

(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
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/015212 A1

- (51) 国際特許分類:
C12P 7/40 (2006.01) *C07C 59/08* (2006.01)
C07C 51/487 (2006.01) *C08G 63/78* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068427
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 20 日(20.07.2012)
- (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 2011-160643 2011 年 7 月 22 日(22.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 哲也 (YAMADA, Tetsuya). 伊藤 正照 (ITO, Masateru). 山田 勝成 (YAMADA, Katsushige). 河村 健司 (KAWAMURA, Kenji).
- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC ACID

(54) 発明の名称: 有機酸の製造方法

(57) Abstract: Any colored impurity contained in an organic acid derived from a biomass resource can be removed by oxidizing the organic acid derived from the biomass resource with an oxidizing agent such as hydrogen peroxide, tert-butylhydroperoxide, ozone, sodium hypochlorite and sodium chlorite.

(57) 要約: バイオマス資源由来の有機酸を、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、オゾン、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムなどに例示される酸化剤で酸化処理することにより、バイオマス資源由来の有機酸に含まれる着色性不純物を除去することができる。



WO 2013/015212 A1

明 細 書

発明の名称：有機酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス資源由来の有機酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、石油資源の高騰・枯渇への懸念から、再生可能な資源であるバイオマス資源を原料とするポリマー原料の生産が注目されている。なかでもポリエステルなどの原料となる有機酸の生産に関心が集まっている。このバイオマス資源由来有機酸の製造方法としては、バイオマス由来化合物をそのまま化学合成により有機酸を得る方法や、バイオマス由来化合物を、微生物の発酵培養により有機酸を得る方法などが挙げられる。しかしながら、これらの方法で生産された有機酸は、バイオマス資源由来の多数の不純物を除去するために、晶析、膜分離、蒸留など煩雑な精製工程を組み合わせる必要があるが、不純物の中でも着色性不純物は極微量でも後段のポリマーの着色原因となる。また、着色のある有機酸を用いて得られるポリマーにはやはり着色が見られ、これにより商品価値を損なうばかりか、わずかに含まれる着色原因物質の影響でポリマーの物性が低下することがある。

[0003] バイオマス資源由来有機酸に含まれる着色性不純物を除去する方法として、発酵法により得られるピルビン酸を含んだ乳酸水溶液に対して還元剤を用いる処理方法が知られている（特許文献1）。本方法によればピルビン酸を含まない低着色度の乳酸溶液を得られ、これを用いて高分子量のポリ乳酸が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3880175号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、バイオマス資源由来の乳酸に含まれる着色性不純物（ピルビン酸など）を従来法である還元処理によって除去する場合、ピルビン酸の還元処理とともにラセミ体の乳酸が生成するという問題があり、得られる乳酸の光学純度の低下が懸念され、これに伴い、この乳酸の重合により得られるポリ乳酸の融点の低下が懸念されることを見出した。そこで本発明は、バイオマス資源由来の有機酸の物性に影響を与えることなく、より効率的に着色性不純物を低減することができる処理方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、有機合成反応に用いられる反応試薬である酸化剤に着目した。そして、着色性不純物を含むバイオマス資源由来の有機酸を酸化剤により酸化処理をすることにより、有機酸の物性を損ねることなく着色度を低減させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は以下の（１）～（７）で構成される。

（１）バイオマス資源由来の有機酸を酸化剤により酸化処理することを特徴とする、有機酸の製造方法。

（２）前記酸化剤が、過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、オゾン、次亜塩素酸ナトリウムおよび亜塩素酸ナトリウムならびにそれらの水溶液からなる群から選択される１種または２種以上である、（１）に記載の有機酸の製造方法。

（３）前記酸化処理に加熱処理を組み合わせることを特徴とする、（１）または（２）に記載の有機酸の製造方法。

（４）前記加熱処理が蒸留である、（３）に記載の有機酸の製造方法。

（５）前記有機酸が微生物の発酵培養によって得られる有機酸である、（１）から（４）のいずれかに記載の有機酸の製造方法。

（６）前記有機酸が、乳酸、ヒドロキシ酪酸、３-ヒドロキシプロピオン酸、イタコン酸、グリコール酸、アジピン酸、ムコン酸、アクリル酸、コハク酸、セバシン酸、２，５-フランジカルボン酸およびテレフタル酸からなる

群から選択される１種または２種以上である、（１）から（５）のいずれかに記載の有機酸の製造方法。

（７）（１）から（６）のいずれかに記載の有機酸の製造方法により得られた有機酸を原料として重合することを特徴とする、有機酸系ポリマーの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、着色度の低減された高純度のバイオマス資源由来の有機酸を得ることができる。また、本発明により得られる有機酸は着色性不純物を除去する処理によって物性が損なわれないので、該有機酸を重合したポリマーは、色相、重量平均分子量、融点および加熱重量減少率などの特性においても従来法により得られる有機酸を重合したポリマーよりも優れる。

発明を実施するための形態

[0009] バイオマス資源由来の有機酸（以下、単に有機酸という。）とは、バイオマス資源由来原料、具体的にはセルロースなどの多糖類やグルコース、キシロースなどの単糖を資化可能な微生物の発酵培養によって製造されるものや、バイオマス資源由来原料から公知の合成・分解反応によって製造されるものや、それらの組み合わせによって製造されるものであるが、本発明においてはバイオマス資源を資化可能な微生物の発酵培養によって得られる有機酸を製造する場合に特に好適である。本発明の対象となる有機酸に特に制限はないが、バイオマス資源由来の着色成分によって品質低下が懸念されるポリマー原料（モノマー）が好適な対象となる。ポリマー原料となる有機酸としては、例えば、乳酸、ヒドロキシ酪酸、３－ヒドロキシプロピオン酸、イタコン酸、グリコール酸、アジピン酸、ムコン酸、アクリル酸、コハク酸、セバシン酸、２，５－フランジカルボン酸、テレフタル酸が挙げられ、それらの１種または２種以上を対象としてもよい。

[0010] バイオマス資源を資化可能な微生物の発酵培養による有機酸の製造方法としては、例えば、特開２００８－０２９３２９号公報に記載されている微生物の発酵培養により乳酸を製造する方法や、特開平６－３８７７５号公報に

記載されている微生物の発酵培養により 3-ヒドロキシ酪酸を製造する方法や、特許第 4 4 9 0 6 2 8 号公報に記載されている微生物の発酵培養により 3-ヒドロキシプロピオン酸を製造する方法や、特許第 1 9 1 3 9 1 4 号公報に記載されている微生物の発酵培養によりイタコン酸を製造する方法や、特開 2 0 0 8 - 5 6 6 5 4 号公報に記載されている微生物の発酵培養によりグリコール酸を製造する方法や、特許第 4 3 8 0 6 5 4 号公報に記載されている微生物の発酵培養によりコハク酸を製造する方法や、*Enzyme and Microbial Technology*, 27, 205 (2000) に記載されているように、デカン酸を原料としてセバシン酸生産能力を有する微生物によってセバシン酸を製造する方法や、WO 2 0 1 1 / 0 9 4 1 3 1 に記載されている微生物の発酵培養によりテレフタル酸を製造する方法が挙げられる。

[0011] バイオマス資源から公知の化学合成反応の組み合わせによる有機酸の製造方法としては、例えば、特開 2 0 1 1 - 8 4 5 4 0 号公報に記載されているグルコースまたはフルクトースを酸処理などにより 5-ヒドロキシメチルフルフラールに変換し、さらに酸化することでポリエステルの原料として利用可能な 2, 5-フランジカルボン酸を製造する方法が挙げられる。また、バイオマスの熱分解反応による有機酸の製造方法としては、例えば、*Science*, 330, 1222 (2010) に記載されているように、木屑などのセルロース系バイオマスを手素雰囲気下、加熱加圧処理によりキシレンが得られ、さらに公知の方法により酸化することでポリエステルの原料として利用可能なテレフタル酸を生産する方法が挙げられる。

