

(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  
2022年12月8日(08.12.2022)



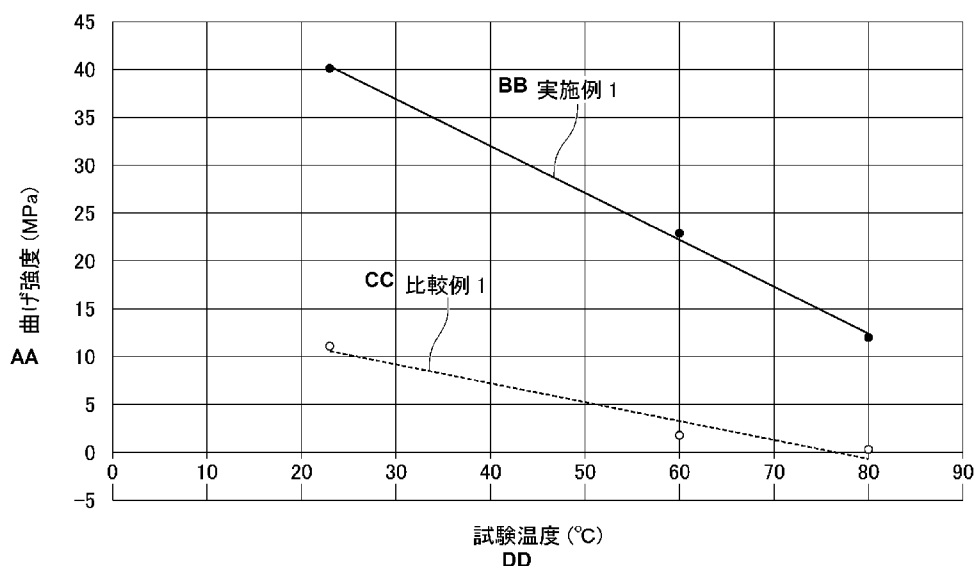
(10) 国際公開番号

WO 2022/255447 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08B 37/00 (2006.01) C08B 3/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022474
- (22) 国際出願日: 2022年6月2日(02.06.2022)
- (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 2021-093726 2021年6月3日(03.06.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社 LIXIL (LIXIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 淳 (TANAKA Jun); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社 LIXIL 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title:  $\beta$  GLUCAN ESTER DERIVATIVE

(54) 発明の名称:  $\beta$ グルカンエステル誘導体



AA Bending strength (MPa)  
BB Example 1  
CC Comparative example 1  
DD Test temperature (°C)

(57) Abstract: Provided is a  $\beta$  glucan ester derivative with which preferable water resistance and heat resistance are obtained and both rigidity and flexibility can be achieved. This  $\beta$  glucan ester derivative having a C3 acyl group and a C6-C8 acyl group is a  $\beta$ -1,3-glucan ester derivative or a  $\beta$ -1,4-glucan ester derivative, and has a bending strength of at least 8 MPa at 80°C and a bending elastic modulus of at least 250 MPa at 80°C.



WO 2022/255447 A1

(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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 好ましい耐水性及び耐熱性が得られると共に剛性と柔軟性を両立できるβグルカンエステル誘導体を提供すること。炭素原子数3のアシル基、及び炭素原子数6~8のアシル基を有するβグルカンエステル誘導体であって、βグルカンエステル誘導体は、β-1, 3-グルカンエステル誘導体、又はβ-1, 4-グルカンエステル誘導体であり、80℃曲げ強度が8MPa以上、かつ80℃曲げ弾性率が250MPa以上である、βグルカンエステル誘導体。

## 明 細 書

発明の名称： $\beta$  グルカンエステル誘導体

### 技術分野

- [0001] 本開示は、 $\beta$  グルカンエステル誘導体に関する。
- [0002] 近年、環境保全の観点から、微生物や植物を原料とするバイオプラスチックに関する技術が提案されている。例えば、微生物を原料とするバイオプラスチックとして、 $\beta$ -1, 3-グルカン中の水酸基の少なくとも一部を酸等でエステル化して得られる $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体が知られている。
- [0003] 上記 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体や、類似する構造を有する $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体を成形加工して、各種用途に用いることが検討されている。従来、 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体として、例えば、炭素原子数14以上の長鎖成分を導入することで、機械特性、熱可塑性が得られる技術が開示されている（例えば、特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2020/013232号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 引用文献1に開示された技術は、住宅設備や水回りの用途に用いるには耐水性及び耐熱性が十分でなく、剛性と柔軟性の両立の観点からも課題があった。
- [0006] 本開示は、上記に鑑みてなされたものであり、好ましい耐水性及び耐熱性が得られると共に剛性と柔軟性を両立できる、 $\beta$  グルカンエステル誘導体を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0007] 本開示は、炭素原子数3のアシル基、及び炭素原子数6～8のアシル基を

有する $\beta$ グルカンエステル誘導体であって、前記 $\beta$ グルカンエステル誘導体は、 $\beta-1, 3$ -グルカンエステル誘導体、又は $\beta-1, 4$ -グルカンエステル誘導体であり、 $80^{\circ}\text{C}$ 曲げ強度が $8\text{MPa}$ 以上、かつ $80^{\circ}\text{C}$ 曲げ弾性率が $250\text{MPa}$ 以上である、 $\beta$ グルカンエステル誘導体に関する。

### 図面の簡単な説明

- [0008] [図1]実施例及び比較例の曲げ強度の温度依存性を示すグラフである。  
[図2]実施例及び比較例の曲げ弾性率の温度依存性を示すグラフである。  
[図3]実施例の曲げ強度とPr置換度との関係を示すグラフである。  
[図4]実施例の曲げ弾性率とPr置換度との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本実施形態に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体は、 $\beta-1, 3$ -グルカンエステル誘導体又は $\beta-1, 4$ -グルカンエステル誘導体である。 $\beta$ グルカンエステル誘導体は、複数のグルコースがグリコシド結合で結合された重合体である。 $\beta-1, 3$ -グルカンエステル誘導体は、 $\beta-1, 3$ グリコシド結合により構成される $\beta$ グルカンが主鎖である。 $\beta-1, 4$ -グルカンエステル誘導体は、 $\beta-1, 4$ グリコシド結合により構成される $\beta$ グルカンが主鎖である。

[0010] ( $\beta-1, 3$ -グルカンエステル誘導体)

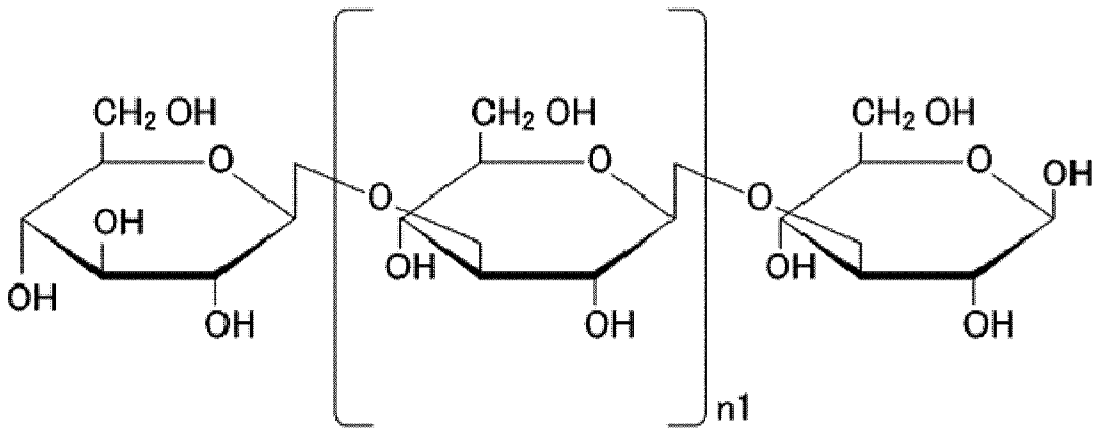
本実施形態における $\beta-1, 3$ -グルカンエステル誘導体は、カードランエステル誘導体又はパラミロンエステル誘導体であることが好ましい。カードラン及びパラミロンは、いずれも微生物由来の化合物である。これらをエステル化したエステル誘導体を用いることにより、微生物由来プラスチックの製造が可能となる。カードラン及びパラミロンは、多糖類の $\beta-1, 3$ -グルカンの1種である。本実施形態に係るカードランエステル誘導体及びパラミロンエステル誘導体は、微生物由来のものであるにも関わらず、ポリプロピレン等と同等の強度を有し、成形性に優れる。

[0011] カードランの構造は、下記式(1)で示される。カードランは、土壤細菌中に含まれる多糖類の $\beta-1, 3$ -グルカンである。カードランは、分子量

が100万程度であり、その誘導体は高強度である一方で流動性が悪いという特性を有する。下記式(1)における $n1$ は、1000~6200の整数を表す。カードラン中の水酸基の少なくとも一部を後段で詳述するエステル化することで、下記式(2)で示されるカードランエステル誘導体を得られる。エステル化の手法としては、従来公知の手法が採用される。

