノール組成物を用いて合成されるポリマーの色調という観点から改善の余地があることが明らかになった。

[0011] 本発明の第一の実施形態は上記事情に鑑みてなされたものであり、環境適合性および得られるポリマーの色調のバランスが向上したフェノール組成物を提供するものである。

[0012] また、本発明者らの検討によれば、上記のようなバイオマス由来の４－ヒドロキシ安息香酸を下流製品である樹脂の重合に用いた場合、重合性に改善の余地があることが明らかになった。

[0013] 本発明の第二の実施形態は上記事情に鑑みてなされたものであり、環境適合性と重合性のバランスが向上した４－ヒドロキシ安息香酸組成物およびポリマーを提供するものである。

[0014] また、本発明者らの検討によれば、上記のようなバイオマス由来の４－ヒドロキシ安息香酸は、色調という観点から改善の余地があることが明らかになった。

[0015] 本発明の第三の実施形態は上記事情に鑑みてなされたものであり、環境適合性と色調のバランスが向上した４－ヒドロキシ安息香酸組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明によれば、

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である芳香族化合物（Ａ）を少なくとも含む芳香族化合物組成物であって、

前記芳香族化合物（Ａ）がフェノール（Ａ）または４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、

前記芳香族化合物（Ａ）が前記フェノール（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下であり、

前記芳香族化合物（Ａ）が前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下、または、前記芳香族化合物組成物中のシキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質

量％としたとき、０．０１２質量％以下である、芳香族化合物組成物が提供される。

[0017] また、本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、４２５ｎｍの波長をもつ光の吸光度を特定の範囲にすることにより、環境適合性および得られるポリマーの色調のバランスを向上できることを見出して、本発明の第一の実施形態を完成させた。

[0018] ［１ａ］

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下であるフェノール（Ａ）を少なくとも含み、

９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下である、フェノール組成物。

［２ａ］

上記［１ａ］に記載のフェノール組成物において、

上記フェノール（Ａ）の含有量が９５質量％以上１００質量％以下である、フェノール組成物。

［３ａ］

上記［１ａ］または［２ａ］に記載のフェノール組成物において、

上記フェノール（Ａ）の上記実測バイオ化率が９５％以上１００％以下である、フェノール組成物。

［４ａ］

上記［１ａ］～［３ａ］のいずれかに記載のフェノール組成物において、

上記吸光度が０．６２以下である、フェノール組成物。

［５ａ］

上記［１ａ］～［４ａ］のいずれかに記載のフェノール組成物において、

上記フェノール（Ａ）は、

形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および

形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物のベンゼン環に由来する構造を少なくとも含む、フェノール組成物。

［６ａ］

上記［１ａ］～［５ａ］のいずれかに記載のフェノール組成物において、

上記フェノール（Ａ）は、

形質転換体ＰＨＥ７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９７６）、

形質転換体ＰＨＥ１８（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９５）、

形質転換体ＰＨＥ２１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）および

形質転換体ＰＨＥ３１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含む、フェノール組成物。

［７ａ］

上記［１ａ］～［６ａ］のいずれかに記載のフェノール組成物中のフェノール（Ａ）由来の構造単位を少なくとも含む、ポリマー。

［８ａ］

フェノール樹脂である、上記［７ａ］に記載のポリマー。

[0019]　また、本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、４－ヒドロキシ安息香酸組成物中に含まれるシキミ酸を所定の濃度以下にすることにより、環境適合性と重合性のバランスが向上することを見出して、本発明の第二の実施形態を完成させた。

[0020]［１ｂ］

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）を少なくとも含み、

シキミ酸の含有量が、４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［２ｂ］

上記［１ｂ］に記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が、上記４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［３ｂ］

上記［１ｂ］または［２ｂ］に記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の上記実測バイオ化率が９５％以上１００％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［４ｂ］

上記［１ｂ］～［３ｂ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記シキミ酸の含有量が、上記４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、０．００８質量％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［５ｂ］

上記［１ｂ］～［４ｂ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つの形質転換体の生成物を少なくとも含む、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［６ｂ］

上記［１ｂ］～［５ｂ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物由来の上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の構造を少なくとも含む、ポリマー。

［７ｂ］

液晶ポリマーである、上記［６ｂ］に記載のポリマー。

[0021] また、本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、４２５ｎｍの波長をもつ光の吸光度を特定の範囲にすることにより、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の環境適合性と色調のバランスを向上できることを見出して、本発明の第三の実施形態を完成させた。

[0022] ［１ｃ］

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）を少なくとも含み、

２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［２ｃ］

上記［１ｃ］に記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が、上記４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［３ｃ］

上記［１ｃ］または［２ｃ］に記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の上記実測バイオ化率が９５％以上１００％以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［４ｃ］

上記［１ｃ］～［３ｃ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記吸光度が０．０１０以下である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［５ｃ］

上記［１ｃ］～［４ｃ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

上記吸光度が０．００１以上である、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

［６ｃ］

上記［１ｃ］～［５ｃ］のいずれかに記載の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、

前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つの形質転換体の生成物を少なくとも含む、４－ヒドロキシ安息香酸組成物。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、環境適合性と、色調または重合性と、のバランスが向上した芳香族化合物組成物を提供することができる。

[0024] また、本発明の第一の実施形態によれば、環境適合性および得られるポリマーの色調のバランスが向上したフェノール組成物を提供することができる。

[0025] また、本発明の第二の実施形態によれば、環境適合性と重合性のバランスが向上した４－ヒドロキシ安息香酸組成物およびポリマーを提供することができる。

[0026] また、本発明の第三の実施形態によれば、環境適合性と色調のバランスが向上した４－ヒドロキシ安息香酸組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

本実施形態の記載において、「純水」とは、導電率が１ＭΩ・ｃｍ以上の水を指す。

本明細書における「液晶ポリマー」という用語は、一般に、それがその溶融状態において液晶質の挙動（例えばサーモトロピックネマチック状態）を示すことを可能にする棒状の構造を有することができるポリマーを指す。

[0028] 本実施形態の芳香族化合物組成物は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である芳香族化合物（Ａ）を少なくとも含む芳香族化合物組成物であって、前記芳香族化合物（Ａ）がフェノール（Ａ）または４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、前記芳香族化合物（Ａ）が前記フェノール（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下であり、前記芳香族化合物（Ａ）が前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下、または、前記芳香族化合物組成物中のシキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である。

以下、本実施形態のより具体的な態様を、第一の実施形態～第三の実施形態として示す。

[0029] ＜第一の実施形態＞

［フェノール組成物］

第一の実施形態のフェノール組成物は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下であるフェノール（Ａ）を少なくとも含み、９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下である。

[0030] このようなフェノール組成物において、実測バイオ化率は、フェノール（Ａ）中に含まれる植物由来の炭素の量を示し、この値が大きいほどフェノール組成物が自然由来の原料により構成されていることを表す。そのため、実測バイオ化率が大きいほど、カーボンニュートラルの観点から環境適合性が良好である。また、上記吸光度が０．００１以上０．７０以下であると、植物由来

の原料を用いた場合でも、フェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となったフェノール組成物を得ることができる。

[0031] このようなフェノール組成物は、後述する製造方法によって、特に（ｉ）第１の形質転換体を用いて植物由来の原料化合物から前駆体を生成すること、（ｉｉ）第２の形質転換体を用いて上記前駆体からフェノール組成物を生成すること、および（ｉｉｉ）生成したフェノール組成物を分離・濃縮することによって作製することができる。

[0032] 第一の実施形態のフェノール組成物において、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す上記実測バイオ化率は、８０％以上１００％以下であり、８５％以上１００％以下が好ましく、９０％以上１００％以下がより好ましく、９５％以上１００％以下がさらに好ましい。上記実測バイオ化率が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になる。

[0033] このとき、フェノール組成物中のフェノール（Ａ）の全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率は、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて試料中の放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定し、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度と、から算出される。なお、この試験規格には、複数の分析法が示されているが、このうち、分析法Ｂ（ＡＭＳ法）が好ましく用いられる。分析法Ｂには、例えば、ＮＥＣ社製、加速器質量分析装置ペレトロンＡＭＳ等の分析装置が用いられる。

[0034] 第一の実施形態のフェノール組成物において、９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度の上限値は０．７０以下であり、好ましくは０．６５以下、より好ましくは０．６２以下、より好ましくは０．６０以下、さらに好ましくは０．５０以下、さらに好ましくは０．４０以下、さらに好ましくは０．２５以下、さらに好ましくは０．２０以下、さらに好ましくは０．１５以下、さらに好ましくは０．１０以下である。

４２５ｎｍの波長における吸光度が上記上限値以下であることにより、第一の実施形態のフェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となる。

また、４２５ｎｍの波長における吸光度の下限値は特に限定されないが、例えば０．００１以上であり、製造効率の観点からは、好ましくは０．００５以上、より好ましくは０．０１以上、さらに好ましくは０．０２以上、さらに好ましくは０．０３以上、さらに好ましくは０．０５以上、さらに好ましくは０．０７以上である。

[0035] 第一の実施形態のフェノール組成物において、上記フェノール（Ａ）の含有量は、フェノール組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下が好ましく、９６質量％以上１００質量％以下がより好ましく、９７質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９８質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９９質量％以上１００質量％以下がさらに好ましい。上記フェノール（Ａ）の含有量が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第一の実施形態のフェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となる。

なお、上記フェノール（Ａ）の含有量が１００質量％であるときは、後述するその他の成分の含有量は０．０００質量％である。このとき、その他の成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

[0036] 第一の実施形態のフェノール組成物において、上記フェノール（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物のベンゼン環に由来する構造を少なくとも含むことが好ましい。上記フェノール（Ａ）が上記生成物を少なくとも含むことにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第一の実施形態のフェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となる。

[0037]　第一の実施形態のフェノール組成物において、上記フェノール（Ａ）は、形質転換体ＰＨＥ７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９７６）、形質転換体ＰＨＥ１８（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９５）、形質転換体ＰＨＥ２１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）および形質転換体ＰＨＥ３１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含むことが好ましい。上記フェノール（Ａ）が上記生成物を少なくとも含むことにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第一の実施形態のフェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となる。

[0038]　第一の実施形態のフェノール組成物において、フェノール（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物のベンゼン環に由来する構造を少なくとも含むこと、またはフェノール（Ａ）が形質転換体ＰＨＥ７、形質転換体ＰＨＥ１８、形質転換体ＰＨＥ２１および形質転換体ＰＨＥ３１から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含むことにより、得られるポリマーの色調がより好適となる理由としては、色調に悪影響を及ぼし得る極微量の成分の存在が比較的低く抑えられているからだと推測される。

ここで、形質転換体由来の極微量の成分は極めて多数にのぼり、かつ、上記極微量の成分の含有量は検出限界未満であり分析することができない。そのため、第一の実施形態のフェノール組成物において、フェノール（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物のベンゼン環に由来する構造を少なくとも含む態様、または形質転換体ＰＨＥ７、形質転換体ＰＨＥ１８、形質転換体ＰＨＥ２１および形質転換体ＰＨＥ３１から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含む態様は、本態様の特徴部分を物の構造又は特性により直接特定することは不可能であり、およそ実際的ではないといえ、いわゆる「不可能・非実際的事情」が存在すると考えられる。

[0039]（その他の成分）

第一の実施形態のフェノール組成物において、環境適合性と得られるポリマーの色調のバランスを低下させない範囲であれば、上述した成分以外のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、以下の化合物からなる群から選択される一種又は二種以上が挙げられる。

グルコース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトースなどの単糖類；セロビオース、ショ糖、ラクトース、マルトース、トレハロース、キシロビオースなどの二糖類；デキストリン又は可溶性澱粉などの多糖類などの糖類等。

マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等。

塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等。

リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等。

純水等の溶媒。

[0040] 第一の実施形態のフェノール組成物において、その他の上記成分の含有量は、５質量％以下が好ましく、４質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましく、２質量％以下がさらに好ましく、１質量％以下がさらに好ましい。その他の上記成分の含有量が上記上限値以下であることにより、第一の実施形態のフェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調がより好適となる。

また、その他の上記成分の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば０．０００質量％以上である。このとき、０．０００質量％というのは、その他の上記成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

なお、第一の実施形態のフェノール組成物において、その他の上記成分を複数含む場合は、その他の上記成分を合計した含有量が上記上限値以下および上記下限値以上であればよい。

[0041] このようなフェノール（Ａ）およびその他の成分の含有量を定量する方法としては、例えば、ＵＶ検出器を備えた高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクサイエンス製、Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ（登録商標））を用いた高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）等が挙げられる。

[0042] ［フェノール組成物の製造方法］

次に、第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法を説明する。

[0043] 第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法としては、以下の工程（Ａ）～（Ｄ）を含むことが好ましい。

（Ａ）第１の形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応中間液中で反応させ、前駆体を生成する工程。

（Ｂ）第２の形質転換体によって前駆体からフェノール組成物を生成し、フェノール組成物を含む反応液を得る工程。

（Ｃ）反応液中の形質転換体を除去する工程。

（Ｄ）反応液中のフェノール組成物を分離・濃縮する工程。

[0044] 〔（Ａ）第１の形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれ

る少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応中間液中で反応させ、前駆体を生成する工程〕

第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法としては、まず（Ａ）第１の形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応中間液中で反応させ、前駆体を生成する工程を行う。

本工程にて用いる各化合物と、反応条件について以下に詳述する。

[0045]（第１の形質転換体）

第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法において、第１の形質転換体としては、糖類から代謝により前駆体を生成できる形質転換体であれば、いずれの形質転換体を用いることができる。このときの前駆体とは、例えば、４－ヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。このような形質転換体としては、例えば、特許第６３２７６５３号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）または特許第６３２７６５４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）等が挙げられる。

[0046]　反応に先立ち、第１の形質転換体を好気条件下で培養させることが好ましい。培養温度および培養時間としては、形質転換体を培養することができ、かつ必要量以上の形質転換体を得ることができれば特に限定されない。培養温度としては、例えば２５℃以上３８℃以下である。培養時間としては、例えば１２時間以上４８時間以下である。

[0047]（培養用培地）

反応に先立つ第１の形質転換体の好気的培養に用いる培地は、炭素源、窒素源、無機塩類およびその他の栄養物質等を含有する天然培地または合成培地を用いることができる。

炭素源として、糖類（グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノース、ガラクトースのような単糖；スクロース、マルトース、

ラクトース、セロビオース、キシロビオース、トレハロースのような二糖；澱粉のような多糖；糖蜜等）、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等も用いることができる。

炭素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。炭素源の培地中の濃度は、使用する化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0048] 窒素源としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を使用できる。また、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等も使用できる。窒素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。窒素源の培地中の濃度は、使用する窒素化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

