

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6539282号  
(P6539282)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl.	F I
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J 3/24 CEPZ
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEP
CO8L 5/00 (2006.01)	CO8L 5/00
CO8K 3/38 (2006.01)	CO8K 3/38
CO8B 37/00 (2006.01)	CO8B 37/00 G

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-547003 (P2016-547003)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成27年1月15日 (2015.1.15)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2017-505366 (P2017-505366A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成29年2月16日 (2017.2.16)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/011546		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02015/109064		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成27年7月23日 (2015.7.23)		ウィルミントン、センターロード974.
審査請求日	平成30年1月9日 (2018.1.9)		ピー・オー・ボックス2915、チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/928, 581		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成26年1月17日 (2014.1.17)	(74) 代理人	100127926
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋ポリ $\alpha$ -1, 3-グルカンの溶液の製造およびそれから作製されるポリ $\alpha$ -1, 3-グルカンフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製するための方法であって、  
(a) ポリ - 1, 3 - グルカン、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、前記ポリ - 1, 3 - グルカン、架橋剤を架橋する工程；または  
(b) 架橋剤を、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカン、前記架橋剤を含有する前記水性溶媒組成物に溶解させて、前記ポリ - 1, 3 - グルカン、架橋剤を架橋する工程を含む方法。

【請求項2】

約 0.001 ~ 約 0.3 の範囲のボレート対グルカンモノマーのモル比を生じる濃度で、架橋ポリ - 1, 3 - グルカンと、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物と、ホウ酸イオンとを含有する溶液。

【請求項3】

ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを作製するための方法であって、  
(a) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、  
(i) ポリ - 1, 3 - グルカン、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、前記ポリ - 1, 3 - グルカン、架橋剤を架橋する工程；または

( i i ) 架橋剤を、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1 , 3 - グルカン、前記架橋剤を含有する前記水性溶媒組成物に溶解させて、前記ポリ - 1 , 3 - グルカンに架橋する工程を含む工程と、

( b ) 架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの前記溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの前記溶液を押し出す工程と；

( c ) 前記水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルムを形成する工程とを含む方法。

【請求項 4】

請求項 3 にしたがって作製されるポリ - 1 , 3 - グルカンフィルム。

【請求項 5】

請求項 1 にしたがって作製される溶液を使用して形成される、ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本発明は、全体が参照により本明細書に援用される、2014 年 1 月 17 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 928581 号明細書の優先権の利益を主張するものである。

【0002】

本発明は、ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルムおよびそれらの調製方法に関する。より詳細には、本発明は、苛性アルカリ溶液へのポリ - 1 , 3 グルカンの溶解、ホウ酸またはボレートによる苛性アルカリ溶液の改質、およびそのフィルムの調製に関する。

【背景技術】

【0003】

グルコース系多糖類およびそれらの誘導体は、潜在的な工業的用途を有し得る。

【0004】

セルロースは、このような多糖の典型例であり、ヘキソピラノース単位の - 1 , 4 - D - グリコシド結合を含む。セルロースは、繊維およびフィルム（セロファン）の製造などのいくつかの商業的用途に使用される。工業的用途用のセルロースは、木材パルプから得られる。木材パルプの溶解は、難しい手順である。セロファン製造の場合、セルロースの溶解のための最も一般的に使用される方法は、「ビスコース法」であり、ビスコース法において、セルロースは、セルロース化合物を、水酸化ナトリウムおよび二硫化炭素で処理することによって作製されるキサントゲン酸セルロースに転化される。キサントゲン酸セルロース溶液は、凝固浴中に押し出され、ここで、それは、凝固により再生されて、セルロースフィルムが形成される。セロファンフィルムは、透明度、酸素に対するバリア性、機械的強度などのようないくつかの望ましい特性を有し、それらの特性により、包装フィルムとしての用途をもたらした。しかしながら、欠点は、セロファン製造におけるこのビスコース法の使用であり、これは、有毒化学物質およびかなりの環境コストを伴う。

【0005】

多糖ポリマーの中でも、- 1 , 3 - グリコシド結合を有するグルカンポリマーが、大きな利点を有することが示されている。特許文献 1 には、ポリマー中のヘキソース単位の少なくとも 50 % が - 1 , 3 - グリコシド結合を介して結合されたヘキソース単位、および少なくとも 100 の数平均重合度を有するポリマーを含む多糖繊維の調製が開示された。ストレプトコッカス・サリバリウス ( *Streptococcus salivarius* ) に由来するグルコシルトランスフェラーゼ酵素 ( gtfJ ) を、ポリマーを製造するのに使用した。ポリマーを紡糸溶媒に可溶にするために、ポリマー - 1 , 3 - グルカンにアセチル化した。次に、アセチル化されたポリマーを、トリフルオロ酢酸とジクロロメタンとの混合物に溶解させた。この溶液から、グルカンアセテートの連続した強力

