

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653516号
(P7653516)

(45)発行日 令和7年3月28日(2025.3.28)

(24)登録日 令和7年3月19日(2025.3.19)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 B 37/00 (2006.01) C 0 8 B 37/00 C

請求項の数 3 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-525909(P2023-525909)	(73)特許権者	504163612 株式会社 L I X I L 東京都品川区西品川一丁目1番1号 大崎ガーデンタワー
(86)(22)出願日	令和4年6月2日(2022.6.2)	(74)代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/022474	(74)代理人	100165157 弁理士 芝 哲央
(87)国際公開番号	WO2022/255447	(74)代理人	100126000 弁理士 岩池 満
(87)国際公開日	令和4年12月8日(2022.12.8)	(74)代理人	100160794 弁理士 星野 寛明
審査請求日	令和5年12月1日(2023.12.1)	(72)発明者	田中 淳 東京都品川区西品川一丁目1番1号 大崎ガーデンタワー 株式会社 L I X I L 内 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2021-93726(P2021-93726)		
(32)優先日	令和3年6月3日(2021.6.3)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 グルカンエステル誘導体

(57)【特許請求の範囲】

【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 グルカンエステル誘導体であって、

前記 グルカンエステル誘導体は、
- 1, 3 - グルカンエステル誘導体であり、
80 曲げ強度が8 MPa以上、かつ80 曲げ弾性率が250 MPa以上であり、
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 - 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 - 1, 3 - グルカンエステル誘導体において、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全体置換度 $DS_s + DS_l$ は、
 3.0 である、
グルカンエステル誘導体。

【請求項2】

T_g が100 以上である、請求項1に記載の グルカンエステル誘導体。

【請求項3】

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 - 1, 3 - グルカンエステル誘導体において、
 $DS_s : DS_l = 2.7 : 0.3 \sim 2.8 : 0.2$ である、請求項1又は2に記載の グルカンエステル誘導体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、 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、 - 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 - 1 , 3 - グルカンエステル誘導体が知られている。

【0003】

上記 - 1 , 3 - グルカンエステル誘導体や、類似する構造を有する - 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、 - 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）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】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】

20

【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、 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 グルカンエステル誘導体であって、前記 グルカンエステル誘導体は、 - 1 , 3 - グルカンエステル誘導体、又は - 1 , 4 - グルカンエステル誘導体であり、80 曲げ強度が8 MP a以上、かつ80 曲げ弾性率が250 MP a以上である、 グルカンエステル誘導体に関する。

30

【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】

40

【0009】

本実施形態に係る グルカンエステル誘導体は、 - 1 , 3 - グルカンエステル誘導体又は - 1 , 4 - グルカンエステル誘導体である。 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。 - 1 , 3 - グルカンエステル誘導体は、 - 1 , 3 グリコシド結合により構成される グルカンが主鎖である。 - 1 , 4 - グルカンエステル誘導体は、 - 1 , 4 グリコシド結合により構成される グルカンが主鎖である。

【0010】

(- 1 , 3 - グルカンエステル誘導体)

本実施形態における - 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

50

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 α -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 α -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が得られる。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。

10

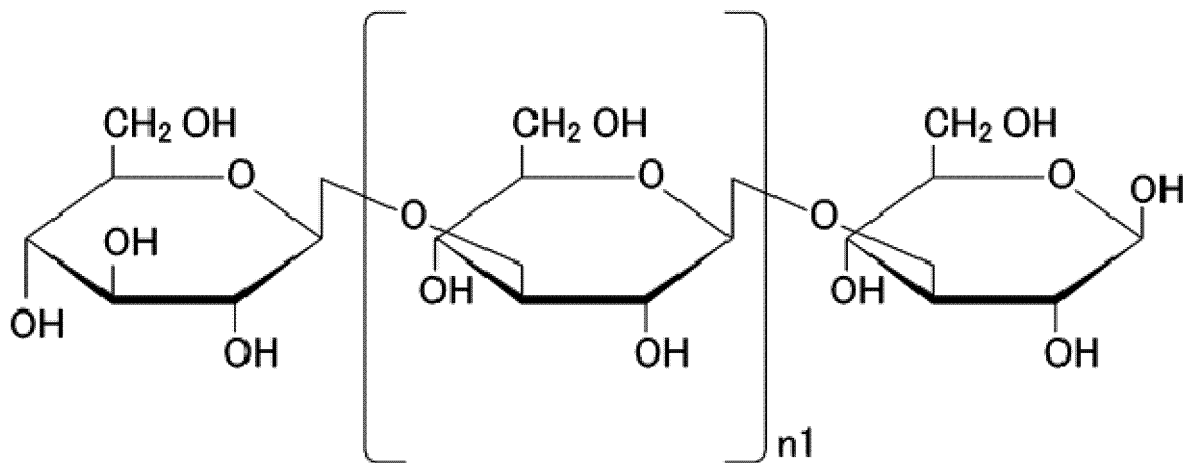
【0012】

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 α -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が得られる。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。