[0012] バイオマス資源を資化可能な微生物の発酵培養によって得た生産物をさらに化学合成反応によって有機酸を製造する方法としては、例えば、米国特許第 5 4 8 7 9 8 7 号明細書に記載されているムコン酸発酵能力を有する微生物の発酵培養によってムコン酸を製造し、さらに水素還元によってナイロン原料として利用可能なアジピン酸を製造する方法や、特許第 4 4 9 0 6 2 8 号公報に記載されているムコン酸発酵能力を有する微生物の発酵培養によっ

て3-ヒドロキシプロピオン酸を製造し、これを脱水反応に供することでアクリル酸を製造する方法などが挙げられる。

[0013] 前述の方法によって得られる有機酸には着色性不純物が含まれうることが知られているが、本発明者は、着色性不純物が酸化剤と酸化反応することによって分解することを見出し、本発明を完成した。以下、その詳細について説明する。

[0014] 本発明において用いられる酸化剤としては特に限定されず、一般の化学反応において使用される酸化剤を使用することができるが、好ましい例として、過酸化水素もしくはその水溶液、次亜塩素酸ナトリウムもしくはその水溶液、亜塩素酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシドもしくはその水溶液、オゾンもしくはその水溶液、酸素、2-ヨードキシ安息香酸、二酸化マンガン、デスマーチンペルヨージナン、2,3-ジシアノ-5,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンなどがあげられ、より好ましい例として、過酸化水素もしくはその水溶液、次亜塩素酸ナトリウムもしくはその水溶液、亜塩素酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシドもしくはその水溶液、オゾンもしくはその水溶液があげられる。また、これら酸化剤は1種であっても2種以上であってもよい。

[0015] 有機酸に含まれる着色性不純物を酸化剤で酸化処理する際、有機酸は溶媒に溶解している状態であることが好ましいが、バイオマス由来の着色物質を含む有機酸が溶媒に完全に溶解していない状態であっても、スラリー状態でもよい。また、有機酸の溶媒としては、水系でも有機溶媒系でも適用できるが、好ましくは水系溶媒である。

[0016] 有機酸への酸化剤の添加方法は特に制限されず、酸化剤が固体もしくは液体の場合には酸化剤を直接もしくは溶液として添加すればよく、また、酸化剤がガス状の場合には、これを直接有機酸溶液へと吹き込む方法や、別途水にガス状酸化剤を溶解もしくは微小な泡として分散させたものを、直接有機酸溶液へ投入する方法によって添加すればよい。

[0017] また、着色成分の低減効果を速やかに得るためにも、加熱処理と組み合わせ

せることが好ましい。ここでいう加熱処理とは、35℃以上の熱を加えることであり、好ましくは35～200℃、より好ましくは50～180℃、さらに好ましくは60～180℃である。本加熱処理は、酸化処理に先立って行ってもよいし、酸化処理を加熱条件下で行うことであってもよい。

[0018] 酸化処理に先立って加熱処理を行うと、反応溶液（被処理液）の着色が増大するが、これに対して酸化処理することで着色度が低減する。

[0019] 酸化処理を加熱条件下で行う場合は、反応溶液を単に加熱する方法に限定されるものではない。例えば後段に蒸留を行う場合、蒸留操作における加熱操作を加熱処理とするものであってもよい。すなわちこの場合、反応溶液を酸化剤の存在下で蒸留を行うことになる。この方法では、酸化処理と加熱処理に加えて着色度が低減された有機酸の単離を同時進行とすることができることから、本発明において好ましく適用される。

[0020] 本発明における酸化処理は、他の精製操作と組み合わせてもよい。用いる酸化剤の種類によっては着色物質と反応後に溶液中に溶解もしくは沈殿する可能性がある。これらを目的の有機酸から分離する方法は特に限定されないが、たとえばイオン交換、ろ過、蒸留などが挙げられる。特に組み合わせる精製操作が蒸留である場合は、前述のように加熱処理と兼ねて行うことができることから効率的であり、特に好ましい。

[0021] 酸化剤処理の終点は、色相が変化しなくなった点である。色相が変化しなくなるまでに要する時間は、用いる酸化剤の種類および添加量によっても変化する。

[0022] 本発明によって有機酸に含まれるバイオマス由来の着色成分が低減したかどうかは、酸化処理前と酸化処理後の有機酸の色相をAPHA単位色数（JIS K 0071-1、1998年10月20日制定。以下、APHA値、という。）を測定することによって評価する。すなわち、酸化処理以外は同一の処理条件下で、酸化処理前APHA値に比べて酸化処理後のAPHA値が低減した場合に、本発明の効果が得られたと判断する。

[0023] 本発明により得られた有機酸を原料として、公知の重合方法によって有機

酸系ポリマーを製造することができる。ここでいう有機酸系ポリマーとは、有機酸をモノマーとしてこれを重合してなるポリマーである。有機酸系ポリマーの具体例としては、以下の有機酸系ポリエステルや有機酸系ポリアミドが例示される。

[0024] [有機酸系ポリエステル]

例えば、乳酸やグリコール酸、ヒドロキシ酪酸など分子内にヒドロキシル基を有する、2官能のオキシカルボン酸の場合には、これらを単独で重合し、ポリエステルを得ることができる。その重合方法は、ポリ乳酸の場合にはラクチド、グリコール酸の場合にはグリコリドといった環状2量体を一旦生成せしめ、その後、開環重合を行う2段階の重合法や、該有機酸を溶媒中もしくは無溶媒条件下で直接脱水重縮合を行う一段階の直接重合法により製造することができる。具体的には、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリヒドロキシ酪酸が例示される。

[0025] また、アジピン酸、ムコン酸、コハク酸、セバシン酸、イタコン酸、2,5-フランジカルボン酸、テレフタル酸など、分子内に2つのカルボキシル基を有する有機酸（ジカルボン酸）を用いて、ポリエステルやポリアミドを製造することができる。ジカルボン酸を原料とするポリエステルおよびポリアミドの製造にはそれぞれ、ジオールおよびジアミンが必要となるが、これらはバイオマス資源由来のものであってもよいし、石油由来のものであっても構わない。

[0026] ジカルボン酸を原料とするポリエステルの製造方法は、公知の方法をそのまま用いることができ、例えば、ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体からなるジカルボン酸とジオールのエステル化反応またはエステル交換反応、およびそれに続く重縮合反応を行うことにより製造することができる。溶媒を用いる溶液反応や加熱溶融させる溶融反応などのいずれでもよいが、効率的に品質のよいポリエステルを得ることができる点で、溶融反応が好ましい。反応に用いる触媒や溶媒はジオールおよびジカルボン酸に合わせて最適化されてよい。また、エステル化反応またはエステル交換反応、およびそ

れに続く重縮合反応は、回分法または連続法のいずれも適用することができる。また、各々の反応において、反応槽は特に限定されるものではなく、例えば、攪拌槽型反応槽、ミキサー型反応槽、塔型反応槽および押出機型反応槽などを用いることができ、これらの反応槽は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0027] また、エステル化反応またはエステル交換反応、およびそれに続く重縮合反応においては、触媒を用いて反応を促進させても良い。触媒となる具体的な化合物としては、チタン化合物、スズ化合物、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、リチウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、亜鉛化合物などが、反応活性高く、得られるポリエステルの反応率や収率を上げることができるため好ましい。また、エステル交換触媒としてはアルカリ金属アセテート、重合触媒としては、酸化ゲルマニウムやビスマスなどの混入の少ない酸化アンチモンのほか、コバルトなどの遷移金属化合物やアルコキシチタネートなどが挙げられる。なかでも、反応時間を短縮でき効率的に製造できる点で、チタン化合物、スズ化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物が好ましく、結晶化特性を制御しやすく、また、熱安定性、耐加水分解性や熱伝導性などの品質に優れるポリエステルを得ることができる点で、チタン化合物および／またはスズ化合物がより好ましく、環境への負荷が少ない点で、チタン化合物がさらに好ましい。チタン化合物としては、チタン酸エステルとして、テトラ-*n*-プロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステル、テトライソプロピルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ-*tert*-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステルおよびトリルエステルまたはこれらの混合エステルなどが挙げられ、なかでも、ポリエステル樹脂を効率的に製造できる点で、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネートおよびテトライソプロピルチタネートが好ましく、特にテトラ-*n*-ブチルチタネートなどが好ましく用いられる。スズ化合物としては、モノブチルスズオキシド、ジ

ブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズオキサイド、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイドおよびブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸およびブチルスタンノン酸などが挙げられ、なかでも、ポリエステルを効率的に製造できる点で、特にモノアルキルスズ化合物が好ましく用いられる。これらの触媒となる化合物は、エステル化反応またはエステル交換反応、およびそれに続く重縮合反応において、単独で用いても併用して用いてもよい。また、添加時期は、原料添加直後に添加する方法や、原料と同伴させて添加する方法、反応の途中から添加する方法のいずれも用いることができる。触媒となる化合物の添加量は、チタン化合物の場合、生成するポリエステル100重量部に対して、0.01~0.3重量部の範囲が好ましく、ポリマーの熱安定性や色相および反応性の点で、0.02~0.2重量部の範囲がより好ましく、0.03~0.15重量部の範囲がさらに好ましい。

[0028] 有機酸系ポリエステルの具体例として、以下のポリエステルが例示される。

[0029] コハク酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル（ポリエチレンサクシネート）、1,2-プロパンジオールとのポリエステル、1,3-プロパンジオールとのポリエステル（ポリトリメチレンサクシネート）、1,4-ブタンジオールとのポリエステル（ポリブチレンサクシネート）、2,3-プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0030] アジピン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル（ポリエチレンアジペート

）、１，２－プロパンジオールとのポリエステル、１，３－プロパンジオールとのポリエステル（ポリトリメチレンアジペート）、１，４－ブタンジオールとのポリエステル（ポリブチレンアジペート）、２，３－プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0031] セバシン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル（ポリエチレンセバシネート）、１，２－プロパンジオールとのポリエステル、１，３－プロパンジオールとのポリエステル（ポリトリメチレンセバシネート）、１，４－ブタンジオールとのポリエステル（ポリブチレンセバシネート）、２，３－プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0032] ２，５－フランジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル、１，２－プロパンジオールとのポリエステル、１，３－プロパンジオールとのポリエステル、１，４－ブタンジオールとのポリエステル、２，３－プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0033] イタコン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル、１，２－プロパンジオールとのポリエステル、１，３－プロパンジオールとのポリエステル、１，４－ブタンジオールとのポリエステル、２，３－プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0034] テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリエステルとしては、エチレングリコールとのポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、１，２－プロパンジオールとのポリエステル、１，３－プロパンジオールとのポリエステル（ポリトリメチレンテレフタレート）、１，４－ブタンジオールとのポリエステル（ポリブチレンテレフタレート）、２，３－プロパンジオールとのポリエステルが例示される。

[0035] [有機酸系ポリアミド]

本発明によって得られた有機酸を原料とする有機酸系ポリアミドの製造方

法は、公知の方法をそのまま用いることができ、具体的には前述のジカルボン酸とジアミンとを重縮合させる方法が適用される（福本修編、「ポリアミド樹脂ハンドブック」日刊工業出版社（1998年1月）または特開2004-75932号公報を参照のこと。）。

[0036] 有機酸系ポリアミドの具体例として、以下のポリアミドが例示される。

[0037] コハク酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド（ポリヘキサメチレンスクシナミド・ナイロン64）、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド（ポリペンタメチレンスクシナミド・ナイロン54）、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド（ポリテトラメチレンスクシナミド・ナイロン44）、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド（ポリトリメチレンスクシナミド・ナイロン34）、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-エチレンジアミンとのポリアミド（ポリエチレンスクシナミド・ナイロン24）、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、または*p*-フェニレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0038] アジピン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド（ポリヘキサメチレンアジパミド・ナイロン66）、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド（ポリペンタメチレンアジパミド・ナイロン56）、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド（ポリテトラメチレンアジパミド・ナイロン46）、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド（ポリトリメチレンアジパミド・ナイロン36）、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-エチレンジアミンとのポリアミド（ポリエチレンアジパミド・ナイロン26）、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、または*p*-フェニレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0039] セバシン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド（ポリヘキサメチレンセバシミド・ナイロン610）、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド（ポ

リペンタメチレンセバシミド・ナイロン510)、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド(ポリテトラメチレンセバシミド・ナイロン410)、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド(ポリトリメチレンセバシミド・ナイロン310)、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-エチレンジアミンとのポリアミド(ポリエチレンセバシミド・ナイロン210)、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、または*p*-フェニレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0040] 2,5-フランジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-エチレンジアミンとのポリアミド、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、または*p*-フェニレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0041] イタコン酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド、1,2-エチレンジアミンとのポリアミド、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、または*p*-フェニレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0042] テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸組成物を原料とするポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンとのポリアミド(ポリヘキサメチレンテレフタルアミド・ナイロン6T)、1,5-ペンタンジアミンとのポリアミド(ポリペンタメチレンテレフタルアミド・ナイロン5T)、1,4-ブタンジアミンとのポリアミド(ポリテトラメチレンテレフタルアミド・ナイロン4T)、1,3-プロパンジアミンとのポリアミド(ポリトリメチレンテレフタルアミド・ナイロン3T)、1,2-プロパンジアミンとのポリアミド

ド、1, 2-エチレンジアミンとのポリアミド（ポリエチレンテレフタルアミド・ナイロン2T）、*o*-フェレンジアミン、*m*-フェレンジアミン、または*p*-フェレンジアミンとのポリアミドが例示される。

[0043] 本発明によって得られる有機酸系ポリマーは、色相、重量平均分子量、融点および加熱重量減少率において従来の方法によって得られるバイオマス資源由来の有機酸系ポリマーよりも優れる。特に、繊維、フィルム、成形品などの用途でポリマーを使用する場合、ポリマーの色相はA P H A値が15以下であることが好ましいが、本発明によって、バイオマス資源由来でありながら、A P H A値が15以下の色相に優れた有機酸系ポリマーを得ることができる。

実施例

[0044] 以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] （参考例1）L-乳酸発酵能力を有する酵母株

WO2009/099044号の参考例1に記載のL-乳酸発酵酵母株であるH1003をL-乳酸を製造するための微生物として使用した。

[0046] （参考例2）バッチ発酵によるL-乳酸の製造

参考例1のH1003株を用いて、原料糖培地（70g/L “優糖精”（ムソー株式会社製）、1.5g/L 硫酸アンモニウム）を用い、以下の培養条件、方法でバッチ発酵試験を行った。なお、培地は高圧蒸気滅菌（121℃、15分）して用いた。

[0047] [培養条件]

反応槽容量（乳酸発酵培地量）：30（L）、温度調整：32（℃）、反応槽通気量：0.1（L/min）、反応槽攪拌速度：200（rpm）、pH調整：1N 水酸化カルシウムによりpH6.5に調整。

[0048] [培養方法]

H1003株を試験管で5mlの原料糖培地で一晩振とう培養した（前々培養）。前々培養液を新鮮な原料糖培地100mlに植菌し500ml容坂

ロフラスコで24時間振とう培養した（前培養）。温度調整、pH調整を行い、発酵培養を行った。

[0049] 参考例2のバッチ発酵により得られた乳酸の濃度、光学純度の評価は以下の測定条件でのHPLCにより評価した。

[0050] [乳酸濃度測定]