10

20

30

40

50

な繊維を紡糸した。その後、これらのグルカンアセテート繊維を、脱アセチル化して、  
- 1, 3 - グルカンから構成される繊維を形成することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第7, 000, 000号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

誘導体化工程を必要とせずに、セロファンと同等の特性を有する多糖 - 1, 3 - グルカンポリマーから構成されるフィルムを作製することが望ましいであろう。さらに、セルロースのキサントゲン酸化 (xanthation) に必要とされる二硫化炭素などの有害化学物質の使用をなくするのが望ましいであろう。さらに、多糖 - 1, 3 - グルカンポリマーの溶液のレオロジーを改質するための方法の特定が、これらの溶液の加工性の向上を可能にするであろう。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製するための方法であって、(a) ポリ - 1, 3 - グルカン、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程；または(b) 架橋剤を、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカンを、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程を含む方法に関する。

【0009】

本発明は、約0.001～約0.3の範囲のボレート対グルカンモノマーのモル比を生じる濃度で、架橋ポリ - 1, 3 - グルカンと、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物と、ホウ酸イオンとを含有する溶液にも関する。

【0010】

本発明は、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを作製するための方法であって、(a) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、(i) ポリ - 1, 3 - グルカンを、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程；または(ii) 架橋剤を、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカンを、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程を含む工程と、(b) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を押し出す工程と；(c) 水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを形成する工程とを含む方法にも関する。

【0011】

本発明は、(a) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、(i) ポリ - 1, 3 - グルカンを、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程；または(ii) 架橋剤を、約11を超えるpHを有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカンを、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程を含む工程と、(b) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を押し出す工程と；(c) 水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを形成する工程とを含む、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを作製するための方法にしたがって作製されるポリ - 1, 3 - グルカンフィルムにも関する。

【0012】

本発明は、ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルムにも関する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において使用される「フィルム」という用語は、薄い視覚的に連続した材料を指す。

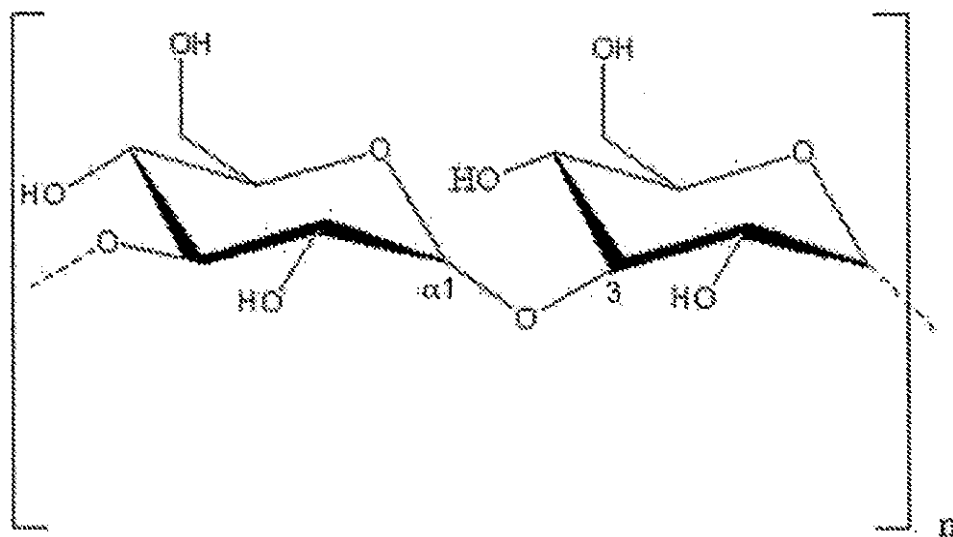
【0014】

本明細書において使用される「包装フィルム」という用語は、物体を部分的にまたは完全に包む、薄い視覚的に連続した材料を指す。

【0015】

「ポリ - 1 , 3 - グルカン」、「 - 1 , 3 - グルカンポリマー」および「グルカンポリマー」という用語は、本明細書において同義的に使用される。ポリ - 1 , 3 - グルカンは、ポリ - 1 , 3 - グルカンの構造が、下式のとおりに示され得る（式中、 $n$  が、8 以上である）ポリマーである。