20

【0013】

【化1】



30

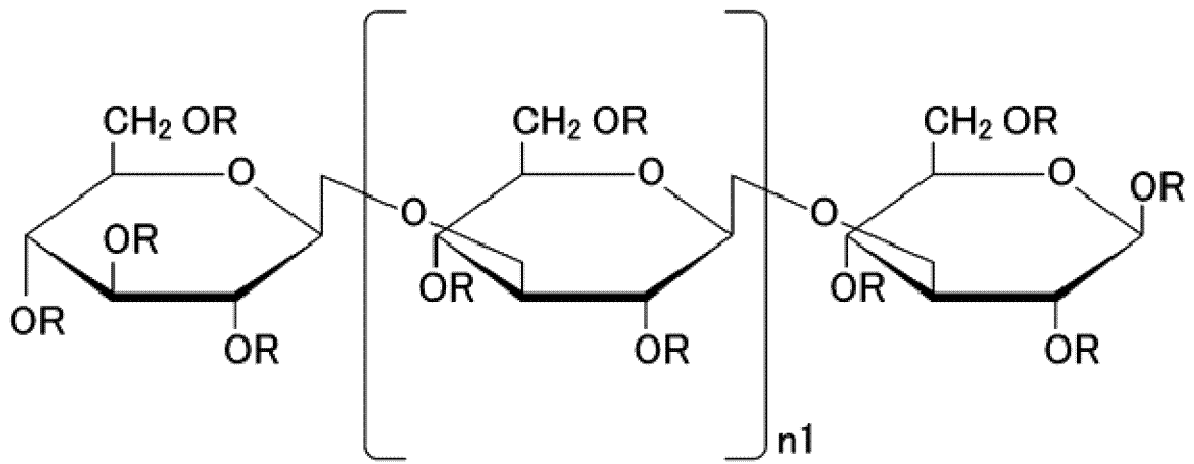
式(1)

40

【0014】

50

【化2】

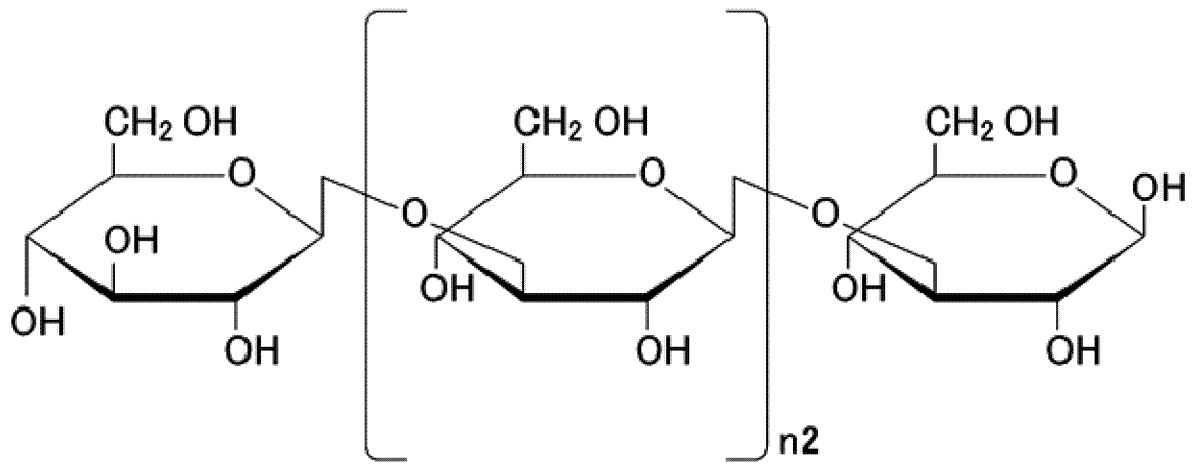


10

式(2)