カラム：Shim-pack SPR-H（株式会社島津製作所製）

移動相：5 mM p-トルエンスルホン酸（流速0.8 mL/min）

反応液：5 mM p-トルエンスルホン酸、20 mM ビストリス、0.1 mM EDTA 2Na（流速0.8 mL/min）

検出方法：電気伝導度

温度：45℃。

[0051] [L-乳酸光学純度]

L-乳酸およびD-乳酸の濃度を以下の条件で測定した。

カラム：TSK-gel Enantio L1（東ソー株式会社製）

移動相：1 mM 硫酸銅水溶液

流速：1.0 mL/min

検出方法：UV 254 nm

温度：30℃

次に、光学純度を次式で計算した。

光学純度（% e. e.）= $100 \times (L - D)$ または $(D - L) / (L + D)$

ここで、LはL-乳酸の濃度、DはD-乳酸の濃度を表す。なお、ここでいう光学純度100%（100% e e）とは、後述の光学純度を測定するHPLCにおいてエナンチオマーのピークが検出できなかったことを意味する。

[0052] バッチ発酵の結果、50時間での乳酸蓄積濃度は45～49 g/Lであり、光学純度はL-乳酸が100%であった。

[0053] （参考例3）酵母によるL-乳酸発酵培養液からの試験液（粗乳酸水溶液）の準備

参考例2で作製したL-乳酸培養液30Lを遠心分離機で菌体を除去し、pH2.5になるまで95%硫酸（シグマアルドリッチ社製）を添加して2時間攪拌した。生成した硫酸カルシウムを吸引濾過で濾別し、濾液を強アニオン交換樹脂（三菱化学株式会社製“ダイヤイオンSA10A”）を充填したカラムにダウンフローで通じ、次いで強カチオン交換樹脂（三菱化学株式会社製“ダイヤイオンSK1B”）を充填したカラムにダウンフローで通じた。次いで、ナノろ過膜（東レ株式会社製4インチスパイラルエレメント“SU-610”）に通じて濾過し、粗乳酸水溶液28Lを得た。続いて薄膜式エバポレーター（東京理化工業株式会社製）により、47重量%まで濃縮し、これを試験液とした。試験液の色味の強度は、JIS K 0071-1に従って比色計（日本電色工業株式会社製）によりAPHA単位色数として分析した。その結果、試験液のAPHA値は150であった。この試験液を130℃、133Paで減圧蒸留を行って得られた蒸留後の乳酸のAPHA値、乳酸の光学純度を表1に示す。

[0054] （実施例1～68）粗乳酸水溶液への酸化剤添加実験、減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例3で得られた試験液500mLをガラス製シュレンク管にはかり取った。これに対して種々の酸化剤（実施例1～16：5% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液、実施例17～36：30% 過酸化水素水、実施例37～52：亜塩素酸ナトリウム、実施例53～68：tert-ブチルヒドロペルオキシド；いずれの試薬も和光純薬工業株式会社製。）を加え、25℃（加熱なし）、60℃、100℃、180℃の条件で2時間攪拌した。添加した酸化剤の種類、濃度および加熱条件、ならびに酸化剤処理後のAPHA値、乳酸の光学純度、130℃、133Paで減圧蒸留を行って得られた蒸留後の乳酸のAPHA値、乳酸の光学純度を前述の参考例に記載の測定方法に従って測定した結果を表1および2に示す。なお、添加した酸化剤濃度は、酸化剤が水溶液の場合、水を除いた純分換算として秤量し、試験液に添加した。酸化剤添加濃度は式1に示す計算式で計算した。

酸化剤添加濃度 (%) = (水を除く酸化剤重量 / 水を除く乳酸重量) × 100 (式1)

[0055] [表1]

【表1】

	酸化剤	添加濃度 (%)	加熱温度 (°C)	蒸留前		蒸留後	
				APHA	光学純度 (%e.e.)	APHA	光学純度 (%e.e.)
参考例3	添加なし	0	加熱なし	150	100	31	100
実施例1	5 % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液	1	加熱なし	28	100	4	100
実施例2		1	60	21	100	3	100
実施例3		1	100	17	100	3	100
実施例4		1	180	18	100	3	100
実施例5		0.5	加熱なし	46	100	5	100
実施例6		0.5	60	34	100	3	100
実施例7		0.5	100	28	100	3	100
実施例8		0.5	180	25	100	3	100
実施例9		0.1	加熱なし	73	100	5	100
実施例10		0.1	60	65	100	4	100
実施例11		0.1	100	61	100	4	100
実施例12		0.1	180	59	100	5	100
実施例13		0.01	加熱なし	124	100	12	100
実施例14		0.01	60	115	100	11	100
実施例15		0.01	100	101	100	11	100
実施例16		0.01	180	97	100	9	100
実施例17	30 % 過酸化水素水	5	加熱なし	94	100	7	100
実施例18		5	60	36	100	6	100
実施例19		5	100	18	100	3	100
実施例20		5	180	17	100	3	100
実施例21		1	加熱なし	134	100	8	100
実施例22		1	60	65	100	3	100
実施例23		1	100	36	100	3	100
実施例24		1	180	35	100	2	100
実施例25		0.5	加熱なし	148	100	6	100
実施例26		0.5	60	73	100	4	100
実施例27		0.5	100	52	100	3	100
実施例28		0.5	180	55	100	3	100
実施例29		0.1	加熱なし	146	100	7	100
実施例30		0.1	60	135	100	6	100
実施例31		0.1	100	132	100	4	100
実施例32		0.1	180	183	100	4	100
実施例33		0.01	加熱なし	151	100	8	100
実施例34		0.01	60	157	100	8	100
実施例35		0.01	100	183	100	5	100
実施例36		0.01	180	199	100	6	100

[0056] [表2]

【表 2】

	酸化剤	添加濃度 (%)	加熱温度 (°C)	蒸留前		蒸留後	
				APHA	光学純度 (%e.e.)	APHA	光学純度 (%e.e.)
実施例37	亜塩素酸ナトリウム	1	加熱なし	103	100	5	100
実施例38		1	60	52	100	3	100
実施例39		1	100	26	100	3	100
実施例40		1	180	24	100	3	100
実施例41		0.5	加熱なし	120	100	3	100
実施例42		0.5	60	73	100	4	100
実施例43		0.5	100	49	100	3	100
実施例44		0.5	180	32	100	3	100
実施例45		0.1	加熱なし	123	100	7	100
実施例46		0.1	60	99	100	5	100
実施例47		0.1	100	82	100	4	100
実施例48		0.1	180	70	100	4	100
実施例49		0.01	加熱なし	138	100	11	100
実施例50		0.01	60	135	100	8	100
実施例51		0.01	100	124	100	8	100
実施例52		0.01	180	112	100	7	100
実施例53	tert-ブチルヒドロペルオキシド	1	加熱なし	136	100	19	100
実施例54		1	60	129	100	18	100
実施例55		1	100	153	100	10	100
実施例56		1	180	167	100	9	100
実施例57		0.5	加熱なし	141	100	23	100
実施例58		0.5	60	139	100	20	100
実施例59		0.5	100	172	100	16	100
実施例60		0.5	180	191	100	10	100
実施例61		0.1	加熱なし	143	100	25	100
実施例62		0.1	60	166	100	21	100
実施例63		0.1	100	184	100	20	100
実施例64		0.1	180	208	100	15	100
実施例65		0.01	加熱なし	151	100	28	100
実施例66		0.01	60	195	100	27	100
実施例67		0.01	100	201	100	21	100
実施例68		0.01	180	210	100	19	100