[0012] パラミロンの構造は、下記式(3)で示される。パラミロンは、ミドリムシ中に含まれる多糖類の $\beta$ -1,3-グルカンである。パラミロンは、分子量が30万程度であり、その誘導体は低強度である一方で流動性が良いという特性を有する。下記式(3)における $n2$ は、300~2000の整数を表す。パラミロン中の水酸基の少なくとも一部を後段で詳述するエステル化することで、下記式(4)で示されるパラミロンエステル誘導体を得られる。エステル化の手法としては、従来公知の手法が採用される。

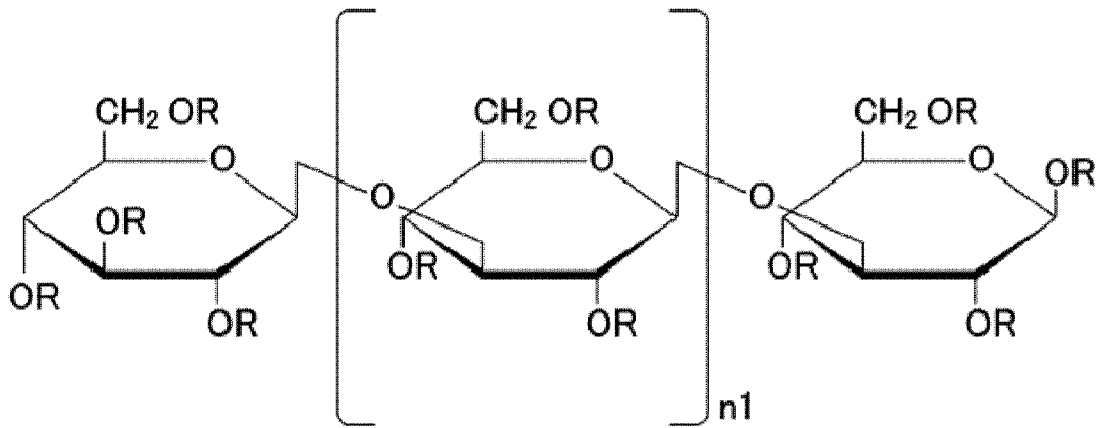
[0013] [化1]



式(1)

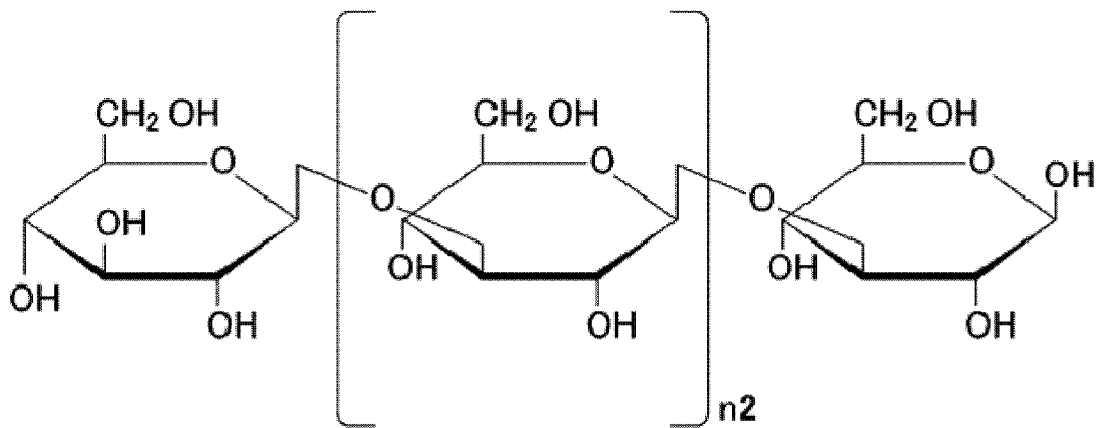
[0014]

[化2]



式 (2)

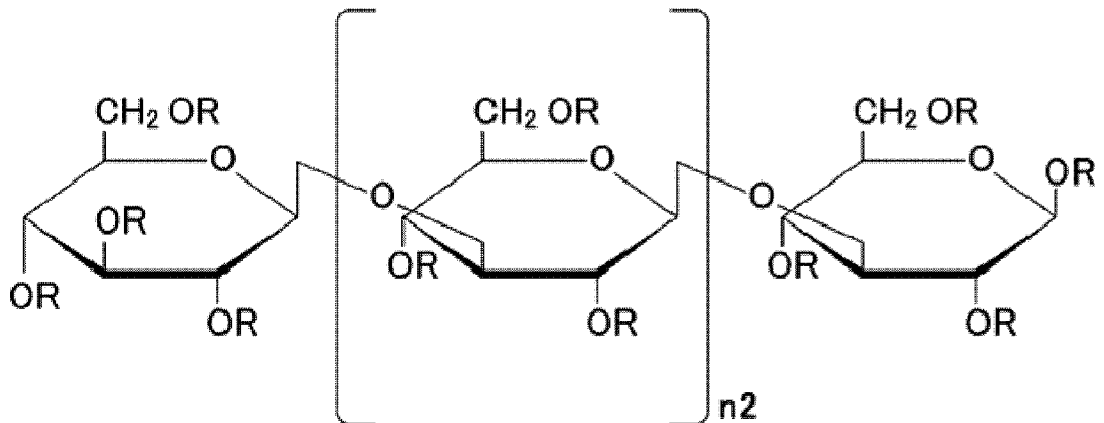
[0015] [化3]



式 (3)

[0016]

[化4]



式(4)

[0017] 上記式(2)及び(4)におけるRは、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数3のアシル基(以下、「短鎖成分」と称することがある)、または炭素原子数6~8のアシル基(以下、「長鎖成分」と称することがある)を表す。但し、Rは、少なくとも1つが炭素原子数3のアシル基であり、少なくとも1つが炭素原子数6~8のアシル基であり、Rの全てが同時に水素原子となることはない。式(2)におけるn1は、1000~6200の整数を表す。式(4)におけるn2は、300~2000の整数を表す。これにより、長鎖成分のみを置換基として導入するよりも短時間での合成が可能となる。具体的には、長鎖成分として炭素原子数が8を超える成分を置換基として導入するよりも、短時間での合成が可能となる。また、β-1,3-グルカンエステル誘導体が、異なる種類の置換基である短鎖成分及び長鎖成分を有するヘテロエステルであることで、成形体の結晶性又はガラス転移温度、熔融粘度等の熱特性を容易に制御することができるため、射出成形性、剛性及び柔軟性を好ましい範囲に調整することができる。本実施形態に係るβ-1,3-グルカンエステル誘導体は、炭素原子数4及び5のアシル基を含まないことが好ましい。これにより、成形体の特異臭等の臭いを抑制でき、成形体を水回りや住宅設備等へ適用できる。

[0018] 上記式(2)における短鎖成分の置換度 $DS_s$ (以下、「置換度 $DS_s$ 」と称することがある)と長鎖成分の置換度 $DS_l$ (以下、「置換度 $DS_l$ 」と称することがある)との合計を、全体置換度 $DS_s + DS_l$ (以下、「 $DS_s + DS_l$ 」と称することがある)という。全体置換度 $DS_s + DS_l$ は、水回りや住宅設備に求められる耐水性(耐加水分解性)及び長期耐久性を向上させる観点から、2.0以上であることが好ましい。置換度 $DS_s$ 及び置換度 $DS_l$ は、本明細書において、それぞれグルコース単位あたりの短鎖成分及び長鎖成分で置換された水素原子の平均個数を意味する。 $DS_s + DS_l$ が2.0未満であると、分子中に残存する水酸基の割合が高くなるため、好ましい耐水性及び長期耐久性が得られない。 $DS_s + DS_l$ は2.5以上であることがより好ましく、3.0であることがさらに好ましい。

[0019]  $\beta$ -1,3-グルカンエステル誘導体において、置換度 $DS_s$ と、置換度 $DS_l$ との比である $DS_s : DS_l$ は、2.5 : 0.5 ~ 2.8 : 0.2であることが好ましい。これにより、 $\beta$ -1,3-グルカンエステル誘導体の80℃曲げ強度を8MPa以上、かつ80℃曲げ弾性率を250MPa以上にすることができる。また、得られる成形体の剛性と柔軟性とを両立できる。上記の観点から、 $\beta$ -1,3-グルカンエステル誘導体の $DS_s : DS_l$ は、2.6 : 0.4 ~ 2.8 : 0.2であることがより好ましく、2.7 : 0.3 ~ 2.8 : 0.2であることがさらに好ましい。置換度 $DS_s$ 及び置換度 $DS_l$ は、例えば $^1H$ NMRにより測定できる。

[0020] 炭素原子数3のアシル基、及び炭素原子数6~8のアシル基は、それぞれの炭素原子数の条件を満たすものであれば、構造は特に限定されない。炭素間の結合は、飽和結合であってもよいし、不飽和結合を含んでいてもよい。上記に加えて、直鎖構造、分岐鎖構造、環構造を有するいずれであってもよい。例えば、直鎖構造を有する炭素原子数3の飽和脂肪族アシル基であるプロパノイル基、分岐鎖構造を有するイソプロパノイル基、環構造を有するシクロプロパノイル基や、直鎖構造を有する炭素原子数6~8の飽和脂肪族アシル基である、 $n$ -ヘキサノイル基、 $n$ -ヘプタノイル基、 $n$ -オクタノイ

