

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/047191 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068564
- (22) 国際出願日: 2016年6月22日(22.06.2016)
- (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 2015-184015 2015年9月17日(17.09.2015) JP
- (71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 柚木 功(YUKI, Isao); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 伸昭(SUZUKI,

Nobuaki); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 武野 真也 (TAKENO, Shinya); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 中澤 慶久 (NAKAZAWA, Yoshihisa); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 馬場 健史 (BAMBA, Takeshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 進藤 卓也, 外 (SHINDO, Takuya et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番9号 翁ビル5階 Osaka (JP).

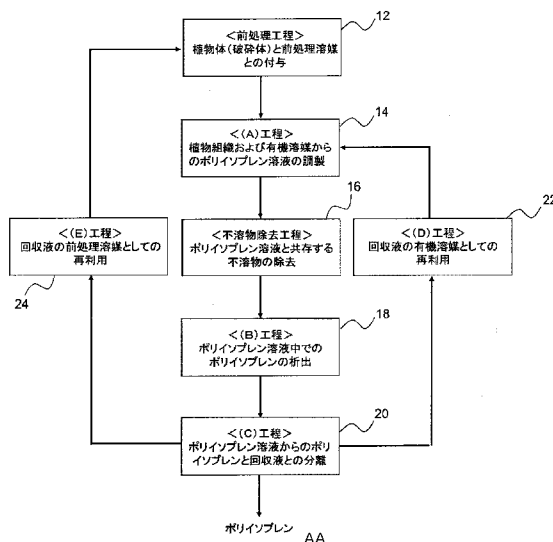
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: POLYISOPRENE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ポリイソプレンの製造方法

[図1]



(57) Abstract: This method for producing polyisoprene involves (A) a step in which an organic solvent and plant tissue containing polyisoprene are combined at a temperature of 60°C to 80°C to prepare a polyisoprene solution; and a (B) step in which the temperature of the polyisoprene solution is lowered from 0°C to 30°C and the polyisoprene is precipitated in the polyisoprene solution. The organic solvent is ethylene glycol dimethyl ether.

(57) 要約: 本発明は、ポリイソプレンを製造するための方法であって、(A) ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とを、60°Cから80°Cの温度で合わせて、ポリイソプレン溶液を調製する工程; および (B) 該ポリイソプレン溶液の温度を0°Cから30°Cにまで低下させて、該ポリイソプレン溶液中に該ポリイソプレンを析出する工程; を包含する。有機溶媒はエチレングリコールジメチルエーテルである。

- 12 <Pre-treatment step> Supply plant body (crushed body) and pretreatment solvent
14 <Step (A)> Prepare polyisoprene solution from plant tissue and organic solvent
16 <Insoluble matter removal step> Remove insoluble matter coexisting with the polyisoprene solution
18 <Step (B)> Precipitate polyisoprene in the polyisoprene solution
20 <Step (C)> Separate recovered solution and polyisoprene from polyisoprene solution
22 <Step (D)> Reuse recovered solution as organic solvent
24 <Step (E)> Reuse recovered solution as pretreatment solvent
AA Polyisoprene



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))

明 細 書

発明の名称：ポリイソプレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイソプレンの製造方法に関し、より詳細には所定の植物組織から効率良くポリイソプレンを製造するための方法に関する。

背景技術

[0002] ポリイソプレンは、陸上高等植物により産出される高分子化合物（イソプレンポリマー）である。ポリイソプレンは、その立体構造からシス型ポリイソプレンとトランス型ポリイソプレンとに大別される。

[0003] ここで、長鎖シス型ポリイソプレンを生産する植物体としては、例えば、天然ゴム生産樹であるトウダイグサ科のパラゴムノキ（*Hevea brasiliensis*）、キク科のロシアタンポポ（*Taraxacum kokosaghyz*）、グアユール（*Parthenium argentatum*）、キョウチクトウ科のペリプロカ（*Periploca sepium*）などの多数が挙げられる。これに対し、長鎖トランス型ポリイソプレンを生産する植物体としては、例えば、トチュウ科のトチュウ（*Eucommia ulmoides*）、アカテツ科のバラタ（*Mimusops balata*）およびグッタペルカノキ（*Palauquium gutta*）など、ごく少数に留まっている（非特許文献1および2）。これらのうちパラゴムノキが生産するシス型ポリイソプレンについては、その抽出が容易なため、天然ゴムとして商業的に広く利用されている。しかし、その他の上記植物体が生産するポリイソプレンは、シス型またはトランス型のいずれに関わらず、各植物体を構成する植物組織からの効率的な抽出方法が未だ開発されておらず、産業的利用が充分に進んでいるとは言い難い。

[0004] 従来、パラゴムノキを除く上記植物体から所望のポリイソプレンを抽出する方法としては、ポリイソプレンを含む植物体を破碎し、得られた植物組織を有機溶媒に浸漬し、ポリマー成分のみを溶出させる方法が最も有効である