【化1】



【0016】

グルカンフィルムの直接の競合品は、セルロースフィルムまたは「セロファン」であろう。セロファンには、セルロースのための溶媒の欠如が、二硫化炭素を伴う「ピスコース法」の使用および硫化水素の除去、ならびにいくつかの処理工程を必要とするため、製造のための商業的プロセスが非常に危険であるという欠点がある。セルロースに対するグルカンの向上した溶解性により、アルカリ溶液を用いてグルカンフィルムを製造することが可能になった。典型的に、ほとんどの工業的な塗膜形成プロセスは、キャストフィルム技術と比較してより低いコストおよびより高いスループットのため、押出しによる。しかしながら、非常に低い粘度を有する溶液または高度にずり減粘性の (highly shear thinning) 溶液は、低いポリマー絡み合いによるフィルムの分解のため、押し出されるのに適さない。したがって、溶液を押し出すことができるか否かを決定する溶液レオロジーに対する要件がある。さらに、溶液は、エアギャップを有してまたは有さずに、直接凝固浴中に押し出されるか、または表面に押し出されてから、凝固浴中に取り込まれ得る。押し出し中の架橋網目構造の存在により、加工性が向上される。架橋網目構造は、溶液と比較してより大きい伸長力にかけることができる。架橋網目構造が、直接凝固浴中への押し出しに耐えることができる一方、架橋なしの溶液は、支持体を必要とすることがあり、または押し出しプロセスに耐えられないことがある。架橋網目構造は、部分的に液体であるに過ぎないと考えられ、それにより、ポリマー鎖を結合された網目構造中に保持し、次に、それを、伸長力下で配向することができる。高度に交絡したポリマー網目構造は、溶液中のポリマー濃度の増加によって得られるが、ポリマー濃度の増加によって、溶

液の粘度を増加し得る限度がある。本発明は、ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液の粘度調整剤としてのホウ酸イオン（ホウ酸またはホウ酸ナトリウム中など）の添加に関する。少量のホウ酸およびホウ酸ナトリウムの添加が、塩基水溶液中のポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液の粘度の予想外の増加につながり得ることが発見された。それは、溶液の弾性の増加にもつながる。この改質されたレオロジーは、加工性を向上させ、形成されるフィルムの性質にも影響を与える。

#### 【 0 0 1 7 】

p p m量のホウ酸の添加により、特定の条件下で、特に、ホウ酸対グルカンモノマーのモル比が0 . 0 0 3以上（正確な量は、ポリマー濃度およびポリマー分子量に応じて決まる）である場合、グルカン溶液の粘度がかなり増加される。非常に低い粘度の溶液は、ホウ酸または他のホウ酸塩の添加によって、弾性であり、伸長され得る架橋網目構造へと変換され得る。

#### 【 0 0 1 8 】

添加剤としてのホウ酸には、いくつかの用途がある。ホウ酸は、グアーガム溶液に加えられて、フラッキング液（f r a c k i n g l i q u i d）が作製される。原子。誘導体化されていないグルカン溶液に対するホウ酸イオンの影響は知られていなかった。本発明は、ホウ酸イオンが、苛性アルカリ溶媒中の（1 , 3）グルカンの溶液用のレオロジー改質剤および架橋剤として作用し得ることを示す。

#### 【 0 0 1 9 】

開示される本発明の特定の実施形態に有用なポリ - 1 , 3 - グルカンは、化学的方法を用いて調製され得る。あるいは、このようなポリ - 1 , 3 - グルカンは、ポリ - 1 , 3 - グルカンを産生する、真菌などの様々な生物からそれを抽出することによって調製され得る。開示される本発明の特定の実施形態に有用なポリ - 1 , 3 - グルカンはまた、全体が参照により本明細書に援用される、同一出願人が所有する同時係属中の米国仮特許出願第61 / 532 , 714号明細書に記載されている微生物中に見られる1つまたは複数のグルコシル - トランスフェラーゼ（例えば、g t f J）酵素触媒を用いて、スクロースなどの再生可能資源から酵素的に産生され得る。

#### 【 0 0 2 0 】

ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液は、水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液などの塩基水溶液溶媒中で調製され得る。溶媒組成物としては、以下に限定はされないが、水中のNaOHの混合物（ここで、NaOH組成物は、典型的に、4 ~ 5重量%の範囲である）、水中のKOH（典型的に、7 . 5重量%）の混合物、および水中の水酸化テトラエチルアンモニウム（典型的に、20重量%）の混合物が挙げられる。ポリ - 1 , 3 - グルカンは、せん断を加えることによって、溶媒中に混合される。溶液ポリ - 1 , 3 - グルカンの濃度は、典型的に、約5重量% ~ 約20重量%、好ましくは、約5重量% ~ 約15重量%、より好ましくは、約5重量% ~ 約13重量%、最も好ましくは、約7重量% ~ 約10%の範囲である。