無機塩類としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩類は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。無機塩類の培地中の濃度は、使用する無機塩類によっても異なるが、例えば、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0049] 栄養物質としては、肉エキス、ペプトン、ポリペプトン、酵母エキス、乾燥酵母、コーンスティープリカー、脱脂粉乳、脱脂大豆塩酸加水分解物、動植物又は微生物菌体のエキスやそれらの分解物等が挙げられる。栄養物質の培地中の濃度は、使用する栄養物質によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

さらに、必要に応じて、ビタミン類を添加することもできる。ビタミン類としては、ビオチン、チアミン（ビタミンＢ１）、ピリドキシン（ビタミンＢ６）、パントテン酸、イノシトール、ニコチン酸等が挙げられる。

培地のｐＨは６以上８以下が好ましい。

[0050] 具体的な好ましい培地としては、Ａ培地〔Ｉｎｕｉ，Ｍ．ｅｔａｌ．，Ｍｅｔａｂｏｌｉｃ ａｎａｌｙｓｉｓ ｏｆ Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ ｄｕｒｉｎｇ ｌａｃｔａｔｅ ａｎｄ ｓｕｃｃｉｎａｔｅ ｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎｓ ｕｎｄｅｒ ｏｘｙｇｅｎ ｄｅｐｒｉｖａｔｉｏｎ ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．７：１８２－１９６（２００４）〕、ＢＴ培地〔Ｏｍｕｍａｓａｂａ，Ｃ．Ａ．ｅｔ ａｌ．，Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ ｇｌｙｃｅｒａｌｄｅｈｙｄｅ－３－ｐｈｏｓｐｈａｔｅ ｄｅｈｙｄｒｏｇｅｎａｓｅ ｉｓｏｆｏｒｍｓ ｗｉｔｈ ｏｐｐｏｓｉｔｅ，ＡＴＰ－ｄｅｐｅｎｄｅｎｔ ｒｅｇｕｌａｔｉｏｎ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．８：９１－１０３（２００４）〕等が挙げられる。これらの培地において、糖類濃度を上記範囲にして用いればよい。

[0051]（原料化合物）

原料化合物は第１の形質転換体が細胞内に取り込める化合物であることが好ましく、植物に多く含まれる等、工業的に利用し易いものであることがより好ましい。

上記原料化合物のうち、糖類としては、第１の形質転換体の代謝によりグルコースを生成し得る糖類が好ましく、グルコースがより好ましい。このような糖類にはグルコース単位を有するオリゴ糖および多糖類が含まれる。上記オリゴ糖および上記多糖類としては、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトースなどの単糖類；セロビオース、ショ糖、ラクトース、マルトース、トレハロース、キシロビオースなどの二糖類；デキストリン又は可溶性澱粉などの多糖類などが挙げられる。また、グルコースを用い

ることにより、前駆体の生成効率を向上させ、第一の実施形態のフェノール組成物の製造効率を向上させることができる観点から好ましい。

また、上記原料化合物のうち、第１の形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物としては、キナ酸、シキミ酸などが挙げられる。

また、例えばこれらの原料化合物を含む原料として、植物由来の原料を用いることができる。植物由来の原料としては、例えば、糖蜜や、わら（稲わら、大麦わら、小麦わら、ライ麦わら、オート麦わら等）、バガス、コーンストーバー等の非可食農産廃棄物や、スイッチグラス、ネピアグラス、ミスキャンサス等のエネルギー作物や、木くず、古紙などを糖化酵素などで糖化した、グルコースなどの複数の糖を含む糖化液を用いることもできる。

中でも、原料化合物としては、グルコース、コリスミ酸、キナ酸、シキミ酸が好ましく、これらを含む原料として、植物由来の原料を用いることが好ましい。

[0052]（反応中間液）

反応中間液としては、炭素源、窒素源、及び無機塩類等を含有する天然反応液または合成反応液を用いることができる。

炭素源としては、上記説明した原料化合物又はそれを含む糖蜜や糖化液などを用いればよい。また、炭素源として、糖類の他に、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等も用いることができる。

炭素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。

反応中間液中の原料化合物の濃度は、１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下が好ましく、２ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下がより好ましく、２ｗ／ｖ％以上５ｗ／ｖ％以下がさらに好ましい。

また、原料化合物を含む全炭素源の濃度は、２ｗ／ｖ％以上５ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0053] 窒素源としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を使用できる。また、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等も使用できる。窒素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。窒素源の反応中間液中の濃度は、使用する窒素化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

無機塩類としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。無機塩類の反応中間液中の濃度は、使用する無機塩によっても異なるが、例えば、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0054] 栄養物質としては、肉エキス、ペプトン、ポリペプトン、酵母エキス、乾燥酵母、コーンスティープリカー、脱脂粉乳、脱脂大豆塩酸加水分解物、動植物又は微生物菌体のエキスやそれらの分解物等が挙げられる。栄養物質の反応中間液中の濃度は、使用する栄養物質によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

さらに、必要に応じて、ビタミン類を添加することもできる。ビタミン類としては、ビオチン、チアミン（ビタミンＢ１）、ピリドキシン（ビタミンＢ６）、パントテン酸、イノシトール、ニコチン酸等が挙げられる。

反応中間液のｐＨは６以上８以下が好ましい。

[0055] 具体的な好ましい反応中間液としては、前述したＡ培地およびＢＴ培地等が挙げられる。これらの反応中間液において、糖類濃度を上記範囲にして用いればよい。

[0056] （反応条件）

反応温度、即ち第１の形質転換体の生存温度は、フェノール組成物の製造効率の観点から、２０℃以上が好ましく、２３℃以上がより好ましく、２５℃以上がさらに好ましい。また、上記生存温度は、同様の観点から、５０℃以下が好ましく、４８℃以下がより好ましく、４７℃以下がさらに好ましい。

反応時間は、フェノール組成物の製造効率の観点から、７日間以下が好ましく、５日間以下がより好ましく、３日間以下がさらに好ましい。また、上記反応時間は、反応が十分に進行すれば特に限定されないが、例えば、１日間以上である。

培養は、バッチ式、流加式、連続式の何れでもよい。中でも、フェノール組成物の製造効率の観点から、バッチ式が好ましい。

反応は、好気的条件で行ってもよく、還元条件で行ってもよい。第１の形質転換体自体のフェノール組成物の生産能力は、好気的条件下の方が高い。しかし、好気的条件下では第１の形質転換体が増殖するため、原料化合物が増殖のために消費され、その分、フェノール組成物の製造効率が低下する。

従って、好気的、かつ第１の形質転換体が増殖しない条件下で反応を行うのが好ましい。本明細書において「増殖しない」ことには、実質的に増殖しないこと、又は殆ど増殖しないことが含まれる。例えば、微生物の増殖に必須の化合物であるビオチン、チアミンなどのビタミン類、窒素源などの１種以上を欠乏、或いは制限させた反応液を用いることにより、第１の形質転換体の増殖を回避または抑制できる。

[0057] また、還元条件では、第１の形質転換体は実質的に増殖しないため、原料化合物が増殖のために消費されない分、前駆体の製造効率が向上し、結果としてフェノール組成物の製造効率が高くなる。

還元条件は、反応中間液の酸化還元電位で規定される。反応中間液の酸化還元電位は、－５００ｍＶ以上－２００ｍＶ以下が好ましく、－５００ｍＶ以上－１５０ｍＶ以下がより好ましい。

反応中間液の還元状態は簡便にはレサズリン指示薬（還元状態であれば、青色から無色への脱色）で推定できるが、正確には酸化還元電位差計（例え

ば、ＢＲＯＡＤＬＥＹ　ＪＡＭＥＳ社製、ＯＲＰ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｓ）を用いて測定できる。

[0058]　還元条件にある反応中間液の調整方法は、公知の方法を制限なく使用できる。例えば、反応中間液の液体媒体として、蒸留水などの代わりに反応中間液用水溶液を使用してもよく、反応中間液用水溶液の調整方法は、例えば硫酸還元微生物などの絶対嫌気性微生物用の培養液調整方法（Ｐｆｅｎｎｉｇ，Ｎ．ｅｔ ａｌ．，（１９８１）：Ｔｈｅ ｄｉｓｓｉｍｉｌａｔｏｒｙ ｓｕｌｆａｔｅ－ｒｅｄｕｃｉｎｇ ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｉｎ Ｔｈｅ Ｐｒｏｋａｒｙｏｔｅｓ，Ａ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｎ Ｈａｂｉｔａｔｓ Ｉｓｏｌａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｉｄｅｎｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ Ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｅｄ．ｂｙ Ｓｔａｒｒ，Ｍ．Ｐ．ｅｔ ａｌ．，ｐ９２６－９４０，Ｂｅｒｌｉｎ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ Ｖｅｒｌａｇ．）や「農芸化学実験書　第三巻、京都大学農学部　農芸化学教室編、１９９０年第２６刷、産業図書株式会社出版」などが参考となり、所望する還元条件下の水溶液を得ることができる。

具体的には、蒸留水などを加熱処理や減圧処理して溶解ガスを除去することにより、還元条件の反応中間液用水溶液を得ることができる。この場合、好ましくは１０ｍｍＨｇ以下、より好ましくは５ｍｍＨｇ以下、さらに好ましくは３ｍｍＨｇ以下の減圧下で、好ましくは１分以上６０分以下、より好ましくは５分以上４０分以下の条件で、蒸留水などを処理することにより、溶解ガス、特に溶解酸素を除去して還元条件下の反応中間液用水溶液を作成することができる。

[0059]　また、適当な還元剤（例えば、チオグリコール酸、アスコルビン酸、システィン塩酸塩、メルカプト酢酸、チオール酢酸、グルタチオン、硫化ソーダ等）を添加して還元条件の反応中間液用水溶液を調整することもできる。

これらの方法を適宜組み合わせることも有効な還元条件の反応中間液用水溶液の調整方法である。

[0060] 還元条件下で反応させる場合は、反応中も反応中間液を還元条件に維持することが好ましい。反応途中での還元条件を維持するために、反応系外からの酸素の混入を可能な限り防止することが望ましく、具体的には、反応系を窒素ガス等の不活性ガスや炭酸ガス等で封入する方法が挙げられる。酸素混入をより効果的に防止する方法としては、反応途中において第一の実施形態の第１の形質転換体内の代謝機能を効率よく機能させるために、反応系のｐＨ維持調整液の添加や各種栄養素溶解液を適宜添加する必要が生じる場合もあるが、このような場合には添加溶液から酸素を予め除去しておくことが有効である。

[0061] 〔（Ａ）’前駆体から第１の形質転換体を除去する工程〕

また、第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法において、フェノール組成物の収率の観点から、（Ａ）第１の形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応中間液中で反応させ、前駆体を生成する工程の後、かつ、後述の（Ｂ）第２の形質転換体によって前駆体からフェノール組成物を生成し、フェノール組成物を含む反応液を得る工程の前に、（Ａ）’前駆体から第１の形質転換体を除去する工程が含まれていてもよい。

（Ａ）’前駆体から第１の形質転換体を除去する工程においては、後述する（Ｃ）反応液中の形質転換体を除去する工程において例示されている、反応液の回収方法を用いることができる。反応液の回収方法を前駆体に適用することにより、前駆体から第１の形質転換体を除去して、前駆体を回収することができる。

[0062] 〔（Ｂ）第２の形質転換体によって前駆体からフェノール組成物を生成し、フェノール組成物を含む反応液を得る工程〕

次に、（Ｂ）第２の形質転換体によって前駆体からフェノール組成物を生成し、フェノール組成物を含む反応液を得る工程を行う。上記のようにして培養することにより、反応中間液中に前駆体が生産される。この反応中間液に

第２の形質転換体を加えることにより、前駆体からフェノール組成物を生成でき、フェノール組成物を含む反応液を得ることができる。

本工程にて用いる各化合物と、反応条件について以下に詳述する。

[0063]（第２の形質転換体）

第一の実施形態のフェノール組成物の製造方法において、第２の形質転換体としては、前駆体からフェノール組成物を生成できる形質転換体であれば、いずれの形質転換体を用いることができる。このときの前駆体とは、例えば、４－ヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。このような形質転換体としては、例えば、特許第５９３２６４９号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＰＨＥ７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９７６）、特許第５９９６４３４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＰＨＥ１８（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９５）、特許第５９３２６６０号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＰＨＥ２１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）または特許第５８８７２７７号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＰＨＥ３１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９９）等が挙げられる。

[0064]　反応に先立ち、第２の形質転換体を好気条件下で培養させることが好ましい。培養温度および培養時間としては、形質転換体を培養することができ、かつ必要量以上の形質転換体を得ることができれば特に限定されない。培養温度としては、例えば２５℃以上３８℃以下である。培養時間としては、例えば１２時間以上４８時間以下である。

[0065]（培養用培地）

反応に先立つ第２の形質転換体の好気的培養に用いる培地は、炭素源、窒素源、無機塩類およびその他の栄養物質等を含有する天然培地または合成培地を用いることができる。

炭素源として、糖類（グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノース、ガラクトースのような単糖；スクロース、マルトース、ラクトース、セロビオース、キシロビオース、トレハロースのような二糖；澱粉のような多糖；糖蜜等）、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グ

リセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等も用いることができる。

炭素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。炭素源の培地中の濃度は、使用する化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0066] 窒素源としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を使用できる。また、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等も使用できる。窒素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。窒素源の培地中の濃度は、使用する窒素化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

無機塩類としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。無機塩類の培地中の濃度は、使用する無機塩によっても異なるが、例えば、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0067] 栄養物質としては、肉エキス、ペプトン、ポリペプトン、酵母エキス、乾燥酵母、コーンスティープリカー、脱脂粉乳、脱脂大豆塩酸加水分解物、動植物又は微生物菌体のエキスやそれらの分解物等が挙げられる。栄養物質の培地中の濃度は、使用する栄養物質によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

さらに、必要に応じて、ビタミン類を添加することもできる。ビタミン類としては、ビオチン、チアミン（ビタミンＢ１）、ピリドキシン（ビタミンＢ６）、パントテン酸、イノシトール、ニコチン酸等が挙げられる。

培地のｐＨは６以上８以下が好ましい。

[0068] 具体的な好ましい培地としては、Ａ培地〔Ｉｎｕｉ，Ｍ．ｅｔａｌ．，ＭｅｔａｂｏｌｉｃａｎａｌｙｓｉｓｏｆＣｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍｇｌｕｔａｍｉｃｕｍｄｕｒｉｎｇｌａｃｔａｔｅａｎｄｓｕｃｃｉｎａｔｅｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎｓｕｎｄｅｒｏｘｙｇｅｎｄｅｐｒｉｖａｔｉｏｎｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．７：１８２－１９６（２００４）〕、ＢＴ培地〔Ｏｍｕｍａｓａｂａ，Ｃ．Ａ．ｅｔａｌ．，Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍｇｌｕｔａｍｉｃｕｍｇｌｙｃｅｒａｌｄｅｈｙｄｅ－３－ｐｈｏｓｐｈａｔｅｄｅｈｙｄｒｏｇｅｎａｓｅｉｓｏｆｏｒｍｓｗｉｔｈｏｐｐｏｓｉｔｅ，ＡＴＰ－ｄｅｐｅｎｄｅｎｔｒｅｇｕｌａｔｉｏｎ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．８：９１－１０３（２００４）〕等が挙げられる。これらの培地において、糖類濃度を上記範囲にして用いればよい。