。

[0005] しかし、このような従来の方法では、多種類の有機溶媒を用いて段階的に反応物を取り出すことが必要とされる。このため、溶媒リサイクルおよび反応工程の煩雑さによる労力および製造コストの上昇が最大の課題である。例えば、ポリイソプレンは、一般的にヘキサン、石油ベンジン、石油エーテル等の鎖式炭化水素のほか、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等の塩素化炭化水素、およびテトラヒドロフラン等の環状エーテル類に溶解することが知られている。しかし、最も良溶媒であるトルエンであっても溶解度は2%程度に留まる。一定量の植物体から、それに含まれるポリイソプレンをより多く抽出するためには、多量の有機溶媒を必要とする。

[0006] 例えば、特許文献1は、トチュウの組織をエタノールにて抽出処理した後、抽出液を除去し、残った固形分をトルエンおよびトルエン／メタノールにより処理し、さらに熱ヘキサンによる溶解と沈殿とを行うことにより、トランス型ポリイソプレンを製造する方法を記載している。この方法には、多量かつ多種類の有機溶媒および熱エネルギーを必要とするため、高コストとなることは避けられず、環境負荷も大きい。さらに、トルエンは発ガン性を有するため作業等に対する安全性の問題も生じる。さらに、植物組織に由来する葉緑素等の色素分もトルエンにより共抽出されるため、この方法では、色素成分除去のための工程を複数回追加する必要もあり、全体としてポリイソプレン成分の回収効率が大幅に低下するおそれがある。

[0007] 近年の新興国経済の発展により、ゴム、プラスチック等のポリマー製品の需要はますます急増している。また、地球温暖化等の観点から化石資源に由来しないポリマー生産技術の開発は急務である。効率的な抽出方法の開発により、多様な植物体からポリイソプレンを生産する技術開発が必要とされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-189953号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1: Trends in Biotechnology Vol25, 11 (2007), 522-529

非特許文献2: 「トチュウエラストマーの組成と物性」, Hitz技報, 日立造船株式会社, 2013年5月, Vol.74, No.5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題の解決を課題とするものであり、その目的とするところは、使用する有機溶媒の種類およびエネルギー量を低減し、そしてより安全な環境下で効率性が高められたポリイソプレンの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、ポリイソプレンを製造するための方法であって、

(A) ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とを、60℃から80℃の温度で合わせて、ポリイソブレン溶液を調製する工程；および

(B) 該ポリイソブレン溶液の温度を0℃から30℃にまで低下させて、該ポリイソブレン溶液中に該ポリイソブレンを析出する工程；

を包含し、

ここで、該有機溶媒がエチレングリコールジメチルエーテルである、方法である。

[0012] 1つの実施形態では、上記ポリイソブレンを含む植物組織は、ポリイソブレンを含む植物体の破砕体に10℃から30℃の温度で前処理溶媒を付与する前処理工程を経て得られたものであり、ここで、該前処理溶媒がエチレングリコールジメチルエーテルである。

[0013] さらに実施形態では、本発明の方法は、さらに、(C) 上記ポリイソブレン溶液から上記析出したポリイソブレンを分離して、回収液を得る工程；を包含する。

[0014] またさらに実施形態では、本発明の方法は、さらに、(D) 上記回収液

を、上記有機溶媒として前記（A）工程に戻す工程；を包含する。

[0015] またさらなる実施形態では、本発明の方法は、さらに、（E）上記回収液を、上記前処理溶媒として上記前処理工程に戻す工程；を包含する。

[0016] 1つの実施形態では、本発明の方法は、さらに、（C）上記ポリイソプレン溶液から上記析出したポリイソプレンを分離して、回収液を得る工程；を包含する。

[0017] 1つの実施形態では、上記ポリイソプレンはトランス型ポリイソプレンである。

[0018] 1つの実施形態では、上記ポリイソプレンを含む植物組織はトチュウ（*Eucommia ulmoides*）由来である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、使用する有機溶媒の種類を制限して、ポリイソプレンを含む植物組織からポリイソプレンを効率良く製造することができる。また、本発明の方法によれば、使用する有機溶媒の再利用が可能である。これにより、生産効率を一層高めることがで、環境負荷の影響を抑えることも可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の方法の一例を説明する製造工程図である。

[図2]実施例1で得られたトランス型ポリイソプレンの分子量分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について詳述する。

[0022] 本発明では、ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とが合わされる。

[0023] ここで、本明細書中に用いられる用語「ポリイソプレン」は、本質的にバイオマスに含有されているトランス型ポリイソプレン（トランス型ポリイソプレノイド）およびシス型ポリイソプレン（シス型ポリイソプレノイド）を言う。

[0024] ポリイソプレンを含む植物組織は、ポリイソプレンを含む植物体から得ら

れたものである。ポリイソプレンを含む植物組織は、例えば、当該植物体の根、茎（幹）、葉、翼果（果皮および種子）、および樹皮、ならびにこれらの組合せの乾燥体または非乾燥体から得られた、破砕体、切削粉体などの粒子状の形態を有する。

