

(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
2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)

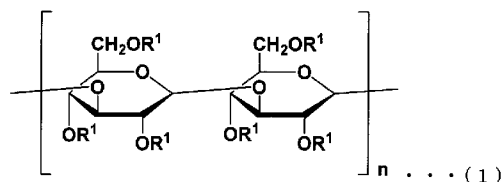


(10) 国際公開番号
WO 2014/077340 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080841
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 14 日(14.11.2013)
- (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 2012-250569 2012 年 11 月 14 日(14.11.2012) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人宮崎大学 (UNIVERSITY OF MIYAZAKI) [JP/JP]; 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地 Miyazaki (JP).
- (72) 発明者: 芝上 基成 (SHIBAKAMI Motonari); 〒3058566 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 6 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 坪内 源 (TSUBOUCHI Gen); 〒3058566 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 6 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 林 雅弘 (HAYASHI Masahiro); 〒8892192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地 国立大学法人宮崎大学内 Miyazaki (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: β -1,3-GLUCAN DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING β -1,3-GLUCAN DERIVATIVE

(54) 発明の名称: β -1, 3-グルカン誘導体、及び β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a β -1,3-glucan derivative which is a polymer that has β -1,3-glucan as the main chain, and which has thermal plasticity and excellent moldability; and a method for producing this β -1,3-glucan derivative. Namely, the present invention provides a β -1,3-glucan derivative which is characterized by having a structure that is represented by general formula (1) as the main chain. (In formula (1), R^1 represents a hydrogen atom or a $-\text{COR}^2$ group; n represents an integer of 1 or more; and R^2 represents an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group. In formula (1), the plurality of R^1 groups may be the same as or different from each other, but at least some of the R^1 groups are $-\text{COR}^2$ groups.)

(57) 要約: 本発明は、 β -1, 3-グルカンを主鎖とする高分子であって、熱可塑性を有し、成形性に優れた β -1, 3-グルカン誘導体、及びその製造方法を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、一般式(1)(式(1)中、 R^1 は、水素原子、又は $-\text{COR}^2$ を表し、 n は、1以上の整数を表す。前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。式(1)中、複数存在する R^1 は、互いに同一であってもよく、異なってもよいが、少なくとも一部は、 $-\text{COR}^2$ である。)で表される構造を主鎖として有することを特徴とする β -1, 3-グルカン誘導体を提供する。



WO 2014/077340 A1

明 細 書

発明の名称：

β - 1, 3 - グルカン誘導体、及び β - 1, 3 - グルカン誘導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 β - 1, 3 - グルコシド結合により構成されるグルカンの主鎖とし、熱可塑性に優れた β - 1, 3 - グルカン誘導体、及びその製造方法に関する。

本願は、2012年11月14日に、日本に出願された特願2012-250569号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、環境負荷低減の点から、植物由来の成分を原料とするプラスチック（バイオプラスチック）が注目されており、生分解性、成形性（熱可塑性）、強度等の要求される特性を備えたプラスチックの開発が盛んである。例えば、ポリ乳酸からなるプラスチックは、生分解性に優れているものの、機械的強度などの実用特性については開発の余地が大きい。一方で、セルロースは、地上で生産される様々なバイオマスの中で最も生産量が多い上に、樹木を構成する中心的な素材であり、構造材料としての高いポテンシャルを持っているが、熱可塑性を有しておらず、成形性が大いに劣る。天然のセルロースが強固にその構造を保つ大きな要因はセルロース鎖間の分子間水素結合であり、この分子間水素結合を弱めることが熱可塑性の獲得につながると考えられている。そこで、長鎖アルキル基を酢酸セルロースに導入するなどによって、分子間水素結合が弱く、熱可塑性を有するセルロース誘導体が開発されている。

[0003] 多糖類の一種である β - 1, 3 - グルカンは、グルコースが β - 1, 3 結合で連結された天然高分子である。セルロースとの分子構造の違いは、グルコース間の結合様式（セルロースは β - 1, 4 結合）だけである。 β - 1, 3

ーグルカンは、セルロースと非常によく似た構造であるが、セルロースはシート構造をとるのに対して、三重らせん構造をとる。また、 β -1, 3-グルカンは、一般的にセルロースに比べて溶媒に溶解しやすいという特徴がある。

[0004] β -1, 3-グルカンは、主に藻類や菌類などにより生産される。藻類等により生産される β -1, 3-グルカンのうち、例えばラミナラン (laminaran) は β -1, 3結合と β -1, 6結合を含む直鎖状の多糖であり、シゾフィラン (schizophyllan) は β -1, 3結合と β -1, 6結合を含む枝分かれ状の多糖である。主鎖が β -1, 3結合からなる多糖のうち、パキマン (pachyman) は1分子に3~6個の側鎖を持つことが(例えば、非特許文献1参照。)、レンチナン (lentinan) は主鎖のグルコース5個につき2つの側鎖グルコースを持つことが(例えば、非特許文献2参照。)、それぞれ知られている。また、カードラン (curdlan) はほぼ直鎖状ではあるが、約200のグルコース単位に1つの側鎖を持つことが知られている(例えば、非特許文献3及び4参照。)。これらに対して、微細藻類の一種であるユーグレナ(ミドリムシ)が合成・蓄積するパラミロン(paramylon)と呼ばれる β -1, 3-グルカンは、側鎖グルコースを持たない直鎖状である(例えば、非特許文献5及び6参照。)。パラミロンは、エネルギー貯蔵物質であり、ユーグレナの細胞内に卵形のマイクロサイズの粒子(パラミロン粒子)として存在している。

[0005] セルロースと同様に、パラミロンもプラスチック原料としての使用が検討されている。例えば、パラミロン粒子をギ酸に溶解することで得られる溶液や、当該溶液にポリビニルアルコールを一定量混合して得られる溶液をキャストする方法によりフィルムを製造する方法が報告されている(例えば、特許文献1、非特許文献7及び8参照。)

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-331837号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：ホフマン (Hoffmann)、他2名、カルボハイドレート・リサーチ (Carbohydrate Research)、1971年、第20巻、第185～188ページ。

非特許文献2：吉積智司、他2名、「甘味の系譜とその科学」、株式会社光琳（発行）、1986年、第358ページ。

非特許文献3：サイトウ、他2名、アグリカルチュラル・アンド・バイオロジカル・ケミストリー (Agricultural and Biological Chemistry)、1968年、第32巻、第1261～1269ページ。

非特許文献4：ハラダ、他2名、アチーブ・オブ・バイオケミストリー・アンド・バイオフィジックス (Archives of Biochemistry and Biophysics)、1968年、第124巻、第292～298ページ。

非特許文献5：コバヤシ、他4名、カルボハイドレート・ポリマーズ (Carbohydrate Polymers)、2010年、第80巻、第491～497ページ。

非特許文献6：クラーク (Clarke)、他1名、バイオケミカ・エ・バイオフィジカ・アクタ (Biochimica et Biophysica Acta)、1960年、第44巻、第161～163ページ。

非特許文献7：カワハラ、他1名、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (Journal of Applied Polymer Science)、2006年、第102巻、第3495～3497ページ。

非特許文献8：小金丸昭洋、他1名、繊維学会誌、2003年、第59巻、第11号、第457～460ページ。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] パラミロンは、セルロースと同様に熱可塑性を有していないため、成形性に劣るという問題がある。実際に、特許文献1に記載の方法で製造されたパラミロンフィルムは、破断伸びが小さく、硬いフィルムである。

[0009] 本発明は、 β -1, 3-グルカンの主鎖とする高分子であって、良好な熱

可塑性を有し、成形性に優れた β -1, 3-グルカン誘導体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

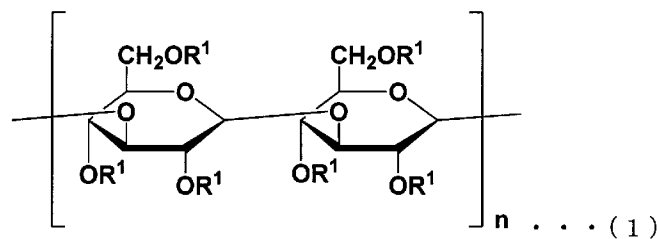
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、 β -1, 3-グルカンを構成するグルコース中の水酸基を脂肪酸等によりアシル化することによって、高分子鎖間の相互作用が弱められる結果、熱可塑性を有する β -1, 3-グルカン誘導体を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体、成形体、 β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法、及び成形体の製造方法は、下記 [1] ~ [16] である。

[1] 下記一般式 (1) (式 (1) 中、複数存在する R^1 はそれぞれ独立して、水素原子、又は $-COR^2$ を表し、 n は、1 以上の整数を表す。前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。ただし、 R^1 の少なくとも一部は、 $-COR^2$ である。) で表される構造を主鎖として有することを特徴とする β -1, 3-グルカン誘導体。

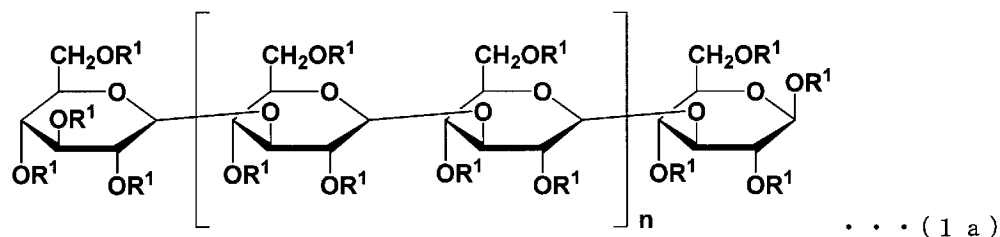
[0012] [化1]



[0013] [2] 下記一般式 (1 a) (式 (1 a) 中、複数存在する R^1 はそれぞれ独立して、水素原子、又は $-COR^2$ を表し、 n は、1 以上の整数を表す。前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。ただし、 R^1 の少なくとも一部は、 $-COR^2$ である。) で表される高分子である、前記 [1] の β -1, 3-グルカン誘導体。

[0014]

[化2]



[0015] [3] 前記 β -1, 3-グルカン誘導体中のグルコース単位当たりの-COR²の数が0.1以上である、前記[1]又は[2]の β -1, 3-グルカン誘導体。

[4] 前記一般式(1)又は一般式(1a)中の全てのR¹が、前記-COR²である、前記[1]又は[2]の β -1, 3-グルカン誘導体。

[5] 前記 β -1, 3-グルカン誘導体中の少なくとも一部のR²が、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基である、前記[1]～[4]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体。

[6] 前記 β -1, 3-グルカン誘導体中のグルコース単位当たりの-COR²¹(前記R²¹は、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基を表す。)の数が0.1以上である、前記[1]～[4]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体。

[7] 前記一般式(1)又は一般式(1a)中のグルコース単位当たりの-CH₂OCOR²¹(前記R²¹は、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基を表す。)の数が0.1以上である、前記[1]～[4]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体。

[8] 前記 β -1, 3-グルカン誘導体中の少なくとも一部のR²が、炭素数1～5の短鎖脂肪族炭化水素基又はフェニル基である、前記[1]～[7]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体。

[9] 前記[1]～[8]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体を成形してなることを特徴とする成形体。

[10] 前記[1]～[8]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体を成

形して成形体を製造することを特徴とする成形体の製造方法。

[11] β -1, 3-グルコシド結合により構成されるグルカンの主鎖とする高分子中の水酸基の少なくとも一部を、脂肪酸でアシル化することを特徴とする、 β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[12] 前記脂肪酸が、炭素数13以上の長鎖脂肪酸である、前記[11]の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[13] 前記高分子中の水酸基の少なくとも一部を、炭素数13以上の長鎖脂肪酸でアシル化した後、得られた β -1, 3-グルカン誘導体中に残存している水酸基の少なくとも一部を、炭素数1～5の短鎖脂肪酸又は安息香酸でアシル化する、前記[11]の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[14] 前記高分子が、細胞内で β -1, 3-グルカンを合成する微細藻類から分離したパラミロンである、前記[11]～[13]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[15] 前記微細藻類が、ユーグレナ植物門に属する微細藻類である、前記[14]の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[16] 前記脂肪酸が、植物由来のワックスエステルの加水分解により得られた、前記[11]～[15]のいずれかの β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体は、ユーグレナ等が産生する天然の β -1, 3-グルカンよりも熱可塑性に優れている。このため、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体を成形することにより、天然の β -1, 3-グルカンよりも簡便かつ効率よく成形体を製造することができる。

また、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法により、 β -1, 3-グルカンから熱可塑性に優れた β -1, 3-グルカン誘導体を製造することができる。

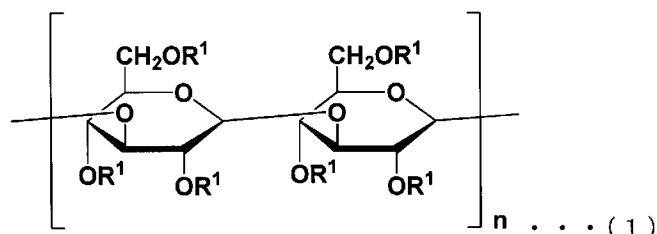
発明を実施するための形態

[0017] [β -1, 3-グルカン誘導体]

本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体は、 β -1, 3-グルカンを主鎖とする高分子中の水酸基、すなわち主鎖を構成するグルコース中の水酸基がアシル化された高分子である。水酸基がアシル化されることにより、主鎖間水素結合による相互作用が弱められるため、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体は、アシル化前的高分子よりも熱可塑性に優れている。

[0018] 具体的には、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体は、下記一般式（1）で表される構造を主鎖として有することを特徴とする。一般式（1）中、複数存在する R^1 はそれぞれ独立して、水素原子、又は $-COR^2$ を表し、前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基（炭素と水素からなる基）を表す。ただし、 R^1 の少なくとも一部は、 $-COR^2$ である。

[0019] [化3]



[0020] R^2 の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状構造を有していてもよい。いずれの構造であっても、主鎖間の相互作用を弱めることができる。また、炭素数が2以上の場合、炭素-炭素単結合のみからなるアルキル基であってもよく、二重結合又は三重結合を1又は2以上含むアルケニル基やアルキニル基であってもよい。一般式（1）で表される構造としては、合成の容易さ、側鎖の自由度の高さ等から、 R^2 はアルキル基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、直鎖状のアルキル基であることがさらに好ましい。

[0021] R^2 が比較的嵩高い脂肪族炭化水素基であるほうが、小さな炭化水素基よりも、主鎖間の相互作用を弱める効果が高い。このため、 R^2 としては、炭素数が11以上の脂肪族炭化水素基（以下、長鎖炭化水素基）であることが好ましく、炭素数が13以上の長鎖炭化水素基であることがより好ましい。一方

で、 R^2 の脂肪族炭化水素基は、後述するように、主鎖の水酸基を脂肪酸によってアシル化することにより導入されるが、この際、炭素数が大きい脂肪酸ほど、アシル化効率が低くなる傾向にある。そこで、一般式(1)で表される構造としては、主鎖間の相互作用低減効果とアシル化効率の点から、 R^2 の脂肪族炭化水素基の炭素数は11～20が好ましく、13～20がより好ましく、13～18がさらに好ましく、13～17がよりさらに好ましい。炭素数が11～20の脂肪族炭化水素基としては、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基（ミリスチル基）、ペンタデシル基、ヘキサデシル基（パルミチル基）、ヘプタデシル基（セチル基）、オクタデシル基（ステアリル基）、ノナデシル基、エイコシル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基（特に、オレイル基、リノール基）、ノナデセニル基、エイコセニル基等が挙げられる。中でも、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、又はヘプタデシル基が好ましく、トリデシル基、ペンタデシル基、又はヘプタデシル基がより好ましい。