[0069]（反応液）

反応液としては、上記工程（Ａ）で用いた反応中間液に加えて、さらに緩衝液、無機塩培地などを用いることができる。

反応液において、前駆体はナトリウム塩、カリウム塩のような塩；炭素数１～４のアルコールとのエステルなどであってもよい。中でも、塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。前駆体は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。

反応液中の前駆体の濃度は、１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下が好ましく、２ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下がより好ましく、２ｗ／ｖ％以上５ｗ／ｖ％以下がさらに好ましい。前駆体濃度が上記数値範囲内であることにより、フェノール組成物の製造効率がより向上する。

[0070] 緩衝液としては、リン酸バッファー、トリスバッファー、炭酸バッファーなどが挙げられる。緩衝液の濃度は、フェノール組成物の製造効率の観点から、１０ｍＭ以上１５０ｍＭ以下が好ましい。

[0071] 無機塩培地としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等の無機塩の１種又は２種以上を含む培地が挙げられる。中でも、硫酸マグネシウムを含む培地が好ましい。無機塩培地として、具体的には、Ａ培地〔Ｉｎｕｉ，Ｍ．ｅｔａｌ．，Ｍｅｔａｂｏｌｉｃ ａｎａｌｙｓｉｓ ｏｆ Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ ｄｕｒｉｎｇ ｌａｃｔａｔｅ ａｎｄ ｓｕｃｃｉｎａｔｅ ｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎｓ ｕｎｄｅｒ ｏｘｙｇｅｎ ｄｅｐｒｉｖａｔｉｏｎ ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．７：１８２－１９６（２００４）〕、ＢＴ培地〔Ｏｍｕｍａｓａｂａ，Ｃ．Ａ．ｅｔａｌ．，Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ ｇｌｙｃｅｒａｌｄｅｈｙｄｅ－３－ｐｈｏｓｐｈａｔｅ ｄｅｈｙｄｒｏｇｅｎａｓｅ ｉｓｏｆｏｒｍｓ ｗｉｔｈ ｏｐｐｏｓｉｔｅ，ＡＴＰ－ｄｅｐｅｎｄｅｎｔ ｒｅｇｕｌａｔｉｏｎ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．８：９１－１０３（２００４）〕等が挙げられる。無機塩類の培地中の濃度は、使用する無機塩によっても異なるが、通常、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0072] 反応液のｐＨは６以上８以下が好ましい。反応中は、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などを用いて、ｐＨコントローラー（例えば、エイブル株式会社製、型式：ＤＴ－１０２３）で、反応液のｐＨを中性付近、特に７となるようにコントロールしながら反応させることが好ましい。

[0073]（反応条件）

反応温度、即ち第２の形質転換体の生存温度は、フェノール組成物の製造効率の観点から、２０℃以上が好ましく、２３℃以上がより好ましく、２５℃以上がさらに好ましい。また、上記生存温度は、同様の観点から、５０℃以下が好ましく、４８℃以下がより好ましく、４７℃以下がさらに好ましい。

反応時間は、フェノール組成物の製造効率の観点から、７日間以下が好ましく、５日間以下がより好ましく、３日間以下がさらに好ましい。また、上記反応時間は、反応が十分に進行すれば特に限定されないが、例えば、１日間以上である。

培養は、バッチ式、流加式、連続式の何れでもよい。中でも、フェノール組成物の製造効率の観点から、バッチ式が好ましい。

[0074] 反応は、好気的条件で行ってもよいが、還元条件で行うことが好ましい。還元条件では、第２の形質転換体は増殖しないため、フェノール組成物の製造効率が高くなる。本明細書において「増殖しない」ことには、実質的に増殖しないこと、又は殆ど増殖しないことが含まれる。

還元条件は、反応液の酸化還元電位で規定される。反応中間液の酸化還元電位は、フェノール組成物の製造効率の観点から－５００ｍＶ以上－２００ｍＶ以上が好ましく、－５００ｍＶ以上－１５０ｍＶ以下がより好ましい。

反応液の還元状態は簡便にはレサズリン指示薬（還元状態であれば、青色から無色への脱色）で推定できるが、正確には酸化還元電位差計（例えば、ＢＲＯＡＤＬＥＹ　ＪＡＭＥＳ社製、ＯＲＰ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｓ）を用いて測定できる。

[0075] 還元条件にある反応液の調整方法は、公知の方法を制限なく使用できる。例えば、反応液の液体媒体として、蒸留水などの代わりに反応液用水溶液を使用してもよく、反応液用水溶液の調整方法は、例えば硫酸還元微生物などの絶対嫌気性微生物用の培養液調整方法（Ｐｆｅｎｎｉｇ，　Ｎ．　ｅｔ　ａｌ．，（１９８１）：Ｔｈｅ　ｄｉｓｓｉｍｉｌａｔｏｒｙ　ｓｕｌｆａｔｅ－ｒｅｄｕｃｉｎｇ　ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｉｎ　Ｔｈｅ　Ｐｒｏｋａｒｙｏｔｅｓ，Ａ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｎ　Ｈａｂｉｔａｔｓ　Ｉｓｏｌａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｉｄｅｎｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｅｄ．ｂｙ　Ｓｔａｒｒ，Ｍ．Ｐ．ｅｔ　ａｌ．，　ｐ９２６－９４０，　Ｂｅｒｌｉｎ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ　Ｖｅｒｌａｇ．）や「農芸化学実験書　第三巻、

京都大学農学部　農芸化学教室編、１９９０年第２６刷、産業図書株式会社出版」などが参考となり、所望する還元条件下の水溶液を得ることができる。

具体的には、蒸留水などを加熱処理や減圧処理して溶解ガスを除去することにより、還元条件の反応液用水溶液を得ることができる。この場合、好ましくは１０ｍｍＨｇ以下、より好ましくは５ｍｍＨｇ以下、さらに好ましくは３ｍｍＨｇ以下の減圧下で、好ましくは１分以上６０分以下、より好ましくは５分以上４０分以下の条件で、蒸留水などを処理することにより、溶解ガス、特に溶解酸素を除去して還元条件下の反応液用水溶液を作成することができる。

[0076]　また、適当な還元剤（例えば、チオグリコール酸、アスコルビン酸、システィン塩酸塩、メルカプト酢酸、チオール酢酸、グルタチオン、硫化ソーダ等）を添加して還元条件の反応液用水溶液を調整することもできる。

これらの方法を適宜組み合わせることも有効な還元条件の反応液用水溶液の調整方法である。

[0077]　還元条件下で反応させる場合は、反応中も反応液を還元条件に維持することが好ましい。反応途中での還元条件を維持するために、反応系外からの酸素の混入を可能な限り防止することが望ましく、具体的には、反応系を窒素ガス等の不活性ガスや炭酸ガス等で封入する方法が挙げられる。酸素混入をより効果的に防止する方法としては、反応途中において第一の実施形態の第２の形質転換体内の代謝機能を効率よく機能させるために、反応系のｐＨ維持調整液の添加や各種栄養素溶解液を適宜添加する必要が生じる場合もあるが、このような場合には添加溶液から酸素を予め除去しておくことが有効である。

[0078]〔（Ｃ）反応液中の形質転換体を除去する工程〕

そして、（Ｃ）反応液中の形質転換体を除去する工程を行う。上記のように培養することにより、反応液中にフェノールが生成されるが、反応液中には形質転換体が残存している。この形質転換体を除去することにより、フェノール組成物を含む反応液を回収できる。

[0079] 反応液の回収方法としては、反応液と形質転換体とを分離することが挙げられる。このとき、前述した（Ａ）’前駆体から第１の形質転換体を除去する工程を行い、反応液から第１の形質転換体と第２の形質転換体とを別々に分離してもよいし、（Ａ）’前駆体から第１の形質転換体を除去する工程を行わずに、反応液から第１の形質転換体および第２の形質転換体を同時に分離してもよい。

形質転換体の分離方法としては、公知の分離方法を用いることができる。公知の分離方法としては、例えば、静置による上清液の採取、膜ろ過、遠心分離などが挙げられる。これらの方法は、１種又は２種以上を適宜組み合わせて行うことができる。

[0080] 膜ろ過による処理条件としては、一般的なろ過条件で処理することができる。膜孔径は、フェノール組成物の製造効率を向上させる観点から、０．０１μｍ以上が好ましく、０．０３μｍ以上がより好ましく、０．０５μｍ以上がさらに好ましく、０．０７μｍ以上がさらに好ましく、０．１０μｍ以上がさらに好ましく、０．１５μｍ以上がさらに好ましく、０．２０μｍ以上がさらに好ましい。また、同様の観点から、３μｍ以下が好ましく、２μｍ以下がより好ましく、１μｍ以下がさらに好ましい。なお、膜孔径の測定方法としては、水銀圧入法、バブルポイント試験、細菌ろ過法等を用いた一般的な測定方法が挙げられるが、バブルポイント試験で求めた値を用いることが好ましい。膜ろ過で使用する膜の材質としては、例えば、高分子膜、セラミック膜、ステンレス膜等が挙げることができる。

[0081] 遠心分離に用いる遠心分離機としては、分離板型、円筒型、デカンター型等の一般的な機器を使用することができる。遠心分離する際の温度の下限値は、フェノール組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは０℃以上であり、より好ましくは１℃以上であり、さらに好ましくは３℃以上である。また、遠心分離する際の温度の上限値は、同様の観点から、好ましくは７０℃以下であり、より好ましくは５０℃以下であり、さらに好ましくは３０℃以下

であり、さらに好ましくは１０℃以下であり、さらに好ましくは５℃以下である。

[0082] また、相対遠心力と時間は適宜設定可能であるが、相対遠心力の下限値は、フェノール組成物の重合性を向上させる観点から、好ましくは３０００ｇ以上であり、より好ましくは５０００ｇ以上であり、さらに好ましくは７０００ｇ以上であり、さらに好ましくは１００００ｇ以上であり、さらに好ましくは１５０００ｇ以上である。また、相対遠心力の上限値は、フェノール組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは５００００ｇ以下であり、より好ましくは２５０００ｇ以下であり、さらに好ましくは２００００ｇ以下である。

同様に、時間の下限値は、フェノール組成物を用いて得られるポリマーの色調を向上させる観点から、好ましくは０．２分以上であり、より好ましくは０．５分以上であり、さらに好ましくは１分以上であり、さらに好ましくは５分以上である。また、時間の上限値は、フェノール組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは７５分以下、より好ましくは６０分以下、さらに好ましくは３０分以下であり、さらに好ましくは１５分以下であり、さらに好ましくは１０分以下である。

[0083] 〔（Ｄ）反応液中のフェノール組成物を分離・濃縮する工程〕

最後に、（Ｄ）反応液中のフェノール組成物を分離・濃縮する工程を行う。第一の実施形態においては、上記のようにして反応液中のフェノール組成物を回収することができるが、フェノール組成物中のフェノール濃度を向上させ、得られるポリマーの色調をより向上させるために、公知の方法でフェノール組成物を反応液から分離・濃縮する。そのような公知の方法として、蒸留法、浸透気化法、膜透過法、有機溶媒抽出法等が挙げられる。これらの方法は、１種又は２種以上を適宜組み合わせて行うことができる。

[0084] 蒸留法としては、公知の蒸留法のいずれを用いることができる。公知の蒸留法としては、特に限定されないが、蒸留塔を用いた常圧蒸留法、エバポレーターを用いた減圧蒸留法、水蒸気蒸留法、薄膜蒸留法などを使用することができる。

[0085] 浸透気化法とは、浸透気化膜を用い、浸透気化膜を透過させることで気体状態のフェノール組成物を得る方法をいう。浸透気化膜は、水よりもフェノールを優先的に透過する機能を有する。したがって、反応液中のフェノール組成物が、水よりも優先的に、供給側空間から浸透気化膜を透過して透過側空間に移動する。その結果、透過側空間に得られたフェノール組成物は、反応液よりもフェノール濃度の高いものとなる。このように、浸透気化法を用いることにより、反応液から気化状態のフェノール組成物を得るとともに、得られたフェノール組成物中のフェノール濃度を反応液よりも高くすることができる。

[0086] 浸透気化膜の形状としては、特に限定されず、例えば、袋状型、平膜型、中空糸型、管状型、スパイラル型等の緻密質膜を採用することができる。

[0087] このような浸透気化膜の平均厚さは、特に限定されないが、１０～５００μｍ程度であるのが好ましく、２０～４００μｍ程度であるのがより好ましい。浸透気化膜の平均厚さを前記範囲内に設定することにより、供給側空間と透過側空間とを確実に隔てることができ、反応液から気化状態のフェノール組成物をより確実に得ることができる。

[0088] また、浸透気化膜の材質は、特に限定されないが、例えば、ＤＤＲ型ゼオライト膜等の無機物膜や、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド等の高分子膜またはこれらの複合膜などが挙げられる。これらの中でも、好ましくは無機物膜であり、より好ましくはＤＤＲ型ゼオライト膜である。これにより、フェノールの分離性能を高めつつ、浸透気化膜の機械的特性を高めることができる。

[0089] ［用途］

第一の実施形態におけるフェノール組成物は、化石資源を原料とした従来の石油化学プロセスにより合成されたフェノール組成物と同様の用途に用いることができる。すなわち、第一の実施形態におけるフェノール組成物の用途としては、ビスフェノールＡの前駆体、ポリマーの原料、工業薬品、繊維などが挙げられる。

これらのうち、ポリマー用途に用いることが好ましい。すなわち、第一の実施形態におけるフェノール組成物を用いたポリマーは、第一の実施形態におけるフェノール組成物中のフェノール（Ａ）由来の構造単位を少なくとも含むポリマーである。

[0090] 第一の実施形態のポリマーとしては、合成にフェノールを必要とするポリマーであればいずれのポリマーであってもよい。第一の実施形態のフェノール組成物は環境適合性および得られるポリマーの色調のバランスが向上したものであることから、第一の実施形態のポリマーはフェノール樹脂であることが好ましい。

[0091] ＜第二の実施形態＞

［４－ヒドロキシ安息香酸組成物］

第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）を少なくとも含み、シキミ酸の含有量が、上記４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である。

[0092] このような４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、実測バイオ化率は、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）中に含まれる植物由来の炭素の量を示し、この値が大きいほど４－ヒドロキシ安息香酸組成物が自然由来の原料により構成されていることを表す。そのため、実測バイオ化率が大きいほど、カーボンニュートラルの観点から環境適合性が良好である。また、シキミ酸の含有量が０．０１２質量％以下であると、重合性がより好適となった４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得ることができる。