#### 【 0 0 2 1 】

グルカンは、これらの苛性アルカリ溶液への限られた溶解度を有する。溶液中のポリマーの濃度は、特定の値を超えて増加させることができない。軽い架橋度により、ポリマー濃度とは関わりなく、処理を改善するようにレオロジーを操作することができる。ボレートを含む化合物の添加は、ボレートとグルカン上の-OH基との間の結合による一時的な架橋の機会をもたらすものと考えられる。十分なレベルのこれらの一時的な架橋により、増加した粘度および/または増加した弾性を有する軽く架橋された溶液が生成される。この趣旨では、「軽く架橋された」は、ポリマー鎖当たり1 ~ 6モルの反応剤（この場合、ホウ酸イオン）を有するものとして定義される。1000の重合度を有するポリマーの場合、それは、グルカンモノマー1モル当たり0 . 001 ~ 0 . 006モルのホウ酸イオンのモル比であろう。ホウ酸イオンは、ホウ酸またはホウ酸塩から加えられ得る。

#### 【 0 0 2 2 】

ポリ - 1 , 3 グルカンの溶液を調製する好ましい方法は、ポリ - 1 , 3 グルカ

10

20

30

40

50

ンを水中でスラリー化し、次に、濃縮された塩基溶液を加え、溶解するまで混合することである。架橋網目構造を調製するために、ホウ酸イオン（ホウ酸ナトリウムまたはホウ酸の形態など）は、様々な時点で溶液に加えられる得る。ホウ酸イオンは、ポリマーをスラリー化するのに使用される水に、または濃縮された塩基溶液に溶解され得る。ホウ酸イオンはまた、粉末形態で、ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液に加えられる得る。適切な量の塩を添加すると、溶液の粘度が増加して、架橋網目構造が形成される。場合によっては、溶液の色のわずかな変化が、ホウ酸塩の添加の際に観察された。

#### 【 0 0 2 3 】

次に、この架橋網目構造は、物体を形成するのにさらに使用され得る。本発明の一実施形態において、架橋溶液が、フィルムを形成するのに使用され得る。フィルムは、ロッドコーターまたはドローダウンコーターを用いて基材上に溶液を流延することによって生成されるが、スロットダイを介した押出しなどの他の溶液フィルム流延方法によっても生成され得る。フィルム押出し装置の入手性の欠如のため、フィルムを、流延方法のみによって調製したが、フィルム押出しへの変更は、当業者に明らかであろう。基材としては、限定はされないが、ガラス（界面活性剤で被覆されているかまたはされていない）およびポリエステルフィルムが挙げられる。溶液からのフィルムの形成は、主に、フィルムからの塩基水溶液組成物の除去を含む。流延の後、溶液は、一連の乾燥工程にかけられ、乾燥工程は、空気乾燥、凝固、洗浄、空気乾燥および基材から剥がすことを含む。例えば、溶液は、流延され、次に、凝固にかけられて、水性溶媒組成物が除去され、フィルムが形成され、次に、洗浄および乾燥にかけられ得る。凝固の前に、フィルムは、空気乾燥されて、水の一部または全てが除去され得る。凝固媒体は、水または希酸またはアルコールであり得る。凝固および洗浄工程は、フィルムから溶媒組成物を除去するが、ホウ酸イオンも除去し得る。フィルムは、加熱されてもよく、可塑剤の溶液（水またはアルコール中 10 重量 % のグリセロールまたはエチレングリコールなど）に浸漬することによって可塑化されてもよい。工程の正確な順序は、異なる特性のフィルムを得るために変化される。溶媒除去技術に応じて、いくらかの残留溶媒組成物またはその成分が、少量で存在し得ることに留意されたい。したがって、いくらかの量の残留するホウ酸塩が、形成後のフィルム中に存在し得る。残留するホウ酸イオンのレベルに応じて、この残留塩の存在が、フィルム特性に影響を与え得る。例えば、ホウ酸イオンに起因する軽い架橋度はまた、フィルムの乾燥および / またはすすぎの際のスフェルライト形成を防ぐのに十分にグルカンポリマー移動度を阻害し得る。それは、フィルムの強度および / または靱性または溶媒への再溶解に対する抵抗性を向上させ得る。ホウ酸イオンの非存在下で、同じプロセス条件下で水を用いて凝固されたグルカンフィルムは、曇っており、かつ脆い。ボレートの存在は、グルカンポリマー鎖の結晶化を阻害し、水の存在下におけるその移動度を低下させ、水凝固中の曇りおよび脆性を減少させ得る。