ル基、分岐鎖構造を有するイソヘキサノイル基、イソヘプタノイル基、イソオクタノイル基、環構造を有するシクロヘキサノイル基、シクロヘプタノイル基、シクロオクタノイル基、不飽和結合を有するヘキセノイル基、ヘプテノイル基、オクテノイル基、芳香環を有するアセチルフェニル基等が例示できる。

[0021]  $\beta$ -1, 3-グルカンの水酸基における水素原子は、上述の通りエステル化により短鎖成分及び長鎖成分と置換される。本開示に係る $\beta$ -1, 3-グルカンのエステル化の手法としては、特に限定されないが、例えば、TFAA法や酸クロリド法が挙げられる。酸クロリド法は、溶媒中、塩素捕捉成分（ピリジン等）の存在下で $\beta$ グルカンと酸クロリドとを加熱し脱塩化水素させ、 $\beta$ グルカンの水酸基の水素原子をアシル基に置換することでエステル化を行う方法である。TFAA法は、溶媒中、酸触媒としてのTFAA（無水トリフルオロ酢酸）の存在下で $\beta$ グルカンとカルボン酸とを加熱し脱水縮合させてエステル化を行う方法である。

[0022] 酸クロリド法においてエステル化に用いる酸クロリドとしては、短鎖成分及び長鎖成分に対応する炭素原子数及び構造を有する酸クロリドが挙げられる。例えば、炭素原子数が3の飽和脂肪族アシル基の導入に用いる酸クロリドとしては、塩化プロピオニルが挙げられる。炭素原子数が6~8の飽和脂肪族アシル基であり、直鎖構造を有する長鎖成分の導入に用いる酸クロリドとしては、例えば、塩化ヘキサノイル、塩化ヘプタノイル、塩化オクタノイルが挙げられる。上記以外に、酸クロリドとしては、分岐鎖構造、環構造、不飽和結合を有していてもよい。酸クロリド法において、上記塩化物を用いたエステル化の際に使用するエステル化溶媒としては、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）が好ましい。その際、塩素を捕獲する目的でピリジンを併用することが好ましい。ピリジンは、脱離した塩素を捕捉してピリジン塩酸塩を形成する。

[0023] TFAA法においてエステル化に用いる酸としては、短鎖成分及び長鎖成分に対応する炭素原子数及び構造を有するカルボン酸が挙げられる。例えば

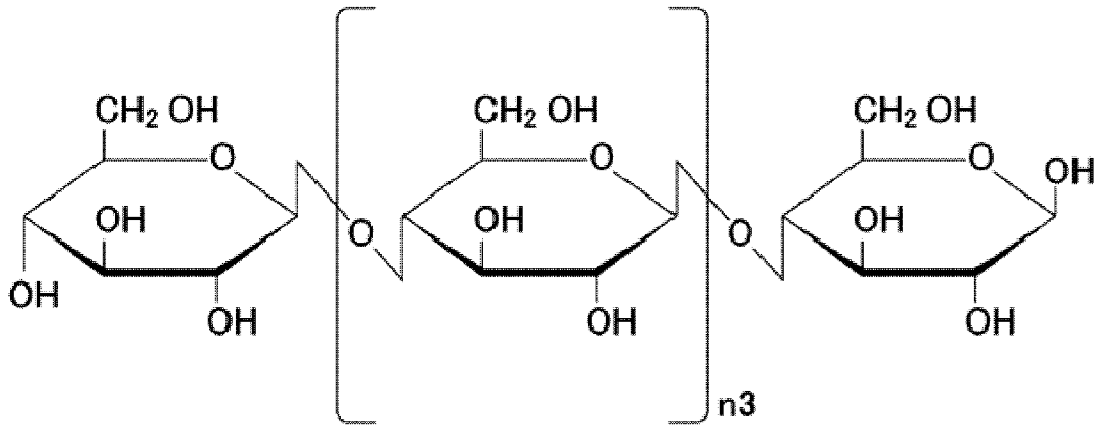
、炭素原子数が3の飽和脂肪族アシル基の導入に用いるカルボン酸としてはプロピオン酸が挙げられる。炭素原子数が6～8の飽和脂肪族アシル基であり、直鎖構造を有する長鎖成分の導入に用いるカルボン酸としては、例えば、*n*-ヘキサン酸、*n*-ヘプタン酸、*n*-オクタン酸、が挙げられる。同様に、分岐鎖構造を有するイソヘキサン酸、イソヘプタン酸、イソオクタン酸、環構造を有するシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、不飽和結合を有するヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、芳香環を有する安息香酸等が挙げられる。上記酸は、生成される $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体の溶媒としても機能する。TFAA法において、上記溶媒として用いられる酸として、トリフルオロ酢酸無水物が併用される。

[0024] ( $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体)

$\beta$ -1, 4-グルカンの構造は、下記式(5)で示され、複数のグルコースが $\beta$ -1, 4-グリコシド結合によって結合された高分子であり、例えば植物由来のセルロースが挙げられる。下記式(5)における*n*は、300～2000の整数を示す。 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体の構造は、下記式(6)で示され、式(6)は、 $\beta$ -1, 4-グルカンの水酸基の水素原子のうち少なくとも一部が、上記短鎖成分及び長鎖成分により置換された構造を示す。 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体は、 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体と同様のエステル化により合成できる。

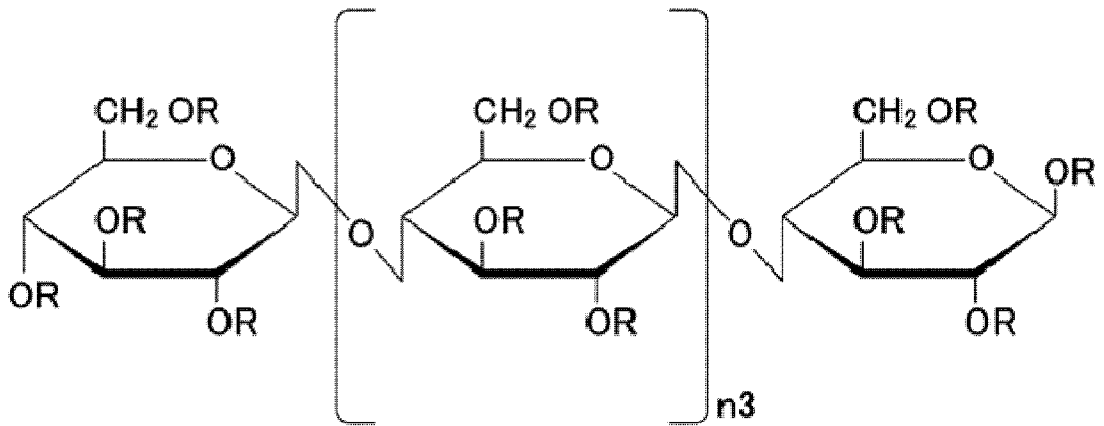
[0025]

[化5]



式 (5)

[0026] [化6]



式 (6)

[0027] 上記式 (6) における R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 3 のアシル基 (以下、「短鎖成分」と称することがある)、または炭素原子数 6~8 のアシル基 (以下、「長鎖成分」と称することがある) を表す。但し、R は、少なくとも 1 つが炭素原子数 3 のアシル基であり、少なくとも 1 つが炭素原子数 6~8 のアシル基であり、R の全てが同時に水素原子となることはない。式 (6) における  $n_3$  は、300~2000 の整数を表す。

[0028]  $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体は、 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体と同様に定義される全体置換度  $DS_s + DS_l$  が、2.0以上であることが好ましい。 $DS_s + DS_l$  は2.5以上であることがより好ましく、3.0であることがさらに好ましい。また、 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体は、炭素原子数4及び5のアシル基を含まないことが好ましい。

[0029]  $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体において、置換度  $DS_s$  と、置換度  $DS_l$  との比である  $DS_s : DS_l$  は、1.5 : 1.5 ~ 2.2 : 0.8であることが好ましい。これにより、 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体の80℃曲げ強度を8MPa以上、かつ80℃曲げ弾性率を250MPa以上にすることができる。また、得られる成形体の剛性と柔軟性とを両立できる。上記の観点から、 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体の  $DS_s : DS_l$  は、1.9 : 1.1 ~ 2.2 : 0.8であることがより好ましく、1.9 : 1.1 ~ 2.1 : 0.9であることがさらに好ましい。の置換度  $DS_s$  及び置換度  $DS_l$  は、例えば<sup>1</sup>H NMRにより測定できる。

[0030] 本実施形態に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体の80℃曲げ強度は8MPa以上、かつ80℃曲げ弾性率は250MPa以上である。ポリプロピレンの80℃曲げ強度は約8MPaであり、80℃曲げ弾性率は約250MPaであることから、本実施形態に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体は、ポリプロピレン以上の耐熱性を有する。このため、 $\beta$ グルカンエステル誘導体を住宅設備や水回りの用途に好ましく適用できる。 $\beta$ グルカンエステル誘導体の $T_g$ （ガラス転移温度）は、100℃以上であることが好ましい。