[0025] ポリイソプレンを含む植物体の例としては、シス型ポリイソプレンを生産する植物体およびトランス型ポリイソプレンを生産する植物体が挙げられる。シス型ポリイソプレンを生産する植物体の例としては、トウダイグサ科のパラゴムノキ (*Hevea brasiliensis*)、キク科のロシアタンポポ (*Taraxacum koksaghyz*)、グアユール (*Parthenium argentatum*)、キョウチクトウ科のペリプロカ (*Periploca sepium*) などが挙げられる。トランス型ポリイソプレンを生産する植物体の例としては、トチュウ科のトチュウ (*Eucommia ulmoides*)、アカテツ科のバラタ (*Mimusops balata*)、グッタペルカノキ (*Palauquium gutta*) などが挙げられる。本発明においては、トチュウ (*Eucommia ulmoides*) が好ましい。

[0026] 上記植物組織または植物体に含まれるポリイソプレンの数平均分子量 (M_n) は、必ずしも限定されないが、例えば、ポリイソプレンがトチュウ由来のものである場合、好ましくは $10,000 \sim 1,500,000$ 、より好ましくは $50,000 \sim 1,500,000$ 、さらにより好ましくは $100,000 \sim 1,500,000$ である。

[0027] あるいは、上記植物組織または植物体に含まれるポリイソプレンの重量平均分子量 (M_w) は、必ずしも限定されないが、例えば、トチュウ由来のものである場合、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ 、さらにより好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ である。

[0028] 本発明に用いられる有機溶媒は、無機塩類から有機高分子に至るまでの広範な物質に対して高い溶解性を有し、特にポリイソプレンに対して、高温下（例えば、沸点未満の加熱温度下）と低温下（例えば、室温下または冷却温

度下)との間での溶解度が相違しかつ当該高温下での溶解度が当該低温下での溶解度よりも高い溶媒である。当該有機溶媒はまた、人体に対する安全性も高いことが好ましい。このような有機溶媒としては、必ずしも限定されないが、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル(DME)が挙げられる。

[0029] 本発明において、上記有機溶媒は少なくとも1種以上が使用され得るが、例えば、複数種の有機溶媒の使用を回避して製造過程における煩雑さを解消することができるという理由から、1種類の有機溶媒(例えば、エチレングリコールジメチルエーテル単独)を使用することが好ましい。なお、本発明において、当該有機溶媒は、フレッシュなもの(すなわち、すでに本発明のような製造工程において使用されたことがないもの(未使用なもの))、後述するような本発明の製造工程を通じて得られた回収液を再利用するもの、あるいはこれらの組合せのいずれであってもよい。

[0030] 本発明におけるポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒との混合割合は、必ずしも限定されず、例えば、当該植物組織が十分に有機溶媒に浸漬可能な量が当業者によって任意に選択され得る。ここで、ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とは、当該植物組織の乾燥重量100gを基準とした場合、好ましくは300mL~3000mL、より好ましくは400mL~1000mLの割合で混合され得る。

[0031] 本発明においては、ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とは所定の温度(例えば、加熱された温度)下で合わされる。当該温度には、通常、室温よりも高くかつ有機溶媒の沸点よりも低い温度、例えば、60℃~80℃、好ましくは65℃~75℃、さらに好ましくは70℃の温度が選択される。ポリイソプレンを含む植物組織および有機溶媒が、このような範囲の温度下で合わされることにより、当該有機溶媒に対するポリイソプレンの溶解度が上昇し、ポリイソプレンが植物組織から有機溶媒に溶出(すなわち抽出)され易くなる。

[0032] 上記溶出に要する時間は、使用する植物組織および/または有機溶媒の量

や種類によって変動するため必ずしも限定されないが、好ましくは1時間～24時間、より好ましくは4時間～8時間である。

[0033] なお、本発明において上記温度の付与は、予め所定温度に加熱した有機溶媒に、上記ポリイソプレンを含む植物組織を添加し、その後所定時間にわたって上記範囲の温度で加熱するものであってよく、あるいは室温等の特に加熱を行っていない状態の有機溶媒に、上記ポリイソプレンを含む植物組織を添加し、その後所定時間にわたって上記範囲の温度で加熱するものであってよい。

[0034] このようにして、上記植物組織と有機溶媒とを合わせた混合液から、ポリイソプレン溶液が調製される。

[0035] ここで、上記混合液では、ポリイソプレン溶液以外に有機溶媒に対する不溶物が例えば、沈殿または浮遊している場合がある。これらの不溶物は、当業者に公知の方法（ろ過、デカンテーション等）を通じて、予め取り除き、ポリイソプレン溶液のみを得ておくことが好ましい。

