

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-529260

(P2015-529260A)

(43) 公表日 平成27年10月5日(2015.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08B 37/00 (2006.01)	C08B 37/00	K 4B018
A61K 9/06 (2006.01)	A61K 9/06	4C076
A61K 9/22 (2006.01)	A61K 9/22	4C083
A61K 9/20 (2006.01)	A61K 9/20	4C090
A61K 47/36 (2006.01)	A61K 47/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-527931 (P2015-527931)
 (86) (22) 出願日 平成25年8月23日 (2013. 8. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年4月14日 (2015. 4. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/067547
 (87) 国際公開番号 W02014/029871
 (87) 国際公開日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/692, 770
 (32) 優先日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12181751.4
 (32) 優先日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

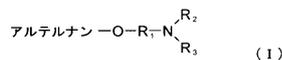
(71) 出願人 506352278
 クローダ インターナショナル パブリック
 ク リミテッド カンパニー
 イギリス国, ディーエヌ14 9エーエー
 , イースト ヨークシャー, グール, スネ
 イス, コウィック ホール
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基によって官能化されている、アルテルナンポリサッカロイド。

(57) 【要約】

官能基としてプロトン化されることができる、窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基を含み、そして以下の式、例えば：



(式中、

R₁ は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約100の炭素原子を有する炭化水素基であり、

R₂ および R₃ は、それぞれ、水素または1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約20の炭素原子を有する炭化水素基であり、R₂ および R₃ は同じであるかまたは異なることができ、またはR₂ および R₃ は、それらが結合する窒素とともに4～8員複素環を形成でき；該環は1つまたは2つ以上のさらなる同素環または複素環と縮合していることができ、該窒素は、二重結合によってR₂ またはR₃ 基の1つに結合して

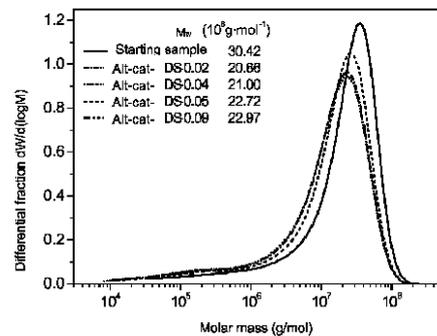
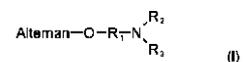


Fig. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

官能基としてプロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基を含む、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドであって、該窒素基がエーテル架橋を介してアルテルナンポリサッカロイドに結合している、官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項 2】

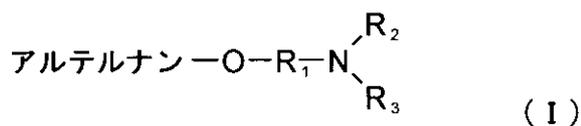
該窒素基が、第 1 級アミン基、第 2 級アミン基、第 3 級アミン基、第 4 級アミン基またはイミノカルバメート基から選択される、請求項 1 に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

10

【請求項 3】

式 (I) :

【化 1】



(式中、

20

R_1 は、1 種または 2 種以上のヘテロ原子を含むことができる 1 ~ 約 100 の炭素原子を有する炭化水素基であり、

R_2 および R_3 は、それぞれ水素または 1 種もしくは 2 種以上のヘテロ原子を含むことができる 1 ~ 約 20 の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R_2 および R_3 は、同じであるかまたは異なることができ、

または R_2 および R_3 は、それらが結合する窒素とともに 4 ~ 8 員複素環を形成でき、該環は 1 つまたは 2 つ以上のさらなる同素環または複素環と縮合していることができ、該窒素は、 R_2 または R_3 基の 1 つに二重結合によって結合していることができ、そして次に正電荷を有し、

式 (I) 中の窒素は任意選択的にプロトン化されており、そして

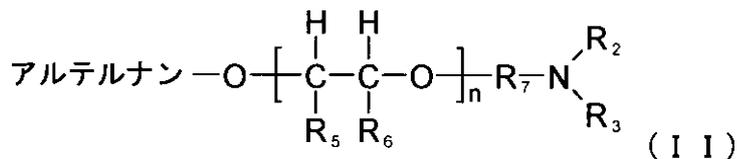
30

残基 R_1 、 R_2 および R_3 は、複数の $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基中で相互から独立して選択されることができる。) の構造を含む、請求項 1 または 2 に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項 4】

式 (II) :

【化 2】



40

(式中、 R_2 および R_3 請求項 2 中で特定されたとおりに規定され、

n は、1 ~ 約 30 の整数であり、

R_5 および R_6 は、H または 1 ~ 約 6 の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、

R_5 および R_6 は、 $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6\text{O})-$ 単位において同じまたは異なる意味を有し、そして $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6\text{O})-$ 単位中のそれぞれの R_5 および R_6 は、別の $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})-$ 単位中のそれぞれの R_5 および R_6 から独立して選択