[0022] 一般的に、直鎖状の炭化水素基よりも分岐鎖状の炭化水素基のほうが、同じ炭素数の場合には嵩高くなる傾向にある。そこで、 R^2 としては、分岐鎖状の炭化水素基であることも好ましい。分岐鎖状の炭化水素基の場合、炭素数は11以上の長鎖炭化水素基以外にも、炭素数8～11の炭化水素基（以下、分岐鎖状中鎖炭化水素基）であることも好ましい。分岐鎖状中鎖炭化水素基としては、例えば、1-エチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-エチルオクチル基、1-エチルノニル基、1-プロピルペンチル基、1-プロピルヘキシル基、1-プロピルヘプチル基、1-プロピルオクチル基、1-ブチルペンチル基、1-ブチルヘキシル基、1-ブチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-エチルヘプチル基、2-エチルオクチル基、2-エチルノニル基、2-プロピルペンチル基、2-プロピルヘキシル基、2-プロピルヘプチル基、2-プロピルオクチル基等が挙げられる。

[0023] R^2 が小さな脂肪族炭化水素基である場合、例えば、炭素数が1～5の脂肪族炭化水素基（以下、短鎖炭化水素基）である場合であっても、主鎖の水酸基が全くアシル化されていない天然の β -1, 3-グルカンよりも、主鎖間水素結合による相互作用が弱くなるため、熱可塑性は向上する。短鎖炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基等が挙げられる。中でも、アシル化効率の高さから、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

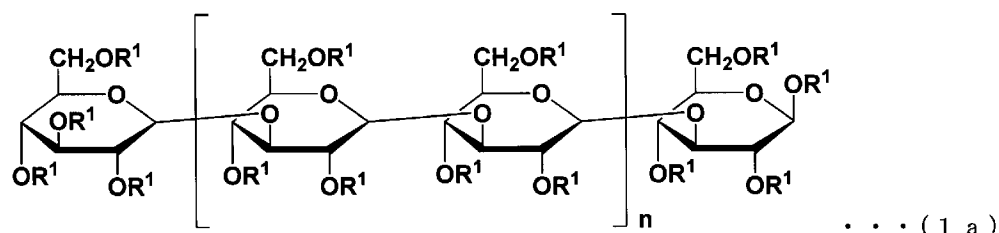
[0024] R^2 が芳香族炭化水素基の場合、該芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、芳香環中の1又は2以上の水素原子が他の官能基に置換されていてもよい。該他の官能基としては、例えば、炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基等が挙げられる。

[0025] 本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体としては、主鎖の少なくとも一部が、好ましくは主鎖全体の80%以上が前記一般式(1)で表される構造からなる高分子であればよく、 $-COR^2$ 以外の側鎖を有していてもよい。側鎖を有する β -1, 3-グルカン誘導体としては、例えば、パキマンやレンチナン、カードラン等のグルコース単位中の水酸基の少なくとも一部が $-OCOR^2$ に置換されている高分子が挙げられる。

[0026] 本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体としては、主鎖が前記一般式(1)で表される構造からなる高分子、すなわち、下記一般式(1a)で表される高分子であることが好ましい。一般式(1a)中、 R^1 及び n は、前記一般式(1)と同様である。当該高分子としては、例えば、パラミロン等の直鎖状の β -1, 3-グルカンのグルコース単位中の水酸基の少なくとも一部

が —OCOR^2 に置換されている高分子が挙げられる。

[0027] [化4]



[0028] β -1, 3-グルカン誘導体中の全 R^1 に対する —COR^2 である割合（アシル化率）は、グルコース単位当たりの —COR^2 の数（置換度）で表すことができる。主鎖の両末端以外を構成するグルコースにおける置換度の最大値は理論上「3」であり、両末端を構成するグルコースにおける置換度の最大値は理論上「4」である。 β -1, 3-グルカン誘導体の置換度は、核磁気共鳴分光法（NMR法）等により測定することができる。例えば、 $^1\text{H-NMR}$ により、グルコース単位中の水酸基を構成する水素原子のシグナルと —COR^2 を構成する水素原子のシグナルとを区別して検出し、それぞれの積分値に基づいて置換度を求めることができる。

[0029] β -1, 3-グルカン誘導体においてはアシル化率が高くなるほど、主鎖間の相互作用低減効果が高くなり、熱可塑性は向上する。また、アシル化により水酸基が減少するため、耐水性も向上する。一方で、アシル化率が高くなるにつれ、得られた成形体の機械的強度は低下する傾向にある。このため、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体のアシル化率は、当該誘導体に要求される機械特性と成形性とを考慮して適宜設定することが好ましい。例えば、本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体としては、 —COR^2 の置換度は0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましく、1.0以上がよりさらに好ましく、2.0以上が特に好ましい。また、前記一般式（1）（又は一般式（1a））中の全ての R^1 が —COR^2 であってもよい。

[0030] 本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体中に複数存在する —COR^2 にお

ける R^2 は、全て同種の脂肪族炭化水素基であってもよく、互いに異なっているともよい。例えば、本発明に係る $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体は、 R^2 として、1種類の長鎖炭化水素基のみを有していてもよく、2種類以上の長鎖炭化水素基を有していてもよく、1種類の短鎖炭化水素基のみを有していてもよく、2種類以上の短鎖炭化水素基を有していてもよい。

[0031] 特に、本発明に係る $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体は、 R^2 として、1種類又は2種類以上の長鎖炭化水素基と、1種類又は2種類以上の短鎖炭化水素基を有していることが好ましい。また、1種類又は2種類以上の長鎖炭化水素基と、フェニル基を有していることも好ましい。 $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体に残存する水酸基が少ないほど、高分子間相互作用を十分に低減させることができ好ましいが、長鎖炭化水素基の置換度が大きすぎる場合には、機械的強度が低くなりすぎるおそれがある。 $\beta-1, 3$ -グルカン中の水酸基を、 R^2 が長鎖炭化水素基である $-COR^2$ と、 R^2 が短鎖炭化水素基又はフェニル基である $-COR^2$ の両方でバランスよく置換することにより、トレードオフの関係にある熱可塑性（成形性）と機械的強度の両方に優れた $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体を得やすくなる。

[0032] R^2 として、長鎖炭化水素基と短鎖炭化水素基を有する場合、 R^2 が長鎖炭化水素基である $-COR^2$ の置換度は、より高い主鎖間相互作用低減効果が得られる点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上がさらに好ましく、0.4以上がよりさらに好ましい。また、 R^2 が短鎖炭化水素基又はフェニル基である $-COR^2$ の置換度は、残存水酸基量が十分に低減される点から、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましく、側鎖に十分な長鎖炭化水素基を備えられる点から、2.5以下が好ましく、2.2以下がより好ましい。

[0033] 前記一般式（1）又は一般式（1a）で表される $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体としては、1級水酸基に長鎖炭化水素基（特に、炭素数13以上の長鎖炭化水素基）が導入されていることが好ましい。1級水酸基に長鎖炭化水素基が十分に導入されていることにより、より高い熱可塑性が得られる。本発

明に係る β -1, 3-グルカン誘導体としては、前記一般式(1)又は一般式(1a)中のグルコース単位当たりの $-\text{CH}_2\text{OCOR}^{21}$ (前記 R^{21} は、炭素数13以上の長鎖炭化水素基を表す。)の数が0.1以上であることが好ましい。また、 β -1, 3-グルカン誘導体中の全 $-\text{COR}^2$ のうち、1級水酸基に導入された $-\text{COR}^2$ が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

[0034] [β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法]

本発明に係る β -1, 3-グルカン誘導体は、例えば、 β -1, 3-グルコシド結合により構成されるグルカンを主鎖とする高分子中の水酸基の少なくとも一部を、脂肪酸又は芳香族カルボン酸でアシル化することにより製造することができる。原料となる高分子として、パラミロン等の側鎖を有さない β -1, 3-グルカンを用いることにより、前記一般式(1a)で表される高分子を製造することができる。側鎖を有する β -1, 3-グルカンを原料の高分子として用いてもよい。側鎖を有する β -1, 3-グルカンとしては、パキマン、レンチナン、カードラン等が挙げられる。

[0035] 原料として用いる高分子は、合成品であってもよいが、環境負荷低減の点から、生物由来のものが好ましく、植物由来のものがより好ましい。中でも、 β -1, 3-グルカンの分離回収が容易であることから、細胞内で β -1, 3-グルカンを合成する微細藻類から分離した β -1, 3-グルカンを原料として用いることが好ましい。

[0036] 前記微細藻類としては、ユーグレナ(ユーグレナ植物門に属する微細藻類)が好ましい。ユーグレナは、栽培が容易であり、成長サイクルも早いことに加えて、光合成産物としてパラミロン粒子を細胞内に大量に蓄積するためである。ユーグレナが合成・蓄積するパラミロンは、通常700~800個のグルコースが β -1, 3結合してなる β -1, 3-グルカンである。

[0037] パラミロン等の β -1, 3-グルカンの微細藻類からの分離は、常法により行うことができる。また、パラミロン等の β -1, 3-グルカンは、水等の通常の溶媒には溶解し難いが、アルカリ水溶液、ジメチルスルホキシド(

DMSO)、ギ酸、DMSO-アミン系溶媒、ジメチルホルムアミド-クロラール-ピリジン系溶媒、ジメチルアセトアミド-リチウムクロライド系溶媒、イミダゾリウム系イオン液体などに溶解可能である。

[0038] アシル化には、下記一般式(2)(式(2)中、 R^2 は、一般式(1)と同様である。)で表される脂肪酸を用いることができる。当該脂肪酸は、合成品であってもよいが、環境負荷低減の点から、生物由来のものが好ましく、植物由来のものがより好ましい。

[0039] [化5]



[0040] 特に、ユーグレナから分離回収されたパラミロン中の水酸基の少なくとも一部を、ユーグレナが産生するワックスエステルの加水分解により得られた脂肪酸でアシル化することにより、植物原料の含有量の多い植物性プラスチック(β -1, 3-グルカン誘導体)を製造することができる。

[0041] アシル化反応は、例えば、パラミロンを溶解させた溶液中で、塩化リチウム等のルイス酸やピリジン等の塩基の存在下、アシル化剤として前記脂肪酸の塩化物、無水物、又はビニル化合物を反応させることにより行う。反応温度、反応時間等の条件は、使用するアシル化剤の種類、所望の置換度等を考慮して適宜設定される。

[0042] 脂肪酸の塩化物としては、例えば、酢酸クロリド、ブチル酸クロリド、ドデカン酸クロリド(ラウリン酸クロリド)、テトラデカン酸クロリド(ミリスチン酸クロリド)、ヘキサデカン酸クロリド(パルミチン酸クロリド)、オクタデカン酸クロリド(ステアリン酸クロリド)、ヘキサデセン酸クロリド、オクタデセン酸クロリド(オレイン酸クロリド)、オクタデカジエン酸クロリド(リノール酸クロリド)、オクタデカトリエン酸クロリド(リノレン酸クロリド)等が挙げられる。脂肪酸の無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ブチル酸等が挙げられる。脂肪酸のビニル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ドデカン酸ビニル(ラウリン酸ビニ

ル)、テトラデカン酸ビニル(ミリスチン酸ビニル)、ヘキサデカン酸ビニル(パルミチン酸ビニル)、オクタデカン酸ビニル(ステアリン酸ビニル)、ヘキサデセン酸ビニル、オクタデセン酸ビニル(オレイン酸ビニル)、オクタデカジエン酸ビニル(リノール酸ビニル)、オクタデカトリエン酸ビニル(リノレン酸ビニル)等が挙げられる。

[0043] R^2 として、1種類又は2種類以上の長鎖炭化水素基と、1種類若しくは2種類以上の短鎖炭化水素基又はフェニル基を有している $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体を合成する場合には、原料となるパラミロン等の高分子に対して、まず、水酸基の少なくとも一部を長鎖炭化水素基でアシル化した後、得られた $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体中に残存している水酸基の少なくとも一部を短鎖脂肪酸又は安息香酸でアシル化する方法により合成することが好ましい。高分子中の水酸基に対して、先に長鎖炭化水素基を導入することにより、充分な量の1級水酸基へ長鎖炭化水素基を導入しやすい。

[0044] R^2 として、長鎖炭化水素基のみを有している $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体を合成する場合には、長鎖脂肪酸の塩化物と原料の高分子中のグルコースユニットの仕込み比(〔長鎖脂肪酸の塩化物(モル)〕/〔高分子中のグルコースユニット(モル)〕)が1.5~4.0とすることが好ましく、2.0~3.5とすることがより好ましく、2.5~3.0とすることがさらに好ましい。当該仕込み比を前記範囲内にすることにより、熱可塑性を有するとともに、射出成形機等を用いた成形が可能な程度の適度な粘性を有する $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体を合成し易くなる。

[0045] また、一般式(1)中、 n は1以上の整数である。 n の数値は、本発明に係る $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体の大きさが熱可塑性を備えるに充分な大きさとなる数値範囲であれば特に限定されるものではない。本発明に係る $\beta-1, 3$ -グルカン誘導体としては、質量平均分子量(M_w)が $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ の範囲内であることが好ましく、 $10.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ の範囲内であることがより好ましく、 $15.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ の範囲内であることがさらに好ましい。

[0046] [成形体及びその製造方法]

本発明に係る $\beta-1$, 3-グルカン誘導体をはじめとする、前記 $\beta-1$, 3-グルカン誘導体の製造方法により製造された $\beta-1$, 3-グルカン誘導体は、熱可塑性を有する高分子であり、他の熱可塑性樹脂と同様に、各種成形方法によって成形して成形体を製造することができる。成形方法は、キャスト法、射出成形法、圧縮法、インフレーション法等のような、熱可塑性樹脂の成形に通常使用されている方法の中から適宜選択して使用することができる。

[0047] 天然のパラミロンの溶液からキャスト法によって成形体を製造する方法（特許文献1等に記載の方法）では、当該溶液中においてパラミロンは少なからず脱重合されるため、得られた成形体は機械的強度が低く、実用性に欠けるという問題がある。これに対して本発明に係る $\beta-1$, 3-グルカン誘導体では、アシル化に用いる脂肪酸の種類や組合せ、それぞれの置換度等を適宜調整することによって、機械的強度を過度に犠牲にすることなく、熱可塑性を向上させることができる。

[0048] また、アシル化セルロース等のセルロース誘導体は、熱可塑性は有するものの、溶融紡糸するためには比較的大量の可塑剤を必要とする。これに対して、本発明に係る $\beta-1$, 3-グルカン誘導体をはじめとする、前記 $\beta-1$, 3-グルカン誘導体の製造方法により製造された $\beta-1$, 3-グルカン誘導体は、可塑剤を必要とせずとも、溶融紡糸することができるという優れた特性を備える。

[0049] $\beta-1$, 3-グルカン誘導体のみから成形してもよいが、 $\beta-1$, 3-グルカン誘導体とその他の成分を含む組成物から成形してもよい。当該他の成分としては、フィラー、酸化防止剤、離形剤、着色剤、分散剤、難燃助剤、難燃剤等の樹脂組成物に一般的に添加される各種添加剤が挙げられる。その他、ポリビニルアルコール等の他の樹脂との混合組成物から成形体を製造することもできる。

実施例

[0050] 以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0051] [実施例 1]