[0057] 続いて蒸留後にAPHAが10以下となった乳酸について、以下のようにポリ乳酸重合試験を行った。

[0058] 乳酸150gを攪拌装置のついた反応容器中で、800Pa、160℃、3.5時間加熱し、オリゴマーを得た。次いで、酢酸錫(II)(関東化学

株式会社製) 0.12 g、メタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社製) 0.33 gをオリゴマーに添加し、500 Pa、180℃、7時間加熱し、プレポリマーを得た。次いで、プレポリマーをオーブンで120℃、2時間加熱して結晶化した。得られたプレポリマーを、ハンマー粉砕機を用いて粉砕し、ふるいにかけて平均粒子径0.1 mmの大きさの粉体を得た。固相重合工程では、50 gのプレポリマーを取り、油回転ポンプを接続したオーブンに導入して、加熱減圧処理を行った。圧力は50 Pa、加熱温度は140℃:10時間、150℃:10時間、160℃:20時間とした。得られたポリ乳酸は以下の条件でGPCによる重量平均分子量分析、DSCによる融点分析、TGによる加熱重量減少率分析、および着色度測定を行った。結果を表3および4に示す。

[0059] [ポリ乳酸の重量平均分子量分析]

ポリ乳酸の重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。GPC測定は、GPCシステムとしてHLC8320GPC(東ソー株式会社製)を用い、カラムにTSK-GEL SuperHM-M(東ソー株式会社製)を直列に2本接続したものを使用し、示差屈折計によって検出した。測定条件は、流速0.35 mL/分とし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度1 mg/mLの溶液0.02 mL注入した。

[0060] [ポリ乳酸の融点分析]

ポリ乳酸の融点は、示差走査型熱量計DSC7020(エスアイアイ・ナノテクノロジー製)により測定した値であり、測定条件は、試料10 mg、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分で行った。

[0061] [ポリ乳酸の加熱重量減少率分析]

ポリ乳酸の加熱重量減少率は、示差熱重量同時測定装置TG/DTA7200(エスアイアイ・ナノテクノロジー製)を用いて測定した。測定条件は、試料10 mg、窒素雰囲気下、200℃一定、加熱時間30分とした。

[0062] [ポリ乳酸の着色度測定]

重合したポリ乳酸の着色度の測定方法としては、0.4 gのポリ乳酸を25 mLのクロロホルムに溶解させ、JIS K 0071-1に従って比色計（日本電色工業株式会社製）によりAPHA単位色数として分析した。

[0063] [表3]

【表3】

乳酸			ポリ乳酸			
	酸化剤	蒸留後 APHA	重量平均分子量 (千)	融点 (°C)	熱重量減少率 (%)	APHA
参考例3	添加なし	31	158	160.9	35	28
実施例1	5% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液	4	176	163.8	25	5
実施例2		3	188	164.4	26	4
実施例3		3	205	164.6	24	3
実施例4		3	201	164.8	24	4
実施例5		5	181	164.2	25	5
実施例6		3	192	163.9	26	5
実施例7		3	191	164.6	25	6
実施例8		3	215	164.6	28	5
実施例9		5	166	163.0	27	6
実施例10		4	177	163.4	29	8
実施例11		4	194	163.5	27	7
実施例12		5	178	163.6	30	8
実施例16	30% 過酸化水素水	9	169	163.3	31	4
実施例17		7	202	165.9	24	3
実施例18		6	198	165.8	25	3
実施例19		3	213	166.0	23	3
実施例20		3	237	166.2	21	3
実施例21		4	208	166.1	23	3
実施例22		3	210	166.2	24	3
実施例23		3	226	166.4	21	3
実施例24		2	241	166.5	21	3
実施例25		6	217	166.0	23	3
実施例26		4	231	166.2	25	3
実施例27		3	223	166.3	26	3
実施例28		3	235	166.1	28	4
実施例29		7	224	165.6	27	3
実施例30		6	210	166.0	26	3
実施例31		4	235	165.9	29	4
実施例32		4	234	165.7	31	4
実施例33		8	218	165.5	29	5
実施例34		8	222	165.9	28	5
実施例35		5	226	165.7	27	4
実施例36		6	222	165.8	26	4

[0064] [表4]

【表 4】

乳酸			ポリ乳酸			
	酸化剤	蒸留後 APHA	重量平均分子量 (千)	融点 (℃)	熱重量減少率 (%)	APHA
実施例37	亜塩素酸ナトリウム	5	189	163.6	27	6
実施例38		3	201	163.7	28	6
実施例39		3	195	164.1	30	7
実施例40		3	198	164.2	28	5
実施例41		3	196	163.8	29	6
実施例42		4	203	163.6	27	5
実施例43		3	187	163.9	32	5
実施例44		3	190	164.0	28	5
実施例45		7	184	163.4	27	7
実施例46		5	182	163.4	31	5
実施例47		4	179	164.0	30	5
実施例48		4	191	163.7	28	6
実施例50		8	183	163.7	30	10
実施例51		8	178	163.4	31	7
実施例52		7	185	163.5	28	8
実施例55	tert-ブチル	10	184	162.5	31	14
実施例56	ヒドロペル	9	175	162.9	29	11
実施例60	オキシド	10	176	162.8	34	13

[0065] (比較例 1 ～ 3) 粗乳酸水溶液の加熱実験、減圧蒸留実験

参考例 3 で得られた試験液 500 mL をガラス製シュレンク管にはかり取り、酸化剤を加えることなく 60℃、100℃、180℃の条件で 2 時間撹拌した。加熱後の APHA 値、乳酸の光学純度、さらに 130℃、133 Pa で減圧蒸留を行って得られた蒸留後の乳酸の APHA 値、乳酸の光学純度を表 5 に示す。続いてここで蒸留して得られた乳酸 150 g を実施例 1 ～ 68 と同様の方法で重合試験を行った。結果を表 6 に示す。

[0066] (比較例 4 ～ 19) 粗乳酸水溶液への還元剤添加実験、減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例 3 で得られた試験液 500 mL をガラス製シュレンク管にはかり取った。これに対して種々の還元剤を加え、25℃で 2 時間撹拌した。添加した還元剤の種類、および還元剤処理後の APHA 値、乳酸の光学純度、さらに 130℃、133 Pa で減圧蒸留を行って得られた蒸留後の乳酸の APH

A値、乳酸の光学純度を表5に示す。さらに、比較例4、比較例8、比較例12、比較例16において蒸留して得られた乳酸150gを実施例1～68と同様の方法で重合試験を行った。結果を表6に示す。

[0067] (比較例20) 粗乳酸溶液の水素還元処理および減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例3で得られた試験液200mLガラス製シュレンク管にはかり取り、これに対して特許第3880175号に記載のように、触媒となる5%パラジウム-アルミナ(NEケムキャット製)を加えたのち、反応容器内を窒素置換した。続いて反応容器内を水素200mLで置換した後、激しく攪拌しながら常圧で接触還元処理を行った。水素の消費が完結した時点を還元処理の終点とし、触媒を定性濾紙NO2(アドバンテック製)を用いたろ過によって除去した。得られた溶液のAPHAは138と着色度は低下したが、光学純度は98.8%e.e.と低下した。ろ液を実施例1～68と同様に減圧蒸留したところ、APHA値は25、光学純度99.0%e.e.となった。蒸留して得られた乳酸150gを実施例1～68と同様の方法で重合試験を行った。結果を表6に示す。

[0068]

[表5]

【表 5】

	還元剤	加熱温度 (°C)	添加濃度 (%)	蒸留前		蒸留後	
				APHA	光学純度 (%e.e.)	APHA	光学純度 (%e.e.)
参考例3	添加なし	加熱なし	0	150	100	31	100
比較例1	添加なし	60	0	179	100	29	100
比較例2		100	0	204	100	33	100
比較例3		180	0	225	100	35	100
比較例4	NaBH ₄	加熱なし	1	206	98.3	28	98.8
比較例5			0.5	214	98.7	29	98.8
比較例6			0.1	220	99.1	33	99.1
比較例7			0.01	228	99.4	35	99.5
比較例8	NaBH(OAc) ₃	加熱なし	1	213	99.2	27	99.2
比較例9			0.5	214	99.5	30	99.5
比較例10			0.1	218	99.8	26	99.8
比較例11			0.01	222	99.9	29	99.9
比較例12	BH ₃ ・NMe ₃	加熱なし	1	145	99.4	15	99.3
比較例13			0.5	183	99.7	27	99.7
比較例14			0.1	203	99.9	24	99.9
比較例15			0.01	221	99.9	31	99.9
比較例16	ヒドラジン 一水和物	加熱なし	1	>500	99.9	36	99.9
比較例17			0.5	392	99.9	30	99.9
比較例18			0.1	297	99.9	33	99.9
比較例19			0.01	249	99.9	29	99.9
比較例20	水素	加熱なし		198	98.8	25	99