50

されることができ、

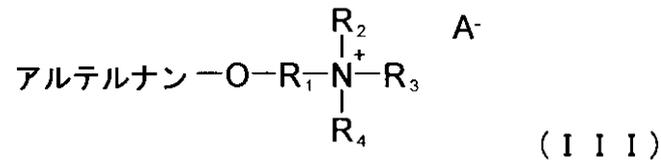
R_7 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約10の炭素原子を有する炭化水素基であり、

数 n および 残基 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、複数の $-[CHR_5 - CHR_6 - O]_n R_7 N R_2 R_3$ 基において、相互から独立して選択されることができ、

そして式 (I I) 中の窒素は任意選択的にプロトン化されている。) の構造を含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項 5】

式 (I I I) :



10

(式中、

R_1 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約100の炭素原子を有する炭化水素基であり、

20

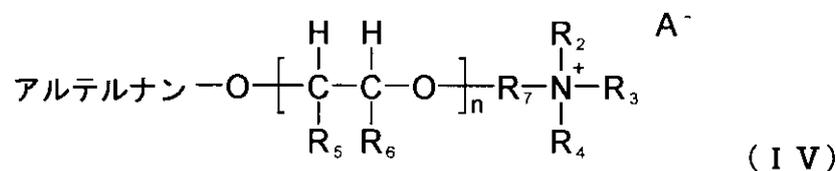
R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約20の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R_2 、 R_3 および R_4 は同じであるかまたは異なることができ、

残基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、複数の $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基中において相互に独立して選択されることができ、

そして A^- はアニオンである。) の構造を含む、請求項 1 または 2 に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項 6】

式 (I V) :



30

(式中、

n は、1～約30の整数であり、

40

R_2 、 R_3 および R_4 は請求項 4 中で特定されたとおりに規定されており、

R_5 および R_6 は、H または 1～約6の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、 R_5 および R_6 は、 $-(CHR_5 - CHR_6 O) -$ 単位において同じまたは異なる意味を有することができ、そして $-(CHR_5 - CHR_6 O) -$ 単位中のそれぞれの R_5 および R_6 は、別の $-(CHR_5 - CHR_6 - O) -$ 単位中のそれぞれの R_5 および R_6 から独立して選択されることができ、

R_7 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約10の炭素原子を有する炭化水素基であり、

そして数 n および 残基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、複数の $-[CHR_5 - CHR_6 - O]_n R_7 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基中において相互から独立して選択されるこ

50

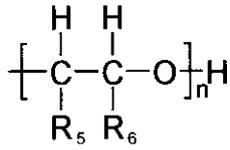
とができ、

そしてA⁻はアニオンである。)の構造を含む、請求項1、2または5に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項7】

式(V)

【化5】



10

(式中、

式(V)の基は、エーテル架橋を介してアルテルナンポリサッカロイドに結合しており

nは、1～約30の整数であり、

R₅およびR₆は、Hまたは1～約6の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、R₅およびR₆は、-(CHR₅-CHR₆O)-単位において同じまたは異なる意味を有することができる、そして-(CHR₅-CHR₆O)-単位中のそれぞれのR₅およびR₆は、別の-(CHR₅-CHR₆-O)-単位中のそれぞれのR₅およびR₆から独立して選択されることができる。)の基の1つまたは2つ以上をまた含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

20

【請求項8】

3,000g/mol超～60,000,000g/molの範囲の平均分子量Mwを有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項9】

該アルテルナン中で官能化されたヒドロキシル基の平均数がアンヒドログルコース単位当たり0.02～3である、請求項1～8のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

30

【請求項10】

架橋されている、請求項1～9のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項11】

アニオン基をまた含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項12】

水溶性である、請求項1～11のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

40

【請求項13】

微細構造でなく、そして特に極細繊維でない、請求項1～12のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【請求項14】

プロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基でアルテルナンポリサッカロイドを官能化する方法であって、該アルテルナンがアルカリ性成分の添加によりそうした窒素基を含む官能化剤と液体反応媒体中で反応する、方法。

【請求項15】

該液体反応媒体がアルコールのみを含むかまたは主としてアルコールを含む、請求項14に記載の方法。

50

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイドを含むか、または請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の官能化されたアルテルナンポリサッカロイドからなる、組成物、特に化粧品組成物、医薬品組成物、傷保護剤、超音波ゲル、コーティング剤、クリーニングまたは洗濯添加物、織物繊維のためのサイズ剤、シンプレックスクリエーター、紙処理または製造剤、水処理剤、掘削流体、食料、食品添加物、吸着剤、殺生剤、封入剤、農業組成物、錯化剤、乳化剤、界面活性剤、粘度調整剤、結合剤、接着剤、保護コロイド、分散剤、イオン交換剤、硬水軟化剤、凝固剤、乾燥添加物、結露防止添加物または掘削添加物。