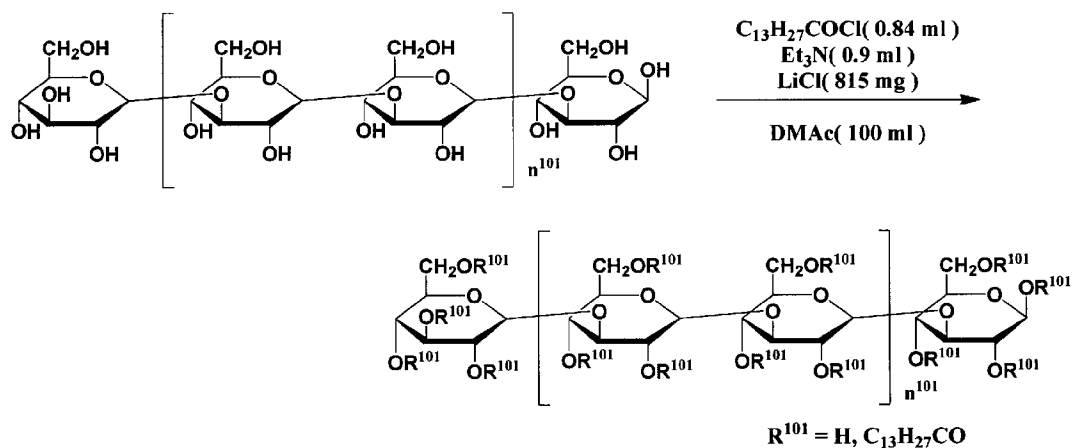
生産性に優れた藻類 *Euglena gracilis* 由来の多糖類であるパラミロンを炭素数の異なる脂肪酸を用いてアシル化した各種パラミロン誘導体を製造し、諸物性を比較した。

[0052] (製造例 1) ミリストイル基導入パラミロン (パラミロンをミリストイル化したパラミロン誘導体) の製造

500 mL の三ツ口フラスコに、パラミロン (1.04 g)、塩化リチウム (815 mg)、及び N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) (50 mL) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約 1 時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (0.9 mL) を加え、続いてミリスチン酸クロリド (0.84 mL) を溶かした DMAc (50 mL) を滴下して加えた後に、当該溶液を 120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。4 時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (200 mL) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール (120 mL) で 3 回洗浄し、吸引濾過で濾別後、減圧下で加熱乾燥 (80℃、3 時間) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 1 (Myr)」) を得た。

[0053]

[化6]



[0054] 誘導体 1 (My r) の F T - I R (フーリエ変換赤外分光法) の測定結果を以下に示す。

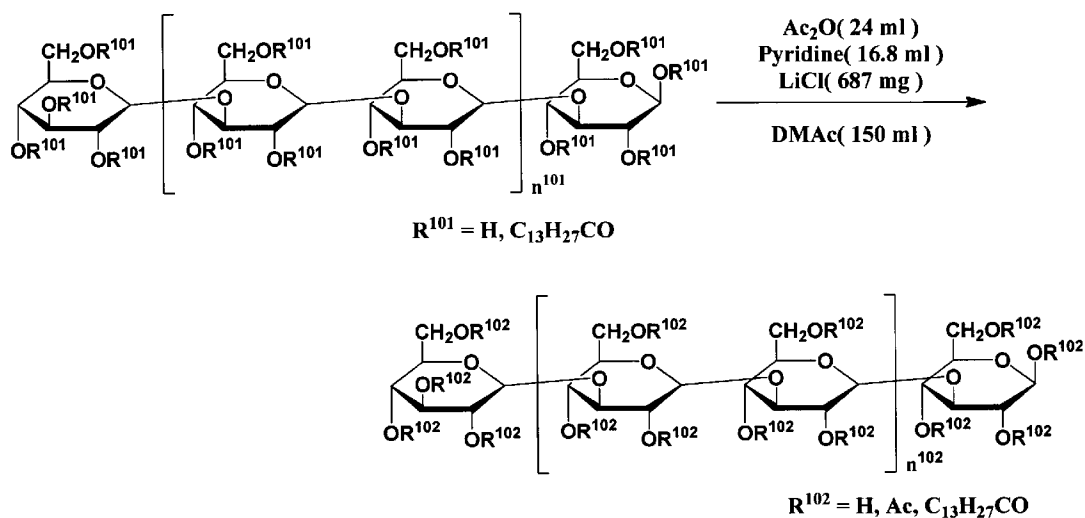
F T - I R (c m⁻¹) : 3 3 8 0 (b) , 2 9 1 4 (s) , 2 8 4 8 (s) , 1 7 2 0 (s) , 1 6 0 5 (s)

[0055] (製造例 2) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロン (ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体) の製造

5 0 0 m L ナスフラスコに、製造例 1 で得た誘導体 1 (My r) (1. 2 1 g) と塩化リチウム (6 8 7 m g) 、及び DMA c (1 5 0 m L) を入れ、窒素雰囲気下、1 2 0 °C で 1 時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を 7 0 °C まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (1 6. 8 m L) と無水酢酸 (2 4 m L) を加えて窒素雰囲気下で 6 時間、続いて室温で 1 7 時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (2 0 0 m L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (2 0 0 m L) 及びメタノール (1 0 0 m L) で洗浄し、減圧下で加熱乾燥 (8 0 °C、終夜) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 2 (My r - A c)」 (1. 3 9 g) を得た。

[0056]

[化7]



[0057] 誘導体 2 (My r-Ac) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(δ): 4.95-4.70 (m, 2H), 4.47-4.15 (m, 2H), 4.13-3.87 (br, 1H), 3.81-3.43 (m, 2H), 2.06 (t, J = 24.3 Hz), 1.60-1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J = 6.4)

FT-IR (cm⁻¹): 1735 (s)

[0058] (製造例3) ミリスティル基導入パラミロンの製造

トリエチルアミンの添加量を1.3 mLとし、ミリスチン酸クロリドの添加量を1.7 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物(ミリスティル基導入パラミロン、以下、「誘導体3 (My r)」)を得た。

[0059] 誘導体 3 (My r) のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹): 3047 (b), 2919 (s), 2851 (s), 1735 (s)

[0060] (製造例4) ミリスティル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1 (My r) に代えて製造例3で得た誘導体3 (My r) を用いた以外は、製造例2と同様にして、目的物(ミリスティル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体4 (My r-Ac)」)

(1.30 g)を得た。

[0061] 誘導体4 (Myr-Ac) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(δ): 5.03-4.65 (m, 2H), 4.53-4.15 (m, 2H), 4.13-3.90 (br, 1H), 3.85-3.35 (m, 2H), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.73-1.68 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.9)

FT-IR (cm⁻¹): 1740 (s)

[0062] (製造例5) ミリストイル基導入パラミロンの製造

トリエチルアミンの添加量を2.6 mLとし、ミリスチン酸クロリドの添加量を3.3 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物(ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体5 (Myr)」)を得た。

[0063] 誘導体5 (Myr) のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹): 3416 (b), 2917 (s), 2850 (s), 1740 (s)

[0064] (製造例6) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1 (Myr) に代えて製造例5で得た誘導体5 (Myr) を用いた以外は、製造例2と同様にして、目的物(ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体6 (Myr-Ac)」) (1.43 g)を得た。

[0065] 誘導体6 (Myr-Ac) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(δ): 5.10-4.53 (m, 2H), 4.52-4.12 (m, 2H), 4.11-3.86 (br, 1H), 3.84-3.23 (m, 2H), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.98 (s), 1.73-1.68 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.6)

FT-IR (cm⁻¹): 2914 (s), 2847 (s), 1740 (s)

[0066] (製造例7) パルミトイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてパルミチン酸クロリドを用い、かつパルミチン酸クロリド添加量を0.94 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物（パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体7（P a m）」）を得た。

[0067] 誘導体7（P a m）のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹) : 3365 (b), 2918 (s), 2850 (s), 1732 (s)

[0068] （製造例8）パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1（M y r）に代えて製造例7で得た誘導体7（P a m）を用いた以外は、製造例2と同様にして、目的物（パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体8（P a m-A c）」）（1.17 g）を得た。

[0069] 誘導体8（P a m-A c）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(δ) : 4.94-4.73 (m, 2H), 4.45-4.13 (m, 2H), 4.08-3.87 (br, 1H), 3.79-3.45 (m, 2H), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.60-1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.9)

FT-IR (cm⁻¹) : 1737 (s)

[0070] （製造例9）パルミトイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてパルミチン酸クロリドを用い、トリエチルアミンの添加量を1.3 mLとし、パルミチン酸クロリド添加量を1.9 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物（パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体9（P a m）」）を得た。

[0071] 誘導体9（P a m）のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹) : 3402 (b), 2917 (s), 2850 (s), 1720 (s)

[0072] （製造例10）パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体 1 (My r) に代えて製造例 9 で得た誘導体 9 (P a m) を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、目的物 (パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 1 0 (P a m - A c)」) (1. 5 4 g) を得た。

[0073] 誘導体 1 0 (P a m - A c) の¹H-NMR 及び F T - I R の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (δ) : 5. 0 5 - 4. 5 1 (m, 2 H) , 4. 5 0 - 4. 1 4 (m, 2 H) , 4. 1 3 - 3. 9 0 (b r, 1 H) , 3. 8 0 - 3. 2 0 (m, 2 H) , 2. 1 2 (s) , 2. 0 6 (s) , 2. 0 0 (s) , 1. 6 1 - 1. 5 8 (m) , 1. 2 6 (s) , 0. 8 8 (t, J = 6. 9)

F T - I R (c m⁻¹) : 2 9 0 5 (s) , 2 8 4 5 (s) , 1 7 4 0 (s)

[0074] (製造例 1 1) パルミトイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてパルミチン酸クロリドを用い、トリエチルアミンの添加量を 2. 6 m L とし、パルミチン酸クロリド添加量を 3. 8 m L とした以外は、製造例 1 と同様にして、目的物 (パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 1 1 (P a m)」) を得た。

[0075] 誘導体 1 1 (P a m) の F T - I R の測定結果を以下に示す。

F T - I R (c m⁻¹) : 3 4 2 4 (b) , 2 9 1 8 (s) , 2 8 5 0 (s) , 1 7 2 8 (s)

[0076] (製造例 1 2) パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体 1 (My r) に代えて製造例 1 1 で得た誘導体 1 1 (P a m) を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、目的物 (パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 1 2 (P a m - A c)」) (1. 6 1 g) を得た。

[0077] 誘導体 1 2 (P a m - A c) の¹H-NMR 及び F T - I R の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (δ) : 5. 1 8 - 4. 5 7 (m, 2 H) , 4. 5 5 - 4. 1 2 (m, 2 H) , 4. 1 1 - 3. 8 7 (b r, 1 H) , 3. 8 5 - 3. 2 0 (m

, 2 H), 2.12 (s), 2.00 (s), 1.99 (s), 1.77–1.73 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.6)

FT-IR (cm⁻¹): 2919 (s), 2848 (s), 1741 (s)

[0078] (製造例13) ステアロイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてステアリン酸クロリドを用い、かつステアリン酸クロリド添加量を1.1 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物(ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体13 (Ste)」)を得た。

[0079] 誘導体13 (Ste) のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹): 3330 (b), 2915 (s), 2848 (s), 1720 (s)

[0080] (製造例14) ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1 (Myr) に代えて製造例13で得た誘導体13 (Ste) を用いた以外は、製造例2と同様にして、目的物(ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体14 (Ste-Ac)」) (1.71 g)を得た。

[0081] 誘導体14 (Ste-Ac) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (δ): 5.02–4.60 (m, 2 H), 4.49–4.13 (m, 2 H), 4.10–3.91 (br, 1 H), 3.83–3.25 (m, 2 H), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.60–1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.6)

FT-IR (cm⁻¹): 2913 (s), 2844 (s), 1739 (s)

[0082] (製造例15) ステアロイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてステアリン酸クロリドを用い、トリエチルアミンの添加量を1.3 mLとし、ステアリン酸クロリド添加量を2.1 mLとした以外は、製造例1と同様にして、目的物(ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体15 (Ste)」)を得た。

[0083] 誘導体 15 (S t e) の F T - I R の測定結果を以下に示す。

F T - I R (c m⁻¹) : 3 3 9 3 (b) , 2 9 1 4 (s) , 2 8 4 8 (s)
, 1 7 1 9 (s)

[0084] (製造例 1 6) ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体 1 (M y r) に代えて製造例 1 5 で得た誘導体 1 5 (S t e) を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、目的物 (ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 1 6 (S t e - A c) 」) (1. 5 3 g) を得た。

[0085] 誘導体 1 6 (S t e - A c) の ¹H - NMR 及び F T - I R の測定結果を以下に示す。

¹H - NMR (δ) : 5. 0 2 - 4. 6 8 (m, 2 H) , 4. 5 2 - 4. 1 7 (m, 2 H) , 4. 1 1 - 3. 9 1 (b r, 1 H) , 3. 8 3 - 3. 4 0 (m, 2 H) , 2. 1 2 (s) , 2. 0 6 (s) , 2. 0 0 (s) , 1. 6 5 - 1. 5 3 (m) , 1. 2 6 (s) , 0. 8 8 (t, J = 6. 9)

F T - I R (c m⁻¹) : 2 9 1 7 (s) , 2 8 5 1 (s) , 1 7 3 8 (s)

[0086] (製造例 1 7) ステアロイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてステアリン酸クロリドを用い、トリエチルアミンの添加量を 2. 6 m L とし、ステアリン酸クロリド添加量を 4. 2 m L とした以外は、製造例 1 と同様にして、目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 1 7 (S t e) 」) を得た。

[0087] 誘導体 1 7 (S t e) の F T - I R の測定結果を以下に示す。

F T - I R (c m⁻¹) : 3 3 9 6 (b) , 2 9 1 7 (s) , 2 8 4 9 (s)
, 1 7 2 5 (s)

[0088] (製造例 1 8) ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体 1 (M y r) に代えて製造例 1 7 で得た誘導体 1 7 (S t e) を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、目的物 (ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 1 8 (S t e - A c) 」) (1. 6 3 g) を得た。

[0089] 誘導体 18 (St e-A c) の¹H-NMR 及び F T-I R の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (δ) : 5.07-4.63 (m, 2H), 4.52-4.15 (m, 2H), 4.11-3.88 (br, 1H), 3.83-3.35 (m, 2H), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.98 (s), 1.65-1.53 (m), 1.25 (s), 0.87 (t, J=6.9)

F T-I R (c m⁻¹) : 2918 (s), 2851 (s), 1742 (s)

[0090] (D S C 測定によるガラス転移点の測定)

製造例 2、4、6、8、10、12、14、16 及び 18 において合成した各誘導体について、以下の条件で D S C 測定 (示差走査熱量測定) を行い、ガラス転移点 (T g) を測定した。

使用機器 : T h e r m o p l u s E V O 11 / D S C 8 2 3 0 (リガク社製)、

昇温速度 : 10 °C / 分、

窒素フロー : 100 mL / 分。

[0091] (万能試験機による力学的物性の測定)

製造例 2、4、6、8、10、12、14、16、及び 18 において合成した各誘導体から作製したキャストフィルムの各力学的物性を、万能試験機を用いて測定した。

キャストフィルムは、約 1 g の誘導体を溶解したクロロホルム溶液をテフロン (登録商標) 製バットに入れ、風乾することにより作製した。

得られたキャストフィルムをダンベル型に切り取り、万能試験機 (装置名 : テンシロン R T G-1225、エー・アンド・デイ社製) を用いて、破断点荷重 (N)、弾性率 (M P a)、及び破断点応力 (M P a) の測定を行った。具体的には、50 N のロードセルを用いて、室温にてダンベル型フィルムを速度 7 mm / 分で引っ張ることによって破断点荷重、弾性率、及び破断点応力を測定した。一の誘導体に対して 3 回の独立した施行を行い、平均値と S D を求めた。

[0092] 各誘導体の置換度、ガラス転移点（ T_g ）、破断点荷重、弾性率、及び破断点応力の結果を表1に示す。表1中の「置換度」の欄の上段は、各誘導体のミリストイル基、パルミトイル基、又はステアロイル基の置換度を示し、下段は、アセチル基の置換度を示す。なお、置換度は、 $^1\text{H-NMR}$ の積分値から算出した。

[0093] [表1]