[0036] 次いで、本発明においては、ポリイソプレン溶液の温度が低下させられる。

[0037] ポリイソプレン溶液の温度低下は、例えば、冷却、放冷（静置）およびそれらの組合せを用いることにより行われる。温度低下に要する時間は特に限定されず、当業者によって任意の時間が選択され得る。

[0038] 本発明においては、上記ポリイソプレン溶液は、例えば、0℃～30℃、好ましくは0℃～10℃の温度まで低下させられる。本発明では、上記のようにポリイソプレン溶液が得られた段階において、有機溶媒は高温下（例えば、上記60℃～80℃）にあるため、当該有機溶媒のポリイソプレンに対する溶解度は高められている。しかし、上記のようなポリイソプレン溶液の温度低下を経て、有機溶媒のポリイソプレンに対する溶解度は低下する。このため、温度低下に伴ってポリイソプレン溶液内に、溶解し得ない高純度のポリイソプレンを析出させることができる。ここで、ポリイソプレン溶液の温度を0℃よりも低く設定すると、室温を下回る温度を付与するために別途

冷却装置等を設ける必要があり、ポリイソプレンの製造に要するエネルギー収支を上昇させるおそれがある。ポリイソブレン溶液の温度を30℃よりも高く設定すると、溶解度の低下によって析出するポリイソブレンの量が少なくなるだけでなく、室温を上回る温度を付与するために別途加熱装置等を設ける必要があり、ポリイソブレンの製造に要するエネルギー収支を上昇させるおそれがある。

[0039] 析出したポリイソブレンは、その後溶液から分離される。このようにして、ポリイソブレンを含む植物組織から、ポリイソブレンを効率良く製造することができる。

[0040] なお、本発明では、ポリイソブレンの上記析出を一層容易にするために、当業者に周知の蒸発手段を用いてポリイソブレン溶液に含まれる有機溶媒の所定量を予め除去し、その後上記範囲の温度にまで低下させてもよい。

[0041] 次に、本発明のより具体的な例について、図1を用いて説明する。

[0042] 図1は、本発明の方法の一例を説明する製造工程図である。

[0043] まず、本発明においては、適切な粒子サイズに整えられた上記ポリイソブレンを含む植物体の破碎体に前処理溶媒が付与される（図1の前処理工程12）。破碎体は、当該植物体を、当業者に周知の破碎手段（例えば、ボールミル、粉摺り機）を用いて所定の粒子径まで破碎したものである。あるいは、破碎体は、化学的処理（例えば、アルカリ処理）または微生物を用いた不朽等によって得られたものであってもよい。ポリイソブレンを含む植物体をこのような破碎手段を用いて破碎することにより、植物体内部の組織構造が破壊され、通常は乳管細胞等の中に閉じ込められたポリイソブレン成分が後述の工程（（A）工程）において、有機溶媒と接触する確率をより高めることができる。また、この組織構造の破壊により、前処理工程における葉緑素等の色素成分や脂溶性成分の除去もより一層容易となる。

[0044] 破碎体の粒子径（最大径）は、特に限定されないが、その後（A）工程においてポリイソブレンの溶出効率が高まるとの理由から、好ましくは2mm～10mm、より好ましくは2mm～4mmである。

- [0045] 前処理工程 1 2 に用いられる前処理溶媒は、上記有機溶媒と同様のもの（例えば、エチレングリコールジメチルエーテル（DME））である。
- [0046] 前処理工程 1 2 において、上記前処理溶媒はフレッシュなもの（すなわち、すでに本発明のような製造工程において使用されたことがないもの（未使用なもの））、後述するような本発明の製造工程を通じて得られた回収液を再利用するもの、あるいはこれらの組合せのいずれであってもよい。
- [0047] 前処理工程 1 2 におけるポリイソプレンを含む植物組織の破砕体と前処理溶媒との混合割合は、必ずしも限定されないが、例えば、当該破砕体の乾燥重量 100 g を基準とした場合、好ましくは 300 mL～3000 mL、より好ましくは 400 mL～1000 mL の割合で前処理溶媒が混合され得る。
- [0048] 前処理工程 1 2 において、上記破砕体と前処理溶媒との付与は、例えば、破砕体を前処理溶媒と混合すること、破砕体を前処理溶媒に浸漬すること、破砕体に前処理溶媒を例えばシャワーまたはスプレーによって接触させること、およびそれらの組合せによって行われる。破砕体を前処理溶媒に浸漬する場合、十分に攪拌を行うことが好ましい。
- [0049] 前処理工程 1 2 において、上記破砕体と前処理溶媒とは所定の温度で付与される。当該温度には、例えば室温付近の温度、好ましくは 30℃以下、より好ましくは 10℃～30℃、さらにより好ましくは 20℃～30℃の温度が選択される。破砕体および前処理溶媒に付与する温度が 30℃を上回ると、破砕体からポリイソプレンが溶出するおそれがある。
- [0050] 上記付与に要する時間は、使用する植物体および／または有機溶媒の量や種類によって変動するため必ずしも限定されないが、好ましくは 1 時間～24 時間、より好ましくは 4 時間～8 時間である。
- [0051] 上記破砕体と前処理溶媒との付与を行うことにより、植物体の、リグノセルロースを主成分とする組織内に含まれる色素成分（例えば、葉緑素）や脂溶性成分（例えば、各種有機酸）は粉砕体から溶出して前処理溶媒側に移動し溶解する。これにより、目的のポリイソプレンを得るにあたり不要となる