【請求項 17】

化粧品組成物、医薬品組成物、傷保護剤、超音波ゲル、コーティング剤、クリーニングまたは洗濯添加物結合剤、紙処理または製造剤、水処理剤、掘削流体、食料、食品添加物、殺生剤、封入剤、農業組成物、錯化剤、乳化剤、界面活性剤、粘度調整剤、結合剤、接着剤、保護コロイド、分散剤、イオン交換剤、硬水軟化剤、凝固剤、乾燥添加物、結露防止添加物、織物繊維のためのサイズ剤、シンプレックスクリエーターまたは掘削添加物中の、単独成分としての、または追加成分としての、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項において特定された官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロトン化されることができ窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基で官能化されたアルテルナンポリサッカロイド、その製造方法、およびその応用に関する。

【背景技術】

【0002】

アルテルナン(CAS登録番号: 136510-13-9)は、交互の -1, 3 および -1, 6 - グリコシド結合によって接続されているアンヒドログルコース単位でできたサッカロイドである。したがってアルテルナンは、グルカンの群に属する。アルテルナンおよびアルテルナンを製造するための方法は、従来技術から公知であり、そして例えば、Jeanesら(1954) J. Am. Chem. Soc., 76: 5041 ~ 5052、Misakiら(1980) Carbohydr. Res., 84: 273 ~ 285、CoteおよびRobyt(1982)、Carbohydr. Res., 101: 57 ~ 74、Cote(1992)、Carbohydrate Polymers 19、249 ~ 252、国際公開第00/47727号パンフレット、米国特許第5、702、942号明細書、米国特許出願公開第20060127328号明細書、PCT/EP2008/051760明細書に記載されている。

【0003】

最先端のものは、誘導体化されたアルテルナンを記載する。乳化剤としてのアルテルナンカルボン酸エステルおよびそれらの使用は、国際公開第2010/043423A1号パンフレットで公知である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、新規な特性を有するアルテルナンを提供することである。具体的用途のために好適なアルテルナンを与えるであろう新規な特性を達成することが期待されている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この課題は、官能化されたアルテルナン、特に特許請求項1に記載された官能化されたアルテルナンによって達成される。請求項1のサブクレームは、官能化されたアルテルナ

10

20

30

40

50

ンのさらに具体的な実施形態を記載する。

【0006】

官能化されたアルテルナンは、官能基としてプロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基を含むことが示されている。両方の場合において、カチオン性アルテルナンを得ることができる。プロトン化されることができる窒素基の場合、カチオン性アルテルナンは、プロトン化を通して得ることができる。しかし、本発明は、プロトン化された形態およびプロトン化されていない形態の両方を含む。

【0007】

この窒素基は、またエーテル架橋とも呼ばれる、エーテル基を介してアルテルナンポリサッカロイドに結合している。これは、具体的には、窒素基が主鎖に直接結合しているエーテル基を介してアルテルナン主鎖にそれぞれ結合していることを意味する。アルテルナン主鎖は、交互の - 1 . 3 結合および - 1 . 6 - グリコシド結合により主として結合するアンヒドログルコース単位からなる。アンヒドログルコース単位は、ヒドロキシ基を含む。「主鎖に直接結合している」は、エーテル基がアルテルナンのヒドロキシ基から生じており、該ヒドロキシ基が該エーテル基に転化していることを意味する。官能化の間に、これらのヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていない（例えばアルテルナン前駆体）アルテルナンのヒドロキシ基は、エーテル基 - O - に転化され、そして窒素基が、例えば、具体的な実施形態を記載する下記式 (I) ~ (I V) に記載されたように結合する。1つまたは2つ以上の窒素基は、該エーテル基の1つを介してアルテルナンポリサッカロイドに結合することができる。本発明の官能化されたアルテルナンは、官能基としてプロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基を含むアルテルナン - エーテルである。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、対応する非官能化アルテルナン前駆体と比較した、第4級アンモニウム基によって官能化されたアルテルナンポリサッカロイドでのモルマス分布および特徴的な種々のDS値を示す。

【図2】図2は、水溶液中での、対応する非官能化アルテルナン前駆体と比較した、第4級アンモニウム基によって官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの流動挙動を示す。

【図3】図3は、溶液状態を決定するために、水溶液中での、対応する非官能化アルテルナン前駆体と比較した、第4級アンモニウム基によって官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの動的粘弾性での周波数スイープを表す。

【図4】図4は、吸着前のおよび紙パルプを用いてカチオン性アルテルナンの吸着量を計算した後のクロマトグラムを示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

用語「窒素基」は少なくとも1つの窒素原子を含む官能基のための略記である。

【0010】

具体的な窒素基は、好ましくは、第1級アミン基、第2級アミン基、第3級アミン基、第4級アミン基から選択される。さらに窒素基は、イミノカルバメート基である。

【0011】

プロトン化されることができる窒素基および恒久的に正電荷を有する窒素基はまた、本願中において用語「窒素基」を使用して結合して記載される。

【0012】

用語「プロトン化されることができる窒素基」は、窒素それ自身においてプロトン化されていることができる基を意味する。

【0013】

本発明は、したがって、プロトン化後のあるpH条件下においてカチオン基であるか、または永続的なカチオン基である官能性窒素基を有する官能化されたアルテルナンポリサ

10

20

30

40

50

ツッカロイドをいう。

【0014】

この発明の目的のために、用語「第4級アンモニウム基」および「第4級アミン基」は、同じ官能基を記載する。第4級アンモニウム基は、有機残基および永続的な正電荷を特徴とする第4級窒素原子を有するアンモニウム基を記載する。