	置換度	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	破断点荷重 (N)	弾性率 (MPa)	破断点応力 (MPa)
誘導体 2(My r-Ac)	0.25 2.41	123.7	4.9 ± 0.6	1442.1 ± 85.8	29.5 ± 4.3
誘導体 4(My r-Ac)	0.37 2.47	120.7	5.7 ± 1.8	1277.5 ± 59.2	18.6 ± 4.0
誘導体 6(My r-Ac)	1.34 1.60	110.6	2.2 ± 0.5	434.3 ± 28.7	14.8 ± 3.4
誘導体 8(Pam-Ac)	0.21 2.65	135.2	6.8 ± 1.3	1766.2 ± 191.0	45.6 ± 9.3
誘導体 10(Pam-Ac)	0.41 2.18	126.6	6.8 ± 2.0	579.4 ± 81.6	10.5 ± 3.5
誘導体 12(Pam-Ac)	0.80 1.79	109.6	2.8 ± 0.7	538.1 ± 48.9	14.7 ± 2.5
誘導体 14(Ste-Ac)	0.20 2.68	136.8	5.5 ± 0.8	1468.9 ± 27.3	32.0 ± 4.1
誘導体 16(Ste-Ac)	0.34 2.44	120.0	5.1 ± 1.8	967.7 ± 234.7	16.1 ± 7.2
誘導体 18(Ste-Ac)	0.66 2.01	113.7	3.8 ± 0.5	931.9 ± 44.8	26.4 ± 3.56

[0094] 導入したアシル基の種類にかかわらず、置換度が大きい誘導体ほど、破断点荷重、弾性率、及び破断点応力が小さくなる傾向にあった。また、同種のアシル基を置換した誘導体を比較すると、長鎖アシル基の置換度が小さい誘導体ほど、弾性率が大きく、機械的強度が高い傾向にあった。

[0095] なお、パラミロン自身は、熱可塑性がない。実際に、パラミロンを1 N 水酸化ナトリウム水溶液に溶解した後にキャストして得られたフィルムは、脆くパリパリとしており、前記万能試験機による測定はできなかった。一方で、表1に示すように、誘導体 2 (My r-Ac) 等は、ガラス転移点があり、かつ弾性率も測定可能であったことから、熱可塑性を有することが明らかである。これらの結果から、パラミロン等の β -1, 3-グルカンの主鎖と

する高分子中の水酸基の少なくとも一部をアシル化することによって、熱可塑性を有する誘導体を得られることが明らかである。

[0096] [実施例 2]

Euglena gracilis 由来のパラミロンを、炭素数の異なる脂肪酸を用いてアシル化した各種パラミロン誘導体を製造し、諸物性を、バイオプラスチックとして量産されているポリ乳酸とポリアミド 11、及び耐久製品用の石油由来の ABS 樹脂と比較した。ポリ乳酸 (PLA) (製品名: TE-4000) は *Unitika Ltd.* (日本) から、ポリアミド 11 (Poly 11-aminoundecanoic acid: PA11) (製品名: *Rilsan BMFO*) は *Arkema Japan Ltd.* (日本) から、ABS 樹脂 (製品名: GA-701) は *Nippon A&L Co.* (日本) から得た。

[0097] (製造例 19) ミリストイル基導入パラミロンの製造

白沈の洗浄をメタノールに代えてメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒を用いて行った以外は、実施例 1 の製造例 1 と同様にして、目的物 (ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 19 (Myr)」) を得た。

[0098] (製造例 20) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体 1 (Myr) に代えて製造例 19 で得た誘導体 19 (Myr) を用い、反応終了後、蒸留水 (3000 mL) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過によって得られた白沈を、水 (1600 mL) で 1 回攪拌洗浄した後、吸引濾過して得た白沈をメタノール (300 mL) で 1 回洗浄し、未反応物が 1 質量%以下であることを確認した後に、当該白沈を 70℃で 1 時間、さらに 105℃で 4 時間加熱して乾燥させた以外は、製造例 2 と同様にして、目的物 (ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 20 (Myr-Ac)」) (11.3 g) を得た。

[0099] (製造例 21) パルミトイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてパルミチン酸クロリドを用い、得られた白

沈の洗浄をメタノールに代えてメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒を用いて行った以外は、実施例1の製造例1と同様にして、目的物（パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体21（Pam）」）を得た。

[0100]（製造例22）パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1（Myr）に代えて製造例21で得た誘導体21（Pam）を用い、反応終了後、蒸留水（3000mL）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過によって得られた白沈を、水（1600mL）で1回攪拌洗浄した後、吸引濾過して得た白沈をメタノール（300mL）で1回洗浄し、未反応物が1質量%以下であることを確認した後に、当該白沈を70℃で1時間、さらに105℃で4時間加熱して乾燥させた以外は、製造例2と同様にして、目的物（パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体22（Pam-Ac）」）（10.9g）を得た。

[0101]（製造例23）ステアロイル基導入パラミロンの製造

ミリスチン酸クロリドに代えてステアリン酸クロリドを用い、得られた白沈の洗浄をメタノールに代えてメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒を用いて行った以外は、実施例1の製造例1と同様にして、目的物（ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体23（Ste）」）を得た。

[0102]（製造例24）ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

誘導体1（Myr）に代えて製造例23で得た誘導体23（Ste）を用い、反応終了後、蒸留水（3000mL）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過によって得られた白沈を、水（1600mL）で1回攪拌洗浄した後、吸引濾過して得た白沈をメタノール（300mL）で1回洗浄し、未反応物が1質量%以下であることを確認した後に、当該白沈を70℃で1時間、さらに105℃で4時間加熱して乾燥させた以外は、製造例2と同様にして、目的物（ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体24（Ste-Ac）」）（11.0g）を得た。

[0103]（置換度の算出）

各誘導体の¹H-NMRを測定し、積分値からミリストイル基、パルミトイ

ル基、又はステアロイル基の置換度とアセチル基の置換度を算出した。

[0104] (数平均分子量の測定)

合成した各誘導体について、数平均分子量 (M_N) (標準ポリスチレン換算) を、GPC法により、以下の条件で測定した。

GPC装置: LC-10AVP system (Shimadzu Co.、日本)、

使用カラム: Shim Pack GPC 80MC (Shimadzu Co.、日本)、

溶離液: クロロホルム、

流速: 1.0 mL/分、

標準試料: ポリスチレン (製品名: Shodex (登録商標) SM-105、昭和電工社製)。

[0105] (成形体)

合成した各誘導体及び市販の樹脂について、機械的特性や吸水率を測定するためのサンプル (成形体) を、射出成形機 (製品名: HAAKE Mini Jet II、Thermo Fisher Scientific Co.、ドイツ) を用い、210℃で成形した。ポリ乳酸は、成形後、結晶化処理のため、100℃で4時間加熱した。

[0106] (メルトフローレート (Melt Flow Rate) の測定)

熱可塑性の評価のため、各誘導体及び樹脂のメルトフローレート (MFR) を測定した。具体的には、キャピラリーカラム (製品名: CFT-500D、Shimadzu Co.、日本) を用い、200℃、荷重500 kgf/cm²で加熱した時の10分間で流下した樹脂量を測定した。サンプルは、測定前に、105℃で5時間加熱し乾燥させた。

[0107] (示差走査熱量測定)

示差熱分析計 (製品名: DSC 6200/EXSTAR6000、Seiko Instrument Inc.、日本) を使用し、最初に-100~230℃まで10℃/分で昇温し、230℃で3分間保持した後、冷却

した。その後、同じ条件で昇温した時の熱量を測定し、この変曲点からガラス転移温度 (T_g) を求めた。

[0108] (熱重量分析)

熱重量分析計 (製品名: S2 EXSTAR 6000、Seiko Instrument Inc.、日本) を使用し、 25°C から 500°C まで窒素気流中で $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時の重量減量率を測定した。

[0109] (耐水性)

曲げ試験片を使い、 105°C で2時間乾燥後、室温で24時間純水に浸漬した時の重量増加率を測定して吸水率を求めた。

[0110] (曲げ特性)

ASTM D790に準拠して、曲げ測定装置 (製品名: INSTRON 5567、Instron Co.、アメリカ合衆国) を用いて、最大強度、弾性率、及び破断伸びを測定した。試験片は、厚みが2.4 mm、長さが40 mm、幅が12.4 mmとした。

[0111] (衝撃性)

JISK 7110に準拠して、衝撃強度測定装置 (製品名: Universal Impact Tester C1、Toyo Seiki CO.、日本) を用いて、アイゾット衝撃強度を測定した。試験片は、厚みがノッチ付きで2.4 mm、長さが80 mm、幅が12.4 mmとした。

[0112] 各誘導体等の置換度、数平均分子量 (M_N)、耐熱性 (T_g)、耐熱分解性 (5%減量温度)、熱可塑性 (MFR)、耐水性 (吸水率)、曲げ特性、及び耐衝撃性の結果を表2及び3に示す。表2中の「置換度」の欄の上段は、各誘導体のミリストイル基、パルミトイル基、又はステアロイル基の置換度を示し、下段は、アセチル基の置換度を示す。

[0113]

[表2]

	置換度	T _g (°C)	M _N (×10 ⁴)	MFR (g/10min)	5% 重量減少点 (°C)	吸水率 (%)
誘導体 20(My r-Ac)	0.32 1.27	124	1.48	1181	356	2.06 2.10 Ave:2.08
誘導体 22(Pam-Ac)	0.50 2.02	110	2.46	1721	332	1.30 1.36 Ave:1.33
誘導体 24(Ste-Ac)	0.46 2.07	113	5.94	1289	357	1.28 1.20 Ave:1.24
CDA	—	109	—	960	—	5.9
PLA	—	60	—	1320	393	0.42
PA11	—	45	—	1340	391	0.30
ARS	—	102	—	1040	—	0.51

[0114] [表3]

	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ伸び (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)
誘導体 20(My r-Ac)	61.8 61.9 Ave:61.9	1.70 1.66 Ave:1.68	>10	5.88 2.17 Ave:4.00
誘導体 22(Pam-Ac)	39.3 39.1 Ave:39.2	1.10 1.19 Ave:1.15	>10	2.04 1.98 Ave:2.00
誘導体 24(Ste-Ac)	38.3 37.2 Ave:37.8	1.01 0.83 Ave:0.92	>10	3.59 4.42 Ave:4.00
CDA	68	2.6	>10	8.8
PLA	97	4.9	2.3	4.8
PA11	62	1.2	>10	3.9
ARS	78	2.7	>10	21.9

[0115] 誘導体 20 (My r-Ac)、誘導体 22 (Pam-Ac) 及び誘導体 24 (Ste-Ac) は、いずれも、可塑剤 (TEC) を添加したアセチルセルロース (CDA) や、従来のバイオプラスチック (PLA、PA11)、及び耐久製品用の石油原料系のABS樹脂等と同様に優れた熱可塑性を示した。また、耐熱性 (T_g) は、従来のバイオプラスチックやABS樹脂等よりも優れており、耐熱分解性 (5%重量減少温度) は、従来のバイオプラスチックよりはやや低かったものの、充分であった。耐水性 (吸水率) については、従来のプラスチックよりは低かったものの、可塑剤添加アセチルセル

ロースより優れていた。これに対して、機械的特性のうち、曲げ強度、弾性率、耐衝撃性は、いずれも従来のバイオプラスチック等よりも低かった。

[0116] [実施例3]

*Euglena gracilis*由来のパラミロンを、炭素数の異なる脂肪酸を用いてアシル化した各種パラミロン誘導体を製造し、諸物性を調べた。

[0117] (製造例25) ミリストイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (8.0 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (7.8 mL) を加え、続いてミリスチン酸クロリド (8.4 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (2.0 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃、2時間) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T1 (Myr)」) を得た。

[0118] (製造例26) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例25で得た誘導体T1 (Myr) (12.5 g) と塩化リチウム (6.6 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間撹拌した。撹拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水酢酸 (240 mL) を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で17時間撹拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈

を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（80℃（1時間）、次いで105℃（4時間））させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T2（Myr-Ac）」）（15.1 g）を得た。

[0119] 誘導体T2（Myr-Ac）の $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 4.99–4.75 (m), 4.47–4.20 (m), 4.08–3.96 (m), 3.79–3.57 (m), 2.37–2.21 (m), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.57 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J=6.9$).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 173.4, 170.5, 169.0, 168.8, 100.7, 78.4, 72.7, 71.8, 68.1, 62.0, 33.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2875, 2807, 1740, 1365, 1212, 1033, 886.

[0120] （製造例27）ミリストイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 1.0）

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.2 g）、塩化リチウム（7.9 g）、及びDMAc（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（12.9 mL）を加え、続いてミリスチン酸クロリド（15.2 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（2.0 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。

この白沈をメタノール・クロロホルム（２／１）混合溶媒（３００ｍＬ）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（８０℃、２時間）させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体Ｔ３（My r）」）を得た。

[0121] （製造例２８）ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

２Ｌナスフラスコに、製造例２７で得た誘導体Ｔ３（My r）（１２．４ｇ）と塩化リチウム（６．８ｇ）、及びDMA c（１．５Ｌ）を入れ、窒素雰囲気下、１２０℃で１時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を７０℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（１６８ｍＬ）と無水酢酸（２４０ｍＬ）を加えて窒素雰囲気下で６時間、続いて室温で２１時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（３．０Ｌ）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（１．６Ｌ）及びメタノール（０．３Ｌ）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（７０℃（０．５時間）、１０５℃（４時間））させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体Ｔ４（My r－Ac）」）（１２．５ｇ）を得た。

[0122] 誘導体Ｔ４（My r－Ac）の¹H－NMR、¹³C－NMR及びFT－IRの測定結果を以下に示す。

¹H－NMR(CDC l₃): δ 4. 99－4. 75 (m), 4. 47－4. 20 (m), 4. 08－3. 96 (m), 3. 79－3. 57 (m), 2. 37－2. 21 (m), 2. 11 (s), 2. 07 (s), 1. 99 (s), 1. 58 (m), 1. 25 (s), 0. 87 (t, J = 6. 9) .

¹³C－NMR(CDC l₃): δ 173. 4, 170. 5, 169. 0, 168. 8, 100. 7, 78. 4, 72. 7, 71. 8, 68. 1, 62. 0, 33. 9, 31. 9, 29. 6, 29. 5, 29. 3, 29. 2, 29. 1, 24. 6, 22. 6, 20. 9, 20. 7, 20. 5, 14. 1 .

FT－IR (c m⁻¹) : 2918, 2849, 1740, 1364, 1210, 1029, 888.

[0123] (製造例29) ミリストイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (7.9 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (43.0 mL) を加え、続いてミリスチン酸クロリド (8.4 mL) を溶かしたDMAc (0.1 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (1.2 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (80℃、2時間) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体TX1 (Myr)」) を得た。

[0124] (製造例30) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例29で得た誘導体TX1 (Myr) (13.6 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水酢酸 (240 mL) を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で21時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L) 及びメタノール (0.3 L) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃ (0.5時間)、次いで105℃ (4時間)) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体TX2 (Myr-Ac)」) (14.8 g) を得た。

[0125] 誘導体TX2 (Myr-Ac) の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IR

Rの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 4.99–4.75 (m), 4.45–4.22 (m), 4.08–3.95 (m), 3.79–3.55 (m), 2.41–2.18 (m), 2.12 (s), 2.06 (s), 1.99 (s), 1.75–1.52 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J=6.9$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 173.5, 170.6, 169.2, 100.6, 78.3, 72.5, 71.8, 68.0, 61.9, 33.8, 31.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.9, 20.6, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2924, 2861, 1749, 1371, 1210, 1031, 8900.