[0031] ( $\beta$ グルカンエステル誘導体の精製方法)

本実施形態に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体の精製方法は、例えば、 $\beta$ グルカンエステル誘導体を含む合成反応液と再沈殿溶媒とを混合させる析出工程と、合成反応液及び再沈殿溶媒のうち少なくともいずれかの温度を低下させる冷却工程と、を有する。上記に加え、析出工程における析出物を洗浄する洗浄工程を有していてもよい。

[0032] [析出工程]

析出工程は、 $\beta$  グルカンエステル誘導体中の水酸基の少なくとも一部をエステル化して得られる $\beta$  グルカンエステル誘導体を含む合成反応液と、再沈殿溶媒とを混合させる工程である。析出工程により、 $\beta$  グルカンエステル誘導体が析出（再沈殿）される。

[0033] 再沈殿溶媒は、例えば、 $\beta$  グルカンエステル誘導体を実質的に可溶である良溶媒、及び $\beta$  グルカンエステル誘導体を実質的に不溶である貧溶媒からなる。析出工程において、合成反応液に対し再沈殿溶媒を混合することで、 $\beta$  グルカンエステル誘導体を含む析出物が析出される。析出工程において、合成反応液に対し再沈殿溶媒を添加して混合することが好ましい。更に、合成反応液に対して良溶媒を添加して溶解させた後、貧溶媒を滴下することが好ましい。これにより、合成反応液と溶媒との界面で析出が発生することを防止でき、析出物の凝集を抑制できる。上記に加え、単一の容器で析出工程を行うことができる。

[0034] 上記良溶媒は、上記 $\beta$  グルカンエステル誘導体を実質的に可溶であればよく、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチラル等のエーテル類；酢酸ブチル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート等のエステル類；トルエン、クロロベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン等の芳香族化合物；クロロホルム、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が好ましく用いられる。上記に加え、再沈殿した析出物を洗浄する洗浄工程を設ける場合、析出物中に残留する上記エステル化に用いられる不純物を洗浄し得る、良溶媒を用いることが好ましい。良溶媒は、1種類の溶媒を用いてもよいし、複数種類の溶媒を混合して良溶媒として用いてもよい。

[0035] 上記貧溶媒は、上記 $\beta$  グルカンエステル誘導体を実質的に不溶であり、少なくとも上記良溶媒よりも $\beta$  グルカンエステル誘導体に対する溶解性が低い。具体的には、貧溶媒としては、水が好ましく用いられる。貧溶媒は、1種類の溶媒を用いてもよいし、複数種類の溶媒を混合して貧溶媒として用いて

もよい。

[0036] [冷却工程]

冷却工程は、合成反応液及び再沈殿溶媒のうち少なくともいずれかの温度を低下させる工程である。例えば、冷却工程は、合成反応液及び再沈殿溶媒の少なくともいずれかを、析出工程における合成反応液と再沈殿溶媒との混合前に冷却するものであってもよい。上記以外に、冷却工程は、析出工程において合成反応液と再沈殿溶媒とを混合した後、混合溶液を冷却するものであってもよい。冷却工程を設けることにより、 $\beta$  グルカンエステル誘導体の収率を向上できる。

[0037] [洗浄工程]

洗浄工程は、析出工程において析出する $\beta$  グルカンエステル誘導体を含む析出物を洗浄する工程である。洗浄工程により、析出物に含まれる不純物が除去される。洗浄工程で用いられる溶液は、 $\beta$  グルカンエステル誘導体を実質的に可溶なものであれば特に制限されない。不純物としては、エステル化の手法として酸クロリド法を用いる場合、塩素キャッチャー剤として使用されるピリジン等と塩素との反応物（例えば、ピリジン塩酸塩やプロピオン酸）が挙げられる。エステル化の手法としてT A F F法を用いる場合、不純物としては、エステル化に用いられる酸等が挙げられる。エステル化方法としてT A F F法を用いる場合、洗浄工程で用いられる溶液は、エステル化に用いられる酸を可溶であることが好ましい。洗浄工程は、特に制限されず公知の方法を用いて行うことができる。

[0038] 本実施形態の精製方法により精製される $\beta$  グルカンエステル誘導体は、その後、種々の成形方法により成形される。成形方法としては、例えば、射出成形法、キャスト法、圧縮法、インフレーション法等の通常用いられる方法が適用可能である。本実施形態に係る $\beta$  グルカンエステル誘導体は、好ましい熔融粘度を有するため、特に射出成形法により好ましく成形される。成形品は、例えば、住宅の浴槽やキッチンの水回りに用いられる水回り用品や、住宅設備、住宅の外装材等、種々の用途に適用可能である。

[0039] 本開示は上記実施形態に限定されるものではなく、本開示の目的を達成できる範囲での変形、改良は本開示に含まれる。

### 実施例

[0040] 以下、実施例に基づいて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0041] <実施例 1 >

室温下で $\beta$ グルカンとしてのパラミロン（重量平均分子量：約300,000）、溶媒としての脱水NMP（N-メチル-2-ピロリドン、富士フィルム和光純薬株式会社製）、及び塩素キャッチャー剤としての脱水ピリジン（富士フィルム和光純薬株式会社製）を所定量、反応容器に入れ、5時間攪拌した。その後、攪拌を続けながら一晩かけて、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した。次に、予備混合した酸クロリドとしての塩化プロピオニル、及び塩化ヘキサノイル（いずれも富士フィルム和光純薬株式会社製）をパラミロン溶液にゆっくり滴下し、 $90^{\circ}\text{C}$ で4時間攪拌し、エステル化反応を行った。次に、得られた反応液を $65^{\circ}\text{C}$ に冷却し、メタノールを滴下して反応を停止させた。次に、得られた反応液に $40^{\circ}\text{C}$ の純水を滴下し、再沈殿を行った。次に、再沈殿物を濾過した濾物を洗浄液でpHが7になるまで繰り返し洗浄ろ過を行い、ろ物を $70^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥して実施例1の $\beta$ グルカンエステル誘導体を得た。

[0042] <実施例 2、比較例 1～4 >

実施例 2、及び比較例 1～4 についても、表 1 に示す  $\beta$ グルカンを用い、比較例 1 は塩化ヘキサノイルに代えて塩化ステアロイル（東京化成工業株式会社製）を用い、炭素鎖比（ $D_{ss} : D_{sl}$ ）が表 1 に示す比率となるように各酸クロリドの割合を調整したこと以外は実施例 1 と同様として、各実施例及び比較例に係る  $\beta$ グルカンエステル誘導体を得た。表 1 に示す短鎖成分種類「Pr」は、炭素原子数 3 の飽和脂肪族アシル基であるプロパノイル基を示す。長鎖成分種類「He」は、炭素原子数 6 の飽和脂肪族アシル基である  $n$ -ヘキサノイル基を示し、「St」は、炭素原子数 18 の飽和脂肪族ア

シル基であるステアロイル基を示す。

[0043] (置換度測定)

上記実施例及び比較例の $\beta$ グルカンエステル誘導体について、短鎖成分及び長鎖成分の置換度を $^1\text{H NMR}$  (JNM-ECA (500MHz)、JEOL社)により測定した。測定溶媒は和光純薬社製、クロロホルム-d (99.8ATOM%)を用いた。短鎖成分及び長鎖成分の置換度は、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの短鎖成分及び長鎖成分に相当する置換基のピーク面積、並びに、グルコース単位中の環プロトンのピーク面積の比により計算した。グルコース単位換算で最大置換度を3とした場合における、短鎖成分の置換度(DS<sub>s</sub>)及び長鎖成分の置換度(DS<sub>l</sub>)の合計を全体置換度とした。結果を表1に示す。

[0044] (T<sub>m</sub>、T<sub>g</sub>測定)

上記実施例及び比較例の $\beta$ グルカンエステル誘導体について、融点(T<sub>m</sub>、°C)及びガラス転移温度(T<sub>g</sub>、°C)を、DSC (EXSTAR DSC 7020、日立ハイテクサイエンス社製)を用いて測定した。アルミニウム製のパンにサンプルを充填し、30°Cから250°Cまで20°C/minの昇温速度で昇温し、250°Cに到達した後、1分間保持した。その後、降温速度200°C/minで-60°Cまで降温し、-60°Cに到達した後、1分間保持した。その後、20°C/minの昇温速度で250°Cまで昇温させ、融点(T<sub>m</sub>、°C)及びガラス転移温度(T<sub>g</sub>、°C)を算出した。結果を表1に示す。表1中、「NA」との記載は、測定不能を意味する。通常、DSC (示差走査熱量測定装置)で融点T<sub>m</sub>やガラス転移点T<sub>g</sub>を測定する際は、温度に対する吸熱曲線または発熱曲線の変曲点を利用して検出する。しかし、結晶性が相対的に低い多糖類エステルの場合、温度に対する吸熱曲線または発熱曲線が明確なピークとして現れず変曲点を特定できない場合があるためである。本開示においてはT<sub>g</sub>の値によって組成物を特定しうるが、組成物の熱的性質を見るうえでT<sub>m</sub>の値は有用であり、たとえ変曲点から直接導き出せなくとも、T<sub>g</sub>と他のパラメーターからT<sub>m</sub>の値を予測することが可能