【0015】

この発明において、用語「窒素基で官能化されたアルテルナン」は、プロトン化されることができる窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基が化学的な方法によって結合されたアルテルナンを記載する。用語「窒素基で官能化されたアルテルナン」の代わりに、用語「官能化されたアルテルナン」は、同じ概念のための略記としてまた使用される。「官能化されたアルテルナン」の別の表現は、用語「誘導体化されたアルテルナン」である。

10

【0016】

驚くべきことに、官能化されたアルテルナン、またはその具体的な実施形態が、以下の有益な特性を示すことが見出された。

- 非常に良好な水溶解度
- 改質されていないアルテルナンと比較して、増加した透明性
- 改質されていないアルテルナンより数桁大きい粘度を有する濃縮水溶液を生成する能力
- 非常に透明なヒドロゲルを生成する能力
- アニオン性ポリマーを有する錯体と呼ばれる単一構造を作る能力
- 非常に低いpHにおいてすら官能基の高い安定性
- 分子量下げ、そしてそれによってオリゴマー単位またはモノマー単位において官能基を保持する可能性。

20

【0017】

用語「アルテルナン」は、上記で既に規定した物質を記載する。本発明において、用語「アルテルナン」は、アルテルナンポリサッカロイドをいう。下記の「アルテルナンポリサッカロイド」の代わりにまた使用されるであろうより短い用語「アルテルナン」は、したがって、本発明の以下の記載の目的のためのポリサッカロイドをいう。用語「ポリサッカロイド」は、少なくとも3000g/mol、好ましくは少なくとも5000g/molの平均モル質量（質量平均分子量）Mwを有するポリサッカロイドをいう。

30

【0018】

アルテルナンは、好ましくは、細菌性酵素によって、特にアルテルナンスクララーゼによって生成され、この用語は、本発明の目的のために、天然由来のアルテルナンスクララーゼまたは改質されたアルテルナンスクララーゼを含む。用語「改質されたアルテルナンスクララーゼ」は、例えば、化学的にまたは遺伝子学的に改質されたアルテルナンスクララーゼを含む。アルテルナンスクララーゼの可能な改質は、アミノ酸の転化（mutation）、挿入、削除、および/または切断（truncation）である。天然のおよび改質されたアルテルナンスクララーゼ酵素は、国際特許出願である国際公開第2000/47727号パンフレットおよび国際公開第2008/098975号パンフレット中にとりわけ記載されている。

40

【0019】

ある態様は、その分子が少なくとも10、好ましくは少なくとも100、または少なくとも1000、または少なくとも10000、または少なくとも100000、しかしまたさらに好ましくは少なくとも150000のある程度の重合（DP）を主としてまたは独占的に有する官能化されたアルテルナンを示す。好ましい定義中で用語「主として」は、特定の最小のDPを有するアルテルナン分子の比率が、全アルテルナン分子の全質量に対して、95wt%超、またはさらに好ましくは97wt%超、またはまださらに好ましくは99wt%超の濃度を有することを意味する。

【0020】

50

上記のおよびさらなる態様と組み合わせることができる特定の態様において、官能化されたアルテルナンは、3、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、またはさらに好ましくは5、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、10、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、または20、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、または最も好ましくは50、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、100、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、または500、000 g/mol ~ 60、000、000 g/molの範囲の平均分子量Mwを有する。他の範囲は、1、000、000 g/mol ~ 60、000、000 g/mol、5、000、000 g/mol ~ 60、000、000 g/molおよび10、000、000 g/mol ~ 60、000、000 g/molである。

10

【0021】

また別の好ましい態様において、官能化されたアルテルナンは、12、000、000 ~ 30、000、000 g/mol、さらに好ましくは14、000、000 ~ 28、000、000 g/mol、またさらに好ましくは16、000、000 ~ 26、000、000 g/mol、最も好ましくは19、000、000 ~ 23、000、000 g/molの範囲の平均分子量Mwを有する。このMwを有する官能化されていないアルテルナン前駆体は、切断されたアルテルナンスクラーゼを使用して生成できる。切断されたアルテルナンスクラーゼ、このタイプの専門化したアルテルナンの生成方法、およびアルテルナンそれ自体は、国際出願PCT/EP2008/051760（本明細書において明確にこれを引用する）中に記載されている。

20

【0022】

平均分子量(Mw)を決定するための方法は、当業者に知られており、そして、例えば、示差屈折率計およびMALLS（マルチアングルレーザー光散乱）等の対応する検出方法と組み合わせたGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）を使用する測定方法を含む。GPC-MALLSを使用する本発明とともに、分子量分布(MMD)および平均分子量(Mw)を決定するための好ましい方法が「一般的な方法」の章中に記載される。