[0126] (製造例31) ミリストイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.25)

10Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (7.9 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (4.3 mL) を加え、続いてミリスチン酸クロリド (4.2 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液に蒸留水 (2.0 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (80℃、2時間) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体TX3 (Myr)」) を得た。

[0127] (製造例32) ミリストイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 Lナスフラスコに、製造例31で得た誘導体TX3 (Myr) (10.0 g)と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L)を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL)と無水酢酸 (240 mL)を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で16時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L)を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L)及びメタノール (0.3 L)で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃ (0.5時間)、次いで105℃ (4時間))させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体TX4 (Myr-Ac)」) (14.8 g)を得た。

[0128] 誘導体TX4 (Myr-Ac)の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 5.01-4.72 (m), 4.53-4.21 (m), 4.14-3.92 (m), 3.85-3.51 (m), 2.37-2.18 (m), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.62-1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.9)。

¹³C-NMR(CDCI₃): δ 173.5, 170.6, 169.1, 168.9, 100.6, 78.4, 72.6, 71.7, 67.9, 61.9, 34.0, 31.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.6, 20.4, 14.0。

FT-IR (cm⁻¹): 2913, 2864, 1742, 1365, 1218, 1034, 895。

[0129] (製造例33) パルミトイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

10 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (8.1 g)、及びDMAc (0.5 L)を入れ、窒素雰囲気下、120℃で

撈拌を行つた。撈拌開始から約1時間後には、当該三ツロフラスコ内の溶液は透明になつた。この透明になつた溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（9.5 mL）を加え、続いてパルミチン酸クロリド（9.4 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撈拌し反応させた。3時間後、当該三ツロフラスコ内の反応溶液にメタノール（2.0 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（900 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（80℃、2時間）させることにより、目的物（パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T5（Pam）」）を得た。

[0130] （製造例34）パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 Lナスフラスコに、製造例33で得た誘導体T5（Pam）（13.2 g）と塩化リチウム（6.8 g）、及びDMAc（1.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間撈拌した。撈拌後、均一状態になつた溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（168 mL）と無水酢酸（240 mL）を加えて窒素雰囲気下で3時間、続いて室温で21時間撈拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃（1時間）、105℃（4時間））させることにより、目的物（パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T6（Pam-Ac）」）（14.7 g）を得た。

[0131] 誘導体T6（Pam-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.99-4.75 (m), 4.47-4.20 (m), 4.08-3.96 (m), 3.79-3.57 (m), 2.37-2.21 (m), 2.11 (s), 2.06 (s), 2.00 (s),

1. 56 (m), 1. 26 (s), 0. 88 (t, J = 6. 9) .

^{13}C -NMR(CDCI₃): δ 173. 4, 170. 5, 169. 0, 100. 7, 78. 4, 72. 7, 71. 8, 68. 1, 62. 0, 33. 9, 31. 9, 29. 7, 29. 5, 29. 3, 29. 1, 24. 6, 22. 6, 20. 9, 20. 7, 20. 4, 14. 1.

FT-IR (cm⁻¹): 2911, 2846, 1741, 1365, 1213, 1032, 887.

[0132] (製造例35) パルミトイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 1. 0)

10 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10. 2 g)、塩化リチウム (7. 9 g)、及びDMAc (0. 5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (12. 9 mL) を加え、続いてパルミチン酸クロリド (18. 7 mL) を溶かしたDMAc (0. 5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール・クロロホルム (2 / 1) 混合溶媒 (3. 0 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2 / 1) 混合溶媒 (400 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (80℃、2時間) させることにより、目的物 (パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T7 (Pam)」) を得た。

[0133] (製造例36) パルミトイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 Lナスフラスコに、製造例35で得た誘導体T7 (Pam) (11. 0 g) と塩化リチウム (6. 6 g)、及びDMAc (1. 5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水

酢酸（240 mL）を加えて窒素雰囲気下で8時間、続いて室温で14時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（0.8 L）及びメタノール（0.15 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃（1時間）、次いで105℃（5時間））させることにより、目的物（パルミトイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T8（Pam-Ac）」）（13.5 g）を得た。

[0134] 誘導体T8（Pam-Ac）の $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 4.99–4.75 (m), 4.47–4.20 (m), 4.08–3.96 (m), 3.79–3.57 (m), 2.37–2.21 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.98 (s), 1.58 (m), 1.25 (s), 0.87 (t, $J=6.9$).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 173.4, 170.5, 169.0, 168.8, 100.7, 78.4, 72.7, 71.8, 68.2, 62.0, 33.9, 31.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 24.7, 22.7, 20.8, 20.7, 20.5, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2914, 2849, 1747, 1363, 1213, 1032, 890.

[0135] （製造例37）ステアロイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5）

10 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.2 g）、塩化リチウム（7.9 g）、及びDMAc（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（9.5 mL）を加え、続いてステアリン酸クロリド（10.4 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を1

20℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（1.8L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（600mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（80℃（4時間）、105℃（4時間））させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T9（Ste）」）を得た。

[0136]（製造例38）ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10Lナスフラスコに、製造例37で得た誘導体T9（Ste）（29.8g）と塩化リチウム（6.6g）、及びDMAc（1.5L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（168mL）と無水酢酸（240mL）を加えて窒素雰囲気下で8時間、続いて室温で14時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6L）及びメタノール（0.3L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃（2時間）、次いで105℃（4時間））させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T10（Ste-Ac）」）（17.5g）を得た。

[0137] 誘導体T10（Ste-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.99-4.75 (m), 4.47-4.20 (m), 4.08-3.96 (m), 3.79-3.57 (m), 2.37-2.21 (m), 2.12 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J=6.9).

¹³C-NMR(CDCI₃): δ 173.4, 170.5, 169.0, 100.7, 78.4, 72.6, 71.8, 68.1, 62.1, 33.9,

31.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2920, 2847, 1740, 1365, 1212, 1031, 889.

[0138] (製造例39) ステアロイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 1.0)

10Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.4 g)、塩化リチウム (7.9 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (12.9 mL) を加え、続いてステアリン酸クロリド (20.8 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (1.8 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (80℃、4時間) させることにより、目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T11 (Ste) 」) を得た。

[0139] (製造例40) ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10Lナスフラスコに、製造例39で得た誘導体T11 (Ste) (12.3 g) と塩化リチウム (6.8 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水酢酸 (240 mL) を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で19時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L) 及

びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃（2時間）、次いで105℃（4時間））させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T12（Ste-Ac）」）（11.2 g）を得た。

[0140] 誘導体T12（Ste-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.99–4.75 (m), 4.47–4.20 (m), 4.08–3.96 (m), 3.79–3.57 (m), 2.37–2.21 (m), 2.12 (s), 2.08 (s), 2.00 (s), 1.58 (m), 1.25 (s), 0.87 (t, J=6.9).

¹³C-NMR(CDCI₃): δ 173.4, 170.6, 169.1, 100.7, 78.5, 72.7, 71.8, 68.2, 62.0, 33.9, 31.9, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 24.7, 22.7, 20.9, 20.7, 20.5, 14.1.

FT-IR (cm⁻¹): 2920, 2849, 1740, 1366, 1209, 1030, 890.

[0141] （製造例41）ステアロイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.25）

10 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0 g）、塩化リチウム（7.9 g）、及びDMAc（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（21.5 mL）を加え、続いてステアリン酸クロリド（5.2 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール・クロロホルム（2 / 1）混合溶媒（1.8 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（

2 / 1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (80℃、4時間) させることにより、目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 TX5 (Ste)」) を得た。

[0142] (製造例 42) ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 L ナスフラスコに、製造例 41 で得た誘導体 TX5 (Ste) (9.5 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及び DMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃ で 1 時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を 70℃ まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水酢酸 (240 mL) を加えて窒素雰囲気下で 6 時間、続いて室温で 19 時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L) 及びメタノール (0.3 L) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃ (2時間)、次いで 105℃ (4時間)) させることにより、目的物 (ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 TX6 (Ste-Ac)」) (12.3 g) を得た。

[0143] 誘導体 TX6 (Ste-Ac) の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl₃): δ 4.98–4.73 (m), 4.44–4.23 (m), 4.07–3.95 (m), 3.79–3.55 (m), 2.34–2.16 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.99 (s), 1.62–1.53 (m), 1.24 (s), 0.87 (t, J=6.9).

^{13}C -NMR (CDCl₃): δ 173.4, 170.5, 169.1, 168.5, 100.7, 78.4, 72.6, 71.7, 68.1, 62.0, 33.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm⁻¹): 2922, 2857, 1739, 1374, 121

6, 1032, 889.

[0144] (製造例43) デカノイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [デカリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

1 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (3.0 g)、塩化リチウム (2.4 g)、及びDMAc (150 mL) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約30分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (12.9 mL) を加え、続いてデカリン酸クロリド (1.9 mL) を溶かしたDMAc (150 mL) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (0.6 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (270 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃、4時間) させることにより、目的物 (デカノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T13 (Dec) 」) を得た。

[0145] (製造例44) デカノイル基/アセチル基導入パラミロンの製造

1 Lナスフラスコに、製造例43で得た誘導体T13 (Dec) (3.0 g) と塩化リチウム (2.0 g)、及びDMAc (450 mL) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で30分攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (50 mL) と無水酢酸 (72 mL) を加えて窒素雰囲気下で5時間、続いて室温で17時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液にメタノール (450 mL) 及び蒸留水 (450 mL) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を蒸留水 (480 mL) 及びメタノール (480 mL) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃ (4時間)) させることにより、目的物 (デカノイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T14 (Dec-Ac) 」) (3.6 g) を得た。

[0146] 誘導体 T 1 4 (D e c - A c) の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及び F T - I R の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (C D C l ₃) : δ 4. 9 8 - 4. 7 3 (m) , 4. 4 4 - 4. 2 3 (m) , 4. 0 7 - 3. 9 5 (m) , 3. 7 9 - 3. 5 5 (m) , 2. 3 4 - 2. 1 6 (m) , 2. 1 1 (s) , 2. 0 5 (s) , 1. 9 9 (s) , 1. 6 2 - 1. 5 3 (m) , 1. 2 4 (s) , 0. 8 7 (t, J = 6. 9)

^{13}C -NMR (C D C l ₃) : δ 1 7 3. 4, 1 7 0. 5, 1 6 9. 1, 1 6 8. 5, 1 0 0. 7, 7 8. 4, 7 2. 6, 7 1. 7, 6 8. 1, 6 2. 0 , 3 3. 9, 3 1. 9, 2 9. 7, 2 9. 6, 2 9. 5, 2 9. 3, 2 9 . 1, 2 4. 6, 2 2. 6, 2 0. 8, 2 0. 7, 2 0. 4, 1 4. 1

F T - I R (c m⁻¹) : 2 9 3 5, 2 8 4 5, 1 7 4 7, 1 3 7 4, 1 2 1 4, 1 0 3 0, 8 8 9.

[0147] (製造例 4 5) デカノイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比 : [デカリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0. 5)

1 L の三ツ口フラスコに、パラミロン (3. 0 g)、塩化リチウム (2. 4 g)、及び DMA c (1 5 0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、1 2 0 °C で攪拌を行った。攪拌開始から約 3 0 分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (1 2. 9 mL) を加え、続いてデカリン酸クロリド (1. 9 mL) を溶かした DMA c (1 5 0 mL) を滴下して加えた後に、当該溶液を 1 2 0 °C に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3 時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (0. 3 L) 及び蒸留水 (0. 1 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2 / 1) 混合溶媒 (2 7 0 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (9 0 °C、4 時間) させることにより、目的物 (デカノイル基導入

パラミロン、以下、「誘導体 T 1 5 (D e c)」) を得た。

[0148] (製造例 4 6) デカノイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

1 L ナスフラスコに、製造例 4 5 で得た誘導体 T 1 5 (D e c) (4. 1 g) と塩化リチウム (2. 0 g)、及び DMA c (4 5 0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、1 2 0 °C で 3 0 分攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を 7 0 °C まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (5 0 mL) と無水酢酸 (7 2 mL) を加えて窒素雰囲気下で 5 時間、続いて室温で 1 7 時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液にメタノール (4 5 0 mL) 及び蒸留水 (4 0 0 mL) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈をメタノール (5 0 0 mL) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (9 0 °C (4 時間)) させることにより、目的物 (デカノイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 T 1 6 (D e c - A c)」) (5. 8 g) を得た。

[0149] 誘導体 T 1 6 (D e c - A c) の ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl₃): δ 4. 97-4. 71 (m), 4. 45-4. 19 (m), 4. 08-3. 93 (m), 3. 82-3. 51 (m), 2. 38-2. 18 (m), 2. 11 (s), 2. 05 (s), 1. 99 (s), 1. 62-1. 54 (m), 1. 25 (s), 0. 87 (t, J=6. 9)

^{13}C -NMR (CDCl₃): δ 173. 4, 170. 5, 169. 1, 168. 9, 100. 7, 78. 3, 72. 6, 71. 7, 68. 1, 61. 9, 33. 9, 31. 8, 29. 5, 29. 4, 29. 2, 29. 1, 24. 6, 22. 6, 20. 9, 20. 7, 20. 4, 14. 1.

FT-IR (cm⁻¹): 2937, 2859, 1732, 1372, 1214, 1030, 889.

[0150] (製造例 4 7) ウンデカノイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ウンデカリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0. 5)

10 Lの三ツロフラスコに、パラミロン（3.0 g）、塩化リチウム（2.4 g）、及びDMAc（150 mL）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約30分後には、当該三ツロフラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（13.0 mL）を加え、続いてウンデカリン酸クロリド（2.0 mL）を溶かしたDMAc（150 mL）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツロフラスコ内の反応溶液にメタノール（0.6 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（270 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、4時間）させることにより、目的物（ウンデカノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T17（Und）」）を得た。

[0151] （製造例48）ウンデカノイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 Lナスフラスコに、製造例47で得た誘導体T17（Und）（3.8 g）と塩化リチウム（2.0 g）、及びDMAc（450 mL）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で30分攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（50 mL）と無水酢酸（72 mL）を加えて窒素雰囲気下で5時間、続いて室温で17時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液にメタノール（500 mL）及び蒸留水（500 mL）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（480 mL）及びメタノール（0.1 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃（4時間））させることにより、目的物（ウンデカノイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T18（Und-Ac）」（4.9 g）を得た。

[0152] 誘導体T18（Und-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.99-4.73 (m), 4.45-4.

2.3 (m), 4.07–3.95 (m), 3.79–3.51 (m), 2.34–2.19 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.99 (s), 1.62–1.53 (m), 1.25 (s), 0.87 (t, $J=6.9$).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 173.4, 170.5, 169.1, 168.7, 100.7, 78.4, 72.2, 71.8, 68.1, 62.1, 33.9, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.9, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2932, 2856, 1740, 1368, 1212, 1030, 889.

[0153] (製造例49) ラウロイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.25)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (11.0 g)、塩化リチウム (8.6 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (4.7 mL) を加え、続いてラウリン酸クロリド (4.0 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液に水 (2.0 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃、4時間) させることにより、目的物 (ラウロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T19 (Lau)」) を得た。

[0154] (製造例50) ラウロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例49で得た誘導体T19 (Lau) (9.5 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素

雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（168 mL）と無水酢酸（240 mL）を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で16時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃（4時間））させることにより、目的物（ラウロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T20（Lau-Ac）」）（13.6 g）を得た。

[0155] 誘導体T20（Lau-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.98–4.73 (m), 4.44–4.23 (m), 4.07–3.95 (m), 3.79–3.55 (m), 2.34–2.16 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.99 (s), 1.62–1.53 (m), 1.24 (s), 0.87 (t, J=6.9)

¹³C-NMR(CDCI₃): δ 173.4, 170.5, 169.1, 168.5, 100.7, 78.4, 72.6, 71.7, 68.1, 62.0, 33.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm⁻¹): 2932, 2862, 1740, 1374, 1207, 1032, 889.

[0156] （製造例51）ラウロイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5）

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0 g）、塩化リチウム（7.8 g）、及びDMAc（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約30分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチル

アミン（8.6 mL）を加え、続いてラウリン酸クロリド（7.4 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（2.0 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（900 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、2時間）させることにより、目的物（ラウロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T21（La u）」）を得た。

[0157] （製造例52）ラウロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例51で得た誘導体T21（La u）（11.0 g）と塩化リチウム（6.5 g）、及びDMAc（1.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（168 mL）と無水酢酸（240 mL）を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で15時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃（4時間））させることにより、目的物（ラウロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T22（La u-A c）」）（15.1 g）を得た。

[0158] 誘導体T22（La u-A c）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 4.98-4.73 (m), 4.44-4.23 (m), 4.07-3.95 (m), 3.79-3.55 (m), 2.34-2.16 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.99 (s), 1.62-1.53 (m), 1.24 (s), 0.87 (t, J=6.9) .