である。

[0045] [表1]

	$\beta$ -グルカン 種類	全体 置換度 DSs+DSI	短鎖成分 種類	長鎖成分 種類	炭素鎖比 DSs : DSI	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
実施例1	ハ <sup>o</sup> ラミロン	3	Pr (G3)	He (C6)	2.7:0.3	102	183
実施例2	セルロース	3	Pr (G3)	He (C6)	1.9:1.1	100	NA
比較例1	ハ <sup>o</sup> ラミロン	3	Pr (G3)	St (G18)	2.6:0.4	NA	NA
比較例2	ハ <sup>o</sup> ラミロン	3	Pr (G3)	He (C6)	1.8:1.2	75	161
比較例3	ハ <sup>o</sup> ラミロン	3	Pr (G3)	He (C6)	1.8:1.2	73	158
比較例4	セルロース	3	Pr (G3)	He (C6)	1.8:1.2	93	NA

[0046] 上記実施例及び比較例の $\beta$ グルカンエステル誘導体を射出成形し、物性測定用のサンプルを作製した。射出成形機はMini Jet Pro (scientific thermofisher社製)を用いた。射出圧は900 bar、10 secとし、保圧は250 bar、10 secとした。以下に示すシャルピー試験用のサンプル金型は、長さ80 mm、幅12.5 mm、厚み2.5 mm (短冊片)を用いた。

[0047] (曲げ強度、曲げ弾性率測定)

上記成形した各実施例及び比較例のサンプルを用い、23°C及び80°Cの曲げ強度、及び23°C及び80°Cの曲げ弾性率をそれぞれ測定した。測定は、試験片寸法の厚みを2.6±0.2 mmとしたこと以外は、JIS K 7171に準じて行った。測定はn=3とし、平均値を算出した。結果を表2に示す。

[0048] (曲げ強度、曲げ弾性率の温度依存性)

試験温度をそれぞれ、23°C、60°C、及び80°Cとした際の実施例1及び比較例1の $\beta$ グルカンエステル誘導体の曲げ強度を図1に示した。同様に、試験温度をそれぞれ、23°C、60°C、及び80°Cとした際の実施例1及び比較例1の曲げ弾性率を図2に示した。図1及び図2の結果から、実施例1及び比較例1の $\beta$ グルカンエステル誘導体の試験温度と、曲げ強度及び曲げ弾性率とは、ほぼ比例関係にあることが明らかである。

[0049] (短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 8の $\beta$ グルカンエステル誘導体における80°C曲げ強度、及び80°C曲げ弾性率)

図3及び図4は、 $\beta$ グルカンエステル誘導体である、パラミロンエステル誘導体の短鎖成分及び長鎖成分の置換度を変化させた場合の、23°C曲げ強度、及び23°C曲げ弾性率をそれぞれ示す。図3及び図4のパラミロンエステル誘導体は、短鎖成分としてプロピオニル基(P<sub>r</sub>、C 3)、長鎖成分としてオクタノイル基(O<sub>c</sub>、C 8)で置換されたものを用いた。全体置換度は3とした。図3及び図4のグラフの横軸は、短鎖成分であるP<sub>r</sub>の置換度を示し、図3のグラフの縦軸は23°C曲げ強度を示し、図4のグラフの縦軸は23°C曲げ弾性率を示す。図3及び図4の結果から、P<sub>r</sub>置換度と、曲げ強度及び曲げ弾性率とは、ほぼ比例関係にあることが明らかである。

[0050] 長鎖成分がC 6の場合と、C 8の場合とでは、鎖長が近いことから、実施例1の、短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 6の $\beta$ グルカンエステル誘導体と、短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 8の $\beta$ グルカンエステル誘導体とは、強度や熱特性において類似する挙動を示す。図3及び図4の結果から、短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 6である実施例1の $\beta$ グルカンエステル誘導体の、23°Cにおける曲げ強度(40MPa)、及び23°Cにおける曲げ弾性率(945MPa)と同程度の曲げ強度及び曲げ弾性率を得られる、短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 8の $\beta$ グルカンエステル誘導体のP<sub>r</sub>置換度(全体置換度=3)は、2.5程度であることが明らかである。このため、P<sub>r</sub>置換度を2.5とした(D<sub>ss</sub>:D<sub>sl</sub>=2.5:0.5である)短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 8の $\beta$ グルカンエステル誘導体において、図1及び図2で示される温度と力学特性の関係から、長鎖成分C 8の場合の80°Cにおける曲げ強度及び曲げ弾性率を求めることができる。すなわち、短鎖成分：C 3、長鎖成分：C 8、D<sub>ss</sub>:D<sub>sl</sub>=2.5:0.5の $\beta$ グルカンエステル誘導体の80°Cにおける曲げ強度は、図1で示される直線において横軸(温度)が80°Cのときの縦軸(曲げ強度)の値であるので、12MPaであることが分かる。同様に、80°Cにおける曲げ弾性率は、図2で示される直線におい

て横軸（温度）が80℃のときの縦軸（曲げ弾性率）の値であるので、398MPaであることが分かる。

[0051]（吸水曲げ強度、吸水曲げ弾性率測定）

上記成形した各実施例及び比較例のサンプルを、80℃の純水に20時間浸漬した後、それぞれ23℃、及び80℃で、上記と同様の条件にて曲げ強度、及び曲げ弾性率をそれぞれ測定した。測定はn=3とし、平均値を算出した。結果を表2に示す。

[0052]（シャルピー衝撃試験）

上記成形した各実施例及び比較例のサンプルを用い、シャルピー衝撃値を測定した。測定は、JIS K 7111に準じて行った。試験片はエッジワイズ衝撃試験片を作成し、ノッチ付きシャルピー衝撃強さを測定した。測定はn=5とし、平均値を算出した。結果を表2に示す。

[0053]（荷重たわみ温度（HDT））

上記成形した各実施例及び比較例のサンプルを用い、荷重たわみ温度を測定した。測定は、JIS K 7191-2に準じて行った。80mm×12mm×2.5mmの試験片の中央に一定の曲げ荷重（1.80MPa）を加え（フラットワイズ方向）、等速度（120℃/h）で昇温させ、中央部のひずみが既定たわみ（0.55~0.57mm）に達したときの温度（℃）を測定した。測定はn=3とし、平均値を算出した。48℃以上を合格とした。測定にはヒートデストーションテスターNo. 148-HD-PC（株式会社安田精機製作所製）を用いた。結果を表2に示す。

[0054] [表2]

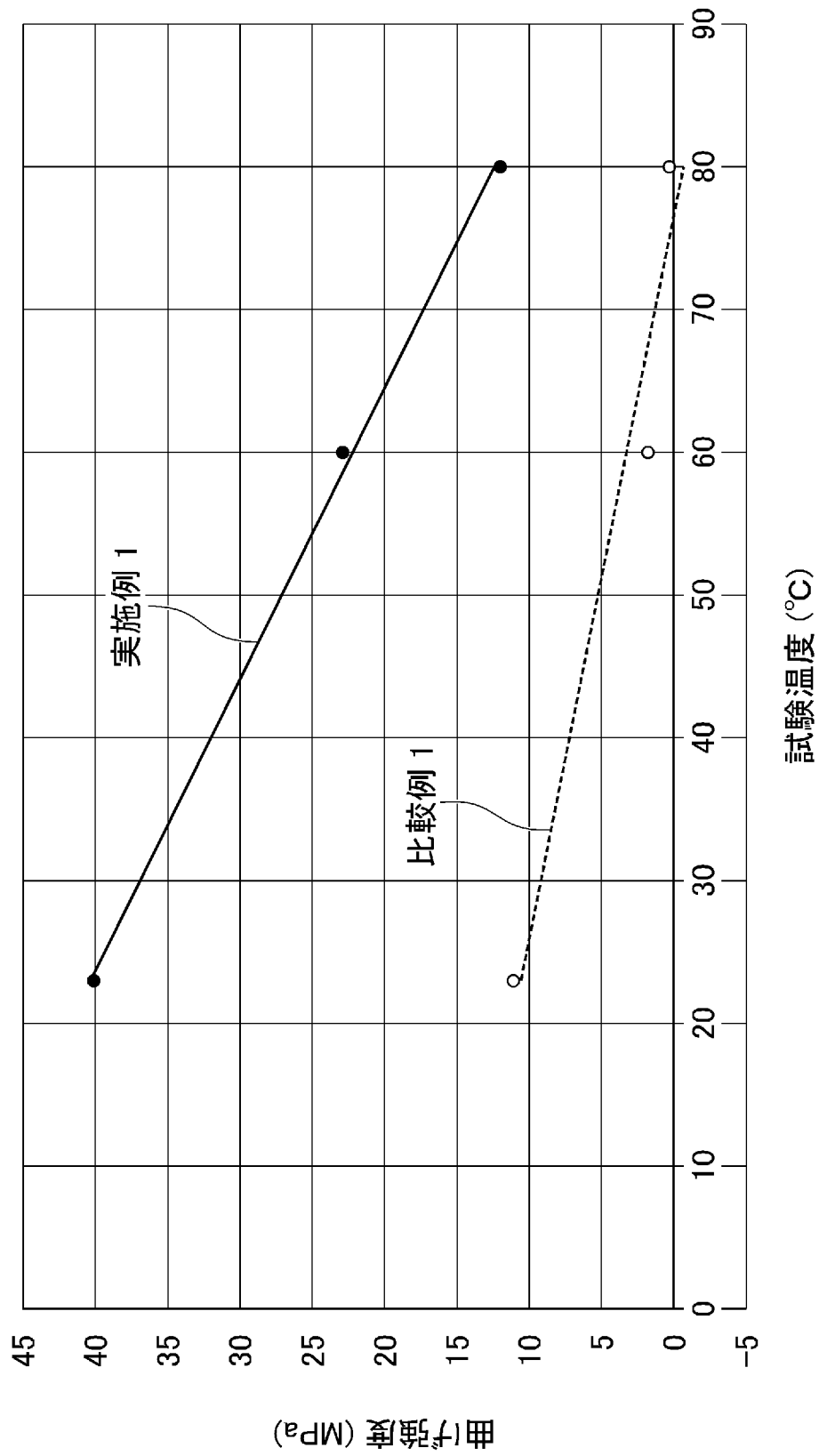
	曲げ強度 [MPa]	80℃ 曲げ強度 [MPa]	吸水 曲げ強度 [MPa]	曲げ 弾性率 [MPa]	80℃ 曲げ弾性率 [MPa]	吸水 曲げ弾性率 [MPa]	シャルピー 衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]	荷重たわみ 温度 HDT [°C]
実施例1	40	12	-	945	346	-	5.6	60
実施例2	36	9.6	38	1040	592	1030	10.0	55
比較例1	11	0.3	-	291	12	-	11	35
比較例2	25	0.6	26	767	121	675	8.5	46
比較例3	23	0.6	25	743	62	673	9.7	45
比較例4	36	7.5	34	1070	638	927	12.1	53