【0023】

特定の態様のために下記に記載された用語は以下の意味を有する：

【0024】

上記および下記式中において、用語「アルテルナン」は、アルテルナンポリサッカロイド分子をいう。「アルテルナン」に結合した酸素は、官能化されていないアルテルナンからのヒドロキシ基からの酸素である。アルテルナン中でアンヒドログルコース単位は、C-2、C-3、C-4および/またはC-6位における自由OH基において官能化されていることができる。アルテルナンでの交互の結合タイプは、アンヒドログルコース単位のC-2およびC-4位における全てのOH基、およびC-3およびC-6位における約50%のOH基が、官能化に使用可能であることを意味する。本発明の官能化されたアルテルナンは、したがって、ポリマーのアンヒドログルコース単位のC-2、C-3、C-4および/またはC-6位において主として官能化を含む。

30

【0025】

本発明において、用語「アルキル基」は、一価の、直鎖または分枝、飽和の炭化水素基をいう。アルキル基は、オキソ、ヒドロキシ、アルコキシ、カルボキシ、アルデヒド、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、ニトロ、フルオロ、クロロ、プロモおよび/またはヨードから選択される1種または2種以上の官能基で置換されていることができる。好ましいアルキル基は、特に、メチル(-CH₃)、エチル(-CH₂CH₃)、プロピル(-CH₂CH₂CH₃)、イソプロピル(-CH(CH₃)₂)、ブチル(-CH₂CH₂CH₂CH₃)、イソブチル(-CH₂CH(CH₃)CH₃)およびtert-ブチルを含む。

40

【0026】

本発明において、用語「アルキレン基」は、二価の、直鎖または分枝、飽和の炭化水素基をいう。アルキレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換

50

基で特徴付けられていることができる。特に好ましいアルキレン基は、メチレン(-CH₂-)、エチレン(-CH₂CH₂-)、プロピレン(-CH₂CH₂CH₂-)、イソプロピレン(-CH₂CH(CH₃)-)、ブチレン(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)およびイソブチレン(-CH₂CH(CH₃)CH₂-)、であり、ここでメチレンが最も好ましい。

【0027】

本発明において、用語「アルケニル基」は、1つまたは2つ以上のC-C二重結合を特徴とする、一価の、直鎖または分枝炭化水素基をいう。アルケニル基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。好ましいアルケニル基は、「ビニル」としてまた知られている、エテニル(CH₂=CH-)である。

10

【0028】

本発明において、用語「アルケニレン基」は、1つまたは2つ以上のC-C二重結合を特徴とする、二価の、直鎖または分枝の、炭化水素基をいう。アルケニレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。

【0029】

本発明において、用語「アルキニル基」は、1つまたは2つ以上のC-C三重結合を特徴とする、一価の、直鎖または分枝の、炭化水素基をいう。アルキニル基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。一つ例はエチニル基(H-C≡C-)である。

20

【0030】

本発明において、用語「アルキニレン基」は、1つまたは2つ以上のC-C三重結合を特徴とする、二価の、直鎖または分枝の、炭化水素基をいう。アルキニレン基は、アルキレン基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。

【0031】

本発明において、用語「シクロアルキル基」は、好ましくは、一、二または三環式の炭素環でできている(ここで、この環は縮合されているか、そうでなければ結合していることができる)、一価の、飽和または部分的に不飽和の、非芳香族炭素環式基をいう。シクロアルキル基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、シクロアルキル基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

30

【0032】

本発明において、用語「シクロアルキレン基」は、好ましくは、一、二または三環式炭素環でできた、二価の、飽和または部分的に不飽和の、非芳香族炭素環式基(ここで、この環は縮合されているか、そうでなければ結合していることができる)をいう。シクロアルキレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、シクロアルキレン基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

40

【0033】

本発明において、用語「ヘテロシクロアルキル基」は、好ましくは、一、二または三環式炭素環でできた、一価の、飽和または部分的に不飽和の、非芳香族炭素環式基(ここで、この環は縮合されているか、そうでなければ結合していることができ、そして環系中の1つまたは2つ以上の炭素原子はまた、ヘテロ原子、特に窒素、酸素または硫黄によって置換されている)をいう。ヘテロシクロアルキル基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、ヘテロシクロアルキル基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはア

50

ルキニル基で特徴付けられていることができる。

【0034】

本発明において、用語「ヘテロシクロアルキレン基」は、好ましくは、一、二または三環式炭素環でできた、二価の、飽和または部分的に不飽和の、非芳香族炭素環式基（ここで、この環は縮合されているか、そうでなければ結合していることができる、そして環系中の1つまたは2つ以上の炭素原子は、ヘテロ原子、特に窒素、酸素または硫黄によって置換されている）をいう。ヘテロシクロアルキレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、ヘテロシクロアルキレン基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