#### 【 0 0 2 4 】

用いられるプロセスに応じて、このように得られたフィルムは、クリアで透明であるか、または曇っていることがある。フィルムは、光沢のある外観または光沢のない外観を有し得る。フィルムは、可撓性であり、良好なデッドホールド性 (dead fold characteristic) を示す。フィルムは、加燃および染色され得る。低い結晶含量を有するフィルムは、よりクリアである。メタノール凝固によって形成されたフィルムは、主に、非晶質であり、最もクリアなフィルムである。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明は、架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を作製するための方法であって、( a ) ポリ - 1 , 3 - グルカン、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1 , 3 - グルカンを架橋する工程；または ( b ) 架橋剤を、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1 , 3 - グルカン、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1 , 3 - グルカンを架橋する工程を含む方法に関する。ポリ - 1 , 3 - グルカンは、約 5 重量 % ~ 約 20 重量 % の濃度で、架橋剤を含有する水性溶媒組成

物に溶解され得る。水性溶媒組成物は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、および水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液からなる群から選択され得る。架橋剤は、ホウ酸イオンであり得る。ホウ酸イオンは、ホウ酸またはホウ酸塩の形態で加えられ得る。架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液は、約 0.001 ~ 約 0.3 の架橋剤対グルカンモノマーのモル比を有する。

【0026】

本発明は、約 0.001 ~ 約 0.3 の範囲のポレート対グルカンモノマーのモル比を生じる濃度で、架橋ポリ - 1, 3 - グルカンと、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物と、ホウ酸イオンとを含有する溶液にも関する。

【0027】

本発明はさらに、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを作製するための方法であって、(a) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、(i) ポリ - 1, 3 - グルカンを、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程；または (ii) 架橋剤を、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカンを、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程を含む工程と、(b) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を押し出す工程と；(c) 水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを形成する工程とを含む方法に関する。水性溶媒組成物を除去するための方法は、任意選択的な蒸発工程、続いて、水、希酸またはアルコール中での凝固、続いて、さらなる洗浄工程、および乾燥フィルムを形成するための最終的な乾燥工程を含み得る。

【0028】

本発明はさらにまた、(a) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、(i) ポリ - 1, 3 - グルカンを、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程；または (ii) 架橋剤を、約 11 を超える pH を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1, 3 - グルカンを、架橋剤を含有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1, 3 - グルカンを架橋する工程を含む工程と、(b) 架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1, 3 - グルカンの溶液を押し出す工程と；(c) 水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを形成する工程とを含む、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムを作製するための方法にしたがって作製されるポリ - 1, 3 - グルカンフィルムに関する。

【0029】

本発明はさらにまた、ポリ - 1, 3 - グルカンフィルムに関する。

【0030】

試験方法

以下に続く非限定的な実施例において、以下の試験方法を用いて、様々な報告される特徴および特性を測定した。

【0031】

重合度 (DP) を、マルチ検出器サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 方法によって測定した。この方法を用いて、グルカンポリマーの分子的特徴 (平均分子量および重合度、分子量分布および多分散指数 (PDI)) を測定した。使用されるクロマトグラフシステムは、3つのオンライン検出器：Waters製の示差屈折率計 (DR) 2410、Wyatt Technologies (Santa Barbara, CA)製の多角度光散乱光度計 Heleos (商標) 8+ および Wyatt製の示差毛細管粘度計 Viscostar (商標) と結合された Waters Corporation (Milford, MA)製の Alliance (商標) 2695 分離モジュールであった。データ整理に使用されるソフトウェアパッケージは、Waters製の Empower (商標)

10

20

30

40

50

version 3 (広いグルカン標準、DR検出器のみを用いたカラム校正)およびWyatt製のAstra version 6 (カラム校正を用いない三重検出法 (triple detection method))であった。ポリマー分布の低分子量領域における分離能 (resolution) を向上させるために、Shodex (日本) 製の4つのSECスチレン-ジビニルベンゼンカラム-2つのリニアタイプKD-806 M、KD-802およびKD-801を使用した。移動相は、0.11%のLiCl (Aldrich, Milwaukee, WI) を含むJ. T. Baker (Phillipsburg, NJ) 製のN, N'-ジメチルアセトアミド (DMAc) であった。クロマトグラフ条件は以下のとおりであった: カラムおよび検出器区画における温度: 50°C、試料および注入器区画における温度: 40°C、流量: 0.5 ml/分、注入量: 100 µl。試料調製は、100°Cで一晩振とうしながら、5%のLiClを含むDMAc中の0.5 mg/mLの試料濃度を目標としていた。溶解の後、ポリマー溶液は、室温で保存され得る。

10

#### 【0032】

フィルムの厚さを、ミットヨマイクロメータ (Mitutoyo micrometer)、No. 293-831を用いて測定し、mm単位で報告した。

#### 【0033】

##### 引張試験の準備

定規を用いてフィルムを測定し、Fiskars製のコンフォートループロータリーカッター (comfort loop rotary cutter)、No. 195210-1001を用いて1インチ×3インチ片を切断した。次に、室内条件が65%の相対湿度および70°F ± 2°Fである試験室に試料を運んだ。Mettler天秤モデルAE240を用いて試料の重量を測定した。