[0093] このような４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、後述する製造方法によって、特に（ｉ）原料化合物として特定の植物由来の原料を用いること、（ｉｉ）反応液に吸着材を添加させることによって不純物を除去すること、および（ｉｉｉ）回収時に純水にて洗浄を行うことによって作製することができる。

[0094] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）において、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す上記実測バイオ化率は、８０％以上１００％以下であり、８５％以上１００％以下が好ましく、９０％以上１００％以下がより好ましく、９５％以上１００％以下がさらに好ましい。上記実測バイオ化率が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になる。

[0095] このとき、４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率は、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて試料中の放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定し、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度と、から算出される。なお、この試験規格には、複数の分析法が示されているが、このうち、分析法Ｂ（ＡＭＳ法）が好ましく用いられる。分析法Ｂには、例えば、ＮＥＣ社製、加速器質量分析装置ペレトロンＡＭＳ等の分析装置が用いられる。

[0096] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、シキミ酸の含有量の上限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下であり、０．００８質量％以下が好ましく、０．００６質量％以下がより好ましく、０．００３質量％以下がさらに好ましく、０．００１質量％以下がさらに好ましい。シキミ酸の含有量が上記上限値以下であることにより、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性がより好適となる。

また、シキミ酸の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば０．０００質量％以上である。このとき、０．０００質量％というのは、シキミ酸の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

[0097] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下が好ましく、９６質量％以上１００質量％以下がより好ましく、９７質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９８質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９９質量％以上１００質量％以下がさらに好ましい。上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性がより好適となる。

なお、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が１００質量％であるときは、上述したシキミ酸の含有量および後述するその他の成分の含有量は０．０００質量％である。このとき、シキミ酸およびその他の成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

[0098] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つの形質転換体の生成物を少なくとも含むことが好ましい。上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が上記生成物を少なくとも含むことにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性がより好適となる。

[0099] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含むことにより、重合性がより好適となる理由としては、重合性に悪影響を及ぼし得る極微量の成分の存在が比較的低く抑えられているからだと推測される。

ここで、形質転換体由来の極微量の成分は極めて多数にのぼり、かつ、上記極微量の成分の含有量は検出限界未満であり分析することができない。その

ため、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含む態様は、本態様の特徴部分を物の構造又は特性により直接特定することは不可能であり、およそ実際的ではないといえ、いわゆる「不可能・非実際的事情」が存在すると考えられる。

[0100]（その他の成分）

第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、環境適合性と重合性のバランスを低下させない範囲であれば、上述した成分以外のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、以下の化合物からなる群から選択される一種又は二種以上が挙げられる。

グルコース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトースなどの単糖類；セロビオース、ショ糖、ラクトース、マルトース、トレハロース、キシロビオースなどの二糖類；デキストリン又は可溶性澱粉などの多糖類などの糖類等。

マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等。

塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等。

リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等。

[0101] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、その他の上記成分の含有量は、５質量％以下が好ましく、４質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましく、２質量％以下がさらに好ましく、１質量％以下がさらに好ましい。その他の上記成分の含有量が上記上限値以下であることにより、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性がより好適となる。

また、その他の上記成分の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば０．０００質量％以上である。このとき、０．０００質量％というのは、その他の上記成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

なお、第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、その他の上記成分を複数含む場合は、その他の上記成分を合計した含有量が上記上限値以下および上記下限値以上であればよい。

[0102] このようなシキミ酸、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）およびその他の成分の含有量を定量する方法としては、例えば、ＵＶ検出器を備えた高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクサイエンス製、Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ（登録商標））を用いた高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）等が挙げられる。

[0103] 第二の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法は後述する。

[0104] ＜第三の実施形態＞

［４－ヒドロキシ安息香酸組成物］

第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）を少なくとも含み、２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下である。

[0105] このような４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、実測バイオ化率は、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）中に含まれる植物由来の炭素の量を示し、この値が大きいほど４－ヒドロキシ安息香酸組成物が自然由来の原料により構成されていることを表す。そのため、実測バイオ化率が大きいほど、カーボンニュートラルの観点から環境適合性が良好である。また、上記吸光度が０．０１５以下であると、植物由来の原料を用いた場合でも色調がより好適となった４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得ることができる。

[0106] このような４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、後述する製造方法によって、特に（ｉ）原料化合物として特定の植物由来の原料を用いること、（ｉｉ）反応液に吸着材を添加させることによって不純物を除去すること、および（ｉｉｉ）回収時に純水にて洗浄を行うことによって作製することができる。

[0107] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）において、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す上記実測バイオ化率は、８０％以上１００％以下であり、８５％以上１００％以下が好ましく、９０％以上１００％以下がより好ましく、９５％以上１００％以下がさらに好ましい。上記実測バイオ化率が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になる。

[0108] このとき、４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率は、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて試料中の放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定し、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度と、から算出される。なお、この試験規格には、複数の分析法が示されているが、このうち、分析法Ｂ（ＡＭＳ法）が好ましく用いられる。分析法Ｂには、例えば、ＮＥＣ社製、加速器質量分析装置ペレトロンＡＭＳ等の分析装置が用いられる。

[0109] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度の上限値は０．０１５以下であり、好ましくは０．０１３以下であり、より好ましくは０．０１０以下であり、さらに好ましくは０．００６以下である。４２５ｎｍの波長における吸光度が上記上限値以下であることにより、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調がより好適となる。

また、２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度の下限値は特に限定されないが、例えば０．０００以上であり、環境適合性および製造効率の観点からは、好ましくは０．００１以上であり、０．００３以上であってもよい。このとき、吸光度が０．０００というのは、４２５ｎｍの波長における吸光度が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

[0110] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下が好ましく、９６質量％以上１００質量％以下がより好ましく、９７質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９８質量％以上１００質量％以下がさらに好ましく、９９質量％以上１００質量％以下がさらに好ましい。上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が上記数値範囲内であることにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調がより好適となる。

なお、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が１００質量％であるときは、後述するその他の成分の含有量は０．０００質量％である。このとき、その他の成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

[0111] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０

１８４９）から選択される１つまたは２つの形質転換体の生成物を少なくとも含むことが好ましい。上記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が上記生成物を少なくとも含むことにより、カーボンニュートラルの観点から環境適合性がより良好になることに加え、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調がより好適となる。

[0112] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含むことにより、色調がより好適となる理由としては、色調に悪影響を及ぼし得る極微量の成分の存在が比較的低く抑えられているからだと推測される。

ここで、形質転換体由来の極微量の成分は極めて多数にのぼり、かつ、上記極微量の成分の含有量は検出限界未満であり分析することができない。そのため、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）が形質転換体ＨＢＡ－２および形質転換体ＨＢＡ－４７から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含む態様は、本態様の特徴部分を物の構造又は特性により直接特定することは不可能であり、およそ実際的ではないといえ、いわゆる「不可能・非実際的事情」が存在すると考えられる。

[0113] （その他の成分）

第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、環境適合性と色調のバランスを低下させない範囲であれば、上述した成分以外のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、以下の化合物からなる群から選択される一種又は二種以上が挙げられる。

グルコース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトースなどの単糖類；セロビオース、ショ糖、ラクトース、マルトース、トレハロース、キシロビオースなどの二糖類；デキストリン又は可溶性澱粉などの多糖類などの糖類等。

マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等。

塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等。

リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等。

[0114] 第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、その他の上記成分の含有量は、５質量％以下が好ましく、４質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましく、２質量％以下がさらに好ましく、１質量％以下がさらに好ましい。その他の上記成分の含有量が上記上限値以下であることにより、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調がより好適となる。

また、その他の上記成分の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば０．０００質量％以上である。このとき、０．０００質量％というのは、その他の上記成分の含有量が検出下限以下であり、定量によって検出できない場合も含む。

なお、第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物において、その他の上記成分を複数含む場合は、その他の上記成分を合計した含有量が上記上限値以下および上記下限値以上であればよい。

[0115] このような４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）およびその他の成分の含有量を定量する方法としては、例えば、ＵＶ検出器を備えた高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクサイエンス製、Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ（登録商標））を用いた高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ガスクロ

マトグラフィー質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）等が挙げられる。

[0116] ［４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法］

次に、第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法を説明する。

[0117] 第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法としては、以下の工程（Ａ）～（Ｃ）を含むことが好ましい。

（Ａ）形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応液中で反応させる工程。

（Ｂ）反応液の不純物を除去する工程。

（Ｃ）反応液中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収する工程。

[0118] 〔（Ａ）形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応液中で反応させる工程〕

第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法としては、まず（Ａ）形質転換体と、糖類、上記形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物またはコリスミ酸およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の原料化合物と、を含有する反応液中で反応させる工程を行う。

本工程にて用いる各化合物と、反応条件について以下に詳述する。

[0119] （形質転換体）

第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造方法において、形質転換体としては、糖類から代謝により４－ヒドロキシ安息香酸を生成できる形質転換体であれば、いずれの形質転換体を用いることができる。このような形質転換体としては、例えば、特許第６３２７６５３号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０

１８３８）または特許第６３２７６５４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）等が挙げられる。

[0120]　反応に先立ち、形質転換体を好気条件下で培養させることが好ましい。培養温度および培養時間としては、形質転換体を培養することができ、かつ必要量以上の形質転換体を得ることができれば特に限定されない。培養温度としては、例えば２５℃以上３８℃以下である。培養時間としては、例えば１２時間以上４８時間以下である。

[0121]（培養用培地）

反応に先立つ形質転換体の好気的培養に用いる培地は、炭素源、窒素源、無機塩類およびその他の栄養物質等を含有する天然培地または合成培地を用いることができる。

炭素源として、糖類（グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノース、ガラクトースのような単糖；スクロース、マルトース、ラクトース、セロビオース、キシロビオース、トレハロースのような二糖；澱粉のような多糖；糖蜜等）、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等も用いることができる。

炭素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。炭素源の培地中の濃度は、使用する化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0122]　窒素源としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を使用できる。また、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等も使用できる。窒素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。窒素源の培地中の濃度は、使用する窒素化合

物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

無機塩類としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩類は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。無機塩類の培地中の濃度は、使用する無機塩類によっても異なるが、例えば、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0123] 栄養物質としては、肉エキス、ペプトン、ポリペプトン、酵母エキス、乾燥酵母、コーンスティープリカー、脱脂粉乳、脱脂大豆塩酸加水分解物、動植物又は微生物菌体のエキスやそれらの分解物等が挙げられる。栄養物質の培地中の濃度は、使用する栄養物質によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

さらに、必要に応じて、ビタミン類を添加することもできる。ビタミン類としては、ビオチン、チアミン（ビタミンＢ１）、ピリドキシン（ビタミンＢ６）、パントテン酸、イノシトール、ニコチン酸等が挙げられる。

培地のｐＨは６以上８以下が好ましい。

[0124] 具体的な好ましい培地としては、Ａ培地〔Ｉｎｕｉ，Ｍ．ｅｔａｌ．，ＭｅｔａｂｏｌｉｃａｎａｌｙｓｉｓｏｆＣｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍｇｌｕｔａｍｉｃｕｍｄｕｒｉｎｇｌａｃｔａｔｅａｎｄｓｕｃｃｉｎａｔｅｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎｓｕｎｄｅｒｏｘｙｇｅｎｄｅｐｒｉｖａｔｉｏｎｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．７：１８２－１９６（２００４）〕、ＢＴ培地〔Ｏｍｕｍａｓａｂａ，Ｃ．Ａ．ｅｔａｌ．，Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍｇｌｕｔａｍｉｃｕｍｇｌｙｃｅｒａｌｄｅｈｙｄｅ－３－ｐｈｏｓｐｈａｔｅｄｅｈｙｄｒｏｇｅｎａｓｅｉｓｏｆｏｒｍｓｗｉｔｈｏｐｐｏｓｉｔｅ，ＡＴＰ－ｄｅｐｅｎｄｅｎｔｒｅｇｕｌａｔｉｏｎ．Ｊ．Ｍｏｌ．Ｍｉｃｒｏｂｉｏｌ．Ｂｉｏ

ｔｅｃｈｎｏｌ．　８：９１－１０３　（２００４）〕等が挙げられる。これらの培地において、糖類濃度を上記範囲にして用いればよい。

[0125]（原料化合物）

原料化合物は形質転換体が細胞内に取り込める化合物であることが好ましく、植物に多く含まれる等、工業的に利用し易いものであることがより好ましい。

上記原料化合物のうち、糖類としては、形質転換体の代謝によりグルコースを生成し得る糖類が好ましく、グルコースがより好ましい。このような糖類にはグルコース単位を有するオリゴ糖および多糖類が含まれる。上記オリゴ糖および上記多糖類としては、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトースなどの単糖類；セロビオース、ショ糖、ラクトース、マルトース、トレハロース、キシロビオースなどの二糖類；デキストリン又は可溶性澱粉などの多糖類などが挙げられる。また、グルコースを用いることにより、第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させることができる観点から好ましい。

また、上記原料化合物のうち、形質転換体が代謝によりコリスミ酸を生成し得る化合物としては、キナ酸、シキミ酸などが挙げられる。

また、例えばこれらの原料化合物を含む原料として、植物由来の原料を用いることができる。植物由来の原料としては、例えば、糖蜜や、わら（稲わら、大麦わら、小麦わら、ライ麦わら、オート麦わら等）、バガス、コーンストーバー等の非可食農産廃棄物や、スイッチグラス、ネピアグラス、ミスキャンサス等のエネルギー作物や、木くず、古紙などを糖化酵素などで糖化した、グルコースなどの複数の糖を含む糖化液を用いることもできる。

中でも、原料化合物としては、グルコース、コリスミ酸、キナ酸、シキミ酸が好ましく、これらを含む原料として、植物由来の原料を用いることが好ましい。

[0126]（反応液）

反応液としては、炭素源、窒素源、及び無機塩類等を含有する天然反応液または合成反応液を用いることができる。

炭素源としては、上記説明した原料化合物又はそれを含む糖蜜や糖化液などを用いればよい。また、炭素源として、糖類の他に、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセリンのような糖アルコール；酢酸、クエン酸、乳酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸のような有機酸；エタノール、プロパノールのようなアルコール；ノルマルパラフィンのような炭化水素等も用いることができる。

炭素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。

反応液中の原料化合物の濃度は、１ｗ／ｖ％以上２０ｗ／ｖ％以下が好ましく、２ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下がより好ましく、２ｗ／ｖ％以上５ｗ／ｖ％以下がさらに好ましい。

また、原料化合物を含む全炭素源の濃度は、２ｗ／ｖ％以上５ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0127] 窒素源としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムのような無機又は有機アンモニウム化合物、尿素、アンモニア水、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等を使用できる。また、コーンスティープリカー、肉エキス、ペプトン、ＮＺ－アミン、蛋白質加水分解物、アミノ酸等の含窒素有機化合物等も使用できる。窒素源は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。窒素源の反応液中の濃度は、使用する窒素化合物によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