10

【0035】

本発明において、用語「アリール基」は、好ましくは一、二または三環式である一価の環状芳香族基（ここでこの環は縮合されているか、そうでなければC-C結合を通して結合していることができる）をいう。いくつかの例は、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラシルおよびフェナントリルである。アリール基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、アリール基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

【0036】

本発明において、用語「アリーレン基」は、好ましくは一、二または三環式である二価の環状芳香族基（ここでこの環は縮合されているか、そうでなければC-C結合を通して結合していることができる）をいう。いくつかの例は、フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、アントラシレンおよびフェナントリレンである。アリーレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、アリーレン基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

20

【0037】

本発明において、用語「ヘテロアリール基」は、好ましくは一、二または三環式である、一価の環状芳香族基（ここでこの環は縮合されているか、そうでなければC-C結合を通して結合していることができ、そして環系中の1つまたは2つ以上の炭素原子はまた、ヘテロ原子、特に窒素、酸素または硫黄によって置換されている）をいう。ヘテロアリーレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、ヘテロアリール基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

30

【0038】

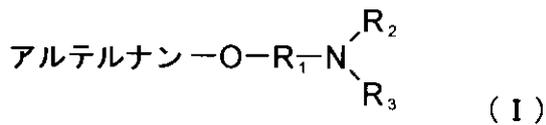
本発明において、用語「ヘテロアリーレン基」は、好ましくは一、二または三環式である二価の環状芳香族基（ここでこの環は縮合されているか、そうでなければC-C結合を通して結合していることができ、そして環系中の1つまたは2つ以上の炭素原子はまた、ヘテロ原子、特に窒素、酸素または硫黄によって置換されている）をいう。ヘテロアリーレン基は、アルキル基のための上記のような1種または2種以上の置換基で特徴付けられていることができる。さらに、ヘテロアリール基は、置換基として、上記で規定したようなアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基で特徴付けられていることができる。

40

【0039】

一態様では、本発明は、以下の式(I)によって記載される官能化されたアルテルナンポリサッカロイドに関する：

【化 1】



【0040】

式中、

R_1 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約100の炭素原子を有する炭化水素基である。 10

R_2 および R_3 は、それぞれ、水素、または1つもしくは2つ以上のヘテロ原子を含むことができる1～約20の炭素原子を有する炭化水素基であり、ここで R_2 および R_3 は同じであるかまたは異なることができ、または R_2 および R_3 はそれらが結合する窒素とともに4～8員複素環を形成し、該環は1つまたは2つ以上のさらなる同素環または複素環と縮合していることができ、該窒素は二重結合によって R_2 または R_3 の1つに結合していることができ、そして次に正電荷を有する。好ましいヘテロ原子は、制限なく、O、N、S、P、F、Cl、Br、Iである。炭素鎖がヘテロ原子によって中断されるように、ヘテロ原子は炭素鎖中に取り込まれることができる。例えば、 R_2 および/または R_3 基は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 等のエーテル単位、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等のチオエーテル単位、または $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 単位を含むことができる。別の変化形において、ヘテロ原子は、置換基の形態で、例えばオキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、アミノ基またはニトロ基の形態で炭素主鎖に結合しており、ヒドロキシ基が最も好ましい。 20

【0041】

R_1 、 R_2 および R_3 は、複数の $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基において相互から独立して選択されることができる。さらに具体的な実施形態において1種または2種以上の $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基が存在できる。

【0042】

「アルテルナン」と $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基との間の酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていないアルテルナン、例えばアルテルナン前駆体からのヒドロキシ基に由来する酸素である。したがって、 $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基は、そうした酸素を介してアルテルナン主鎖、言い換えればアルテルナンポリサッカロイドの主鎖に結合している。この酸素は、式(I)中のエーテル基の酸素であり、言い換えれば、この酸素はエーテル架橋を生成する。 30

【0043】

この態様において、 $-\text{R}_1\text{NR}_2\text{R}_3$ 基は、第1、第2または第3級アミン基である。これは、プロトン化されているかまたはアルキル化されていることができ、これは本発明中にまた含まれるカチオンの官能化されたアルテルナンを生成する。

【0044】

R_1 は、炭素および水素に加えて、1種または2種以上のヘテロ原子をまた特徴とすることができる炭化水素基を記載する。好ましいヘテロ原子は、制限なく、O、N、S、P、F、Cl、Br、Iである。炭素鎖/主鎖がヘテロ原子によって中断されるように、ヘテロ原子は炭素鎖または炭素主鎖中に取り込まれることができる。例えば、 R_1 基は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 等のエーテル単位、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 等のチオエーテル単位、または $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 単位を含むことができる。別の変化形において、ヘテロ原子は、置換基の形態で、例えばオキシ基、イミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、カルボキシル基、カルボキサミド基、アミノ基またはニトロ基の形態で、炭素鎖または炭素主鎖に結合しており、ヒドロキシ基が最も好ましい。本発明はまた、 R_1 基が1種または2種以上のさらなる $-\text{NR}_2\text{R}_3$ 基で特徴付けられる態様を含む。 40