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ 173.4, 170.5, 169.1, 168.5, 100.7, 78.4, 72.6, 71.7, 68.1, 62.0, 33.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.
FT-IR (cm^{-1}): 2933, 2861, 1739, 1374, 1213, 1031, 895.

[0159] (製造例53) トリデカノイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [トリデカン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.25)

まず、50 mLナスフラスコにトリデカン酸 (2.0 g)、クロロホルム (10.0 mL) 及び塩化オキサリル (1.3 mL) を入れ、窒素雰囲気下で室温にて攪拌を行った。3時間後、窒素を吹き付けて余剰のクロロホルム及び塩化オキサリルを除いた。得られたトリデカン酸クロリドをDMAc (10.0 mL) に溶かして、トリデカン酸クロリドのDMAc溶液を調製した。

次いで、2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (3.0 g)、塩化リチウム (2.4 g)、及びDMAc (150 mL) を入れ、窒素雰囲気下、120°Cで攪拌を行った。攪拌開始から約30分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (6.4 mL) を加え、続いて上記で調製したトリデカン酸クロリドのDMAc溶液 (6.0 mL) をDMAc (150 mL) で希釈し、これを滴下して加えた後に、当該溶液を120°Cに加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (300 mL) 及び蒸留水 (100 mL) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (270 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90°C、2時間) させることにより、目的物 (トリデカノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T23 (Tri) 」) を得た。

[0160] (製造例54) トリデカノイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

10 Lナスフラスコに、製造例53で得た誘導体T23 (Tri) (4.1 g)と塩化リチウム (2.0 g)、及びDMAc (450 mL)を入れ、窒素雰囲気下、120℃で30分間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (50 mL)と無水酢酸 (72 mL)を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で17時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液にメタノール (450 mL)及び蒸留水 (450 mL)を加えて白沈を生じさせ、遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。当該白沈をメタノール (500 mL)で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃ (4時間))させることにより、目的物 (トリデカノイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T24 (Tri-Ac)」) (5.5 g)を得た。

[0161] 誘導体T24 (Tri-Ac)の $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 4.99–4.73 (m), 4.47–4.21 (m), 4.07–3.95 (m), 3.79–3.55 (m), 2.34–2.16 (m), 2.11 (s), 2.06 (s), 2.00 (s), 1.68–1.55 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J=6.9$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 173.4, 170.5, 169.1, 168.9, 100.6, 78.5, 72.6, 71.7, 68.0, 62.0, 33.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 24.6, 22.6, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2922, 2853, 1748, 1366, 1210, 1030, 889.

[0162] (製造例55) ステアロイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.1)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0 g）、塩化リチウム（7.8 g）、及びDMAc（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約30分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（8.6 mL）を加え、続いてステアリン酸クロリド（2.1 mL）を溶かしたDMAc（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（1.8 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2／1）混合溶媒（900 mL）で洗浄し、遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、2時間）させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T25（Ste）」）を得た。

[0163] （製造例56）ステアロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例55で得た誘導体T25（Ste）（11.0 g）と塩化リチウム（6.5 g）、及びDMAc（1.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間撹拌した。撹拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン（168 mL）と無水酢酸（240 mL）を加えて窒素雰囲気下で6時間、続いて室温で15時間撹拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.9 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃（4時間））させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T26（Ste-Ac）」）（15.7 g）を得た。

[0164] 誘導体T26（Ste-Ac）の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta$ 5.05–4.65 (m), 4.47–4.1 (m), 4.07–3.91 (m), 3.78–3.47 (m), 2.25–2.17 (m), 2.10 (s), 2.04 (s), 1.98 (s), 1.57–1.52 (m), 1.24 (s), 0.86 (t, $J=6.9$).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta$ 173.3, 170.5, 169.1, 168.9, 100.6, 78.4, 72.6, 71.7, 68.0, 62.0, 31.9, 29.7, 29.6, 29.3, 24.6, 22.6, 21.5, 20.8, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2941, 2872, 1748, 1366, 1207, 1029, 888.

[0165] (製造例57) ラウロイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 1.0)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (7.8 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約30分後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (17.0 mL) を加え、続いてラウリン酸クロリド (14.8 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液に蒸留水 (2.0 L) を加えて白沈を生じさせた。吸引濾過によって濾別し、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃、2時間) させることにより、目的物 (ラウロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体T27 (Lau) 」) を得た。

[0166] (製造例58) ラウロイル基／アセチル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例57で得た誘導体T27 (Lau) (12.

0 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水酢酸 (240 mL) を加えて窒素雰囲気下で8時間、続いて室温で15時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L) 及びメタノール (0.5 L) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃ (4時間)) させることにより、目的物 (ラウロイル基導入パラミロンをアセチル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体T28 (Lauroac) 」) (16.7 g) を得た。

[0167] 誘導体T28 (Lauroac) の¹H-NMR、¹³C-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCl₃): δ 5.03-4.62 (m), 4.48-4.1 (m), 4.08-3.87 (m), 3.73-3.47 (m), 2.36-2.15 (m), 2.11 (s), 2.05 (s), 1.99 (s), 1.81-1.68 (m), 1.25 (s), 0.87 (t, J=6.9) .

¹³C-NMR(CDCl₃): δ 173.4, 170.5, 169.1, 100.7, 78.4, 72.6, 71.7, 68.1, 62.0, 33.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 24.6, 22.7, 21.5, 20.9, 20.7, 20.4, 14.1.

FT-IR (cm⁻¹): 2928, 2858, 1747, 1369, 1218, 1031, 888.

[0168] 各誘導体等の置換度、数平均分子量 (MN)、耐熱性 (Tg)、耐熱分解性 (5%減量温度)、熱可塑性 (MFR)、及び耐水性 (吸水率) を測定した。数平均分子量 (MN) 以外は、実施例2と同様の方法で測定した。

[0169] (質量平均分子量の測定)

合成した各誘導体について、質量平均分子量 (Mw) を、GPC法により

、以下の条件で測定した。

GPC装置：1100 HPLCシステム（Agilent社製）+MINI DAWN+QELS+Optilabrex（Wyatt社製）、

使用カラム：KD-805+K-802（昭和電工社製）、

溶離液：クロロホルム、

流速：1.0 mL／分。

[0170] 測定した結果を表4及び5に示す。表4中の「長鎖炭化水素基の置換度」の欄のうち、「合計」は、高分子全体における長鎖炭化水素基の置換度を、「C2の置換度」はグルコースユニットの第2位の炭素原子の水酸基の置換度を、「C6」はグルコースユニットの第6位の炭素原子の水酸基の置換度を、それぞれ示す。また、「短鎖炭化水素基の置換度」の欄のうち、「合計」は、高分子全体における短鎖炭化水素基の置換度を、「C2+C4の置換度」はグルコースユニットの第2位及び第4位の炭素原子の水酸基の置換度の和を、「C6」はグルコースユニットの第6位の炭素原子の水酸基の置換度を、それぞれ示す。また、表中、「－」は測定していないことを示す。

[0171]

[表4]

誘導体	長鎖炭化水素基の置換度			短鎖炭化水素基の置換度			M _w (×10 ⁴)	MFR (g/10min)
	合計	C2	C6	合計	C2+C4	C6		
誘導体 T2 (Myr-Ac)	0.32	0.13	0.19	2.49	1.54	0.76	15.31	1181
誘導体 T4 (Myr-Ac)	0.61	—	—	2.23	—	—	3.86	1354
誘導体 TX2 (Myr-Ac)	0.32	—	—	—	—	—	36.01	1030
誘導体 TX4 (Myr-Ac)	0.1	—	—	—	—	—	15.28	1050
誘導体 T6 (Pam-Ac)	0.29	0.12	0.17	2.41	1.23	0.78	29.39	734
誘導体 T8 (Pam-Ac)	0.5	0.13	0.37	2.02	1.56	0.59	5.02	1721
誘導体 T10 (Ste-Ac)	0.31	0.12	0.19	2.33	1.28	0.75	26.31	948
誘導体 T12 (Ste-Ac)	0.46	—	—	1.7	1.40	0.30	7.53	1289
誘導体 TX6 (Ste-Ac)	0.11	0.02	0.09	2.22	1.36	0.86	36.82	472
誘導体 T14 (Dec-Ac)	0.17	0.06	0.11	2.42	1.61	0.81	13.67	1352
誘導体 T16 (Dec-Ac)	0.26	0.13	0.13	2.2	1.43	0.77	33.9	1249
誘導体 T18 (Und-Ac)	0.25	0.05	0.20	2.33	1.44	0.89	13.71	92.5
誘導体 T20 (Lau-Ac)	0.14	—	—	2.13	1.30	0.83	19.66	1.02
誘導体 T22 (Lau-Ac)	0.26	0.05	0.21	2.49	1.67	0.82	21	678
誘導体 T24 (Tri-Ac)	0.16	0.05	0.11	2.2	1.31	0.89	35.66	1003
誘導体 T26 (Ste-Ac)	0.05	—	—	2.69	—	—	24.51	—
誘導体 T28 (Lau-Ac)	0.54	0.20	0.34	2.12	1.37	0.75	13.30	1105

[0172] [表5]

誘導体	T _g (°C)	5% 重量減少点 (°C)	吸水率 (%)
誘導体 T4(Myr-Ac)	94	336	—
誘導体 TX2(Myr-Ac)	—	—	—
誘導体 TX4(Myr-Ac)	—	—	—
誘導体 T6(Pam-Ac)	131	351	2.27, 2.11 (Ave: 2.19)
誘導体 T10(Ste-Ac)	127	351	2.04, 2.02 (Ave: 2.03)

[0173] 表6に、置換度が0.15程度の誘導体について、導入した長鎖炭化水素

基の炭素数（表中、「炭素数」）ごとに、MFR値をまとめた。同様に、表7に、置換度が0.3程度の誘導体について、導入した長鎖炭化水素基の炭素数ごとに、MFR値をまとめた。この結果、MFR値は、導入した直鎖状の炭化水素基の炭素数が11～12付近では低くなり、炭素数13以上では高くなる傾向が観察された。この結果は、炭素数11、12付近で、パラミロン誘導体の分子集合様式が劇的に変化することを示唆している。

[0174] [表6]

誘導体	炭素数	MFR (g/10min)
誘導体 T14(Dec-Ac)	10	1352
誘導体 T20(Lau-Ac)	12	1.02
誘導体 T24(Tri-Ac)	13	1003
誘導体 TX4(My r-Ac)	14	1050
誘導体 TX6(Ste-Ac)	18	472

[0175] [表7]

誘導体	炭素数	MFR (g/10min)
誘導体 T16(Dec-Ac)	10	1249
誘導体 T18(Und-Ac)	11	92.5
誘導体 T22(Lau-Ac)	12	678
誘導体 T2(My r-Ac)	14	1181
誘導体 T6(Pam-Ac)	16	734
誘導体 T10(Ste-Ac)	18	948

[0176] (溶融紡糸)

誘導体 T2(My r-Ac)、誘導体 T4(My r-Ac)、誘導体 T6(Pam-Ac)、誘導体 T8(Pam-Ac)、誘導体 T10(Ste-Ac)、誘導体 T12(Ste-Ac)、誘導体 T14(Dec-Ac)、誘導体 T16(Dec-Ac)、誘導体 T22(Lau-Ac)、誘導体 T24(Tri-Ac) 及び誘導体 T28(Lau-Ac) について、溶融紡糸を試みた。

具体的には、まず、合成した各誘導体約1.0gを、市販の溶融押出紡糸

装置（溶融押出装置、製品名：IMC-1149、（株）井元製作所製）の加熱炉に投入した。続いて、加熱炉及び造糸ダイ温度を200～250℃に設定し、押出速度0.2mm/秒で押し出しを行い、市販の巻取装置（巻取装置（標準A）、製品名：IMC-1128-A、（株）井元製作所製）により巻き取ることによって紡糸を行った。

この結果、全ての誘導体において、可塑剤なしで溶融紡糸できた。

[0177] [実施例4]

*Euglena gracilis*由来のパラミロンに長鎖炭化水素基とプロピル基又はフェニル基を導入した各種パラミロン誘導体を製造し、熱可塑性を調べた。

[0178] （製造例59）ミリスチル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5）

2Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0g）、塩化リチウム（7.8g）、及びDMAc（0.5L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（43mL）を加え、続いてミリスチン酸クロリド（8.4mL）を溶かしたDMAc（0.5L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（2.0L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール/クロロホルム（2/1）混合溶媒（900mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃、2時間）させることにより、目的物（ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体U1（Myr）」）（11.7g）を得た。

[0179] （製造例60）ミリスチル基/ベンゾイル基導入パラミロンの製造

2Lの三ツ口フラスコに、製造例59で得た誘導体U1（Myr）（11.0g）、塩化リチウム（6.2g）、及びDMAc（0.5L）を入れ、

窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、DMAc（1.0L）、ピリジン（160mL）、塩化ベンゾイル（56.7mL）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（1.0L）、蒸留水（1.0L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール（1.6L）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、4時間）させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロンをベンゾイル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体U2（Myr-Bz）」）（18.3g）を得た。

[0180] 誘導体U2（Myr-Bz）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 8.07–7.67 (m), 7.58–7.04 (m), 5.44–3.14 (m), 2.41–1.96 (m), 1.66–1.52 (m), 1.24 (s), 0.87 (s).

FT-IR (cm⁻¹): 2918, 2847, 1723, 1449, 1369, 1264, 1213, 1174, 1078, 1058, 1024, 891, 709.

[0181] (製造例61) ラウロイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5）

2Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0g）、塩化リチウム（7.8g）、及びDMAc（0.5L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で撹拌を行った。撹拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（43mL）を加え、続いてラウリン酸クロリド（7.3mL）を溶かしたDMAc（0.5L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（1.0L）、蒸留水（1.0L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール（1.6L）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、4時間）させることにより、目的物（ラウロイル基導入パラミロン）を得た。

スコ内の反応溶液に蒸留水（2.0 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール（400 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃、2時間）させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロン、以下、「誘導体U3（L a u）」）（11.7 g）を得た。

[0182] （製造例62）ラウロイル基／ベンゾイル基導入パラミロンの製造

2 Lの三ツ口フラスコに、製造例61で得た誘導体U3（L a u）（1.0 g）、塩化リチウム（593 mg）、及びDMAc（50 mL）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、DMAc（100 mL）、ピリジン（15 mL）、塩化ベンゾイル（5.4 mL）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール（300 mL）、蒸留水（300 mL）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール（160 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃、4時間）させることにより、目的物（ラウロイル基導入パラミロンをベンゾイル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体U4（L a u－B z）」）（1.5 g）を得た。

[0183] 誘導体U4（L a u－B z）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 8.19–7.72 (m), 7.67–7.01 (m), 5.32–3.12 (m), 2.44–2.11 (m), 1.67–1.46 (m), 1.24 (s), 0.87 (s).

FT-IR (cm⁻¹): 29123, 2855, 1719, 1451, 1372, 1267, 1175, 1090, 1067, 1025, 709.

[0184] （製造例63）ミリストイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ミリス

チン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (7.8 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (8.6 mL) を加え、続いてミリスチン酸クロリド (8.4 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール (2.0 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃、2時間) させることにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体U5 (Myr) 」) (10.0 g) を得た。

[0185] (製造例64) ミリスチル基／プロパノイル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例63で得た誘導体U5 (Myr) (9.8 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水プロピオン酸 (360 mL) を加えて窒素雰囲気下で7時間、続いて室温で15時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3.0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1.6 L) 及びメタノール (0.3 L) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (90℃ (4時間)) させることにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロンをプロパノイル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体U6 (Myr-Pr) 」) (10.7 g) を得た。

[0186] 誘導体U6 (Myr-Pr) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta$ 5.11–3.16 (m), 2.62–2.45 (m), 2.39–2.16 (m), 1.77–1.47 (m), 1.24 (s), 1.18–0.96 (br), 0.86 (t, $J=6.8$).
FT-IR (cm^{-1}): 3484, 2976, 2923, 2853, 1739, 1461, 1419, 1363, 1271, 1160, 1055, 871, 806, 563.