20

#### 【0034】

引張特性を、ASTM D882-09にしたがって、1インチのグリップ (grip)、および1インチのゲージ長を用いて、Instron 5500R Model 1122において測定した。引張特性を、最大引張応力および靱性について報告し、MPa単位で報告した。

#### 【実施例】

#### 【0035】

30

##### ポリ - 1, 3 - グルカンの調製

g t f J 酵素調製を用いたポリ - 1, 3 - グルカン、を、参照により本明細書に援用される、同一出願人が所有する同時係属中の米国特許出願公開第2013/0244288号明細書に記載されているように調製した。

#### 【0036】

以下の略語を実施例に使用した。

「DI水」は脱イオン水であり; 「MPa」はメガパスカルであり; 「NaOH」は水酸化ナトリウムであり; 「KOH」は水酸化カリウムであり; 「psi」はポンド毎平方インチであり; 「mm」はミリメートルであり; 「ml」はミリリットルであり; 「mg」はミリグラムであり; 「L」はマイクロリットルであり; 「重量% (wt %)」は重量パーセントであり; 「ppm」は百万分率であり; 「gf」はグラム重量であり; 「gsm」はグラム毎平方メートルであり; 「cm」はセンチメートルであり; 「cP」はセンチポアズであり、 「Mn」は数平均分子量である。

40

「PDI」は多分散指数である。

「DPw」は重量平均重合度である。

#### 【0037】

##### 材料および一般的な方法

水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび硫酸は、EMD Chemicals (Billericia, MA) から入手した。尿素および水酸化テトラエチルアンモニウムは、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から入手した。メタノールは、

50



B . D . H Middle East ( Dubai , UAE ) 製であった。グリセロールは、Acros Organics ( Pittsburgh , PA ) から入手した。

【 0 0 3 8 】

溶液の調製

溶液を、オーバーヘッドスターラー、磁気攪拌子または高せん断ミキサーのいずれかを用いて混合した。十分な混合の後、溶液を、プラスチック遠心分離管に移し、Fisher Scientific製のMarathon 6 K遠心分離機を用いて遠心分離した。溶液の粘度を、Brookfield Engineering Laboratories Synchro - Electric Viscometer、Model RVTを用いて測定した。

10

【 0 0 3 9 】

実施例 1

グルカンポリマーの溶液に対するホウ酸添加の影響

攪拌子を用いてKOHをDI水中で攪拌することによって、7.5重量%のKOHの組成の溶媒混合物を作製した。ポリマーをKOH溶液中で分散させ、磁気攪拌子で一晩攪拌することによって、6.6重量%のグルカンDPw 1250を含有する十分に混合された溶液を調製した。溶液を異なる部分に分けた。異なる量のホウ酸を異なる部分に加え、攪拌によって混合した。溶液の粘度を以下のように測定した。溶液を、目盛り付き遠心分離機バイアルに注ぎ入れ、遠心分離して、全ての気泡を除去し、逆転させ、溶液が15 mlおよび45 mlの目盛りの間を移動するのに必要な時間を書き留めた。溶液の粘度は、その時間を15 mlおよび45 mlの目盛りの間の距離で除算した値に比例すると考えられた。粘度の増加率は、ホウ酸を添加しない溶液と比較した時間の増加率によって計算した。同様の試験を、同じポリマーの7.7重量%および10重量%の溶液を用いて行った。結果が表に示される。

20

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表

グルカンポリマーDPw 1250 の溶液に対するホウ酸添加の影響

実験	溶液中の グルカン%	溶液中の ホウ酸%	ホウ酸: グルカンの モル比	対照と比較した 粘度の増加%
対照	6.6	0	0	0
ホウ酸 添加 1	6.6	0.15	0.05	観察できなかった
ホウ酸 添加 2	6.6	0.47	0.18	65
ホウ酸 添加 3	6.6	0.85	0.34	溶液がゲル化し、 流動しなかった
対照	7.6	0	0	0
ホウ酸 添加 1	7.6	0.05	0.02	23
ホウ酸 添加 2	7.6	0.08	0.03	55
ホウ酸 添加 3	7.6	0.18	0.06	502
ホウ酸 添加 4	7.6	0.39	0.13	溶液がゲル化し、 流動しなかった
ホウ酸 添加 5	7.6	0.54	0.18	溶液がゲル化し、 流動しなかった
対照	10	0.013	0.003	0
ホウ酸 添加 1	10	0.102	0.027	105
ホウ酸 添加 2	10	0.149	0.039	溶液がゲル化し、 流動しなかった