[0055] 実施例及び比較例の結果から、実施例に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体は、比較例に係る $\beta$ グルカンエステル誘導体と比較して、80℃曲げ強度及び80℃曲げ弾性率が高く耐熱性に優れることが明らかである。これに加えて、好ましい耐水性、剛性、柔軟性が得られ、これらを並立できることが明らかである。

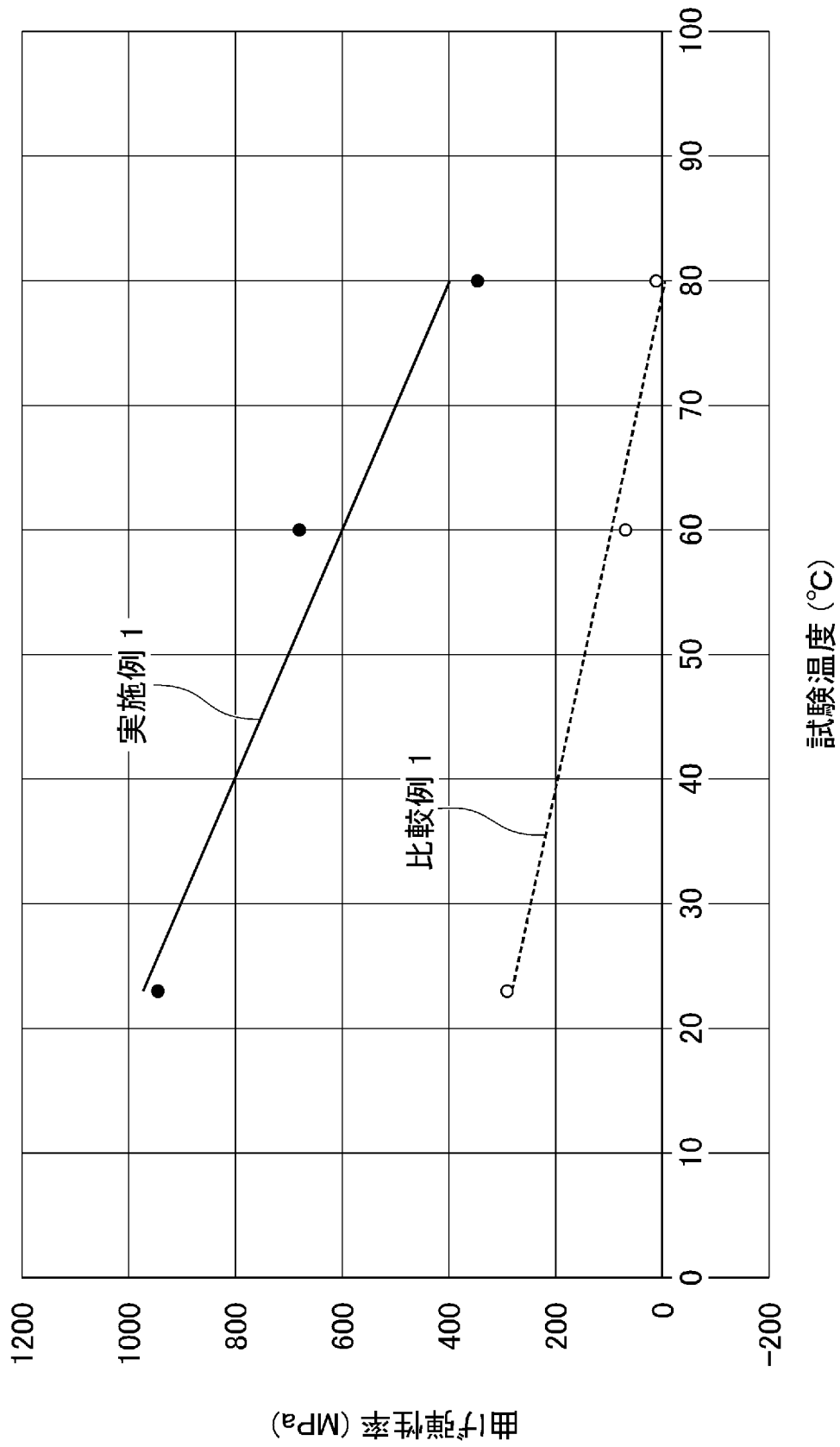
## 請求の範囲

- [請求項1] 炭素原子数3のアシル基、及び炭素原子数6～8のアシル基を有する $\beta$ グルカンエステル誘導体であって、  
前記 $\beta$ グルカンエステル誘導体は、 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体、又は $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体であり、  
80°C曲げ強度が8MPa以上、かつ80°C曲げ弾性率が250MPa以上である、 $\beta$ グルカンエステル誘導体。
- [請求項2] 前記 $\beta$ グルカンエステル誘導体は、 $\beta$ グルカンエステルの水酸基の水素原子の少なくとも一部が、前記炭素原子数3のアシル基、及び前記炭素原子数6～8のアシル基で置換された構造を有する、請求項1に記載の $\beta$ グルカンエステル誘導体。
- [請求項3]  $T_g$ が100°C以上である、請求項1又は2に記載の $\beta$ グルカンエステル誘導体。
- [請求項4] 前記炭素原子数3のアシル基の置換度 $DS_s$ と前記炭素原子数6～8のアシル基の置換度 $DS_l$ との比である $DS_s : DS_l$ は、  
前記 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体において、 $DS_s : DS_l = 2.5 : 0.5 \sim 2.8 : 0.2$ であり、  
前記 $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体において、 $DS_s : DS_l = 1.2 : 1.8 \sim 2.1 : 0.9$ である、請求項1～3のいずれかに記載の $\beta$ グルカンエステル誘導体。