[0069] [表6]

【表 6】

使用した乳酸		ポリ乳酸			
	蒸留後 APHA	重量平均分子量 (千)	融点 (°C)	熱重量減少率 (%)	APHA
参考例3	31	158	160.9	35	28
比較例4	28	153	160.3	38	35
比較例8	27	162	161.2	36	34
比較例12	15	168	162.1	26	27
比較例16	36	142	160.2	37	43
比較例20	25	171	161.7	32	32

[0070] 以上の実施例、比較例の結果から、着色成分を含む粗乳酸溶液に酸化剤を添加することで乳酸の光学純度が低下することなく、着色性不純物が除去され、さらに重合したポリ乳酸の特性が向上することが明らかとなった。

[0071] (参考例4) コハク酸培養液の調整

121℃、2気圧で20分間加熱滅菌した20g/L グルコース、10g/L ポリペプトン、5g/L 酵母エキス、3g/L リン酸水素2カリウム、1g/L 塩化ナトリウム、1g/L 硫酸アンモニウム、0.2g/L 塩化マグネシウム6水和物および0.2g/L 塩化カルシウム2水和物からなる種培養用培地100mLを、嫌気グローブボックス内で、30mM 炭酸ナトリウムを1mLと180mM 硫酸0.15mLとを加え、さらに、0.25g/L システイン・HClと0.25g/L 硫化ナトリウムからなる還元溶液0.5mLを加えた後、*Anaerobiospirillum succiniciproducens* ATCC53488を接種し、39℃で一晩静置培養することにより前培養液を調製した。

[0072] 次に、121℃、2気圧で20分間加熱滅菌した50g/L グルコース、10g/L ポリペプトン、5g/L 酵母エキス、1g/L リン酸水素2カリウム、0.4g/L 塩化アンモニウム、0.2g/L 塩化カルシウム2水和物、0.2g/L 塩化マグネシウム6水和物および0.001g/L 硫酸鉄7水和物からなる発酵培地3LにCO₂ガスをスパージャーから10mL/minで通気し、3M 炭酸ナトリウムを30mL加えた後、硫酸溶液でpH6.8に調整した。その後、0.25g/L システイン・HClと0.25g/L 硫化ナトリウムからなる還元溶液1.5mLを加え、上記の前培養液50mLを接種し、攪拌速度200rpm、39℃で39時間の本培養を行った。なお、培養中は5M 水酸化カルシウムを用いて、培養液のpHが6.4になるように調整した。

[0073] 以下の測定条件でコハク酸培養液100LをHPLC分析した結果、コハク酸の蓄積量は1150gであった。

[0074] [HPLC分析条件]

カラム: Shim-Pack SPR-H (株式会社島津製作所製)、45℃

移動相：5 mM p-トルエンスルホン酸 0.8 mL/min

反応液：5 mM p-トルエンスルホン酸、20 mM ビストリス、0.1 M EDTA・2Na (0.8 mL/min)

検出器：電気伝導度。

[0075] (参考例5) 試験液(粗コハク酸水溶液)の準備

参考例4で作製した培養液100Lを120℃、20分間の加熱殺菌した後、5000×G、20分間遠心分離、上清を回収することで、コハク酸カルシウム含有培養液を得た。該培養上清に超純水および95%硫酸(シグマアルドリッチ製)をpH2.5になるまで添加し、生成した硫酸カルシウムを吸引濾過で分離することでコハク酸水溶液を得、さらに上記参考例3と同様に強カチオン、強アニオン交換樹脂により精製後、超純水を添加して1重量%コハク酸水溶液とし、これを試験液とした。試験液の色味の強度を、JIS K 0071-1に従って比色計(日本電色工業株式会社製)によりAPHA単位色数として分析したところ、試験液のAPHA値は121であった。試験液10Lを70℃、10kPaでロータリーエバポレーター(東京理化工機株式会社製)による濃縮操作を行い、10重量%コハク酸水溶液1Lを得た。さらに4℃で12時間攪拌し、析出したコハク酸結晶を吸引濾過で固液分離した。晶析操作により得られたコハク酸ウェット結晶205g(含水率58%)を1600gの超純水に添加、溶解させて5重量%のコハク酸水溶液としたAPHA値は29となった。

[0076] (実施例69～136) 粗コハク酸水溶液への酸化剤添加実験および晶析実験

参考例5で得られた試験液10Lをガラス製フラスコにはかり取った。これに対して種々の酸化剤を加え、25℃(加熱なし)、60℃、100℃、180℃の条件で2時間攪拌した。添加した酸化剤の種類、濃度、加熱条件、および酸化剤処理後のAPHA値、さらに参考例4と同様にして濃縮、晶析、再溶解を行って得られた5重量%コハク酸水溶液のAPHA値を表7および8に示す。添加した酸化剤濃度は、酸化剤が水溶液の場合、水を除い

た純分換算として秤量し、試験液に添加した。酸化剤添加濃度は式 2 に示す計算式で計算した。

酸化剤添加濃度 (%) = (水を除く酸化剤重量 / 水を除くコハク酸重量) × 100 . . . (式 2)。

[0077]

[表7]

【表 7】

	酸化剤	添加濃度 (%)	加熱温度 (°C)	晶析前	晶析後
				APHA	
参考例5	添加なし	0	加熱なし	121	29
実施例69	5 % 次亜塩素酸ナトリウム水溶液	1	加熱なし	31	5
実施例70		1	60	24	5
実施例71		1	100	21	4
実施例72		1	180	18	4
実施例73		0.5	加熱なし	42	8
実施例74		0.5	60	36	6
実施例75		0.5	100	32	6
実施例76		0.5	180	25	5
実施例77		0.1	加熱なし	61	9
実施例78		0.1	60	57	8
実施例79		0.1	100	44	8
実施例80		0.1	180	39	7
実施例81		0.01	加熱なし	87	12
実施例82		0.01	60	84	11
実施例83		0.01	100	78	11
実施例84		0.01	180	69	8
実施例85	30 % 過酸化水素水	5	加熱なし	34	6
実施例86		5	60	25	6
実施例87		5	100	17	3
実施例88		5	180	17	3
実施例89		1	加熱なし	38	6
実施例90		1	60	32	5
実施例91		1	100	23	3
実施例92		1	180	19	3
実施例93		0.5	加熱なし	44	5
実施例94		0.5	60	30	4
実施例95		0.5	100	29	4
実施例96		0.5	180	22	3
実施例97		0.1	加熱なし	63	8
実施例98		0.1	60	58	6
実施例99		0.1	100	43	6
実施例100		0.1	180	28	4
実施例101		0.01	加熱なし	88	10
実施例102		0.01	60	67	7
実施例103		0.01	100	59	6
実施例104		0.01	180	47	5

[0078] [表8]

【表 8】

	酸化剤	添加濃度 (%)	加熱温度 (°C)	晶析前	晶析後
				APHA	
実施例105	亜塩素酸ナトリウム	1	加熱なし	35	10
実施例106		1	60	34	8
実施例107		1	100	23	6
実施例108		1	180	21	6
実施例109		0.5	加熱なし	50	14
実施例110		0.5	60	38	10
実施例111		0.5	100	37	9
実施例112		0.5	180	33	7
実施例113		0.1	加熱なし	73	18
実施例114		0.1	60	56	16
実施例115		0.1	100	47	13
実施例116		0.1	180	43	12
実施例117		0.01	加熱なし	109	24
実施例118		0.01	60	97	21
実施例119		0.01	100	94	19
実施例120		0.01	180	108	20
実施例121	テトラブチルヒドロペルオキシド	1	加熱なし	108	16
実施例122		1	60	101	12
実施例123		1	100	76	11
実施例124		1	180	92	10
実施例125		0.5	加熱なし	79	10
実施例126		0.5	60	86	11
実施例127		0.5	100	137	18
実施例128		0.5	180	119	13
実施例129		0.1	加熱なし	96	14
実施例130		0.1	60	112	15
実施例131		0.1	100	138	27
実施例132		0.1	180	146	25
実施例133		0.01	加熱なし	120	18
実施例134		0.01	60	143	23
実施例135		0.01	100	156	23
実施例136		0.01	180	167	27