[0187] (製造例65) ステアロイル基導入パラミロンの製造 (仕込み比: [ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5)

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン (10.0 g)、塩化リチウム (7.8 g)、及びDMAc (0.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン (43 mL) を加え、続いてステアリン酸クロリド (10.4 mL) を溶かしたDMAc (0.5 L) を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液にメタノール/クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (1.8 L) を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール/クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (900 mL) で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (70℃、2時間) させることにより、目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体U7 (Ste)」) (14.2 g) を得た。

[0188] (製造例66) ステアロイル基/プロパノイル基導入パラミロンの製造

2 Lナスフラスコに、製造例65で得た誘導体U7 (Ste) (14.2 g) と塩化リチウム (6.5 g)、及びDMAc (1.5 L) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を70℃まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (168 mL) と無水プロピオン酸 (360 mL) を加えて窒素雰囲気下で7時間、続いて室温で1

5時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水（3.0 L）を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水（1.6 L）及びメタノール（0.3 L）で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（90℃（4時間））させることにより、目的物（ミリストイル基導入パラミロンをプロパノイル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体U8（S t e e P r）」（15.5 g）を得た。

[0189] 誘導体U8（S t e e P r）の¹H-NMR及びF T - I Rの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDC l₃): δ 5.13-3.08 (m), 2.61-2.42 (m), 2.39-2.13 (m), 1.87-1.64 (m), 1.23 (s), 1.20-0.96 (b r), 0.86 (t, J=6.9).
F T - I R (c m⁻¹): 2977, 2915, 2848, 1739, 1461, 1418, 1361, 1270, 1160, 1057, 869, 805, 561.

[0190] （製造例67）ラウロイル基導入パラミロンの製造（仕込み比：[ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 0.5）

2 Lの三ツ口フラスコに、パラミロン（10.0 g）、塩化リチウム（7.9 g）、及びDMA c（0.5 L）を入れ、窒素雰囲気下、120℃で攪拌を行った。攪拌開始から約1時間後には、当該三ツ口フラスコ内の溶液は透明になった。この透明になった溶液の温度を室温に戻した後、トリエチルアミン（43 mL）を加え、続いてラウリン酸クロリド（7.3 mL）を溶かしたDMA c（0.5 L）を滴下して加えた後に、当該溶液を120℃に加熱しながら窒素雰囲気下で攪拌し反応させた。3時間後、当該三ツ口フラスコ内の反応溶液に蒸留水（2.0 L）を加えて白沈を生じさせた。遠心分離処理によって当該反応溶液から上澄みを除き、白沈を得た。この白沈をメタノール・クロロホルム（2 / 1）混合溶媒（900 mL）で洗浄し、吸引濾過で濾別後、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥（70℃、2時間）させることにより、目的物（ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体

U 9 (L a u) 」) (1 1 . 6 g) を得た。

[0191] (製造例 6 8) ラウロイル基／プロパノイル基導入パラミロンの製造

2 L ナスフラスコに、製造例 6 7 で得た誘導体 U 9 (L a u) (1 1 . 6 g) と塩化リチウム (6 . 5 g) 、及び DMA c (1 . 5 L) を入れ、窒素雰囲気下、1 2 0 °C で 1 時間攪拌した。攪拌後、均一状態になった溶液の液温を 7 0 °C まで冷却させた後、当該溶液にピリジン (1 6 8 m L) と無水プロピオン酸 (3 6 0 m L) を加えて窒素雰囲気下で 7 時間、続いて室温で 1 5 時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応溶液に蒸留水 (3 . 0 L) を加えて白沈を生じさせ、吸引濾過により白沈を得た。当該白沈を水 (1 . 6 L) 及びメタノール (0 . 3 L) で洗浄し、終夜で風乾、さらに減圧下で加熱乾燥 (9 0 °C (4 時間)) させることにより、目的物 (ミリストイル基導入パラミロンをプロパノイル化したパラミロン誘導体、以下、「誘導体 U 1 0 (L a u - P r) 」 (1 2 . 7 g) を得た。

[0192] 誘導体 U 1 0 (L a u - P r) の $^1\text{H-NMR}$ 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 5. 2 1 - 3 . 0 5 (m) , 2 . 6 6 - 2 . 4 2 (m) , 2 . 3 9 - 2 . 1 5 (m) , 1 . 7 7 - 1 . 6 1 (m) , 1 . 2 4 (s) , 1 . 2 0 - 0 . 9 6 (br) , 0 . 8 6 (t, J = 6 . 6) .
FT-IR (cm^{-1}) : 3 4 8 4 , 2 9 7 5 , 2 9 2 3 , 2 8 5 2 , 1 7 3 9 , 1 4 5 8 , 1 4 1 8 , 1 3 6 3 , 1 2 6 8 , 1 1 6 2 , 1 0 5 3 , 8 7 1 , 8 0 5 , 5 6 1 .

[0193] 各誘導体等の置換度を実施例 2 と同様の方法で測定した。また、各誘導体の質量平均分子量 (Mw) を実施例 3 と同様の方法で測定した。測定結果を表 8 に示す。表 8 の「置換度」欄中、「-」は、未測定を示す。

[0194] (ホットプレートによる熱可塑性試験)

各誘導体をホットプレート上に設置し、室温から徐々に温度を上昇させ、熱可塑性を示す温度 (熱可塑性発現温度 (°C)) を調べた。測定結果を、製造時の仕込み比 ([長鎖脂肪酸クロリド] / [グルコースユニット]) と共

に表8に示す。この結果、全ての誘導体において、200℃以上で熱可塑性を示した。

[0195] [表8]

誘導体	仕込み比	長鎖炭化水素基の置換度	Bz基又はPr基の置換度	M _w (×10 ⁴)	熱可塑性発現温度
誘導体 U2(My-Bz)	0.5	0.30	1.56	37.78	220℃付近
誘導体 U4(Lau-Bz)	0.5	0.32	1.15	50.44	210℃付近
誘導体 U6(My-Pr)	0.5	0.24	2.01	43.82	240℃付近
誘導体 U8(Ste-Pr)	0.5	0.36	2.49	123	220℃付近
誘導体 U10(Lau-Pr)	0.5	0.34	1.99	29.03	230℃付近

[0196] [実施例5]

*Euglena gracilis*由来のパラミロンに長鎖炭化水素基のみを導入した各種パラミロン誘導体を製造し、熱可塑性を調べた。

[0197] (製造例69) パラミロン2-エチルヘキサノエートの製造 (仕込み比: [2-エチルヘキサン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3.0)

50 mLナスフラスコに、パラミロン (199.5 mg) とピリジン (20.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いて2-エチルヘキサン酸クロリド (528 μL) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (200 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (35 mL × 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (2-エチルヘキサノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S1 (2E-Hex) 」) (275 mg) を得た。

[0198] 誘導体 S1 (2E-Hex) のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹): 2914, 2854, 1730, 1456, 1161, 1034, 1033.

[0199] (製造例70) パラミロン2-エチルヘキサノエートの製造 (仕込み比: [2-エチルヘキサン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.5)

50 mLナスフラスコに、パラミロン (202 mg) とピリジン (20.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いて2-エチルヘキサン酸クロリド (635 μL) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。

3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール（160 mL）を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール（35 mL × 2回）で洗浄した後に風乾することにより、目的物（2-エチルヘキサノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体S2（2E-Hex）」）（309 mg）を得た。

[0200] 誘導体S2（2E-Hex）のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹) : 2920, 2857, 1731, 1455, 1361, 1162, 1047, 1031.

[0201] （製造例71）パラミロンオクタノエートの製造（仕込み比：[オクタン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.5）

50 mLナスフラスコに、パラミロン（101 mg）とピリジン（10.0 mL）を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いてオクタン酸クロリド（264 μL）を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール（120 mL）を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール（30 mL × 2回）で洗浄した後に風乾することにより、目的物（オクタノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体S3（Oct）」）（233 mg）を得た。

[0202] 誘導体S3（Oct）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCl₃): δ 5.16–3.15 (m), 2.48–2.15 (m), 1.77–1.49 (m), 1.28 (s), 0.88 (s)

.

FT-IR (cm⁻¹) : 2919, 2852, 1739, 1455, 1361, 1150, 1041, 1040.

[0203] （製造例72）パラミロンオクタノエートの製造（仕込み比：[オクタン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3.0）

50 mLナスフラスコに、パラミロン（99 mg）とピリジン（10.0 mL）を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いてオクタン酸クロリド（317 μL）を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌

の後、反応溶液にメタノール（120 mL）を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール（30 mL×2回）で洗浄した後に風乾することにより、目的物（オクタノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S4（Oct）」）（250 mg）を得た。

[0204] 誘導体 S4（Oct）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 5.13–3.00 (m), 2.38–2.14 (m), 1.65–1.48 (m), 1.27 (s), 0.88 (s)

.

FT-IR (cm⁻¹): 2923, 2854, 1743, 1149, 1047.

[0205] （製造例 73）パラミロンデカノエートの製造（仕込み比：[デカン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.5）

50 mL ナスフラスコに、パラミロン（99 mg）とピリジン（10.0 mL）を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いてデカン酸クロリド（316 μL）を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール（20 mL）を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール（30 mL×2回）で洗浄した後に風乾することにより、目的物（オクタノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S5（Dec）」）（251 mg）を得た。

[0206] 誘導体 S5（Dec）の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 5.18–3.14 (m), 2.54–2.12 (m), 1.75–1.47 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J = 6.3).

FT-IR (cm⁻¹): 2920, 2851, 1739, 1455, 1360, 1147, 1042.

[0207] （製造例 74）パラミロンデカノエートの製造（仕込み比：[デカン酸クロ

リド] / [グルコースユニット] = 3. 0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (103 mg) とピリジン (10. 0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いてデカン酸クロリド (380 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (オクタノイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S 6 (Dec) 」) (260 mg) を得た。

[0208] 誘導体 S 6 (Dec) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 5. 14–3. 15 (m), 2. 43–2. 1 (m), 1. 72–1. 48 (m), 1. 26 (s), 0. 88 (t, J = 6. 1).

FT-IR (cm⁻¹): 2918, 2850, 1739, 1146, 1040.

[0209] (製造例 75) パラミロンラウレートの製造 (仕込み比: [ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2. 5)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (101 mg) とピリジン (10. 0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110℃で1時間攪拌した。続いてラウリン酸クロリド (367 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ラウリン基導入パラミロン、以下、「誘導体 S 7 (Lau) 」) (306 mg) を得た。

[0210] 誘導体 S 7 (Lau) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCI₃): δ 5. 21–3. 12 (m), 2. 59–2. 12 (m), 1. 81–1. 46 (m), 1. 26 (s), 0. 88 (t,

J = 6. 3) .

FT-IR (cm^{-1}) : 2918, 2849, 1740, 1455, 1360, 1145, 1045.

[0211] (製造例76) パラミロンラウレートの製造 (仕込み比 : [ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3. 0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (102 mg) とピリジン (10. 0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。続いてラウリン酸クロリド (440 μL) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ラウリン基導入パラミロン、以下、「誘導体 S8 (Lau) 」) (336 mg) を得た。

[0212] 誘導体 S8 (Lau) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm^{-1}) : 2918, 2850, 1742, 1455, 1142, 1042.

[0213] (製造例77) パラミロンミリステートの製造 (仕込み比 : [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2. 0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (103 mg) と DMAc (5. 0 mL) 、LiCl (88 mg) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。反応溶液を40°C に冷却後、トリエチルアミン (258 μL) と DMAc / ミリスチン酸クロリド (2. 5 mL / 335 μL) を加えて再び加熱し (110°C) 、窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 4回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S9 (Myr) 」) (232 mg) を得た。

[0214] 誘導体 S9 (Myr) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm^{-1}) : 3362, 2915, 2848, 1717, 143

5, 1357, 1107, 1069, 1028.

[0215] (製造例78) パラミロンミリステートの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.4)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (50 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。続いてミリスチン酸クロリド (200 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S10 (Myr) 」) (174 mg) を得た。

[0216] 誘導体 S10 (Myr) の¹H-NMR 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.23–3.09 (m), 2.42–2.16 (m), 1.55–1.51 (m), 1.25 (s), 0.88 (t, J = 6.6).

FT-IR (cm⁻¹): 3335, 2918, 2850, 1739, 1626, 1455, 1355, 1151, 1076.

[0217] (製造例79) パラミロンミリステートの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.6)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (50 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。続いてミリスチン酸クロリド (220 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S11 (Myr) 」) (122 mg) を得た。

[0218] 誘導体 S11 (Myr) の¹H-NMR 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta \quad 5.13-3.11 \text{ (m)}, 2.45-2.17 \text{ (m)}, 1.73-1.48 \text{ (m)}, 1.26 \text{ (s)}, 0.88 \text{ (t, } J=6.5).$

$\text{FT-IR}(\text{cm}^{-1}): 2920, 2851, 1743, 1459, 1377, 1162, 1082.$

[0219] (製造例80) パラミロンミリステートの製造 (仕込み比: [ミリスチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3.0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (101 mg) と DMAc (5.0 mL)、LiCl (85 mg) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。反応溶液を40°C に冷却後、トリエチルアミン (388 μL) と DMAc / ミリスチン酸クロリド (2.5 mL / 503 μL) を加えて再び加熱し (110°C)、窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (35 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ミリスチル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S12 (Myr) 」) (82 mg) を得た。

[0220] 誘導体 S12 (Myr) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

$\text{FT-IR}(\text{cm}^{-1}): 2919, 2851, 1743, 1465, 1371, 1159, 1075.$

[0221] (製造例81) パラミロンパルミテートの製造 (仕込み比: [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.6)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (50 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。続いてパルミチン酸クロリド (242 μL) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (35 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (パルミチン基導入パラミロン、以下、「誘導体 S14 (Pal) 」) (190 mg) を得た。

[0222] 誘導体 S 1 4 (P a l) の $^1\text{H-NMR}$ 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 5.13–3.09 (m), 2.47–2.18 (m), 1.67–1.49 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J=6.7$).

$\text{FT-IR}(\text{cm}^{-1})$: 2921, 2853, 1744, 1465, 1372, 1161, 1084.

[0223] (製造例 8 2) パラミロンパルミテートの製造 (仕込み比: [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.6)

1 L ナスフラスコにパラミロン (3.02 g) とピリジン (300 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で 1 時間攪拌した。続いてパルミチン酸クロリド (14.5 mL) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3 時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (1200 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、クロロホルム/メタノール (2/1, 300 mL) で洗浄した後に風乾することで目的物 (パルミチン基導入パラミロン、以下、「誘導体 S 1 5 (P a l)」) (10.66 g) を得た。

[0224] 誘導体 S 1 5 (P a l) の $^1\text{H-NMR}$ 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 5.16–3.17 (m), 2.50–2.16 (m), 1.77–1.50 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J=6.6$).

$\text{FT-IR}(\text{cm}^{-1})$: 2929, 2854, 1748, 1540, 1507, 1456, 1372, 1210, 1033.

[0225] (製造例 8 3) パラミロンパルミテートの製造 (仕込み比: [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3.0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (98 mg) と DMAc (5.0 mL)、LiCl (98 mg) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で 1 時間攪拌した。反応溶液を 40°C に冷却後、トリエチルアミン (388 μL) と DM

Ac / パルミチン酸クロリド (2.5 mL / 561 μ L) を加えて再び加熱し (110°C)、窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S16 (Pal)」) (381 mg) を得た。

[0226] 誘導体 S16 (Pal) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm^{-1}) : 2917, 2850, 1742, 1577, 1464, 1371, 1161, 1077.