無機塩類としては、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩類は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。無機塩類の反応液中の濃度は、使用する無機塩類によっても異なるが、例えば、０．０１ｗ／ｖ％以上１ｗ／ｖ％以下とすればよい。

[0128] 栄養物質としては、肉エキス、ペプトン、ポリペプトン、酵母エキス、乾燥酵母、コーンスティープリカー、脱脂粉乳、脱脂大豆塩酸加水分解物、動植物又は微生物菌体のエキスやそれらの分解物等が挙げられる。栄養物質の培地中の濃度は、使用する栄養物質によっても異なるが、例えば、０．１ｗ／ｖ％以上１０ｗ／ｖ％以下とすればよい。

さらに、必要に応じて、ビタミン類を添加することもできる。ビタミン類としては、ビオチン、チアミン（ビタミンＢ１）、ピリドキシン（ビタミンＢ６）、パントテン酸、イノシトール、ニコチン酸等が挙げられる。

反応液のｐＨは６以上８以下が好ましい。

[0129] 具体的な好ましい反応液としては、前述したＡ培地およびＢＴ培地等が挙げられる。これらの反応液において、糖類濃度を上記範囲にして用いればよい。

[0130] （反応条件）

反応温度、即ち形質転換体の生存温度は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率の観点から、２０℃以上が好ましく、２３℃以上がより好ましく、２５℃以上がさらに好ましい。また、上記生存温度は、同様の観点から、５０℃以下が好ましく、４８℃以下がより好ましく、４７℃以下がさらに好ましい。

反応時間は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率の観点から、７日間以下が好ましく、５日間以下がより好ましく、３日間以下がさらに好ましい。また、上記反応時間は、反応が十分に進行すれば特に限定されないが、例えば、１日間以上である。

培養は、バッチ式、流加式、連続式の何れでもよい。中でも、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率の観点から、バッチ式が好ましい。

反応は、好気的条件で行ってもよく、還元条件で行ってもよい。形質転換体自体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の生産能力は、好気的条件下の方が高い。しかし、好気的条件下では形質転換体が増殖するため、原料化合物が増殖

のために消費され、その分、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率が低下する。

従って、好気的、かつ形質転換体が増殖しない条件下で反応を行うのが好ましい。本明細書において「増殖しない」ことには、実質的に増殖しないこと、又は殆ど増殖しないことが含まれる。例えば、微生物の増殖に必須の化合物であるビオチン、チアミンなどのビタミン類、窒素源などの１種以上を欠乏、或いは制限させた反応液を用いることにより、形質転換体の増殖を回避または抑制できる。

[0131] また、還元条件では、形質転換体は実質的に増殖しないため、原料化合物が増殖のために消費されない分、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率が高くなる。

還元条件は、反応液の酸化還元電位で規定される。反応液の酸化還元電位は、－５００ｍＶ以上－２００ｍＶ以下が好ましく、－５００ｍＶ以上－１５０ｍＶ以下がより好ましい。

反応液の還元状態は簡便にはレサズリン指示薬（還元状態であれば、青色から無色への脱色）で推定できるが、正確には酸化還元電位差計（例えば、ＢＲＯＡＤＬＥＹ　ＪＡＭＥＳ社製、ＯＲＰ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅｓ）を用いて測定できる。

[0132] 還元条件にある反応液の調整方法は、公知の方法を制限なく使用できる。例えば、反応液の液体媒体として、蒸留水などの代わりに反応液用水溶液を使用してもよく、反応液用水溶液の調整方法は、例えば硫酸還元微生物などの絶対嫌気性微生物用の培養液調整方法（Ｐｆｅｎｎｉｇ，　Ｎ．　ｅｔ　ａｌ．，（１９８１）：Ｔｈｅ　ｄｉｓｓｉｍｉｌａｔｏｒｙ　ｓｕｌｆａｔｅ－ｒｅｄｕｃｉｎｇ　ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｉｎ　Ｔｈｅ　Ｐｒｏｋａｒｙｏｔｅｓ，Ａ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｎ　Ｈａｂｉｔａｔｓ　Ｉｓｏｌａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｉｄｅｎｔｉｆｉｃａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｂａｃｔｅｒｉａ，Ｅｄ．ｂｙ　Ｓｔａｒｒ，Ｍ．Ｐ．ｅｔ　ａｌ．，　ｐ９２６－９４０，　Ｂｅｒｌｉｎ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ　Ｖｅｒｌａｇ．）や「農芸化学実験書　第三巻、

京都大学農学部　農芸化学教室編、１９９０年第２６刷、産業図書株式会社出版」などが参考となり、所望する還元条件下の水溶液を得ることができる。

具体的には、蒸留水などを加熱処理や減圧処理して溶解ガスを除去することにより、還元条件の反応液用水溶液を得ることができる。この場合、好ましくは１０ｍｍＨｇ以下、より好ましくは５ｍｍＨｇ以下、さらに好ましくは３ｍｍＨｇ以下の減圧下で、好ましくは１分以上６０分以下、より好ましくは５分以上４０分以下の条件で、蒸留水などを処理することにより、溶解ガス、特に溶解酸素を除去して還元条件下の反応液用水溶液を作成することができる。

[0133]　また、適当な還元剤（例えば、チオグリコール酸、アスコルビン酸、システィン塩酸塩、メルカプト酢酸、チオール酢酸、グルタチオン、硫化ソーダ等）を添加して還元条件の反応液用水溶液を調整することもできる。

これらの方法を適宜組み合わせることも有効な還元条件の反応液用水溶液の調整方法である。

[0134]　還元条件下で反応させる場合は、反応中も反応液を還元条件に維持することが好ましい。反応途中での還元条件を維持するために、反応系外からの酸素の混入を可能な限り防止することが望ましく、具体的には、反応系を窒素ガス等の不活性ガスや炭酸ガス等で封入する方法が挙げられる。酸素混入をより効果的に防止する方法としては、反応途中において第二の実施形態および第三の実施形態の形質転換体内の代謝機能を効率よく機能させるために、反応系のｐＨ維持調整液の添加や各種栄養素溶解液を適宜添加する必要が生じる場合もあるが、このような場合には添加溶液から酸素を予め除去しておくことが有効である。

[0135]〔（Ｂ）反応液の不純物を除去する工程〕

次に、（Ｂ）反応液の不純物を除去する工程を行う。上記のようにして培養することにより、反応液中に４－ヒドロキシ安息香酸組成物が生産される。反応液を回収することにより４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収できるが、反応液中には形質転換体、未反応の原料化合物、形質転換体の副生物および反

応液そのものに含まれる成分といった４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調に影響する成分が含まれている。そのため、反応液からこれらの成分を除去することによって、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調をより向上させることができる。

このような４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調に影響する成分としては、形質転換体が生産する様々な中間代謝物質や、前述した「その他の成分」、「培地」などに含有される物質や、特定の元素等が挙げられる。

上記中間代謝物質としては、例えば、シキミ酸、デヒドロシキミ酸、キナ酸、プロトカテク酸、アミノ酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、上記特定の元素としては、例えば、窒素、リン、カリウム、マグネシウム、ナトリウム、鉄、マンガン、亜鉛、コバルト等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0136] 第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を作製する際の反応液の不純物を除去する方法としては、形質転換体の分離と、化学成分の吸着の両方を行う。この両方を行うことにより、４－ヒドロキシ安息香酸組成物から不純物をより除去することができ、結果として４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調をより向上させることができる。

[0137] まず、形質転換体の分離方法について説明する。

形質転換体の分離方法としては、公知の分離方法を用いることができるが、例えば、静置による上澄みの採取、膜ろ過、遠心分離などが挙げられる。これらの方法は、１種又は２種以上を適宜組み合わせて行うことができる。

[0138] 膜ろ過による処理条件としては、一般的なろ過条件で処理することができる。膜孔径は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、０．０１μｍ以上が好ましく、０．０３μｍ以上がより好ましく、０．０５μｍ以上がさらに好ましく、０．０７μｍ以上がさらに好ましく、０．１０μｍ以上がさらに好ましく、０．１５μｍ以上がさらに好ましく、０．２０μｍ以上がさらに好ましい。また、同様の観点から、３μｍ以下が好ましく、２μｍ以下がより好ましく、１μｍ以下がさらに好ましい。なお、膜孔径の測定

方法としては、水銀圧入法、バブルポイント試験、細菌ろ過法等を用いた一般的な測定方法が挙げられるが、バブルポイント試験で求めた値を用いることが好ましい。膜ろ過で使用する膜の材質としては、例えば、高分子膜、セラミック膜、ステンレス膜等が挙げることができる。

[0139] 遠心分離に用いる遠心分離機としては、分離板型、円筒型、デカンター型等の一般的な機器を使用することができる。遠心分離する際の温度の下限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは５℃以上であり、より好ましくは１０℃以上であり、さらに好ましくは２０℃以上である。また、遠心分離する際の温度の上限値は、同様の観点から、好ましくは７０℃以下であり、より好ましくは６０℃以下であり、さらに好ましくは４０℃以下である。

[0140] また、遠心分離する際の相対遠心力と時間は適宜設定可能であるが、相対遠心力の下限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調を向上させる観点から、好ましくは３０００ｇ以上であり、より好ましくは５０００ｇ以上であり、さらに好ましくは７０００ｇ以上であり、さらに好ましくは１００００ｇ以上であり、さらに好ましくは１５０００ｇ以上である。また、相対遠心力の上限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは５００００ｇ以下であり、より好ましくは２５０００ｇ以下であり、さらに好ましくは２００００ｇ以下である。

同様に、時間の下限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調を向上させる観点から、好ましくは０．２分以上であり、より好ましくは０．５分以上であり、さらに好ましくは１分以上である。また、時間の上限値は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、好ましくは７５分以下、より好ましくは６０分以下、さらに好ましくは３０分以下である。

[0141] 次に、化学成分の吸着方法について説明する。

化学成分の吸着方法としては、例えば、上記の方法によって形質転換体を除去した後の反応液に対して、４－ヒドロキシ安息香酸に活性を持たない吸着材を添加することが挙げられる。

上記吸着材としては、４－ヒドロキシ安息香酸に活性を持たず、かつ未反応の原料化合物および反応液そのものに含まれる成分を吸着できるものであれば特に限定されない。このような吸着材としては、例えば、天然物系吸着材（天然ゼオライト、銀ゼオライト、酸性白土等）、又は合成物系吸着材（合成ゼオライト、モレキュラーシーブ、細菌吸着ポリマー、ヒドロキシアパタイト、リン鉱石、チタン珪酸塩、シリカゲル、シリカアルミナゲル、多孔質ガラス等）等の無機系吸着材；粉末状活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭、ブロック状活性炭、押出成形活性炭、成形活性炭、合成物系粒状活性炭、合成物系繊維状活性炭等の活性炭；例えば、分子吸着樹脂、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、キレート樹脂、キレート繊維等の有機系吸着材が挙げられる。

これらの中でも、環境適合性の観点から、活性炭を用いることが好ましい。

[0142] 第二の実施形態において、添加する吸着材の量としては、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調をより向上させる観点から、反応液１００ｇに対して、好ましくは０．１ｇ以上であり、より好ましくは０．２ｇ以上であり、さらに好ましくは０．３ｇ以上であり、さらに好ましくは０．４ｇ以上である。

また、第二の実施形態において、添加する吸着材の量の上限値は特に限定されないが、後述する（Ｃ）反応液中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収する工程の作業効率の観点から、反応液１００ｇに対して、好ましくは５．０ｇ以下であり、より好ましくは４．０ｇ以下であり、さらに好ましくは３．０ｇ以下であり、さらに好ましくは２．０ｇ以下であり、さらに好ましくは１．０ｇ以下であり、さらに好ましくは０．５ｇ以下である。

[0143] 第三の実施形態において、添加する吸着材の量としては、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の色調をより向上させる観点から、反応液１００ｇに対して、好ましくは０．３ｇ以上であり、より好ましくは０．５ｇ以上であり、さらに好

ましくは０．８ｇ以上であり、さらに好ましくは１．０ｇ以上であり、さらに好ましくは１．５ｇ以上であり、さらに好ましくは１．８ｇ以上であり、さらに好ましくは２．０ｇ以上である。

また、第三の実施形態において、添加する吸着材の量の上限値は特に限定されないが、後述する（Ｃ）反応液中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収する工程の作業効率の観点から、反応液１００ｇに対して、好ましくは５．０ｇ以下であり、より好ましくは４．０ｇ以下であり、さらに好ましくは３．０ｇ以下であり、さらに好ましくは２．５ｇ以下であり、さらに好ましくは２．１ｇ以下である。

[0144] 〔（Ｃ）反応液中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収する工程〕

そして、（Ｃ）反応液中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を回収する工程を行う。上記のように不純物を除去することにより比較的純度の高い４－ヒドロキシ安息香酸組成物を含む反応液とすることができるが、さらに、公知の方法で４－ヒドロキシ安息香酸組成物を反応液から分離することもできる。そのような公知の方法として、晶析法、膜分離法、有機溶媒抽出法、各種吸着法（イオン交換樹脂、合成吸着材などを使用）等が挙げられる。

[0145] また、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の回収後、必要に応じて、４－ヒドロキシ安息香酸組成物を洗浄する工程や精製する工程を設けるようにしてもよい。

[0146] ４－ヒドロキシ安息香酸組成物を洗浄する工程としては、公知の洗浄方法を用いることができる。公知の洗浄方法としては、例えば、超音波洗浄、撹拌洗浄、流通洗浄、浸漬洗浄等が挙げられる。これらの中でも、撹拌洗浄が好ましい。

洗浄溶媒としては、４－ヒドロキシ安息香酸組成物を溶解させず、不純物のみを溶解させる洗浄溶媒が好ましい。そのような洗浄溶媒としては、例えば、純水が好ましい。ここで、純水とは導電率が１ＭΩ・ｃｍ以上の水を指す。上記導電率を満たす水は純度が高く、含有される塩素や塩類等の不純物が非常に少ない。

[0147] ４－ヒドロキシ安息香酸組成物を洗浄する工程における洗浄溶媒の量は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調をより向上させる観点から、得られた４－ヒドロキシ安息香酸組成物の質量に対して７倍量以上が好ましく、８倍量以上がより好ましく、９倍量以上がさらに好ましく、１０倍量以上がさらに好ましい。

また、洗浄溶媒の量は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、５０倍量以下が好ましく、２５倍量以下がより好ましく、１５倍量以下がさらに好ましく、１２倍量以下がさらに好ましい。

[0148] ４－ヒドロキシ安息香酸組成物を洗浄する工程における洗浄回数は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の重合性および色調をより向上させる観点から、１回以上が好ましく、２回以上がより好ましく、３回以上がさらに好ましい。

また、洗浄回数は、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の製造効率を向上させる観点から、１０回以下が好ましく、７回以下がより好ましく、５回以下がさらに好ましく、４回以下がさらに好ましい。