【0015】

【化3】



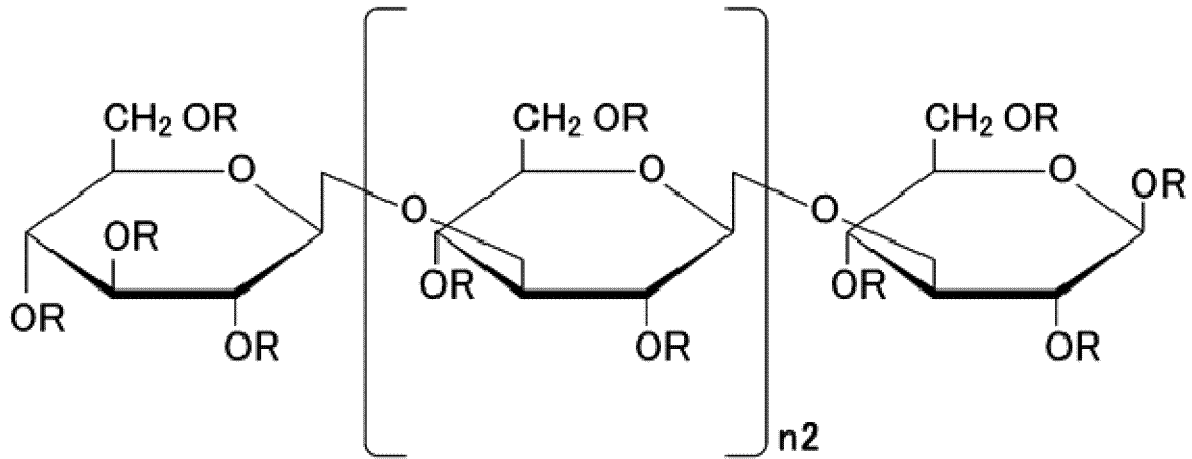
30

式(3)

【0016】

40

【化 4】



10

式 (4)

【 0 0 1 7 】

20

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 n_1 は、1 0 0 0 ~ 6 2 0 0 の整数を表す。式 (4) における n_2 は、3 0 0 ~ 2 0 0 0 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、- 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 - 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。

30

【 0 0 1 8 】

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。

40

【 0 0 1 9 】

- 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、- 1, 3 - グルカンエステル誘導体の 8 0 曲げ強度を 8 M P a 以上、かつ 8

50

0 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、-1,3-グルカンエステル誘導体のDSs:DS1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DSs及び置換度DS1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。

10

【0021】

-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-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)の存在下でグルカンと酸クロリドとを加熱し脱塩化水素させ、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。

20

【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。

30

【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-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。

40

【0024】

50

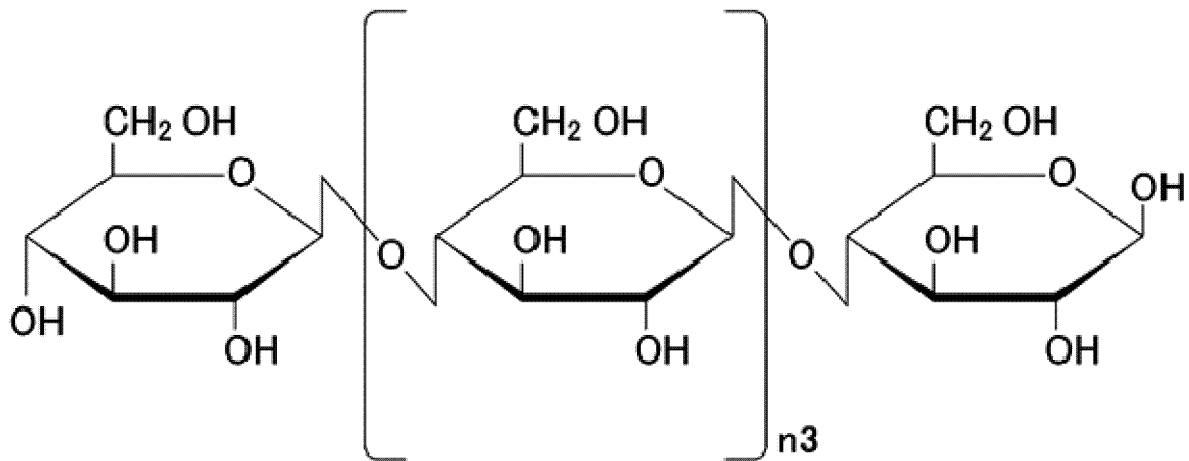
(- 1 , 4 - グルカンエステル誘導体)