植物体の色素成分および脂溶性成分の含有量を予め低減することができる。

[0052] なお、当該付与の後、前処理溶媒は、当業者に周知の方法（例えば、ろ過、デカンテーション）を用いて容易に除去され得る。本発明において、このような前処理工程は、色素成分や脂溶性成分の除去を一層確実に行うために、複数回を繰り返して行ってもよい。

[0053] このようにして、上記破砕体と前処理溶媒との付与を経て、本発明に用いられるポリイソプレンを含む植物組織を得ることができる。当該植物組織は、必要に応じて乾燥や新たな前処理溶媒による洗浄が行われてもよい。

[0054] 次に、上記のようにポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とが所定の温度で合わされ、ポリイソプレン溶液が調製される（図１の（Ａ）工程１４）。

[0055] また、上記（Ａ）工程１４で得られたポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒との混合液（ポリイソプレン溶液を含む）は、ろ過、デカンテーションなどの方法を用いて、ポリイソプレン溶液と、共存する不溶物とが分離される（図１の不溶物除去工程１６）。ろ過による分離が行われる場合、使用され得るフィルターの例としては、ろ紙、不織布、ガラス繊維フィルター、メンブランフィルターが挙げられる。さらに、ろ過は、自然ろ過の他に、減圧ろ過、加圧ろ過または遠心ろ過が採用されてもよい。

[0056] なお、この不溶物除去工程１６において、ポリイソプレン溶液の温度は、可能な限り上記（Ａ）工程１４で適用される温度範囲を維持するように手短に行うことが好ましい。ポリイソプレン溶液の温度が低下するとポリイソプレンが析出して、この分離によって除去されるおそれがあるからである。

[0057] その後、不溶物除去工程１６で得られたポリイソプレン溶液の温度が、上記のように所定温度まで低下させられる（図１の（Ｂ）工程１８）。

[0058] 上記（Ｂ）工程１８の後、ポリイソプレン溶液から析出したポリイソプレンは、ろ過、デカンテーションなどの方法を用いて、溶液成分と分離される（図１の（Ｃ）工程２０）。ろ過による分離が行われる場合、使用され得るフィルターの例としては、ろ紙、不織布、ガラス繊維フィルター、メンブラ

ンフィルターが挙げられる。さらに、ろ過は、自然ろ過の他に、減圧ろ過、加圧ろ過または遠心ろ過が採用されてもよい。

[0059] あるいは、本発明における（Ｃ）工程２０について、ポリイソプレン溶液から析出したポリイソプレンは、圧搾脱水機などを用いて直接分離してもよい。

[0060] 本発明においては、上記（Ｃ）工程２０を通じて分離されたポリイソプレンを、高純度かつ高収率で得られる一方、溶液成分は回収液として回収することができる。回収液は、そのまま廃棄してもよいが、例えば、以下のようにして本発明の方法のために再利用することも可能である。

[0061] 回収液は、上記（Ｂ）工程１８で設定された温度では析出することなく溶解したポリイソプレンを含有するものの、その主成分は、上記前処理工程１２で使用した前処理溶媒および／または上記（Ａ）工程１４で使用した有機溶媒と同一のものである。このため、本発明では、例えば、回収液を有機溶媒として上記（Ａ）工程１４に戻すことができる（図１の（Ｄ）工程２２）。あるいは、または当該（Ｄ）工程２２に加えて、本発明では、例えば、回収液を前処理溶媒として上記前処理工程１２に戻してもよい（図１の（Ｅ）工程２４）。

[0062] 上記（Ｄ）工程２２および／または（Ｅ）工程２４を通じて、廃棄する回収液の量を極力低減することができる。また、上記（Ｂ）工程１８を経た後も未だ回収液に溶解して残存するポリイソプレンを廃棄することなく、回収液の再利用を通じて改めて析出させることもできる。

[0063] 本発明において、上記（Ｄ）工程２２および／または（Ｅ）工程２４による回収液の再利用の回数（繰り返し回数）は特に限定されず、当業者によって任意の回数が選択され得る。

[0064] このようにして、ポリイソプレンを含む植物組織から、高純度のポリイソプレンを高収率で得ることができる。本発明の方法によれば、使用する有機溶媒（および前処理溶媒）の使用量を極力減らすことができ、その種類についても必ずしも多くを必要とするものではない。また、本発明の方法は、ト

ランス型ポリイソプレンおよびシス型ポリイソプレンのいずれの製造にも使用することができ、かつポリイソプレンの製造にあたり大量の熱エネルギーの使用を回避することも可能である。