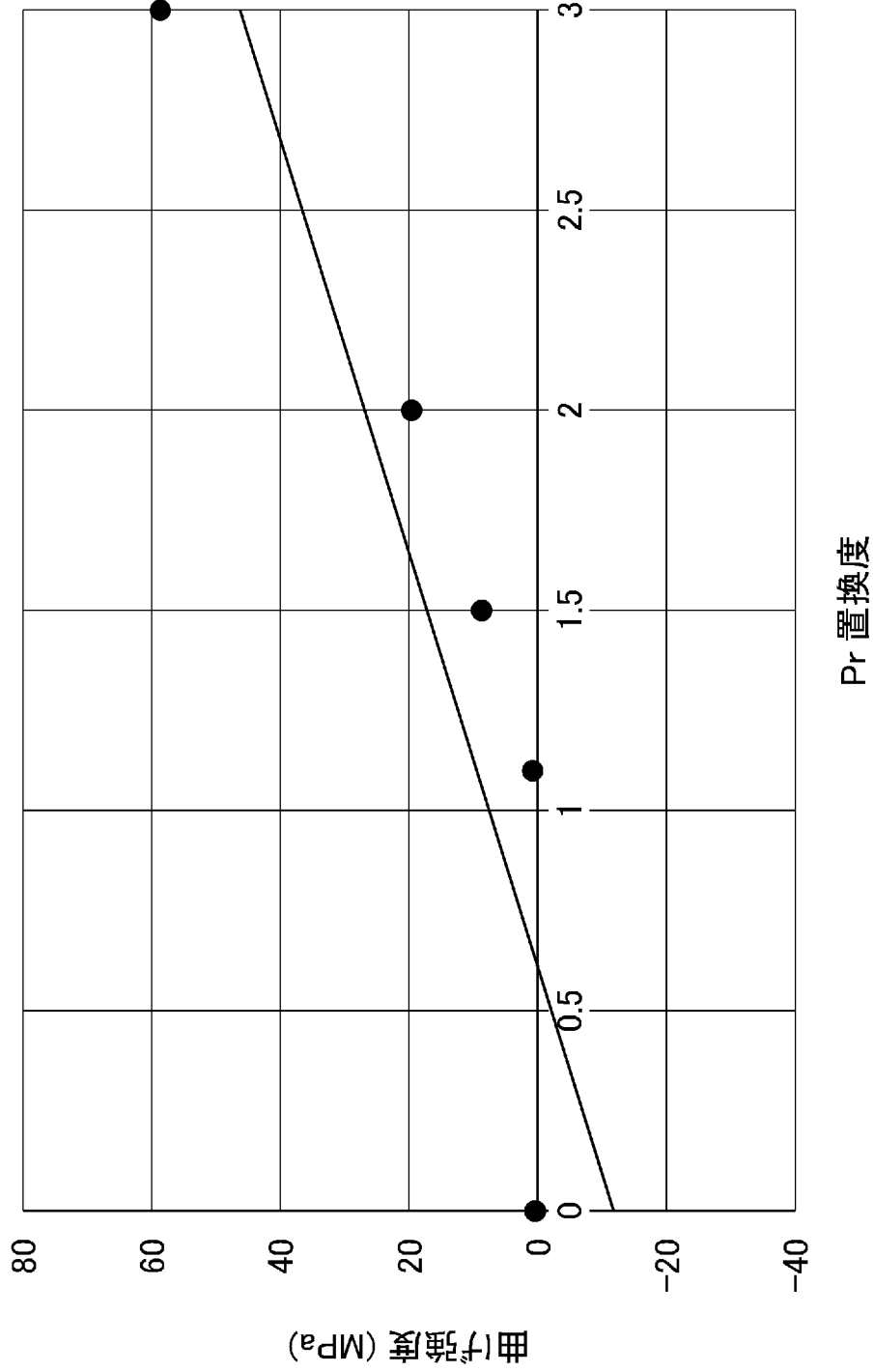
[図1]



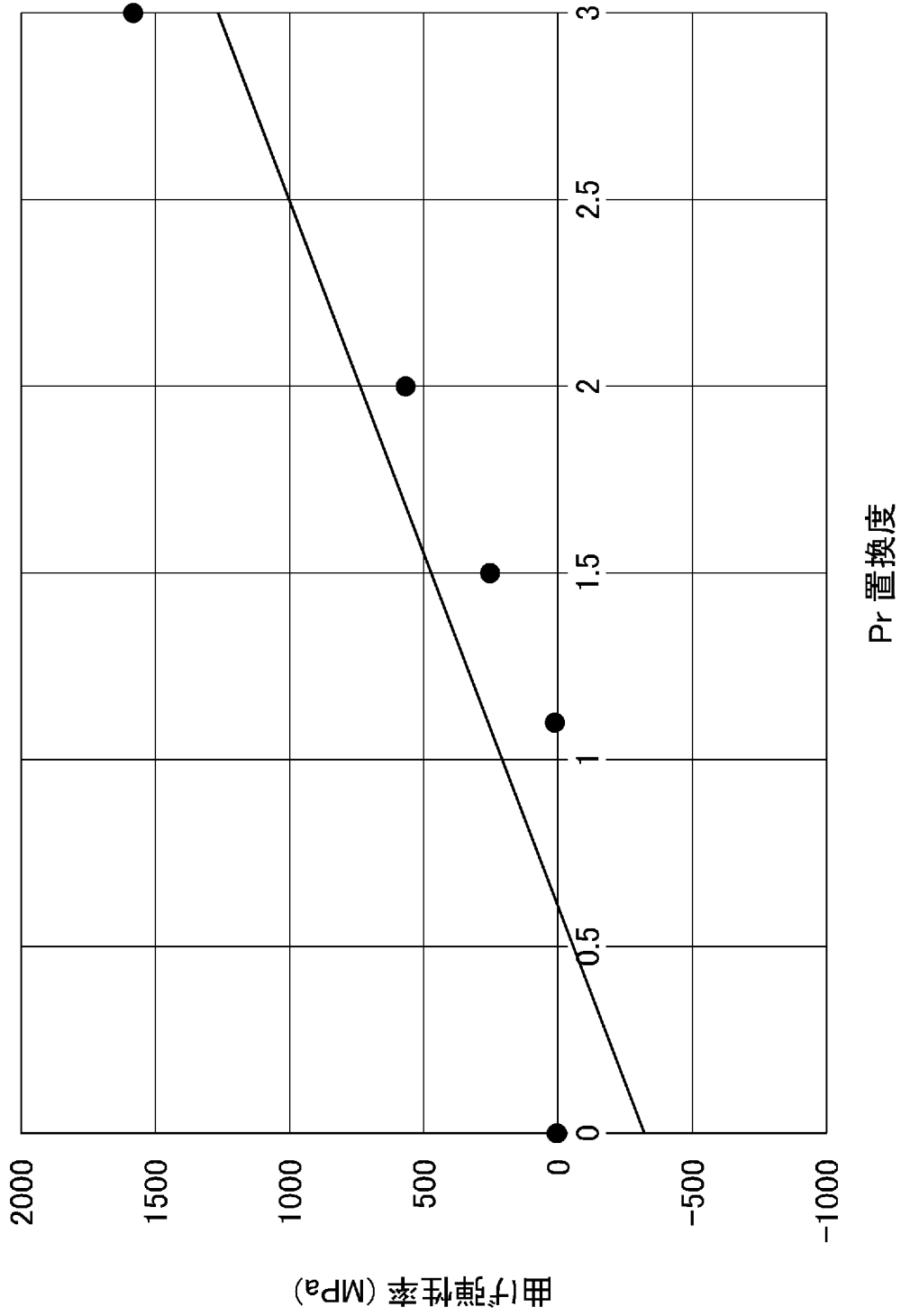
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022474

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08B 37/00</i> (2006.01)i; <i>C08B 3/16</i> (2006.01)i FI: C08B37/00 C; C08B3/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08B37/00; C08B3/16		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/022250 A1 (LIXIL CORPORATION) 30 January 2020 (2020-01-30) example 1	1-4
X	JP 2017-193667 A (AIST) 26 October 2017 (2017-10-26) examples 9, 10	1-4
X	JP 2015-011236 A (KENSYU CO LTD) 19 January 2015 (2015-01-19) example 13	1-4
A	JP 2013-130860 A (FUJIFILM CORP) 04 July 2013 (2013-07-04) examples 11, 18, 20, 21	1-4
A	JP 2016-136171 A (KONICA MINOLTA INC) 28 July 2016 (2016-07-28) examples (table 3, no. B-6 to B-8, B-11, B-13 to B-15)	1-4
A	JP 2018-145382 A (DAICEL CORP) 20 September 2018 (2018-09-20) example 3	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>17 August 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>30 August 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022474

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105199001 A (NANTONG CELLULOSE FIBERS CO., LTD.) 30 December 2015 (2015-12-30) example 6	1-4
P, X	WO 2021/246006 A1 (LIXIL CORPORATION) 09 December 2021 (2021-12-09) claims, examples	1-4
P, X	WO 2021/111917 A1 (LIXIL CORPORATION) 10 June 2021 (2021-06-10) claim 7, examples	1-4

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim 1 is considered an invention relating to a  $\beta$ -glucan ester derivative, and alternatively sets forth  $\beta$ -1,3-glucan and  $\beta$ -1,4-glucan as a parent skeleton substance constituting the ester derivative.

Here, when the description of the present specification is taken into account, it is obvious that  $\beta$ -1,3-glucan and  $\beta$ -1,4-glucan are separate substances having different chemical structures as paramylum and curdlan are exemplified as substances belonging to  $\beta$ -1,3-glucan, and cellulose is exemplified as a substance belonging to  $\beta$ -1,4-glucan.

In addition, as a result of partial international search, it has been confirmed that a  $\beta$ -1,3-glucan ester derivative having both a C3 acyl group and a C6-8 acyl group at the time of filing of the present invention is well-known as shown in documents 1-3. Furthermore, it has been confirmed, by the partial search, that a  $\beta$ -1,4-glucan ester derivative having both of the substituents is also well-known (documents 4-7).

Therefore, the  $\beta$ -glucan ester derivative according to the present invention does not have any related special technical feature in terms of both the parent skeleton and the substituent structure.

Next, claim 1 sets forth a matter that an "80 °C bending strength is at least 8 MPa and an 80 °C bending modulus is at least 250 MPa." However, the matter merely expresses a characteristic value (physical property value) essentially possessed by the compound according to the present invention within a vague numerical range. In addition, there is no common technical knowledge that the chemical structure of the  $\beta$ -glucan ester derivative is primarily specified by the matter relating to the characteristic value. That is, the invention-specifying matter is not useful for limiting the range or chemical structure of the compound characterized by the matter of a " $\beta$ -glucan ester derivative having a C3 acyl group and a C6-8 acyl group, wherein the  $\beta$ -glucan ester derivative is a  $\beta$ -1,3-glucan ester derivative or a  $\beta$ -1,4-glucan ester derivative."