- 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 - 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。 - 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、 - 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。 - 1 , 4 - グルカンエステル誘導体は、 - 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。

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

10



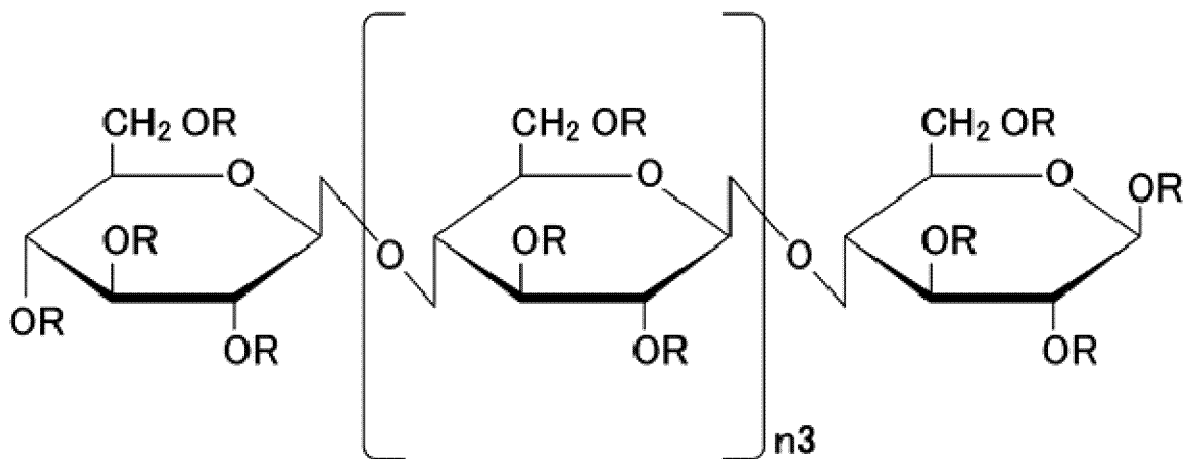
20

式 (5)

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】

30



40

式 (6)

【 0 0 2 7 】

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 (

50

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】

- 1, 4 - グルカンエステル誘導体は、- 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、- 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。

10

【0029】

- 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、- 1, 4 - グルカンエステル誘導体の 80 曲げ強度を 8 MPa 以上、かつ 80 曲げ弾性率を 250 MPa 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、- 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 $^1\text{H NMR}$ により測定できる。

20

【0030】

本実施形態に係る グルカンエステル誘導体の 80 曲げ強度は 8 MPa 以上、かつ 80 曲げ弾性率は 250 MPa 以上である。ポリプロピレンの 80 曲げ強度は約 8 MPa であり、80 曲げ弾性率は約 250 MPa であることから、本実施形態に係る 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、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。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】

(グルカンエステル誘導体の精製方法)

本実施形態に係る グルカンエステル誘導体の精製方法は、例えば、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。

30

【0032】

[析出工程]

析出工程は、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 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、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、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、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。

40

【0034】

上記良溶媒は、上記 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

50

エーテル - 2 - アセート等のエステル類；トルエン、クロロベンゼン、 γ -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 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 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。

10

【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、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 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、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。

20

30

【0038】

本実施形態の精製方法により精製される 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。本実施形態に係るグルカンエステル誘導体は、好ましい溶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。

40

【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。ただし、実施例2は、参考例である。

【0041】

<実施例1>

室温下で 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、- 1

50

0 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 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 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 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 で真空乾燥して実施例1の 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 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（Dss : Dsl）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 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。

10

【0043】

（置換度測定）

上記実施例及び比較例の 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¹H 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、¹H 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（Dss）及び長鎖成分の置換度（Dsl）の合計を全体置換度とした。結果を表1に示す。