## 【0041】

同様の試験を、DPw 550、800および1050のグルカンポリマーを用いて行った。粘度の増加が、全ての場合において見られた。溶液は、9%のグルカンDPw 550、6.8%のKOHおよび残りの水の組成で作製されていた。溶液のゼロ-せん断粘度を、Brookfield粘度計によって測定したところ、444cPであることが分かった。溶液中に入れたスパチュラによって、糸条（thread line）を引き上げることはできなかった。18.3gmのこの溶液に、0.072gmのホウ酸粉末を混ぜ入れた。溶液中のホウ酸の濃度は0.39%であった。溶液のゼロ-せん断粘度をBrookfield粘度計によって測定したところ、2100cPであることが分かった。したがって、溶液粘度は約5倍増加した。溶液はまた、より弾性になった。溶液中に入れたスパチュラによって、糸条を引き上げることはできなかった。ホウ酸濃度を溶液の約0.9重量%に増加させると、流動しないゲル化した溶液になった。このゲルは弾性であることが分かり、圧縮された後にその形状を回復した。

## 【0042】

実施例 2

水凝固を用いた、ホウ酸で改質された、DPw 1050を有するグルカンポリマーの溶液からのフィルム

攪拌子を用いてKOHをDI水中で攪拌することによって、20重量%のKOHの組成の溶媒混合物を作製した。オーバーヘッドスターラーおよび半月形攪拌パドル(half-moon paddle)を備えたガラス攪拌ロッドを用いて丸底フラスコ中で5分間にわたって、ポリマーを水に分散させて、スラリーを生成することによって、10重量%のグルカンDPw 1050を含有する十分に混合された溶液を調製した。溶媒混合物の最終的な濃度が水中7.5重量%のKOHになるように、上記の溶媒混合物をポリマースラリーに加えた。2時間攪拌した後、ポリマーは溶媒に溶解した。ホウ酸を、常に攪拌しながら溶液にゆっくりと加えたところ、ホウ酸対グルカンの0.006のモル比が得られた。溶液中のホウ酸の濃度は、全溶液を基準にして0.02重量%であった。溶液をさらに20分間攪拌させた。溶液を遠心分離して、気泡を除去した。制御された量の溶液をガラスプレート上に注ぐことによって、フィルムを流延し、次に、ロッドコーターにおける254 $\mu$ mのロッドを用いてドロダウンした。フィルムを2時間にわたって空気中で乾燥させた。次に、それを水浴に入れ、一晚浸漬しておいた。フィルムを浴から取り出し、乾燥させた。次に、それを5秒間にわたって水に入れ、ガラスプレートから剥がし、ポリエチレンシート上で空気乾燥させた。このように得られたフィルムは、21.59 $\mu$ mの厚さを有し、肉眼でわずかに曇って見え、8%の最大歪み、25.6MPaの引張強度、および1MPaの靱性を有していた。

【0043】

#### 実施例3a

メタノール凝固を用いた、ホウ酸で改質された、DPw 1050を有するグルカンポリマーの溶液からのフィルム

実施例1と同じ方法で溶液を調製した。制御された量の溶液をガラスプレート上に注ぐことによって、フィルムを流延し、次に、ロッドコーターにおける254 $\mu$ mのロッドを用いてドロダウンした。フィルムを2時間にわたって空気中で乾燥させた。次に、それをメタノール浴に入れ、一晚浸漬しておいた。フィルムを浴から取り出し、乾燥させた。次に、それを5秒間にわたって水に入れ、ガラスプレートから剥がし、ポリエチレン袋上で空気乾燥させた。このように得られたフィルムは、20.32 $\mu$ mの厚さを有し、肉眼でクリアであるように見え、13%の最大歪み、25MPaの引張強度および2MPaの靱性を有していた。

#### 実施例3b

メタノール凝固を用いた、ホウ酸で改質された、DPw 1250を有するグルカンポリマーの溶液からのフィルム

攪拌子を用いてKOHをDI水中で攪拌することによって、20重量%のKOHの組成の溶媒混合物を作製した。オーバーヘッドスターラーおよび半月形攪拌パドルを備えたガラス攪拌ロッドを用いて丸底フラスコ中で、5分間にわたってポリマーを水に分散させて、スラリーを生成することによって、10重量%のグルカンDPw 1250を含有する十分に混合された溶液を調製した。溶媒混合物の最終的な濃度が7.5重量%のKOHになるように、上記の20%のKOH溶媒混合物をポリマースラリーに加えた。2時間攪拌した後、ポリマーは溶媒に溶解した。ホウ酸を、常に攪拌しながら溶液にゆっくりと加えたところ、ホウ酸対グルカンの0.006のモル比が得られた(全溶液を基準にして0.022重量%)。溶液をさらに20分間攪拌させた。溶液を遠心分離して、気泡を除去し、直ちに流延するか、または使用まで-5℃で保存した。制御された量の溶液をガラスプレート上に注ぐことによって、フィルムを流延し、次に、ドクターブレードを用いてドロダウンした。フィルムを2時間にわたって空気中で乾燥させた。次に、それをメタノール浴に入れ、一晚浸漬しておいた。フィルムを浴から取り出し、乾燥させた。次に、それを5秒間にわたって水に入れ、ガラスプレートから剥がし、クリーンルーム用雑巾(clean room wipe)上で空気乾燥させた。このように得られたフィルムは、58.42 $\mu$ mの厚さを有し、肉眼でクリアであるように見え、24%の最大歪み、および5