実施例

[0065] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。しかし、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。

[0066] (実施例 1)

トランス型ポリイソプレンを生産する温帯性樹木のトチュウ (*Eucommia ulmoides*) について、2014 年秋に収穫した翼果を十分に乾燥した。その後、これを粉摺り機内で種子と果皮とに分離した（なお、トチュウ果皮には乾燥重量を基準として約 10 重量%～約 25 重量%の割合でトランス型ポリイソプレンが含有されていることが知られている）。この操作によって得られた果皮は、最大径が約 2 mm 程度の顆粒状に破砕されていた。この破砕物を、試料として以下に使用した。

[0067] 上記で得られた試料 10 g を丸底フラスコに添加し、これに室温下で約 250 mL のエチレングリコールジメチルエーテルを溶媒として添加し、攪拌機により室温下にて 120 rpm～180 rpm の速度で 6 時間攪拌した。

[0068] 次いで、丸底フラスコから、溶媒をキャニュラーによる N₂ 圧送を通じて取り出し、その後、残渣に 120 mL のエチレングリコールジメチルエーテルを添加して、数秒間攪拌機で回転させて内容物を攪拌し、試料を洗浄した。この溶媒除去から洗浄までの作業を 3 回繰り返した。洗浄後、丸底フラスコ内の試料を 15 時間かけて真空下で乾燥した。

[0069] 真空乾燥させた試料 10 g に対し、99 g (110 mL) のエチレングリコールジメチルエーテルを添加し、60℃まで加温して 6 時間攪拌した。これにより、トチュウ果皮に含まれるトランス型ポリイソプレンを溶媒（エチレングリコールジメチルエーテル）に完全に溶解させた。

[0070] 得られた溶液を 65℃で加温しながら、ろ過精度が 100 μm 程度である不織布を用いてろ過を行い、リグノセルロース等の不溶成分を除去した。

[0071] 一方、ろ液を別の丸底フラスコに取り、室温（20～30℃）で静置した。静置10分後から溶解していたトランス型ポリイソプレンの析出を目視で観察することができ、静置後約1時間を経過すると、それ以上の析出量の増加は観察されず、トランス型ポリイソプレンの析出がほぼ完了したことを確認した。さらに静置を継続し、ろ過後12時間を経過した段階で、析出したトランス型ポリイソプレンを、室温下にろ過精度が100 μ m程度である不織布を用いてろ過することにより回収した。

[0072] 回収したトランス型ポリイソプレンを別の容器に入れ、さらに20mLのエチレングリコールジメチルエーテルを添加して数秒間当該容器を回転させることにより内容物を攪拌し、洗浄した。このエチレングリコールジメチルエーテルの添加から洗浄までの作業を3回繰り返した。洗浄後、12時間かけて真空下で乾燥し、白色繊維状のトランス型ポリイソプレン1.77g（収率17.7%）を得た。

[0073] 上記で得られたトランス型ポリイソプレンについて、サイズ排除クロマトグラフィー法によって分子量分布を測定した。その結果を図2に示す。また、このポリイソプレンの数平均分子量および重量平均分子量をそれぞれ測定した。数平均分子量は1316897であり、そして重量平均分子量は5029759であった。これにより、トチュウ翼果から、トランス型ポリイソプレンを得ることができたことを確認した。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、所定の植物体から、使用する有機溶媒の種類や量を極力減らして、ポリイソプレンを容易に得ることができる。本発明の方法は、ポリイソプレンを必要とする種々の技術分野（例えば、自動車産業、家電基板、燃料電池、絶縁性薄膜、免震性素材、防音素材、バイオ燃料などの幅広い分野）において有用である。