20

【0044】

（Tm、Tg測定）

上記実施例及び比較例の グルカンエステル誘導体について、融点（Tm、）及びガラス転移温度（Tg、）を、DSC（EXSTAR DSC7020、日立ハイテックス社製）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 から250 まで20 /minの昇温速度で昇温し、250 に到達した後、1分間保持した。その後、降温速度200 /minで-60 まで降温し、-60 に到達した後、1分間保持した。その後、20 /minの昇温速度で250 まで昇温させ、融点（Tm、）及びガラス転移温度（Tg、）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Tmやガラス転移点Tg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Tg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Tm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、Tgと他のパラメーターからTmの値を予測することが可能である。

30

40

【0045】

【表 1】

	β -グルカン 種類	全体 置換度 DSs+DSl	短鎖成分 種類	長鎖成分 種類	炭素鎖比 DSs : DSl	T _g (°C)	T _m (°C)
実施例1	パラミロン	3	Pr (C3)	He (C6)	2.7:0.3	102	183
実施例2	セルロース	3	Pr (C3)	He (C6)	1.9:1.1	100	NA
比較例1	パラミロン	3	Pr (C3)	St (C18)	2.6:0.4	NA	NA
比較例2	パラミロン	3	Pr (C3)	He (C6)	1.8:1.2	75	161
比較例3	パラミロン	3	Pr (C3)	He (C6)	1.8:1.2	73	158
比較例4	セルロース	3	Pr (C3)	He (C6)	1.8:1.2	93	NA

【0046】

上記実施例及び比較例の 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MiniJet Pro (scientific thermo fisher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 及び80 の曲げ強度、及び23 及び80 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、60、及び80 とした際の実施例1及び比較例1の 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、60、及び80 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 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：C3、長鎖成分：C8の グルカンエステル誘導体における80 曲げ強度、及び80 曲げ弾性率)

図3及び図4は、 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 曲げ強度、及び23 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 (Pr、C3)、長鎖成分としてオクタノイル基 (Oc、C8) 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Prの置換度を示し、図3のグラフの縦軸は23 曲げ強度を示し、図4のグラフの縦軸は23 曲げ弾性率を示す。図3及び図4の結果から、Pr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C6の場合と、C8の場合とでは、鎖長に近いことから、実施例1の、短鎖成分：C3、長鎖成分：C6の グルカンエステル誘導体と、短鎖成分：C3、長鎖成分：C8の 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：C3、長鎖成分：C6である実施例1の グルカンエステル誘導体の、23 における曲げ強度 (40 MPa)、及び23 における曲げ弾性

10

20

30

40

50

率（945 MPa）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：C3、長鎖成分：C8の グルカンエステル誘導体のPr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、Pr置換度を2.5とした（Dss : Dsl = 2.5 : 0.5である）短鎖成分：C3、長鎖成分：C8の 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C8の場合の80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：C3、長鎖成分：C8、Dss : Dsl = 2.5 : 0.5の グルカンエステル誘導体の80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のときの縦軸（曲げ強度）の値であるので、12 MPaであることが分かる。同様に、80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、398 MPaであることが分かる。

10

【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。

20

【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。80 mm × 12 mm × 2.5 mmの試験片の中央に一定の曲げ荷重（1.80 MPa）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 ~ 0.57 mm）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。

30

【0054】

【表2】

	曲げ強度 [MPa]	80°C 曲げ強度 [MPa]	吸水 曲げ強度 [MPa]	曲げ 弾性率 [MPa]	80°C 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 ²]	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