[0149] ［用途］

第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、化石資源を原料とした従来の石油化学プロセスにより合成された４－ヒドロキシ安息香酸組成物と同様の用途に用いることができる。すなわち、第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物の用途としては、ポリエステル、ポリエステル樹脂、ポリエステル繊維、液晶ポリエステル、液晶ポリエステル樹脂、液晶ポリエステル繊維等のポリマー原料、防腐剤であるパラベンの合成原料、染料、顔料、接着性樹脂、可塑剤などが挙げられる。

これらのうち、ポリマー用途に用いることが好ましい。すなわち、第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物を用いたポリマーは、第二の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物由来の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）または第三の実施形態における４－ヒドロキシ

安息香酸組成物由来の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の構造を少なくとも含むポリマーである。

[0150] 第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、上述のように環境適合性と重合性のバランスまたは環境適合性と色調のバランスが向上したものである。そのため、環境適合性と重合性または環境適合性と色調を高度に両立した、バイオマスプラスチック用のポリマー（バイオベースポリマー）に好ましく用いることができる。

[0151] 第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物を用いたポリマーを用いた製品の例としては、各種電源コード、電気機器、各種部品、建材、家具、釣り糸などの釣り具、漁網、ロープ、液晶ポリマー等が挙げられる。

[0152] 第二の実施形態および第三の実施形態のポリマーとしては、液晶ポリマーであることが好ましい。第二の実施形態のポリマーに含まれる４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）および第三の実施形態のポリマーに含まれる４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の構造は、その分子形状が細長く、扁平で分子の長鎖に沿って剛性が高い分子鎖（この剛性が高い分子鎖は例えば「メソゲン骨格」と呼称されている）を有する。そして、第二の実施形態および第三の実施形態における４－ヒドロキシ安息香酸組成物は、上述のように環境適合性と重合性のバランスまたは環境適合性と色調のバランスが向上したものである。すなわち、第二の実施形態および第三の実施形態のポリマーは、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の環境適合性と重合性のバランスまたは環境適合性と色調のバランスが向上したことに由来する、環境適合性、熱伝導性および機械的強度のバランスが向上した液晶ポリマーとして好適に用いることができる。

[0153] ここで、液晶ポリマーとしては、液晶ポリマーを用いて得られる下流製品の特性を著しく損なわない範囲であれば、第二の実施形態および第三の実施形態のポリマーに加えて、必要な特性に応じて補強剤等の添加剤が含有されていてもよい。

ここで添加剤としては、例えばガラス繊維、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維などの繊維状補強剤；ホウ酸アルミニウムウィスカー、チタン酸カリウムウィスカーなどの針状の補強剤；ガラスビーズ、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ドロマイトなどの無機充填剤；フッ素樹脂、金属石鹸類などの離型改良剤；染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などが挙げられる。これらの添加剤は二種以上を併用してもよい。

[0154] また、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸金属塩、フルオロカーボン系界面活性剤等の外部滑剤効果を有する添加剤を用いることも可能である。更に、少量であれば、第二の実施形態および第三の実施形態のポリマー以外の熱可塑性樹脂（たとえば、ポリアミド、結晶性ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル及びその変性物、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等）や熱硬化性樹脂（たとえば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等）を含有させてもよい。このような第二の実施形態および第三の実施形態のポリマー以外の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を使用する場合、第二の実施形態および第三の実施形態のポリマー自身の液晶性や成形性を損なわないようにして、その種類や添加量を選択することが必要である。

[0155] 第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を用いたポリマーを用いた製品においては、所定の加工物（製品）の原料に用いられる４－ヒドロキシ安息香酸全体に対する、第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の割合を、製造業者ごとに規定してもよい。

第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の割合を、製造業者ごとに規定することにより、排出、廃棄された製品の実測バイオ化率を計測することで、かかる製品の回収義務が課せられる製造業者が特定可能となる。また、ある製造業者において、自社製品の製造ロットごとに、４－ヒドロキシ安息香酸全体に対する、第二の実施形態および第三の実施形

態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物の割合を規定してもよく、こうすれば、製造ロットをトレースできるようになる。従来のトレーサビリティ付与手段（例えば、顔料などの混合）では、各種製品の強度が低下するおそれがあったところ、第二の実施形態および第三の実施形態の４－ヒドロキシ安息香酸組成物によれば、所望の重合性および色調が得られるため、各種製品の強度が担保されつつ、製造業者を特定可能となる。

[0156] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

[0157] 具体的には、第二の実施形態および第三の実施形態において、バイオマス資源を原料とした化学物質として４－ヒドロキシ安息香酸を一例に挙げたが、本開示の技術思想は、フェノールなども含め、バイオマス資源を原料として生産される、様々な物質に適用可能である。

[0158] また、第二の実施形態において、４－ヒドロキシ安息香酸に含有されるシキミ酸の濃度を規定した実施形態を一例に挙げたが、形質転換体が生産する様々な中間代謝物質、前述した「その他の成分」、「培地」などに含有される物質および特定の元素の含有量等について規定した発明等も、本開示の技術思想の範疇に含まれる。

なお、上記中間代謝物質としては、例えば、シキミ酸、デヒドロシキミ酸、キナ酸、プロトカテク酸、アミノ酸等が挙げられるが、これらに限定されない。また、上記特定の元素としては、例えば、窒素、リン、カリウム、マグネシウム、ナトリウム、鉄、マンガン、亜鉛、コバルト等が挙げられるが、これらに限定されない。

実施例

[0159] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。ここで、本発明の第一の実施形態に関連する実施例および比較例は実施例１ａ～３ａおよび比較例１

ａ～３ａであり、本発明の第二の実施形態に関連する実施例および比較例は実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂであり、本発明の第三の実施形態に関連する実施例および比較例は実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃである。

[0160] ＜実施例、比較例＞

（実施例１ａ）

カナマイシン５０μｇ／ｍｌを含むＡ液体培地［$(NH_2)_2CO$　２ｇ、$(NH_4)_2SO_4$　７ｇ、KH_2PO_4　０．５ｇ、K_2HPO_4　０．５ｇ、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$　０．５ｇ、０．０６％（ｗ／ｖ）　$FeSO_4 \cdot 7H_2O$　＋　０．０４２％（ｗ／ｖ）　$MnSO_4 \cdot 2H_2O$　１ｍｌ、０．０２％（ｗ／ｖ）ｂｉｏｔｉｎ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　１ｍｌ、０．０１％（ｗ／ｖ）　ｔｈｉａｍｉｎ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　２ｍｌ、ｙｅａｓｔ　ｅｘｔｒａｃｔ　２ｇ、ｖｉｔａｍｉｎ　ａｓｓａｙ　ｃａｓａｍｉｎｏ　ａｃｉｄ　７ｇ、ｇｌｕｃｏｓｅ　４０ｇを蒸留水１Ｌに溶解したもの］１０ｍｌに、更に２質量％の割合で炭酸カルシウムの入った試験管に、特許第６３２７６５４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）を一白金耳植菌し、３３℃、２４時間、２００ｒｐｍの条件下にて好気的に振とう培養を行った。次いで、孔径０．２２μｍのメンブレンフィルター（メルクミリポア社製、ステリトップ　０．２２μｍ×３３ｍｍ）を用いた真空ろ過を行うことで、上記試験液から上記ＨＢＡ－４７を分離し、試験液を得た。

その後、特許第５９３２６６０号の実施例１ａおよび段落［０１３５］に記載の方法で作製したコリネ型細菌形質転換体ＰＨＥ２１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）を、終菌体濃度１０％となるように上記試験液に加え、菌体懸濁液とした。この菌体懸濁液を容量１００ｍｌメディウム瓶に入れ、還元条件下（酸化還元電位；－４５０ｍＶ）、基質としてソディウム－４－ヒドロキシベンゾエートを２５０ｍＭとなるように添加し、３３℃に保った水浴中で攪拌しながら反応させた。この時、反応液のｐＨが７．０を下回らないように

２．５Ｎのアンモニア水を用いてｐＨコントローラー（エイブル株式会社製、型式：ＤＴ－１０２３）でコントロールしながら反応させた。この反応液を遠心分離（４℃、１５０００ｇ、１０分）することで、上清液としてグルコースから合成されたフェノール組成物を含む溶液を得た（フェノール濃度：０．８質量％）。

この溶液を連続蒸留によりフェノール濃度：４．３質量％まで濃縮した後、ＤＤＲ型ゼオライト膜を使用した浸透気化（６０℃、５０Ｔｏｒｒ）での脱水でフェノール濃度：２２質量％まで濃縮した。この濃縮液を室温で静置し、フェノール相と水相に２相分離させ、そのうちフェノール相を回収した（フェノール濃度：７２質量％）。このフェノール相を、エバポレーター（６０℃／２０ｈＰａ）を用いてさらに水分を除去し、濃度９９質量％まで濃縮した。さらに、エバポレーター（１５０℃／２０ｈＰａ）で残留水分を気化させることにより、フェノール組成物を得た。

[0161]（実施例２ａ）

ＤＤＲ型ゼオライト膜を使用した浸透気化の条件を８５℃、２５０Ｔｏｒｒにした以外は、実施例１ａに記載の方法と同様の方法にてフェノール組成物を得た。

[0162]（実施例３ａ）

実施例１ａのものを透明ガラス瓶中に室温・空気下で半年保管し、フェノール組成物を得た。

[0163]（比較例１ａ）

エバポレーター（１５０℃・２０ｈＰａ）による残留水分の気化をおこなわなかった以外は、実施例１ａに記載の方法と同様の方法にてフェノール組成物を得た。

[0164]（比較例２ａ）

市販のフェノール製品（富士フィルム和光純薬社製）を準備した。

[0165]（比較例３ａ）

比較例２ａのフェノール製品を用いて、後述する（フェノール樹脂の製造）に記載の方法でフェノール樹脂を合成した際に発生した、フェノールを含む廃液（フェノール濃度：６．２質量％）を用意した。その溶液を連続蒸留によりフェノール濃度：７．０質量％まで濃縮した後、ＤＤＲ型ゼオライト膜を使用した浸透気化（６０℃、５０Ｔｏｒｒ）での脱水でフェノール濃度：２９質量％まで濃縮した。濃縮した液を室温で静置し、フェノール相と水相に２相分離させ、フェノール相を回収した（フェノール濃度：７２質量％）。さらに、エバポレーター（６０℃・２０ｈＰａ）でさらに水分を除去し、フェノール濃度：９９質量％まで濃縮することにより、フェノール組成物を得た。

[0166]（フェノール樹脂の製造）

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａで作製したフェノール組成物を用いて、フェノール樹脂を作製した。

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応器に、実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａで得られたフェノール組成物１００質量部、シュウ酸二水和物２質量部、３７％ホルマリン水溶液８２質量部を１００℃にて３時間反応させた。その後真空度４０ｔｏｒｒで１８０℃まで９０分で加熱昇温し水を蒸留除去し、１８０℃にて３０分間水蒸気を吹き込みながら未反応のフェノール組成物を蒸留除去し、蒸留除去された水およびフェノール組成物を廃液とした。実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物を用いたフェノール樹脂を得た。

[0167]（物性評価）

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａで得られたフェノール組成物の各物性を、以下の方法で評価した。

[0168]（フェノール濃度分析）

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物中のフェノールの定量は、ＪＩＳ　Ｋ２４３７に基づくガスクロマトグラフィーによって行った。

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物を、９０質量％の濃度となるように純水に溶解させ、分析サンプルとした。この分析サンプルを、フェノール組成物（富士フィルム和光純薬社製）を９０質量％の濃度で純水に溶解させたものをブランクとしたガスクロマトグラフィーによって分析した。

ガスクロマトグラフィーの分析条件を以下の＜分析条件＞に示す。結果を表１に示す。

＜分析条件＞

・ＧＣ装置：ＧＣ－２０３０（株式会社島津製作所製）

・キャリアガス：N_2

・検出器：水素炎イオン化（ＦＩＤ）検出器、ＦＩＤ温度：３００℃

・カラム：ＳＨ－ＲＸｉ－１ＨＴ、内径０．２５、長さ３０ｍ、膜厚０．２５μｍ（株式会社島津ジーエルシー製）

・気化室温度：２１０℃

・カラム流量：０．６４ｍＬ／ｍｉｎ

・カラム昇温条件：５０℃５ｍｉｎホールド、２０℃／ｍｉｎで３００℃まで昇温、３００℃１０ｍｉｎホールド

[0169]（実測バイオ化率）

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物中のフェノール（Ａ）について、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づき、全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定した。そして、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度とから、実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物中のフェノール（Ａ）の１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度を１００％としたときの全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの濃度を実測バイオ化率として算出し、環境適合性の指標として評価した。算出結果を表１に示す。

[0170]（吸光度）

実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物をフェノール濃度が９０質量％となるように純水に溶解させ、測定サンプルを調製した。この測定サンプルについて、紫外可視光分光光度計（島津製作所社製、ＵＶ－２４００ＰＣ）を用いて、純水をブランクとした際の測定サンプルの４２５ｎｍの波長における吸光度を測定した。結果を表１に示す。

[0171]（色調）

上述した（フェノール樹脂の製造）に従い、実施例１ａ～３ａおよび比較例１ａ～３ａのフェノール組成物を用いて作製したフェノール樹脂を、１３０℃で１０分間加熱し、溶融サンプルを作製した。その後、溶融サンプルの色をＤＩＮ６１６２に準拠して測定されたヨウ素色数に基づいて定量化して、以下の基準にて評価した。評価結果を表１に示す。

Ａ（淡黄色）：ヨウ素色数が１以上６未満

Ｂ（黄色）：ヨウ素色数が６以上９未満

Ｃ（黄褐色）：ヨウ素色数が９以上４４未満

Ｄ（濃褐色）：ヨウ素色数が４４以上

[0172] [表1]

	フェノール濃度[質量%]	実測バイオ化率[%]	吸光度	色調
実施例1a	>98	>95	0.077	A
実施例2a	>98	>95	0.224	B
実施例3a	>98	>95	0.620	C
比較例1a	>98	>95	0.959	D
比較例2a	>98	0	0.013	A
比較例3a	>98	0	0.746	D

[0173] 表１に示したように、フェノール組成物の吸光度が０．００１以上０．７０以下であることにより、環境適合性と得られたフェノール樹脂の色調のバランスが向上した。

[0174]（実施例１ｂ）

カナマイシン５０μｇ／ｍｌを含むＡ液体培地［$(NH_2)_2CO$　２ｇ、$(NH_4)_2SO_4$　７ｇ、KH_2PO_4　０．５ｇ、K_2HPO_4　０．５ｇ、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$　０．５ｇ、０．０６％（ｗ／ｖ）　$FeSO_4 \cdot 7H$