符号の説明

[0075] 12 前処理工程
14 (A) 工程

1 6 不溶物除去工程

1 8 (B) 工程

2 0 (C) 工程

2 2 (D) 工程

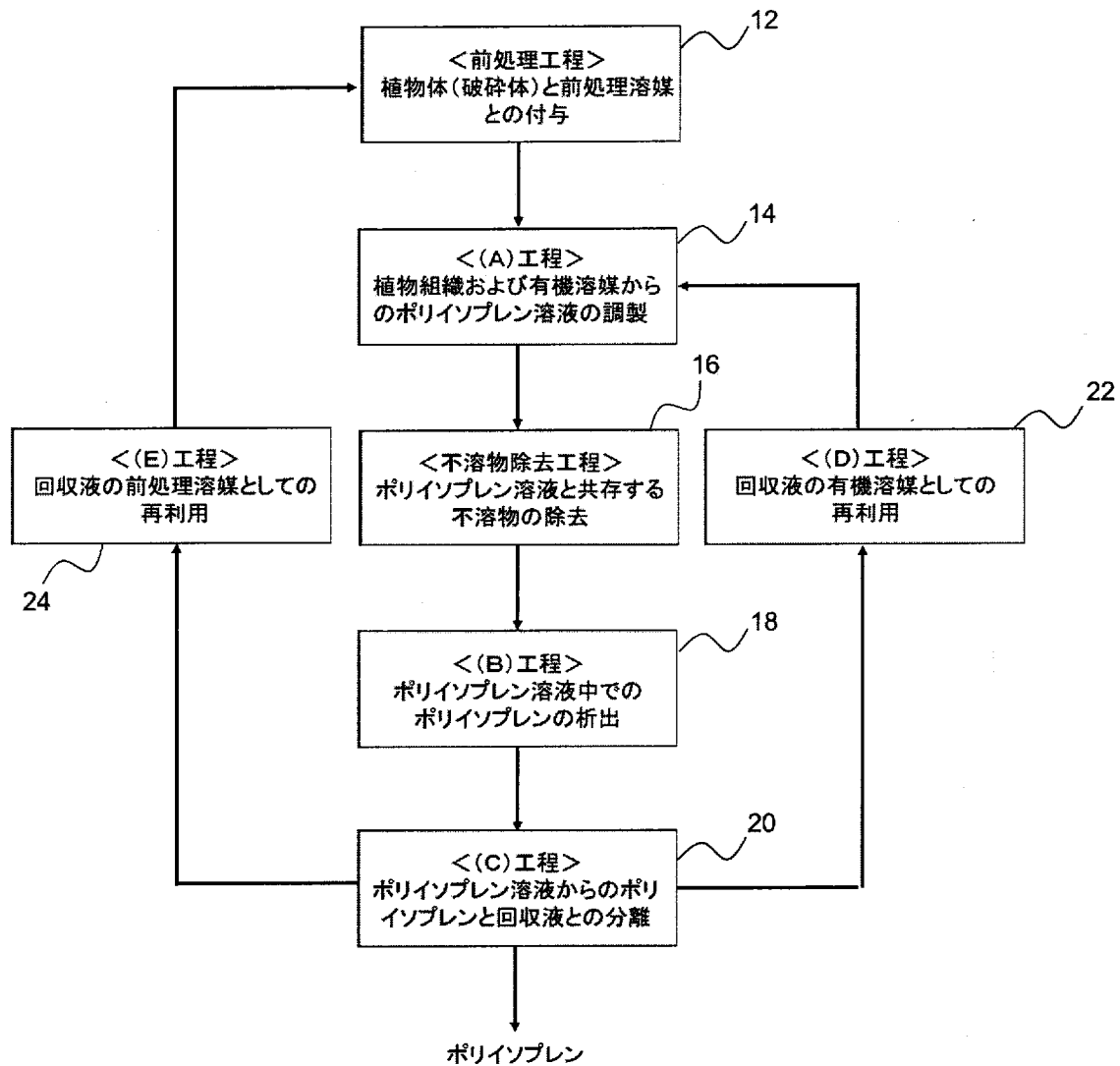
2 4 (E) 工程

請求の範囲

- [請求項1] ポリイソプレンを製造するための方法であって、
- (A) ポリイソプレンを含む植物組織と有機溶媒とを、60℃から80℃の温度で合わせて、ポリイソプレン溶液を調製する工程；および
- (B) 該ポリイソプレン溶液の温度を0℃から30℃にまで低下させて、該ポリイソプレン溶液中に該ポリイソプレンを析出する工程；
- を包含し、
- ここで、該有機溶媒がエチレングリコールジメチルエーテルである、方法。
- [請求項2] 前記ポリイソプレンを含む植物組織が、ポリイソプレンを含む植物体の破砕体に10℃から30℃の温度で前処理溶媒を付与する前処理工程を経て得られたものであり、ここで、該前処理溶媒がエチレングリコールジメチルエーテルである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] さらに、(C) 前記ポリイソプレン溶液から前記析出したポリイソプレンを分離して、回収液を得る工程；を包含する、請求項2に記載の方法。
- [請求項4] さらに、(D) 前記回収液を、前記有機溶媒として前記(A)工程に戻す工程；を包含する、請求項3に記載の方法。
- [請求項5] さらに、(E) 前記回収液を、前記前処理溶媒として前記前処理工程に戻す工程；を包含する、請求項3または4に記載の方法。
- [請求項6] さらに、(C) 前記ポリイソプレン溶液から前記析出したポリイソプレンを分離して、回収液を得る工程；を包含する、請求項1に記載の方法。
- [請求項7] 前記ポリイソプレンがトランス型ポリイソプレンである、請求項1から6のいずれかに記載の方法。
- [請求項8] 前記ポリイソプレンを含む植物組織がトチュウ (*Eucommia ulmoides*) 由来である、請求項1から7のいずれかに記載