10

20

30

40

50

【0045】

特定の態様において、 R_1 炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、ヘテロシクロアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基から選択される。これはまた、それらいずれかの組み合わせ、例えば、

- 1種または2種以上のアルキレン基および1種または2種以上のアリーレン基からなる炭化水素基

- 1種または2種以上のアルキレン基および1種または2種以上のシクロアルキレン基からなる炭化水素基、
の混合物を含む。

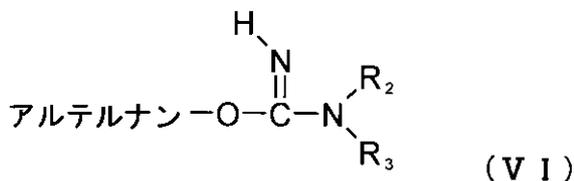
【0046】

R_1 は、特に好ましくはアルキレン基、特にエチレン基、プロピレン基またはイソプロピレン基、ヒドロキシアルキレン基、特に2-ヒドロキシプロピレン基(-CH₂-CH(OH)-CH₂-)、アルケニレン基、特に2-ブチレン基(-CH₂-CH=CH-CH₂-)である。

【0047】

別の好ましい態様では、 R_1 はC=NHイミノ基であり、そして化合物は、式(VI)の構造を含んで得られる：

【化2】



【0048】

R_2 および R_3 は、上記のように、炭素および水素に加えて、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる炭化水素基を記載する。好ましいヘテロ原子は、制限なく、O、N、S、P、F、Cl、Br、Iである。炭素鎖がヘテロ原子によって中断されるように、ヘテロ原子は炭素鎖中に取り込まれることができる。例えば、 R_2 および/または R_3 基は、-CH₂-O-CH₂-等のエーテル単位、-CH₂-S-CH₂-等のチオエーテル単位、または-CH₂-NH-CH₂-単位を含むことができる。別の変化形において、ヘテロ原子は、置換基の形態で、例えばオキソ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、アミノ基またはニトロ基の形態で、炭素主鎖に結合しており、ヒドロキシ基が最も好ましい。本発明はまた、 R_2 および/または R_3 基が1種または2種以上のさらなる-NR₂R₃基によって特徴付けられている態様を含む。

【0049】

特定の態様において、 R_2 および/または R_3 のための炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基から選択される。これはまた、それらいずれかの組み合わせ、例えば

- 1種または2種以上のアルキル基および/またはアルキレン基および1種または2種以上のアリール基および/またはアリーレン基からなる炭化水素基

- 1種または2種以上のアルキル基および/またはアルキレン基および1種または2種以上のシクロアルキル基および/またはシクロアルキレン基からなる炭化水素基、
の混合物を含む。

【0050】

上記のように、 R_2 および R_3 は、それらが結合する窒素とともに4~8員複素環を形成できる。いくつかの例は、ピロリジン、ピロール、ピペリジン、ピリジン、ヘキサメチ

10

20

30

40

50

レンイミン、アザトロピリデン (azatropilidene)、ピラゾール、イミダゾール、イミダゾリンおよびピリミジンである。複素環は、窒素と異なる1種または2種以上の追加の窒素またはヘテロ原子を含むことができる。窒素が二重結合を通してR₂またはR₃基の1つに結合しているピリジンが好ましい。結果として、式(I)は、窒素が恒久的に正電荷を有するピリジニウム構造を含む。この複素環は、1つまたは2つ以上の追加の環と縮合できる。これらの縮合構造のいくつかの例は、キノリン、インドール、ベンズイミダゾール、イソキノリンおよびプリンである。

【0051】

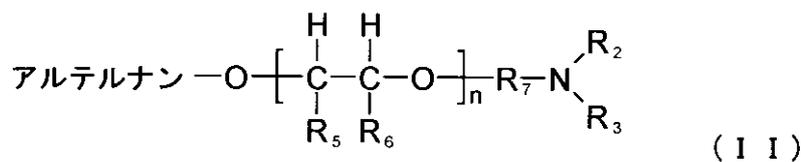
特に好ましいR₂およびR₃は、メチル(-CH₃)、エチル(-CH₂CH₃)、プロピル(-CH₂CH₂CH₃)、イソプロピル、ラウリル、ステアリルまたはココアルキル(R₂およびR₃は同じであるかまたは異なることができる)である。

10

【0052】

ある変化形は、以下の式(II)の構造を有する官能化されたアルテルナンポリサッカロイドを特定する：

【化3】



20

【0053】

(式中

R₂およびR₃上記で規定されたとおりであり、そしてそれぞれ、水素、または1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1~約20の炭素原子を有する炭化水素基であり、ここでR₂およびR₃は同じであるかまたは異なることができ、またはR₂およびR₃は、それらが結合する窒素とともに、4~8員複素環を形成でき、該環は1つまたは2つ以上のさらなる同素環または複素環と縮合していることができ、該窒素は二重結合によってR₂またはR₃基の1つに結合していることができ、そして次に正電荷を有し、