0 M P a の破断応力を示した。このように形成されたフィルムの靱性は 1 0 M P a であった。

【 0 0 4 4 】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

- 1 . 架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を作製するための方法であって、
  - ( a ) ポリ - 1 , 3 - グルカン を、約 1 1 を超える p H を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、前記ポリ - 1 , 3 - グルカン を架橋する工程 ; または
  - ( b ) 架橋剤を、約 1 1 を超える p H を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1 , 3 - グルカン を、前記架橋剤を含有する前記水性溶媒組成物に溶解させて、前記ポリ - 1 , 3 - グルカン を架橋する工程
 を含む方法。
- 2 . 前記ポリ - 1 , 3 - グルカン が、約 5 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の濃度で、架橋剤を含有する前記水性溶媒組成物に溶解される、上記 1 に記載の方法。
- 3 . 前記水性溶媒組成物が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、および水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。
- 4 . 前記架橋剤がホウ酸イオンである、上記 1 に記載の方法。
- 5 . 前記ホウ酸イオンが、ホウ酸またはホウ酸塩の形態で加えられる、上記 1 に記載の方法。
- 6 . 架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの前記溶液が、約 0 . 0 0 1 ~ 約 0 . 3 の架橋剤対グルカンモノマーのモル比を有する、上記 1 に記載の方法。
- 7 . 約 0 . 0 0 1 ~ 約 0 . 3 の範囲のボレート対グルカンモノマーのモル比を生じる濃度で、架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンと、約 1 1 を超える p H を有する水性溶媒組成物と、ホウ酸イオンとを含有する溶液。
- 8 . ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルムを作製するための方法であって、
  - ( a ) 架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を作製する工程であって、
    - ( i ) ポリ - 1 , 3 - グルカン を、約 1 1 を超える p H を有する水性溶媒組成物に溶解させて、ポリ - 1 , 3 - グルカンの溶液を得て、次に、架橋剤を加えて、前記ポリ - 1 , 3 - グルカン を架橋する工程 ; または
    - ( i i ) 架橋剤を、約 1 1 を超える p H を有する水性溶媒組成物に加え、次に、ポリ - 1 , 3 - グルカン を、前記架橋剤を含有する前記水性溶媒組成物に溶解させて、前記ポリ - 1 , 3 - グルカン を架橋する工程
 を含む工程と、
  - ( b ) 架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの前記溶液を、表面に接触させるか、または架橋ポリ - 1 , 3 - グルカンの前記溶液を押し出す工程と ;
  - ( c ) 前記水性溶媒組成物を除去して、ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルムを形成する工程と
 を含む方法。
- 9 . 前記水性溶媒組成物を除去する工程が、任意選択的な蒸発工程、続いて、水、希酸またはアルコール中での凝固、続いて、さらなる洗浄工程、および乾燥フィルムを形成するための最終的な乾燥工程を含む、上記 8 に記載の方法。
- 1 0 . 上記 8 にしたがって作製されるポリ - 1 , 3 - グルカンフィルム。
- 1 1 . ポリ - 1 , 3 - グルカンフィルム。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 デボラ・フラナガン・マスーダ  
アメリカ合衆国デラウェア州 19810・ウィルミントン・ヤードレーレーン 123
- (72)発明者 ヴィンディヤ・ミシュラ  
アメリカ合衆国デラウェア州 19803・ウィルミントン・フォークロード 402・アパートメン  
ト 3シー 5
- (72)発明者 アンドレア・エム・パーティコン  
アメリカ合衆国デラウェア州 19938・クレイトン・ピーオーボックス 476・トリートイーレ  
ーン 32

審査官 藤田 雅也

- (56)参考文献 国際公開第 2014/165881 (WO, A1)  
国際公開第 2013/101854 (WO, A1)  
国際公開第 2013/036968 (WO, A1)  
特開 2008-133474 (JP, A)  
特開平 10-298205 (JP, A)  
特開昭 60-226830 (JP, A)  
特表 2010-510335 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28  
99/00  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08B 1/00 - 37/18  
JSTPlus (JDreamIII)  
JST7580 (JDreamIII)