[0227] (製造例 84) パラミロンステアレートの製造 (仕込み比 : [ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 2.5)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (50 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で 1 時間攪拌した。続いてステアリン酸クロリド (260 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール、メタノール・クロロホルム (2 / 1) 混合溶媒 (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S17 (Ste)」) (150 mg) を得た。

[0228] 誘導体 S17 (Ste) の ^1H -NMR 及び FT-IR の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3) : δ 5.12–3.08 (m), 2.42–2.12 (m), 1.67–1.51 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, $J = 6.9$)

FT-IR (cm^{-1}) : 2918, 2851, 1745, 1458, 1163, 1082.

[0229] (製造例 85) パラミロンステアレートの製造 (仕込み比 : [ステアリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 3.0)

50 mLナスフラスコに、パラミロン (49 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°Cで1時間攪拌した。続いてステアリン酸クロリド (312 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL)、メタノール・クロロホルム (2/1) 混合溶媒 (30 mL $\times$ 2回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S18 (Ste) 」) (190 mg) を得た。

[0230] 誘導体 S18 (Ste) の¹H-NMR及びFT-IRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.18–3.11 (m), 2.44–2.05 (m), 1.67–1.49 (m), 1.26 (s), 0.88 (t, J = 6.9).

FT-IR (cm⁻¹): 2918, 2850, 1748, 1465, 1373, 1161, 1056.

[0231] (製造例86) パラミロンラウレートの製造 (仕込み比: [ラウリン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 4.0)

50 mLナスフラスコに、パラミロン (51 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°Cで1時間攪拌した。続いてラウリン酸クロリド (293 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより、目的物 (ラウロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S19 (Lau) 」) (108 mg) を得た。

[0232] 誘導体 S19 (Lau) のFT-IRの測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm⁻¹): 3467, 2920, 2850, 1748, 1468, 1363, 1310, 1161, 1080.

[0233] (製造例87) パラミロンパルミテートの製造 (仕込み比: [パルミチン酸

クロリド] / [グルコースユニット] = 2.0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (102 mg) と DMAc (5.0 mL)、LiCl (87 mg) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。反応溶液を40°C に冷却後、トリエチルアミン (258 μ L) と DMAc / ミリスチン酸クロリド (2.5 mL / 374 μ L) を加えて再び加熱し (110°C)、窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S20 (Pal)」) (173 mg) を得た。

[0234] 誘導体 S20 (Pal) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm^{-1}) : 3420, 2920, 2852, 1731, 1651, 1456, 1371, 1161, 1073, 1038.

[0235] (製造例 88) パラミロンパルミテートの製造 (仕込み比 : [パルミチン酸クロリド] / [グルコースユニット] = 4.0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (103 mg) と DMAc (5.0 mL)、LiCl (98 mg) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。反応溶液を40°C に冷却後、トリエチルアミン (516 μ L) と DMAc / ミリスチン酸クロリド (2.5 mL / 748 μ L) を加えて再び加熱し (110°C)、窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (35 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (パルミトイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S21 (Pal)」) (510 mg) を得た。

[0236] 誘導体 S21 (Pal) の FT-IR の測定結果を以下に示す。

FT-IR (cm^{-1}) : 3476, 2916, 2850, 1743, 1714, 1578, 1446, 1152, 1082.

[0237] (製造例 89) パラミロンステアレートの製造 (仕込み比 : [ステアリン酸

クロリド] / [グルコースユニット] = 2.0)

50 mL ナスフラスコに、パラミロン (50 mg) とピリジン (5.0 mL) を入れ、窒素雰囲気下、110°C で1時間攪拌した。続いてステアリン酸クロリド (208 μ L) を加えて窒素雰囲気下で攪拌した。3時間の攪拌の後、反応溶液にメタノール (20 mL) を加えて白沈を生じさせた。白沈を遠心分離で集め、メタノール (30 mL $\times$ 3回) で洗浄した後に風乾することにより目的物 (ステアロイル基導入パラミロン、以下、「誘導体 S 2 2 (S t e)」) (144 mg) を得た。

[0238] 誘導体 S 2 2 (S t e) の F T - I R の測定結果を以下に示す。

F T - I R (c m⁻¹) : 3467, 2918, 2849, 1746, 1580, 1459, 1374, 1145, 1057, 898.

[0239] 各誘導体の置換度を実施例2と同様の方法で測定した。また、各誘導体の熱可塑性発現温度 (°C) を実施例4と同様の方法で測定した。測定結果を、製造時の仕込み比 ([長鎖脂肪酸クロリド] / [グルコースユニット]) と共に表9に示す。表9の「置換度」欄中、「-」は、未測定を示す。表9の「熱可塑性発現温度」欄中、「-」は、300°Cまでの加熱によっては熱可塑性が発現しなかったことを示す。

[0240]

[表9]

誘導体	仕込み比	置換度	熱可塑性発現温度
誘導体 S1(2E-Hex)	3.0	—	245℃付近
誘導体 S2(2E-Hex)	2.5	—	260℃付近
誘導体 S3(Oct)	2.5	1.68	205℃付近
誘導体 S4(Oct)	3.0	1.62	200℃付近
誘導体 S5(Dec)	2.5	1.80	220℃付近
誘導体 S6(Dec)	3.0	1.61	220℃付近
誘導体 S7(Lau)	2.5	2.13	200℃付近
誘導体 S8(Lau)	3.0	—	215℃付近
誘導体 S9(Myrr)	2.0	—	245℃付近
誘導体 S10(Myrr)	2.4	1.42	225℃付近
誘導体 S11(Myrr)	2.6	1.33	205℃付近
誘導体 S12(Myrr)	3.0	—	245℃付近
誘導体 S14(Pal)	2.6	1.69	205℃付近
誘導体 S15(Pal)	2.6	1.76	215℃付近
誘導体 S16(Pal)	3.0	—	215℃付近
誘導体 S17(Ste)	2.5	2.04	215℃付近
誘導体 S18(Ste)	3.0	2.31	205℃付近
誘導体 S19(Lau)	4.0	—	—
誘導体 S20(Pal)	2.0	—	—
誘導体 S21(Pal)	4.0	—	—
誘導体 S22(Ste)	2.0	—	—

[0241] この結果、仕込み比が2.5～3.0の範囲内となるように製造された誘導体は、200℃以上で熱可塑性を示した。一方で、仕込み比が小さすぎても大きすぎても、製造された誘導体は、熱可塑性を示さなくなる傾向が観察された。

[0242] (矩形試験片製造試験)

200℃以上で熱可塑性を示した誘導体について、矩形試験片の製造を試みた。

具体的には、各誘導体約4.5gを簡易射出成形機（IMC-18D1型、井元製作所製）と専用の金型を用いて、加熱温度200～260℃で射出成形することにより、長さ78mm×幅12.4mm×厚さ2.4mmの矩形試験片を製造した。

この結果、熱可塑性を示した全ての誘導体において、射出成形機による矩

形試験片調製が可能であった。

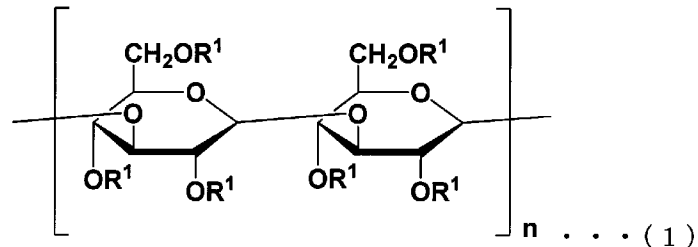
産業上の利用可能性

[0243] 本発明に係る $\beta-1$, 3-グルカン誘導体は、強度と熱可塑性に優れているため、プラスチックとして好適である。特に、パラミロン等の植物由来の $\beta-1$, 3-グルカンから合成された $\beta-1$, 3-グルカン誘導体は、環境負荷の低い植物性プラスチックであり、これを成形することによって生分解性に優れた成形体を製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）

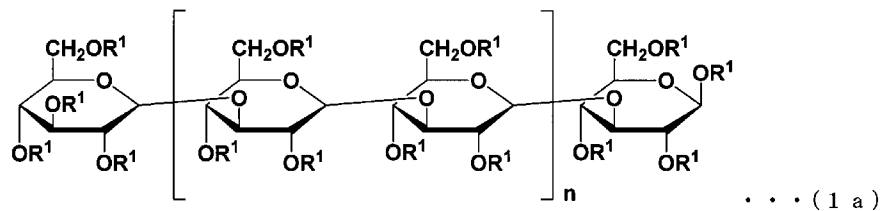
[化1]



（式（1）中、複数存在する R^1 はそれぞれ独立して、水素原子、又は $-\text{COR}^2$ を表し、 n は、1以上の整数を表す。前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。ただし、 R^1 の少なくとも一部は、 $-\text{COR}^2$ である。）で表される構造を主鎖として有することを特徴とする β -1, 3-グルカン誘導体。

[請求項2] 下記一般式（1a）

[化2]



（式（1a）中、複数存在する R^1 はそれぞれ独立して、水素原子、又は $-\text{COR}^2$ を表し、 n は、1以上の整数を表す。前記 R^2 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。ただし、 R^1 の少なくとも一部は、 $-\text{COR}^2$ である。）で表される高分子である、請求項1に記載の β -1, 3-グルカン誘導体。

[請求項3] 前記 β -1, 3-グルカン誘導体中のグルコース単位当たりの $-\text{COR}^2$ の数が0.1以上である、請求項1又は2に記載の β -1, 3-グルカン誘導体。

[請求項4] 前記一般式（1）又は一般式（1a）中の全ての R^1 が、前記 $-\text{C}$

OR²である、請求項1又は2に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体。

[請求項5] 前記β-1, 3-グルカン誘導体中の少なくとも一部のR²が、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基である、請求項1～4のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体。

[請求項6] 前記β-1, 3-グルカン誘導体中のグルコース単位当たりの-COR²¹（前記R²¹は、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基を表す。）の数が0.1以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体。

[請求項7] 前記一般式(1)又は一般式(1a)中のグルコース単位当たりの-CH₂O-COR²¹（前記R²¹は、炭素数13以上の脂肪族炭化水素基を表す。）の数が0.1以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体。

[請求項8] 前記β-1, 3-グルカン誘導体中の少なくとも一部のR²が、炭素数1～5の短鎖脂肪族炭化水素基又はフェニル基である、請求項1～7のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体を成形してなることを特徴とする成形体。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体を成形して成形体を製造することを特徴とする成形体の製造方法。

[請求項11] β-1, 3-グルコシド結合により構成されるグルカンを主鎖とする高分子中の水酸基の少なくとも一部を、脂肪酸でアシル化することを特徴とする、β-1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項12] 前記脂肪酸が、炭素数13以上の長鎖脂肪酸である、請求項11に記載のβ-1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項13] 前記高分子中の水酸基の少なくとも一部を、炭素数13以上の長鎖脂肪酸でアシル化した後、得られたβ-1, 3-グルカン誘導体中に残存している水酸基の少なくとも一部を、炭素数1～5の短鎖脂肪酸

又は安息香酸でアシル化する、請求項 11 に記載の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項14] 前記脂肪酸の塩化物と前記高分子中のグルコースユニットの仕込み比（〔脂肪酸の塩化物（モル）〕／〔高分子中のグルコースユニット（モル）〕）を 1.5～4.0 とする、請求項 11 に記載の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項15] 前記高分子が、細胞内で β -1, 3-グルカンを合成する微細藻類から分離したパラミロンである、請求項 11～14 のいずれか一項に記載の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項16] 前記微細藻類が、ユーグレナ植物門に属する微細藻類である、請求項 15 に記載の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

[請求項17] 前記脂肪酸が、植物由来のワックスエステルの加水分解により得られた、請求項 11～16 のいずれか一項に記載の β -1, 3-グルカン誘導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B37/00

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-152701 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 11 July 1986 (11.07.1986), claims; page 2; referential examples; examples (Family: none)	1-4, 8-11, 17 5-7, 12-16
X A	WO 2003/008457 A2 (EURAND PHARMACEUTICALS LTD.), 30 January 2003 (30.01.2003), claims; examples 8, 9 & JP 2004-536911 A & US 2004/0171581 A1 & EP 1425308 A2	1-8, 11-14, 17 9, 10, 15, 16
X A	JP 2002-155265 A (Chiba Flour Mill Co., Ltd.), 28 May 2002 (28.05.2002), claims; example 2 (Family: none)	1-4, 8, 11, 14, 17 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 16

☒ 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
05 February, 2014 (05.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 1998/023648 A1 (SOCIETA' COOPERATIVA CENTRO RICERCHE POLY-TECH A RESPONSABILITA' LIMITATA), 04 June 1998 (04.06.1998), claims; example 9 & JP 2001-505940 A & US 6140313 A & EP 941253 A1	1-4, 8, 11, 14, 17 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 16
X A	JP 4-300888 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 23 October 1992 (23.10.1992), claims; referential example 1 (Family: none)	1-4, 11, 14, 17 5-10, 12, 13, 15, 16
Y	JP 2004-331837 A (Hiroaki KANAI), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; examples (Family: none)	1-17
Y	Journal of the Society of Fiber Science and Technology, 2003, vol.59, no.11, pages 457 to 460	1-17
Y	Journal of Applied Polymer Science, 2006, Vol.102, p.3495-3497	1-17
Y	WO 2000/031144 A1 (Japan Corn Starch Co., Ltd.), 02 June 2000 (02.06.2000), claims; examples & US 6495679 B1 & EP 1142911 A1	1-17
Y	WO 1995/004083 A1 (STARPOL, INC.), 09 February 1995 (09.02.1995), claims; pages 16 to 26; examples & JP 8-507101 A & US 5869647 A & EP 711325 A1	1-17
Y	Journal of Applied Polymer Science, 1994, Vol.52, p.755-761	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08B37/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08B37/00			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 61-152701 A（和光純薬工業株式会社）1986.07.11, 特許請求の範囲, p.2, 参考例, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-11, 17 5-7, 12-16	
X A	WO 2003/008457 A2 (EURAND PHARMACEUTICALS LTD) 2003.01.30, Claims, Example 8,9 & JP 2004-536911 A & US 2004/0171581 A1 & EP 1425308 A2	1-8, 11-14, 17 9, 10, 15, 16	
☒ 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 05.02.2014		国際調査報告の発送日 18.02.2014	
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） 深谷 良範 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 3852

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-155265 A (千葉製粉株式会社) 2002.05.28, 特許請求の範囲, 実施例 2 (ファミリーなし)	1-4, 8, 11, 14, 17 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 16
X A	WO 1998/023648 A1 (SOCIETA' COOPERATIVA CENTRO RICERCHE POLY-TECH A RESPONSABILITA' LIMITATA) 1998.06.04, Claims, Example 9 & JP 2001-505940 A & US 6140313 A & EP 941253 A1	1-4, 8, 11, 14, 17 5-7, 9, 10, 12, 13, 15, 16
X A	JP 4-300888 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.10.23, 特許請求の範囲, 参考例 1 (ファミリーなし)	1-4, 11, 14, 17 5-10, 12, 13, 15, 16
Y	JP 2004-331837 A (金井宏彰) 2004.11.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	繊維学会誌, 2003, Vol.59, No.11, p.457-460	1-17
Y	Journal of Applied Polymer Science, 2006, Vol.102, p.3495-3497	1-17
Y	WO 2000/031144 A1 (日本コーンスターチ株式会社) 2000.06.02, 請求の範囲, 実施例 & US 6495679 B1 & EP 1142911 A1	1-17
Y	WO 1995/004083 A1 (STARPOL, INC.) 1995.02.09, Claims, p.16-26, Examples & JP 8-507101 A & US 5869647 A & EP 711325 A1	1-17
Y	Journal of Applied Polymer Science, 1994, Vol.52, p.755-761	1-17