[0079] (比較例 2 1 ~ 2 3) 粗コハク酸水溶液の加熱実験および晶析実験

参考例 5 で得られた試験液 1 0 L をガラス製フラスコにはかり取り、酸化剤を加えることなく 6 0 °C、1 0 0 °C、1 8 0 °C の条件で 2 時間攪拌した。

加熱処理後のA P H A 値、さらに参考例4と同様にして濃縮、晶析、再溶解を行って得られた5重量% コハク酸水溶液のA P H A 値を表9に示す。

[0080] (比較例24～40) 粗コハク酸水溶液への還元剤添加実験および晶析実験

参考例5で得られた試験液10Lをガラス製フラスコにはかり取った。これに対して種々の還元剤を加え、25℃(加熱なし)で2時間攪拌した。添加した還元剤の種類、および還元剤処理後のA P H A 値、さらに参考例4と同様にして濃縮、晶析、再溶解を行って得られた5重量% コハク酸水溶液のA P H A 値を表9に示す。

[0081] [表9]

【表9】

	還元剤	加熱温度 (℃)	添加濃度 (%)	晶析前 晶析後	
				APHA	
参考例5	添加なし	加熱なし	0	121	29
比較例18	添加なし	60	0	159	34
比較例19		100	0	181	33
比較例20		180	0	193	37
比較例21	NaBH ₄	加熱なし	1	189	28
比較例22			0.5	206	34
比較例23			0.1	203	30
比較例24			0.01	197	31
比較例25	NaBH(OAc) ₃	加熱なし	1	190	35
比較例26			0.5	207	32
比較例27			0.1	187	29
比較例28			0.01	210	36
比較例29	BH ₃ ・NMe ₃	加熱なし	1	142	21
比較例30			0.5	166	26
比較例31			0.1	176	28
比較例32			0.01	199	30
比較例33	ヒドラジン 一水和物	加熱なし	1	>500	33
比較例34			0.5	343	31
比較例35			0.1	298	28
比較例36			0.01	214	29
比較例37	水素	加熱なし		178	26

[0082] (実施例137～141) コハク酸を原料とした、1, 4-ブタンジオールの合成実験およびポリブチレンテレフタレート重合実験

特許第4380654号の実施例に従ってコハク酸の水添反応を実施し、1,4-ブタンジオールを合成した。具体的には、参考例5、実施例72、実施例92、実施例108、実施例124でそれぞれ得られたコハク酸結晶80gにメタノール（和光純薬工業株式会社製）254gおよび95%硫酸（シグマアルドリッチ製）1.6gを混合し、還流下で2時間攪拌反応させた。反応液を冷却後、炭酸水素ナトリウム2.9gを添加して、60℃で30分間攪拌した。これを常圧下で蒸留した後、蒸留残渣を濾過して、さらに減圧蒸留することで、コハク酸ジメチルを得た。該コハク酸ジメチルにCuO-ZnO触媒を添加し、加圧反応容器にて5MPaの水素下で攪拌しながら1時間かけて230℃まで昇温させた。その後、230℃で15MPaの水素加圧下で9時間反応させ、冷却後に脱ガスを行った。反応液から濾過により触媒を除去し、濾液を減圧蒸留することで、1,4-ブタンジオールを49g得た。

- [0083] それぞれ合成した1,4-ブタンジオール45.0gにテレフタル酸（和光純薬工業株式会社製）94.0gを混合し、触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネート（関東化学株式会社製）0.07gおよびモノブチルヒドロキシルズオキサイド（東京化成工業株式会社製）0.06gを添加した。これらを精留塔のついた反応器にて、190℃、79.9kPaの条件で反応を開始し、段階的に昇温するとともに1,4-ブタンジオール56.9g（モル終濃度：1,4-ブタンジオール／テレフタル酸=2／1）を徐々に添加し、エステル化反応物を得た。このエステル化反応物100gに、重縮合触媒としてのテトラ-*n*-ブチルチタネート0.06gと、リン酸（和光純薬製）0.01gとを添加し、250℃、67Paの条件で重縮合反応を行った。生成されたポリブチレンテレフタレート分子量、融点、加熱重量減少率、APHAを実施例1～68のポリ乳酸と同様の条件で測定した（なお、APHA測定時の溶媒にはヘキサフルオロイソプロピルアルコールを用いた）。結果を表10に示す。

[0084]

[表10]

【表 10】

	コハク酸結晶 原料	ポリブチレンテレフタレート			
		重量平均分子量 (万)	融点 (°C)	加熱重量減少率 (%)	APHA
実施例137	参考例5	1.81	220.3	0.56	48
実施例138	実施例72	1.94	221.1	0.41	7
実施例139	実施例92	2.45	224.5	0.27	5
実施例140	実施例108	1.98	223.0	0.36	10
実施例141	実施例124	2.17	222.7	0.34	14

[0085] 以上の実施例、比較例の結果から、着色成分を含む粗コハク酸水溶液に酸化剤を添加することで着色性不純物が除去され、さらに重合したポリブチレンテレフタレートの特性が向上することが明らかとなった。

[0086] (参考例5) 形質転換酵母によるD-乳酸発酵培養液の製造

WO 2010/140602の実施例8および10に記載の方法に従ってD-乳酸発酵酵母であるSU042の培養を行い、D-乳酸培養液を得た。

[0087] (参考例6) D-乳酸発酵培養液からの試験液(粗乳酸水溶液)の準備

参考例5で作製したD-乳酸培養液30Lを精密濾過膜(“マイクロザ”、旭化成株式会社製)で菌体を濾過し、pH2.5になるまで95%硫酸(シグマアルドリッチ社製)を添加して2時間攪拌した。生成した硫酸カルシウムを吸引濾過で濾別し、濾液を強アニオン交換樹脂(三菱化学株式会社製“ダイヤイオンSA10A”)を充填したカラムにダウンフローで通じ、次いで強カチオン交換樹脂(三菱化学株式会社製“ダイヤイオンSK1B”)を充填したカラムにダウンフローで通じた。次いで、ナノろ過膜(東レ株式会社製4インチスパイラルエレメント“SU-610”)に通じて濾過し、粗乳酸水溶液28Lを得た。続いて薄膜式エバポレーター(東京理化工機株式会社製)により、56重量%まで濃縮し、これを粗乳酸試験液とした。粗乳酸試験液のAPHA値は49であった。この粗乳酸試験液を130℃、133Paで減圧蒸留を行って得られた蒸留後の乳酸のAPHA値、乳酸の光学純度を表11に示す。

[0088] 得られた乳酸30gを攪拌装置のついた反応容器中で、800Pa、16

0℃、3.5時間加熱し、オリゴマーを得た。次いで、酢酸錫（I I）（関東化学株式会社製）24mg、メタンスルホン酸（和光純薬工業株式会社製）66mgをオリゴマーに添加し、500Pa、180℃、7時間加熱し、プレポリマーを得た。次いで、プレポリマーをオーブンで120℃、2時間加熱して結晶化した。得られたプレポリマーを、ハンマー粉砕機を用いて粉砕し、ふるいにかけて平均粒子径0.1mmの大きさの粉体を得た。固相重合工程では、10gのプレポリマーを取り、油回転ポンプを接続したオーブンに導入して、加熱減圧処理を行った。圧力は50Pa、加熱温度は140℃：10時間、150℃：10時間、160℃：20時間とした。得られたポリ乳酸は実施例1～68と同様の条件でGPCによる重量平均分子量分析、DSCによる融点分析、TGによる加熱重量減少率分析、および着色度測定を行った。結果を表12に示す。