$_2$O ＋ ０．０４２％（ｗ／ｖ） $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ １ｍｌ、０．０２％（ｗ／ｖ）ｂｉｏｔｉｎ ｓｏｌｕｔｉｏｎ １ｍｌ、０．０１％（ｗ／ｖ） ｔｈｉａｍｉｎ ｓｏｌｕｔｉｏｎ ２ｍｌ、ｙｅａｓｔ ｅｘｔｒａｃｔ ２ｇ、ｖｉｔａｍｉｎ ａｓｓａｙ ｃａｓａｍｉｎｏ ａｃｉｄ ７ｇ、ｇｌｕｃｏｓｅ ４０ｇを蒸留水１Ｌに溶解したもの］１０ｍｌに、更に２質量％の割合で炭酸カルシウムの入った試験管に、特許第６３２７６５４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ ＢＰ－０１８４９）を一白金耳植菌し、３３℃、２４時間、２００ｒｐｍの条件下にて好気的に振とう培養を行った。これにより、グルコースから合成された４－ヒドロキシ安息香酸を含む試験液を得た（４－ヒドロキシ安息香酸濃度：７．３質量％）。

上記試験液に対して孔径０．２２μｍのメンブレンフィルター（メルクミリポア社製、ステリトップ ０．２２μｍ×３３ｍｍ）を用いた真空ろ過を行うことで、上記試験液から上記ＨＢＡ－４７を分離した。次いで、上記試験液に粉末活性炭を添加し、活性炭処理を施した。なお、粉末活性炭は、試験液１００ｇに対して０．４ｇ使用した。次に、活性炭処理を施した試験液に硫酸２５％を添加して、ｐＨを８から３まで低下させることにより、溶質を析出させる晶析操作を行った。次に、析出した溶質をろ過分離し、固体の析出物を回収した。次に、得られた析出物を、上記析出物の質量に対して１０倍量の純水で３回、撹拌子を用いて２００ｒｐｍで撹拌洗浄した後、乾燥させ、固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0175] （実施例２ｂ）

得られた析出物を、上記析出物の質量に対して１０倍量の純水で撹拌洗浄する回数を２回に変更した以外は、実施例１ｂに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0176] （実施例３ｂ）

得られた析出物を、上記析出物の質量に対して１０倍量の純水で撹拌洗浄する回数を１回に変更した以外は、実施例１ｂに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0177]（比較例１ｂ）

得られた析出物の洗浄方法を５倍量の純水で１回撹拌洗浄する方法に変更した以外は、実施例１ｂに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0178]（比較例２ｂ）

得られた析出物の洗浄方法を次のように変更した以外は、実施例１ｂに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

得られた析出物を１０倍量のメタノールに溶解させ、不溶分をろ過により除去した。その後、４０℃で１００ｈＰａ以下まで徐々に減圧させ、メタノールの液体成分がなくなるまでメタノールを気化させることにより、固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0179]（比較例３ｂ）

市販の４－ヒドロキシ安息香酸（東京化成工業社製、製品コード：Ｈ０２０７）を準備した。

[0180]（物性評価）

実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂで得られた４－ヒドロキシ安息香酸組成物の各物性を、以下の方法で評価した。

[0181]（濃度分析）

実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸とシキミ酸濃度の定量は、ＵＶ検出器を備えた高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクサイエンス製、Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ（登録商標））を用いて、以下の＜分析条件＞にて高速液体クロマトグラフィーにて行った。結果を表２に示す。

＜分析条件＞

カラム：ＣＯＳＭＯＳＩＬ　５Ｃ１８－ＡＲ－ＩＩ（φ４．６ｍｍ×２５０ｍｍ）ナカライテスク社製

移動相：水／メタノール／過塩素酸＝４／１／０．００７５（ｖｏｌ／ｖｏｌ／ｖｏｌ）イソクラティック溶出

流量：１ｍＬ／ｍｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出方法：フォトダイオードアレイ（ＰＤＡ）検出器（２１０ｎｍ）

[0182]（実測バイオ化率）

実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）について、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づき、全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定した。そして、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度とから、実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度を１００％としたときの全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの濃度を実測バイオ化率として算出し、環境適合性の指標として評価した。算出結果を表２に示す。

[0183]（重合性）

蒸留装置、撹拌機、窒素導入管を装備した１Ｌ重合器に実施例１ｂ～３ｂおよび比較例１ｂ～３ｂの４－ヒドロキシ安息香酸組成物２４１．７ｇ（４－ヒドロキシ安息香酸含有量：１．７５ｍｏｌ）、ビフェノール（東京化成工業社製、製品コード：Ｂ０４６４）９３．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、テレフタル酸（東京化成工業社製、製品コード：Ｔ０１６６）８３．０ｇ（０．５ｍｏｌ）、無水酢酸（東京化成工業社製、製品コード：Ａ２０３６）３２６．４ｇ（３．２ｍｏｌ）を仕込んだ。１５０℃で３時間アセトキシ化反応を行った後、２４０℃に昇温し６時間、さらに３００℃まで昇温し、内容物が固化するまで重合を続けた。取り出した重合物（プレポリマー）を微粉砕後、窒素中、

３００℃で固相重合させ、所定の攪拌トルクに達した時点で重縮合を完結させ、液晶ポリマーを得た。

得られた液晶ポリマーを、樹脂温度３４０℃、金型温度１５０℃、射出圧力１１０ＭＰａの条件で射出成形し、長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４ｍｍの曲げ試験片を作製した。作製した曲げ試験片を用いてＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準拠し、曲げ強度の測定をおこなった。

得られた曲げ強度から重合性を以下のように評価した。結果を表２に示す。

Ａ：曲げ強度が１００ＭＰａ以上

Ｂ：曲げ強度が９０ＭＰａ以上１００ＭＰａ未満

Ｃ：曲げ強度が９０ＭＰａ未満

[0184] [表2]

	４－ヒドロキシ安息香酸濃度[wt%]	実測バイオ化率[%]	シキミ酸濃度[wt%]	重合性
実施例1b	>99	>95	0.000	A
実施例2b	>99	>95	0.005	A
実施例3b	>99	>95	0.010	B
比較例1b	>99	>95	0.013	C
比較例2b	>99	>95	0.020	C
比較例3b	>99	0	0.000	A

[0185] 表２に示したように、４－ヒドロキシ安息香酸組成物中に含まれるシキミ酸を所定の濃度以下にすることにより、環境適合性と重合性のバランスが向上した。

[0186] （実施例１ｃ）

カナマイシン５０μｇ／ｍｌを含むＡ液体培地［$(NH_2)_2CO$　２ｇ、$(NH_4)_2SO_4$　７ｇ、KH_2PO_4　０．５ｇ、K_2HPO_4　０．５ｇ、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$　０．５ｇ、０．０６％（ｗ／ｖ）　$FeSO_4 \cdot 7H_2O$　＋　０．０４２％（ｗ／ｖ）　$MnSO_4 \cdot 2H_2O$　１ｍｌ、０．０２％（ｗ／ｖ）ｂｉｏｔｉｎ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　１ｍｌ、０．０１％（ｗ／ｖ）　ｔｈｉａｍｉｎ　ｓｏｌｕｔｉｏｎ　２ｍｌ、ｙｅａｓｔ　ｅｘｔｒａ

ｃｔ　２ｇ、ｖｉｔａｍｉｎ　ａｓｓａｙ　ｃａｓａｍｉｎｏ　ａｃｉｄ　７ｇ、ｇｌｕｃｏｓｅ　４０ｇを蒸留水１Ｌに溶解したもの］１０ｍｌに、更に２質量％の割合で炭酸カルシウムの入った試験管に、特許第６３２７６５４号に記載のコリネ型細菌形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）を一白金耳植菌し、３３℃、２４時間、２００ｒｐｍの条件下にて好気的に振とう培養を行った。これにより、グルコースから合成された４－ヒドロキシ安息香酸を含む試験液を得た（４－ヒドロキシ安息香酸濃度：７．３質量％）。

上記試験液に対して孔径０．２２μｍのメンブレンフィルター（メルクミリポア社製、ステリトップ　０．２２μｍ×３３ｍｍ）を用いた真空ろ過を行うことで、上記試験液から上記ＨＢＡ－４７を分離した。次いで、上記試験液に粉末活性炭を添加し、活性炭処理を施した。なお、粉末活性炭は、試験液１００ｇに対して２．０ｇ使用した。次に、活性炭処理を施した試験液に硫酸２５％を添加して、ｐＨを８から３まで低下させることにより、溶質を析出させる晶析操作を行った。次に、析出した溶質をろ過分離し、固体の析出物を回収した。次に、得られた析出物を、上記析出物の質量に対して１０倍量の純水で３回、撹拌子を用いて２００ｒｐｍで撹拌洗浄した後、乾燥させ、固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0187]（実施例２ｃ）

試験液への粉末活性炭の添加量を１．０ｇに変更した以外は、実施例１ｃに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0188]（実施例３ｃ）

試験液への粉末活性炭の添加量を０．４ｇに変更した以外は、実施例１ｃに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0189]（比較例１ｃ）

試験液への粉末活性炭の添加量を０．２ｇに変更した以外は、実施例１ｃに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0190]（比較例２ｃ）

試験液への粉末活性炭の添加量を０．４ｇに変更したほか、得られた析出物を、上記析出物の質量に対して１０倍量の純水で撹拌洗浄する回数を２回に変更した以外は、実施例１ｃに記載の方法と同様の方法にて固体の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を得た。

[0191]（比較例３ｃ）

市販の４－ヒドロキシ安息香酸（東京化成工業社製、製品コード：Ｈ０２０７）を準備した。

[0192]（物性評価）

実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃで得られた４－ヒドロキシ安息香酸組成物の各物性を、以下の方法で評価した。

[0193]（濃度分析）

実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸の定量は、上記ＵＶ検出器を備えた高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクサイエンス製、Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ（登録商標））を用いて、以下の＜分析条件＞にて高速液体クロマトグラフィーにて行った。結果を表３に示す。

＜分析条件＞

カラム：ＣＯＳＭＯＳＩＬ　５Ｃ１８－ＡＲ－ＩＩ（φ４．６ｍｍ×２５０ｍｍ）ナカライテスク社製

移動相：水／メタノール／過塩素酸＝４／１／０．００７５（ｖｏｌ／ｖｏｌ／ｖｏｌ）イソクラティック溶出

流量：１ｍＬ／ｍｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出方法：フォトダイオードアレイ（ＰＤＡ）検出器（２１０ｎｍ）

[0194]（実測バイオ化率）

実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）について、米国試験材料協会（ＡＳＴＭ）が定めるバイオベース濃度試験規格ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づき、全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの含有量を測定した。そして、その測定結果と、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度とから、実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃの４－ヒドロキシ安息香酸組成物中の４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素^{14}Ｃの濃度を１００％としたときの全炭素原子中における放射性炭素^{14}Ｃの濃度を実測バイオ化率として算出し、環境適合性の指標として評価した。算出結果を表３に示す。

[0195]（吸光度）

実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃの４－ヒドロキシ安息香酸組成物を２０ｇ／Ｌの濃度となるようにエタノールに溶解させ、測定サンプルを調製した。この測定サンプルについて、紫外可視光分光光度計（島津製作所社製、ＵＶ－２４００ＰＣ）を用いて、純水をブランクとした際の測定サンプルの４２５ｎｍの波長における吸光度を測定した。結果を表３に示す。

[0196]（色調）

撹拌機、窒素導入管を装備した１Ｌ反応器に実施例１ｃ～３ｃおよび比較例１ｃ～３ｃの４－ヒドロキシ安息香酸組成物２４１．７ｇ（４－ヒドロキシ安息香酸含有量：１．７５ｍｏｌ）を仕込んだ。この反応器に窒素を１Ｌ導入したのち、２４０℃に昇温し、６時間窒素雰囲気下で加熱した。加熱後、反応器中の４－ヒドロキシ安息香酸組成物を、２０質量％の濃度となるようにエタノールに溶解させ、溶解液の色をＤＩＮ６１６２に準拠して測定されたヨウ素色数に基づいて定量化して、以下の基準にて評価した。評価結果を表３に示す。

Ａ：ヨウ素色数が１以上１０以下

Ｂ：ヨウ素色数が１０超過２０以下

Ｃ：ヨウ素色数が２０超過

[0197] [表3]

	４－ヒドロキシ安息香酸濃度[wt%]	実測バイオ化率[%]	吸光度	色調
実施例1c	>99	>95	0.005	A
実施例2c	>99	>95	0.008	A
実施例3c	>99	>95	0.014	B
比較例1c	>99	>95	0.018	C
比較例2c	>99	>95	0.016	C
比較例3c	>99	0	<0.001	A

[0198] 表３に示したように、４－ヒドロキシ安息香酸組成物の吸光度を０．０１５以下にすることにより、環境適合性と色調のバランスが向上した。

[0199] コリネバクテリウム　グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ　ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＰＨＥ７は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構　特許微生物寄託センターに寄託した（国内寄託の受託日：２０１０年８月３１日、ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１１年８月１２日、受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９７６）。

[0200] コリネバクテリウム　グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ　ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＰＨＥ１８は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構　特許微生物寄託センターに寄託した（国内寄託の受託日：２０１０年１０月２１日、ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１１年９月２８日、受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９５）。

[0201] コリネバクテリウム　グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ　ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＰＨＥ２１は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構　特許微生物寄託センターに寄託した（国内寄託の受託日：２０１０年１０月２１日、ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１１年９月２８日、受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）。

[0202] コリネバクテリウム グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＰＨＥ３１は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センターに寄託した（国内寄託の受託日：２０１０年１１月２日、ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１１年９月２８日、受託番号：ＮＩＴＥ ＢＰ－９９９）。

[0203] コリネバクテリウム グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＨＢＡ－２は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センターに寄託した（国内寄託の受託日：２０１４年３月２７日、ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１５年２月２３日、受託番号：ＮＩＴＥ ＢＰ－０１８３８）。

[0204] コリネバクテリウム グルタミカム（Ｃｏｒｙｎｅｂａｃｔｅｒｉｕｍ ｇｌｕｔａｍｉｃｕｍ）ＨＢＡ－４７は、日本国千葉県木更津市かずさ鎌足２－５－８（郵便番号２９２－０８１８）の独立行政法人製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センターに寄託した（ブダペスト条約に基づく国際寄託の受託日：２０１４年４月２５日、受託番号：ＮＩＴＥ ＢＰ－０１８４９）。

これらの株は、ブダペスト条約の下で国際寄託されており、３７ ＣＦＲ １．８０８に規定される条件の下で公に利用可能である。

[0205] この出願は、２０２３年６月１２日に出願された日本出願特願２０２３－０９６３１７号、特願２０２３－０９６３３８号および特願２０２３－０９６３５０号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

規則 26,
04.07.2024

[0206]

0-1 0-1-1	様式 PCT/RO/134 この寄託された微生物又はその他の生物材料に関する表示 (PCT規則13の2)は、右記によって作成された。	JPO-PAS i520
0-2	国際出願番号	
0-3	出願人又は代理人の書類記号	SB-3039WO01