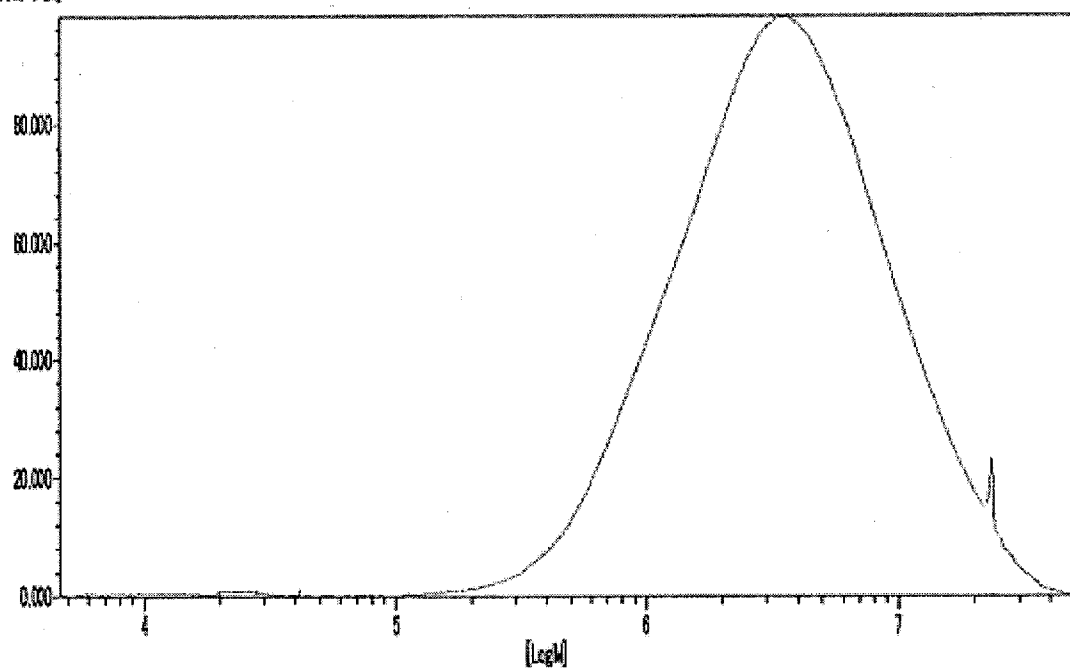
の方法。

[図1]



[図2]

[数分布値]



RSLT0016 : 2014-03-27.chd : IV-II-43-1

— : 微分分子量分布和

-RI- M_w 1316887 M_w 5028759 M_z 10084467 M_w/M_n: 3.819

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C2/02(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)

C08C1/00-4/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-189953 A (Hitachi Zosen Corp.), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2010-143951 A (Nippon Chemi-Con Corp., Nihon University), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text & WO 2010/070875 A1 entire text	1-8

☒ 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
12 July 2016 (12.07.16)

Date of mailing of the international search report
26 July 2016 (26.07.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-521219 A (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd.), 27 July 2015 (27.07.2015), entire text & US 2015/0118331 A1 entire text & WO 2013/167307 A1 & EP 2846900 A1	1-8
A	JP 2005-255830 A (Tosoh Corp.), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 10-025370 A (Huels AG), 27 January 1998 (27.01.1998), entire text & US 5905112 A entire text & EP 799726 A1	1-8
A	JP 56-109268 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Toyoda Gosei Co., Ltd.), 29 August 1981 (29.08.1981), entire text (Family: none)	1-8
A	Yoshihisa NAKAZAWA, Masafumi TSUTSUMI, Ting LU, Yoko HARADA, Xuehong LI, Kenji BABA, Akio KOBAYASHI, Atsushi OKAZAWA, Eiichiro FUKUSAKI, Toru SHIMIZU, "Development of the trans-polyisoprene product technique from Eucommia biomass", Abstracts of the Annual Meeting of the Society for Biotechnology, Japan, vol.61, The Society for Biotechnology, Japan, 25 August 2009 (25.08.2009), page 122	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C2/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C1/00 - 4/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-189953 A (日立造船株式会社) 2004.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-143951 A (日本ケミコン株式会社, 学校法人日本大学) 2010.07.01, 全文 & WO 2010/070875 A1, 全文	1-8

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

12.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

4 J

5579

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 2015-521219 A (エボニック メンブレイン イクストラクション テクノロジー リミテッド) 2015.07.27, 全文 & US 2015/0118331 A1, 全文 & WO 2013/167307 A1 & EP 2846900 A1	1-8
A	JP 2005-255830 A (東ソー株式会社) 2005.09.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-025370 A (ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト) 1998.01.27, 全文 & US 5905112 A, 全文 & EP 799726 A1	1-8
A	JP 56-109268 A (日本合成ゴム株式会社, 豊田合成株式会社) 1981.08.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	中澤慶久, 堤雅史, 魯テイ, 原田陽子, 李雪紅, 馬場健史, 小林昭雄, 岡澤敦司, 福崎英一郎, 清水徹, トチュウバイオマスか らのトランス型ポリイソプレン生産技術の開発, 日本生物工学会大会講演要旨集, 第61巻, 社団法人日本生物工学会, 2009.08.25, 第122頁	1-8