[0089] （実施例142）粗乳酸試験液へのオゾン水添加実験、減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例6で得られた粗乳酸試験液80mLをガラス製シュレンク管にはかり取った。50ppmオゾン水（海野技研工業有限会社製）280mLを加え、室温（25℃）にて16時間攪拌した。このとき、オゾンの添加量は（式1）により、0.03%である。続いて試験液を室温から35℃に加熱しつつ、20hPaにて乳酸濃度56%まで減圧濃縮した。さらにこれを130℃、133Paにて減圧蒸留を行い、D-乳酸を得た。蒸留後の乳酸のAPHA値、乳酸の光学純度を表11に示す。続いて参考例6と同様の方法で重合試験および分析を行った。結果を表12に示す。

[0090] （実施例143）粗乳酸試験液への過酸化水素水添加実験、減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例6で得られた粗乳酸試験液80mLをガラス製シュレンク管にはかり取った。30% 過酸化水素水（和光純薬工業株式会社製）1.5mLを加え、120℃にて4時間攪拌した。このとき、過酸化水素の添加量は（式1）により、1%である。これを130℃、133Paで減圧蒸留を行って

得られた蒸留後の乳酸のA P H A 値、乳酸の光学純度を表 1 1 に示す。続いて参考例 6 と同様の方法で重合試験および分析を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0091] (実施例 1 4 4) 粗乳酸試験液への希薄過酸化水素水添加実験、減圧蒸留実験およびポリ乳酸重合実験

参考例 6 で得られた粗乳酸試験液 8 0 m L をガラス製シュレンク管にはかり取った。5 0 p p m 過酸化水素水（和光純薬工業株式会社製 3 0 % 過酸化水素水 4 7 μ L を 2 8 0 m L の蒸留水で希釈したもの） 2 8 0 m L ）を加え、1 2 0 °C にて 4 時間攪拌した。このとき、過酸化水素の添加量は（式 1 ）により、0 . 0 3 % である。続いて試験液を一旦室温（2 5 °C）まで冷却したのち、3 5 °C に再加熱しつつ、2 0 h P a にて乳酸濃度 5 6 % まで減圧濃縮した。さらにこれを 1 3 0 °C、1 3 3 P a にて減圧蒸留を行い、D - 乳酸を得た。蒸留後の乳酸の A P H A 値、乳酸の光学純度を表 1 1 に示す。続いて参考例 6 と同様の方法で重合試験および分析を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0092] [表11]

【表 1 1】

	酸化剤	添加濃度 (%)	加熱温度 (°C)	蒸留前		蒸留後	
				APHA	光学純度 (%e.e.)	APHA	光学純度 (%e.e.)
参考例 6	添加なし	0	加熱なし	49	100	22	100
実施例 142	50ppm オゾン水	0.03	35	33	100	16	100
実施例 143	30% 過酸化水素水	1	120	52	100	23	100
実施例 144	50ppm 過酸化水素水	0.03	120	58	100	22	100

[0093]

[表12]

【表 1 2】

乳酸			ポリ乳酸			
	酸化剤	蒸留後 APHA	重量平均分子量 (千)	融点 (°C)	熱重量減少率 (%)	APHA
参考例6	添加なし	22	174	163.0	32	17
実施例 142	50ppm オゾン水	16	220	164.8	26	12
実施例 143	30% 過酸化水素水	23	208	164.8	28	12
実施例 144	50ppm 過酸化水素水	22	220	163.6	29	15

[0094] 以上の参考例、実施例の結果から、着色成分を含む乳酸水溶液に酸化剤を添加することで乳酸の光学純度が低下することなく、着色性不純物が除去され、さらに重合したポリ乳酸の特性が向上することが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によってバイオマス資源由来の有機酸に含まれる着色性不純物が除去されるため、得られる有機酸はポリマー原料などの工業用の化学品として好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] バイオマス資源由来の有機酸を酸化剤により酸化処理することを特徴とする、有機酸の製造方法。
- [請求項2] 前記酸化剤が、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、オゾン、次亜塩素酸ナトリウムおよび亜塩素酸ナトリウムならびにそれらの水溶液からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1に記載の有機酸の製造方法。
- [請求項3] 前記酸化処理に加熱処理を組み合わせることを特徴とする、請求項1または2に記載の有機酸の製造方法。
- [請求項4] 前記加熱処理が蒸留である、請求項3に記載の有機酸の製造方法。
- [請求項5] 前記有機酸が微生物の発酵培養によって得られる有機酸である、請求項1から4のいずれかに記載の有機酸の製造方法。
- [請求項6] 前記有機酸が、乳酸、ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、イタコン酸、グリコール酸、アジピン酸、ムコン酸、アクリル酸、コハク酸、セバシン酸、2,5-フランジカルボン酸およびテレフタル酸からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1から5のいずれかに記載の有機酸の製造方法。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載の有機酸の製造方法により得られた有機酸を原料として重合することを特徴とする、有機酸系ポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P7/40(2006.01)i, C07C51/487(2006.01)i, C07C59/08(2006.01)i, C08G63/78(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)

C12P7/40, C07C51/487, C07C59/08, C08G63/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CAPLUS/BIOSIS/MEDLINE/WPIDS (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-539911 A (Uhde GmbH), 24 December 2010 (24.12.2010), & US 2010/0273224 A1 & EP 2195441 A2 & WO 2009/040095 A2	1-7
Y	JP 2009-201506 A (Toray Industries, Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), (Family: none)	1-7
Y	WO 2010/074222 A1 (Toray Industries, Inc.), 01 July 2010 (01.07.2010), & EP 2374895 A1 & WO 2010/074222 A1	1-7
Y	JP 2009-142265 A (Toray Industries, Inc.), 02 July 2009 (02.07.2009), (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2012 (13.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/035837 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 April 2010 (01.04.2010), & JP 2010-100617 A	1-7
Y	JP 2002-510747 A (Metabolix, Inc.), 09 April 2002 (09.04.2002), & US 2001/0006802 A1 & EP 1070135 A1 & WO 1999/051760 A1	1-7
Y	JP 2008-504035 A (The Procter & Gamble Co.), 14 February 2008 (14.02.2008), & US 2005/0287654 A1 & EP 1781721 A1 & WO 2006/004895 A1	1-7
Y	JP 2008-54541 A (Kaneka Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C12P7/40(2006.01)i, C07C51/487(2006.01)i, C07C59/08(2006.01)i, C08G63/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C12P7/40, C07C51/487, C07C59/08, C08G63/78

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/BIOSIS/MEDLINE/WPIDS(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 2010-539911 A (ウーデ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2010.12.24, & US 2010/0273224 A1 & EP 2195441 A2 & WO 2009/040095 A2	1-7
Y	JP 2009-201506 A (東レ株式会社) 2009.09.10, (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2010/074222 A1 (東レ株式会社) 2010.07.01, & EP 2374895 A1 & WO 2010/074222 A1	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 美穂

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

4 N

4 4 3 4

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
Y	JP 2009-142265 A (東レ株式会社) 2009.07.02, (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2010/035837 A1 (三菱化学株式会社) 2010.04.01, & JP 2010-100617 A	1-7
Y	JP 2002-510747 A (メタボリックス, インコーポレイテッド) 2002.04.09, & US 2001/0006802 A1 & EP 1070135 A1 & WO 1999/051760 A1	1-7
Y	JP 2008-504035 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパ ニー) 2008.02.14, & US 2005/0287654 A1 & EP 1781721 A1 & WO 2006/004895 A1	1-7
Y	JP 2008-54541 A (株式会社カネカ) 2008.03.13, (ファミリーなし)	1-7