1 1-1	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。 段落番号	0199
1-3 1-3-1 1-3-2 1-3-3 1-3-4	寄託の表示 寄託機関の名称 寄託機関のあて名 寄託の日付 受託番号	 NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD) 日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室 2011年 08月 12日 (12.08.2011) NPMD NITE BP-976
1-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国
2 2-1	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。 段落番号	0200
2-3 2-3-1 2-3-2 2-3-3 2-3-4	寄託の表示 寄託機関の名称 寄託機関のあて名 寄託の日付 受託番号	 NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD) 日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室 2011年 09月 28日 (28.09.2011) NPMD NITE BP-995
2-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国
3 3-1	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。 段落番号	0201
3-3 3-3-1 3-3-2 3-3-3 3-3-4	寄託の表示 寄託機関の名称 寄託機関のあて名 寄託の日付 受託番号	 NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD) 日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室 2011年 09月 28日 (28.09.2011) NPMD NITE BP-996
3-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国

4	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。	
4-1	段落番号	0202
4-3	寄託の表示	
4-3-1	寄託機関の名称	NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD)
4-3-2	寄託機関のあて名	日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室
4-3-3	寄託の日付	2011年 09月 28日 (28.09.2011)
4-3-4	受託番号	NPMD NITE BP-999
4-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国
5	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。	
5-1	段落番号	0203
5-3	寄託の表示	
5-3-1	寄託機関の名称	NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD)
5-3-2	寄託機関のあて名	日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室
5-3-3	寄託の日付	2015年 02月 23日 (23.02.2015)
5-3-4	受託番号	NPMD NITE BP-01838
5-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国
6	下記の表示は発明の詳細な説明中に記載された微生物又は生物材料に関連している。	
6-1	段落番号	0204
6-3	寄託の表示	
6-3-1	寄託機関の名称	NPMD (独)製品評価技術基盤機構 特許微生物寄託センター(NPMD)
6-3-2	寄託機関のあて名	日本国 〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足2-5-8 122号室
6-3-3	寄託の日付	2014年 04月 25日 (25.04.2014)
6-3-4	受託番号	NPMD NITE BP-01849
6-5	この表示を行うための指定国	すべての指定国

受理官庁記入欄

0-4	この用紙は国際出願とともに受理した(はい/いいえ)	✓
0-4-1	権限のある職員	永井 恒男

国際事務局記入欄

0-5	この用紙が国際事務局に受理された日	
0-5-1	権限のある職員	

請求の範囲

[請求項1] ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６－２０に基づいて測定される、１９５０年代の循環炭素中の放射性炭素の濃度を基準として求まるバイオマス資源由来の放射性炭素^{14}Ｃの割合を示す実測バイオ化率が、８０％以上１００％以下である芳香族化合物（Ａ）を少なくとも含む芳香族化合物組成物であって、

前記芳香族化合物（Ａ）がフェノール（Ａ）または４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、

前記芳香族化合物（Ａ）が前記フェノール（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を９０質量％の濃度となるように純水に溶解させた際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．００１以上０．７０以下であり、

前記芳香族化合物（Ａ）が前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）である場合、前記芳香族化合物組成物を２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下、または、前記芳香族化合物組成物中のシキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項2] 請求項１に記載の芳香族化合物組成物において、

前記芳香族化合物（Ａ）がフェノール（Ａ）である、芳香族化合物組成物。

[請求項3] 請求項２に記載の芳香族化合物組成物において、

前記フェノール（Ａ）の含有量が９５質量％以上１００質量％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項4] 請求項２または３に記載の芳香族化合物組成物において、

前記フェノール（Ａ）の前記実測バイオ化率が９５％以上１００％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項5] 請求項２～４のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記吸光度が０．６２以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項6] 請求項２～５のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記フェノール（Ａ）は、

形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および

形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物のベンゼン環に由来する構造を少なくとも含む、芳香族化合物組成物。

[請求項7] 請求項２～６のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記フェノール（Ａ）は、

形質転換体ＰＨＥ７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９７６）、

形質転換体ＰＨＥ１８（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９５）、

形質転換体ＰＨＥ２１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９６）および

形質転換体ＰＨＥ３１（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－９９９）から選択される１つまたは２つ以上の形質転換体の生成物を少なくとも含む、芳香族化合物組成物。

[請求項8] 請求項２～７のいずれかに記載の芳香族化合物組成物中のフェノール（Ａ）由来の構造単位を少なくとも含む、ポリマー。

[請求項9] フェノール樹脂である、請求項８に記載のポリマー。

[請求項10] 請求項１に記載の芳香族化合物組成物において、

前記芳香族化合物（Ａ）が４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、

前記芳香族化合物組成物中のシキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、０．０１２質量％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項11] 請求項１０に記載の芳香族化合物組成物において、

前記シキミ酸の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、０．００８質量％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項12] 請求項１に記載の芳香族化合物組成物において、

前記芳香族化合物（Ａ）が４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）であり、

前記芳香族化合物組成物を２０ｇ／Ｌの濃度でエタノールに溶解した際の４２５ｎｍの波長における吸光度が０．０１５以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項13] 請求項１２に記載の芳香族化合物組成物において、

前記吸光度が０．０１０以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項14] 請求項１２または１３に記載の芳香族化合物組成物において、

前記吸光度が０．００１以上である、芳香族化合物組成物。

[請求項15] 請求項１０～１４のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の含有量が、前記芳香族化合物組成物全体を１００質量％としたとき、９５質量％以上１００質量％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項16] 請求項１０～１５のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の前記実測バイオ化率が９５％以上１００％以下である、芳香族化合物組成物。

[請求項17] 請求項１０～１６のいずれかに記載の芳香族化合物組成物において、

前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）は、形質転換体ＨＢＡ－２（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８３８）および形質転換体ＨＢＡ－４７（受託番号：ＮＩＴＥ　ＢＰ－０１８４９）から選択され

る１つまたは２つの形質転換体の生成物を少なくとも含む、芳香族化合物組成物。

[請求項18] 請求項１０～１７のいずれかに記載の芳香族化合物組成物由来の前記４－ヒドロキシ安息香酸（Ａ）の構造を少なくとも含む、ポリマー。

[請求項19] 液晶ポリマーである、請求項１８に記載のポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/021322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P 7/22(2006.01)i; ***C08G 8/10***(2006.01)i; ***C08G 63/60***(2006.01)i; ***C12N 1/21***(2006.01)i; ***C12P 7/42***(2006.01)i
FI: C12P7/22; C08G8/10; C08G63/60; C12P7/42; C12N1/21

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)

C12P7/22; C08G8/10; C08G63/60; C12N1/21; C12P7/42

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.
Y	JP 5932649 B2 (GREEN PHENOL DEVELOPMENT CO., LTD.) 08 June 2016 (2016-06-08) claims, paragraphs [0003], [0047]	1-5, 7-9
Y	JP 5996434 B2 (GREEN PHENOL DEVELOPMENT CO., LTD.) 21 September 2016 (2016-09-21) claims, paragraphs [0003], [0048]	1-5, 7-9
Y	JP 5932660 B2 (GREEN PHENOL DEVELOPMENT CO., LTD.) 06 July 2016 (2016-07-06) claims, paragraphs [0003], [0037]	1-5, 7-9
Y	JP 5887277 B2 (GREEN PHENOL DEVELOPMENT CO., LTD.) 16 March 2016 (2016-03-16) claims, paragraphs [0003], [0038]	1-5, 7-9
Y	JP 6327653 B2 (GREEN CHEMICALS CO., LTD.) 23 May 2018 (2018-05-23) claims, paragraph [0054]	1, 6, 8-19

✓ 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
14 August 2024	**27 August 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6327654 B2 (GREEN CHEMICALS CO., LTD.) 23 May 2018 (2018-05-23) claims, paragraph [0067]	1, 6, 8-19
Y	JP 2016-518821 A (CARGILL, INCORPORATED) 30 June 2016 (2016-06-30) claims, paragraphs [0016]-[0029]	1-19
Y	JP 2014-139236 A (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA) 31 July 2014 (2014-07-31) paragraphs [0010], [0088], [0089]	1-19
Y	WO 2006/126654 A1 (DAIICHI SANKYO CO., LTD.) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraph [0043]	1-19
Y	WO 2006/126626 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraph [0056]	1-19
Y	JP 09-135687 A (TAKEDA PHARMACEUTICAL COMPANY LIMITED.) 27 May 1997 (1997-05-27) paragraph [0015]	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021322

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5932649 B2	08 June 2016	US 2013/0203139 A1 claims, paragraphs [0004], [0104] WO 2012/033112 A1 EP 2615170 A1 CN 103097530 A KR 10-2013-0101009 A	
JP 5996434 B2	21 September 2016	US 2013/0273624 A1 claims, paragraphs [0004], [0111] WO 2012/063862 A1 EP 2639295 A1 CN 103221533 A KR 10-2014-0012026 A	
JP 5932660 B2	06 July 2016	US 2013/0266999 A1 claims, paragraphs [0004], [0081] WO 2012/063860 A1 EP 2639306 A1 CN 103228784 A KR 10-2013-0139258 A	
JP 5887277 B2	16 March 2016	US 2013/0267000 A1 claims, paragraphs [0004], [0092] WO 2012/067174 A1 EP 2641964 A1 CN 103384721 A KR 10-2013-0138773 A	
JP 6327653 B2	23 May 2018	US 2017/0114374 A1 claims, paragraph [0116] WO 2015/156271 A1 EP 3130664 A1 CN 106133133 A KR 10-2016-0143644 A	
JP 6327654 B2	23 May 2018	US 2017/0073658 A1 claims, paragraph [0153] US 2019/0136222 A1 WO 2015/174446 A1 EP 3147360 A1 KR 10-2017-0002451 A CN 106459958 A	
JP 2016-518821 A	30 June 2016	US 2016/0031792 A1 paragraphs [0026], [0027] WO 2014/144367 A1 WO 2014/144400 A1	
JP 2014-139236 A	31 July 2014	US 2013/0295618 A1 paragraphs [0156], [0157] US 2014/0348922 A1 EP 2653475 A1 CN 103502260 A KR 10-2014-0039177 A WO 2012/121297 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021322

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2006/126654 A1	30 November 2006	TW 200722522 A	
WO 2006/126626 A1	30 November 2006	US 2009/0118541 A1 paragraph [0119] US 2012/0094344 A1 EP 1894910 A1 CN 101184717 A	
JP 09-135687 A	27 May 1997	US 5932457 A 6th column WO 1997/010340 A1 CN 1201491 A KR 10-1999-0044609 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/021322

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C12P 7/22(2006.01)i; C08G 8/10(2006.01)i; C08G 63/60(2006.01)i; C12N 1/21(2006.01)i;
C12P 7/42(2006.01)i
FI: C12P7/22; C08G8/10; C08G63/60; C12P7/42; C12N1/21

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））

C12P7/22; C08G8/10; C08G63/60; C12N1/21; C12P7/42

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
Y	JP 5932649 B2 (グリーンフェノール開発株式会社) 08.06.2016 (2016-06-08) 特許請求の範囲, 段落0003,0047	1-5,7-9
Y	JP 5996434 B2 (グリーンフェノール開発株式会社) 21.09.2016 (2016-09-21) 特許請求の範囲, 段落0003,0048	1-5,7-9
Y	JP 5932660 B2 (グリーンフェノール開発株式会社) 06.07.2016 (2016-07-06) 特許請求の範囲, 段落0003,0037	1-5,7-9
Y	JP 5887277 B2 (グリーンフェノール開発株式会社) 16.03.2016 (2016-03-16) 特許請求の範囲, 段落0003,0038	1-5,7-9
Y	JP 6327653 B2 (グリーンケミカルズ株式会社) 23.05.2018 (2018-05-23) 特許請求の範囲, 段落0054	1,6,8-19
Y	JP 6327654 B2 (グリーンケミカルズ株式会社) 23.05.2018 (2018-05-23) 特許請求の範囲, 段落0067	1,6,8-19

☑ 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
14.08.2024	27.08.2024

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
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	中島　芳人 4N 3236 電話番号 03-3581-1101 内線 3891

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/021322

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
Y	JP 2016-518821 A (カーギル・インコーポレイテッド) 30.06.2016 (2016-06-30) 特許請求の範囲, 段落0016-0029	1-19
Y	JP 2014-139236 A (株式会社林原) 31.07.2014 (2014-07-31) 段落0010, 0088, 0089	1-19
Y	WO 2006/126654 A1 (第一三共株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) 段落0043	1-19
Y	WO 2006/126626 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) 段落0056	1-19
Y	JP 09-135687 A (武田薬品工業株式会社) 27.05.1997 (1997-05-27) 段落0015	1-19

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/JP2024/021322

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	5932649	B2	08.06.2016	US	2013/0203139	A1	
				claims,[0004],[0104]			
				WO	2012/033112	A1	
				EP	2615170	A1	
				CN	103097530	A	
				KR	10-2013-0101009	A	
JP	5996434	B2	21.09.2016	US	2013/0273624	A1	
				claims,[0004],[0111]			
				WO	2012/063862	A1	
				EP	2639295	A1	
				CN	103221533	A	
				KR	10-2014-0012026	A	
JP	5932660	B2	06.07.2016	US	2013/0266999	A1	
				claims, [0004],[0081]			
				WO	2012/063860	A1	
				EP	2639306	A1	
				CN	103228784	A	
				KR	10-2013-0139258	A	
JP	5887277	B2	16.03.2016	US	2013/0267000	A1	
				claims,[0004],[0092]			
				WO	2012/067174	A1	
				EP	2641964	A1	
				CN	103384721	A	
				KR	10-2013-0138773	A	
JP	6327653	B2	23.05.2018	US	2017/0114374	A1	
				claims,[0116]			
				WO	2015/156271	A1	
				EP	3130664	A1	
				CN	106133133	A	
				KR	10-2016-0143644	A	
JP	6327654	B2	23.05.2018	US	2017/0073658	A1	
				claims,[0153]			
				US	2019/0136222	A1	
				WO	2015/174446	A1	
				EP	3147360	A1	
				KR	10-2017-0002451	A	
				CN	106459958	A	
JP	2016-518821	A	30.06.2016	US	2016/0031792	A1	
				[0026],[0027]			
				WO	2014/144367	A1	
				WO	2014/144400	A1	
JP	2014-139236	A	31.07.2014	US	2013/0295618	A1	
				[0156],[0157]			
				US	2014/0348922	A1	
				EP	2653475	A1	
				CN	103502260	A	
				KR	10-2014-0039177	A	
				WO	2012/121297	A1	
WO	2006/126654	A1	30.11.2006	TW	200722522	A	
WO	2006/126626	A1	30.11.2006	US	2009/0118541	A1	
				[0119]			

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/JP2024/021322

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		US 2012/0094344 A1	
		EP 1894910 A1	
		CN 101184717 A	
JP 09-135687 A	27.05.1997	US 5932457 A	
		6th column	
		WO 1997/010340 A1	
		CN 1201491 A	
		KR 10-1999-0044609 A	