In addition, the invention in claim 4, which is an independent invention, alternatively sets forth each of the inventions of an ester derivative having  $\beta$ -1,3-glucan as a parent skeleton and an ester derivative having  $\beta$ -1,4-glucan as a parent skeleton, but no overlap is present in the respective numerical ranges of the degree of substitution (DSs) of the C3 acyl group and the degree of substitution (DSI) of the C6-8 acyl group, which constitute the ester derivatives, respectively.

Therefore, it is considered that the scope of the claims of the present application set forth at least two inventions of the ester derivative having  $\beta$ -1,3-glucan as a parent skeleton and the ester derivative having  $\beta$ -1,4-glucan as a parent skeleton.

Document 1: WO 2020/022250 A1 (LIXIL CORPORATION) 30 January 2020 (2020-01-30)

Document 2: JP 2017-193667 A (AIST) 26 October 2017 (2017-10-26)

Document 3: JP 2015-011236 A (KENSYU CO LTD) 19 January 2015 (2015-01-19)

Document 4: JP 2013-130860 A (FUJIFILM CORP) 04 July 2013 (2013-07-04)

Document 5: JP 2016-136171 A (KONICA MINOLTA INC) 28 July 2016 (2016-07-28)

Document 6: JP 2018-145382 A (DAICEL CORP) 20 September 2018 (2018-09-20)

Document 7: CN 105199001 A (NANTONG CELLULOSE FIBERS CO., LTD.) 30 December 2015 (2015-12-30)

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Invention parts in claims 1-4 in which "β glucan" is "β-1,3-glucan."**

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/022474**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/022250	A1	30 January 2020	JP	2020-15784	A	
				example 1			
JP	2017-193667	A	26 October 2017	(Family: none)			
JP	2015-011236	A	19 January 2015	(Family: none)			
JP	2013-130860	A	04 July 2013	US	2013/0128359	A1	
				examples 11, 18, 20, 21			
				KR	10-2013-0069374	A	
JP	2016-136171	A	28 July 2016	(Family: none)			
JP	2018-145382	A	20 September 2018	US	2019/0161557	A1	
				example 3			
				US	2021/0139611	A1	
				US	2019/0151806	A1	
				US	2020/0270368	A1	
				WO	2019/069574	A1	
				WO	2017/175600	A1	
				EP	3441405	A1	
				EP	3441133	A1	
				CN	108884171	A	
				KR	10-2018-0133851	A	
				CN	108883379	A	
				KR	10-2018-0126496	A	
				CN	111108128	A	
CN	105199001	A	30 December 2015	(Family: none)			
WO	2021/246006	A1	09 December 2021	JP	2021-187977	A	
				claims, examples			
WO	2021/111917	A1	10 June 2021	JP	2021-088663	A	
				claim 7, examples			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08B 37/00(2006.01)i; C08B 3/16(2006.01)i FI: C08B37/00 C; C08B3/16		
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）） C08B37/00; C08B3/16 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/022250 A1 (株式会社LIXIL) 30.01.2020 (2020 - 01 - 30) 実施例 1	1-4
X	JP 2017-193667 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 実施例 9, 10	1-4
X	JP 2015-011236 A (株式会社ケンシュウ) 19.01.2015 (2015 - 01 - 19) 実施例 13	1-4
A	JP 2013-130860 A (富士フイルム株式会社) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) 実施例 11, 18, 20, 21	1-4
A	JP 2016-136171 A (コニカミノルタ株式会社) 28.07.2016 (2016 - 07 - 28) 実施例 (表3のNo. B-6~B-8, B-11, B-13~B-15)	1-4
A	JP 2018-145382 A (株式会社ダイセル) 20.09.2018 (2018 - 09 - 20) 実施例 3	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	17.08.2022	国際調査報告の発送日 30.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  三木 寛 4P 4151  電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

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	CN 105199001 A (NANTONG CELLULOSE FIBERS CO., LTD.) 30.12.2015 (2015 - 12 - 30) 実施例 6	1-4
P, X	WO 2021/246006 A1 (株式会社 L I X I L) 09.12.2021 (2021 - 12 - 09) 特許請求の範囲、実施例	1-4
P, X	WO 2021/111917 A1 (株式会社 L I X I L) 10.06.2021 (2021 - 06 - 10) 請求項 7、実施例	1-4

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1は、 $\beta$ -グルカンエステル誘導体に係る発明であると認められ、前記エステル誘導体を構成する母骨格物質として $\beta$ -1, 3-グルカンと $\beta$ -1, 4-グルカンが択一的に記載されている。

ここで、本明細書の記載を参酌すると $\beta$ -1, 3-グルカンに属する物質としてパラミロンやカードランといった物質が例示され、 $\beta$ -1, 4-グルカンに属する物質としてセルロースが例示されているように、 $\beta$ -1, 3-グルカンと $\beta$ -1, 4-グルカンが化学構造の異なる別物質であることは自明である。

そして、部分的国際調査の結果、本発明の出願時点において、炭素原子数3のアシル基と炭素原子数6~8のアシル基を併せ持つ $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体は、文献1~3で示されるとおり公知であることが判明した。なお、前記置換基を併せ持つ $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体も、部分的な調査により公知であることが判明している（文献4~7）。

よって、本発明に係る $\beta$ -グルカンエステル誘導体は、その母骨格と置換基構造の何れの観点においても、関連する特別な技術的特徴が存在しない。

次に、請求項1は「80℃曲げ強度が8MPa以上、かつ80℃曲げ弾性率が250MPa以上」という事項が記載されているが、前記事項は本発明に係る化合物が本質的に有する特性値（物性値）を漠然とした数値範囲で表現したに過ぎない。そして、前記特性値に係る事項によって $\beta$ -グルカンエステル誘導体の化学構造が一義的に特定されるという技術常識も存在しない。即ち、前記発明特定事項は「炭素原子数3のアシル基、及び炭素原子数6~8のアシル基を有する $\beta$ -グルカンエステル誘導体であって、前記 $\beta$ -グルカンエステル誘導体は、 $\beta$ -1, 3-グルカンエステル誘導体、又は $\beta$ -1, 4-グルカンエステル誘導体」という事項で特徴付けられる化合物の範囲や化学構造を限定するのに役立つ事項ではない。

また、独立発明である請求項4に係る発明は、 $\beta$ -1, 3-グルカンを母骨格とするエステル誘導体と、 $\beta$ -1, 4-グルカンを母骨格とするエステル誘導体のそれぞれの発明が択一的に記載されているが、それぞれのエステル誘導体を構成する炭素原子数3のアシル基の置換度（DSs）と、炭素原子数6~8のアシル基の置換度（DS1）のそれぞれの数値範囲に何らの重複もみられない。

よって、本願の請求の範囲には、 $\beta$ -1, 3-グルカンを母骨格とするエステル誘導体と、 $\beta$ -1, 4-グルカンを母骨格とするエステル誘導体の、少なくとも2つの発明が記載されているものと認められる。

文献1：WO 2020/022250 A1（株式会社LIXIL）30.01.2020(2020-01-30)

文献2：JP 2017-193667 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）26.10.2017(2017-10-26)

文献3：JP 2015-011236 A（株式会社ケンシュー）19.01.2015(2015-01-19)

文献4：JP 2013-130860 A（富士フイルム株式会社）04.07.2013(2013-07-04)

文献5：JP 2016-136171 A（コニカミノルタ株式会社）28.07.2016(2016-07-28)

文献6：JP 2018-145382 A（株式会社ダイセル）20.09.2018(2018-09-20)

文献7：CN 105199001 A（NANTONG CELLULOSE FIBERS CO., LTD.）30.12.2015(2015-12-30)

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。請求項1～4における「β グルカン」が「β-1,3-グルカン」である発明部分。

追加調査手数料の異議の  
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2022/022474

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/022250 A1	30.01.2020	JP 2020-15784 A 実施例 1	
JP 2017-193667 A	26.10.2017	(ファミリーなし)	
JP 2015-011236 A	19.01.2015	(ファミリーなし)	
JP 2013-130860 A	04.07.2013	US 2013/0128359 A1 実施例 1 1, 1 8, 2 0, 2 1 KR 10-2013-0069374 A	
JP 2016-136171 A	28.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2018-145382 A	20.09.2018	US 2019/0161557 A1 実施例 3 US 2021/0139611 A1 US 2019/0151806 A1 US 2020/0270368 A1 WO 2019/069574 A1 WO 2017/175600 A1 EP 3441405 A1 EP 3441133 A1 CN 108884171 A KR 10-2018-0133851 A CN 108883379 A KR 10-2018-0126496 A CN 111108128 A	
CN 105199001 A	30.12.2015	(ファミリーなし)	
WO 2021/246006 A1	09.12.2021	JP 2021-187977 A 特許請求の範囲、実施例	
WO 2021/111917 A1	10.06.2021	JP 2021-088663 A 請求項 7、実施例	