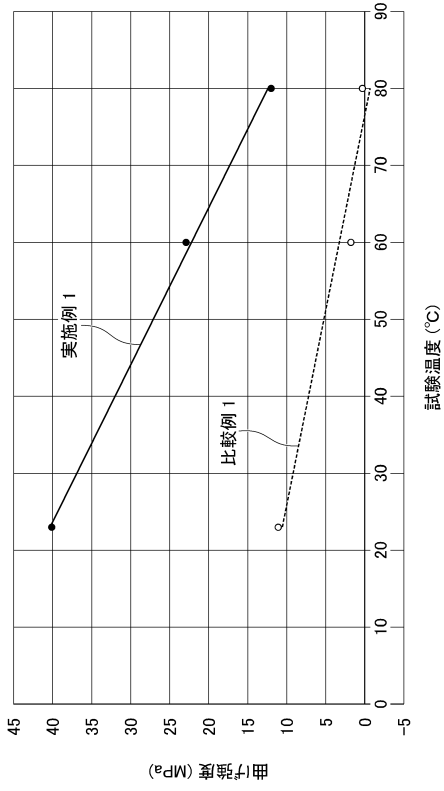
40

【0055】

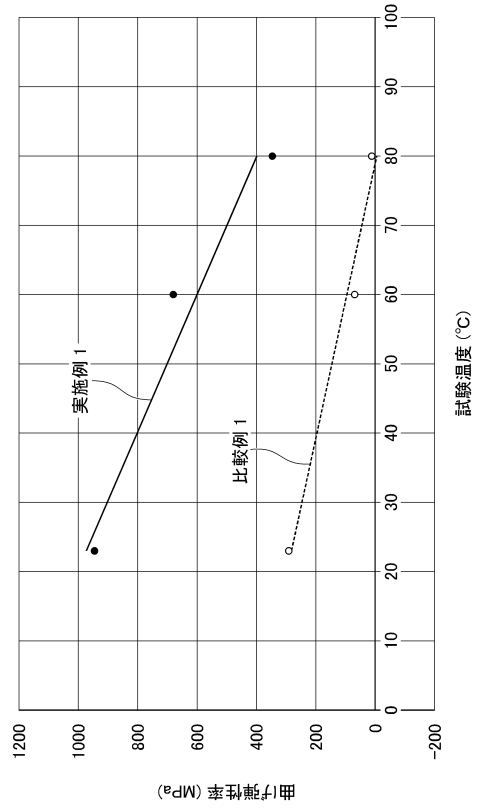
実施例及び比較例の結果から、実施例に係る グルカンエステル誘導体は、比較例に係る グルカンエステル誘導体と比較して、80 曲げ強度及び80 曲げ弾性率が高く耐熱性に優れることが明らかである。これに加えて、好ましい耐水性、剛性、柔軟性が得られ、これらを並立できることが明らかである。

50

【図面】
【図 1】



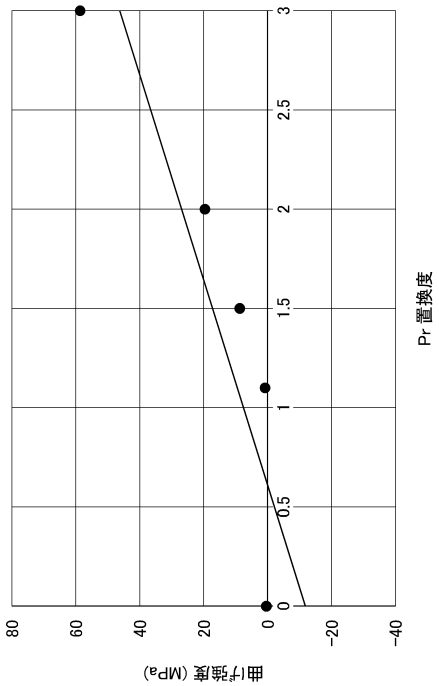
【図 2】



10

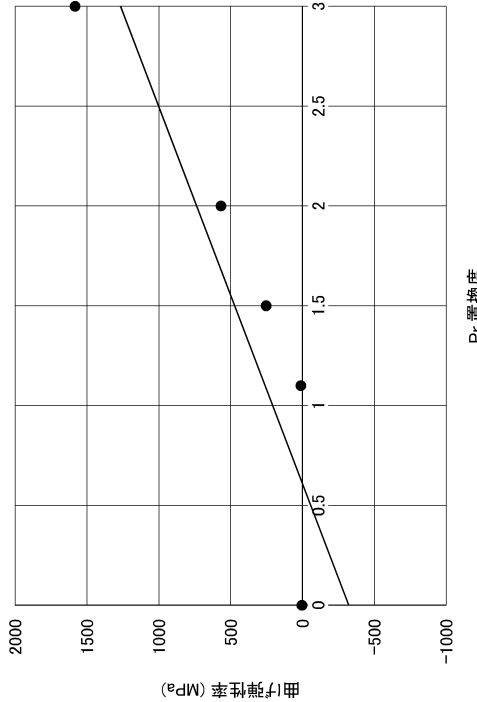
20

【図 3】



30

【図 4】



40

50

フロントページの続き

審査官 三木 寛

- (56)参考文献 国際公開第2020/022250(WO, A1)
特開2017-193667(JP, A)
特開2015-011236(JP, A)
特開2013-130860(JP, A)
特開2016-136171(JP, A)
特開2018-145382(JP, A)
中国特許出願公開第105199001(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08B 37/00
CAplus/REGISTRY(STN)