30

nは、1~約30、好ましくは1~約20、さらに好ましくは1~約10の整数であり、

R₅およびR₆は、Hまたは1~約6の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、ここでR₅およびR₆は、-(CHR₅-CHR₆O)-単位において同じまたは異なる意味を有することができ、そして-(CHR₅-CHR₆O)-単位中のそれぞれのR₅およびR₆は、それぞれ、別の-(CHR₅-CHR₆-O)-単位中のR₅およびR₆から独立して選択されることができ、

R₇は、1~約10の炭素原子を有する炭化水素基であり、R₇は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができ、

そして数nおよび残基R₂、R₃、R₅、R₆およびR₇は、複数の-[CHR₅-CHR₆-O]_nR₇NR₂R₃基から相互に独立して選択されることができ、

40

そして式(II)中の窒素は、任意選択的にプロトン化されることができる。

【0054】

具体的な実施形態では、1種または2種以上の-[CHR₅-CHR₆-O]_nR₇NR₂R₃基が存在できる。

【0055】

「アルテルナン」と-[CHR₅-CHR₆-O]_nR₇NR₂R₃基との間の酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていないアルテルナン、例えばアルテルナン前駆体からのヒドロキシ基に由来する酸素である。したがって、-[CHR₅-CHR₆-O]_nR₇NR₂R₃基は、このタイプの酸素を介

50

して、アルテルナン主鎖、言い換えればアルテルナンポリサッカロイドの主鎖に結合している。この酸素は、式 (I I) 中のエーテル基の酸素であり、言い換えれば、これはエーテル架橋を形成する。

【 0 0 5 6 】

具体的に、 R_5 は、水素、アルキル基またはフェニル基から選択されることができる。好ましくは、 R_5 は、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルまたは水素、またさらに好ましくは、メチル基、エチル基または水素、そして最も好ましくはメチル基または水素である。これらの R_5 基は、任意の値 n で組み合わせることができる。

【 0 0 5 7 】

具体的に、 R_6 は、水素、アルキル基またはフェニル基から選択されることができる。好ましくは、 R_6 は、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルまたは水素、またさらに好ましくは、メチル基、エチル基または水素、そして最も好ましくはメチル基または水素である。これらの R_6 基は、任意の R_5 および任意の値 n で組み合わせることができる。

10

【 0 0 5 8 】

任意の値 n で組み合わせることができるある態様では、 R_5 は、水素であり、そして R_6 は水素、メチルまたはエチル、最も好ましくは水素またはメチルである。

【 0 0 5 9 】

任意の値 n で組み合わせることができるある態様では、 R_6 は水素であり、そして R_5 はメチルまたはエチル、最も好ましくはメチルである。

【 0 0 6 0 】

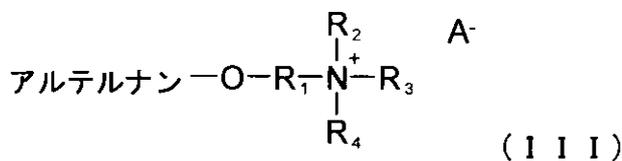
炭素原子の最大数を除いて、 R_7 は、通常およびそして特に R_1 と同じように規定され、特に好ましい R_7 は、アルキレン基、特にエチレン基、プロピレン基またはイソプロピレン基、ヒドロキシアルキレン基、特に 2 - ヒドロキシプロピレン基 ($-CH_2 - CH(OH) - CH_2 -$)、アルケニレン基、特に 2 - ブテニレン基 ($-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$) である。別の好ましい態様では、 R_7 は $C = NH$ - イミノ基である。

20

【 0 0 6 1 】

別の態様では、以下の式 (I I I) の構造を含む官能化されたアルテルナンポリサッカロイドが提供される：

【 化 4 】



30

【 0 0 6 2 】

式中、

R_1 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約100の炭素原子を有する炭化水素基であり、

40

R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約20の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R_2 、 R_3 および R_4 は同じであるかまたは異なることができ、

残基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、複数の $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基において相互から独立して選択されることができ、

そして A^- はアニオン、好ましくはハロゲン化物アニオン、最も好ましくは塩化物、臭化物またはヨウ化物である。

【 0 0 6 3 】

この態様において、 $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基は第4級アンモニウム基である。一態様

50

では、1種または2種以上の $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基が存在できる。

【0064】

「アルテルナン」と $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基との間の酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていないアルテルナン、例えばアルテルナン前駆体からのヒドロキシ基に由来する酸素である。したがって、 $-R_1 N^+ R_2 R_3 R_4$ 基は、そうした酸素を介して、アルテルナン主鎖、言い換えればアルテルナンポリサッカロイドの主鎖に結合している。この酸素は、式 (I I I) 中のエーテル基の酸素であり、言い換えればこれはエーテル架橋を形成する。

【0065】

R_1 、 R_2 および R_3 基の詳細は既に上記で説明されており、そしてこの説明は、式 (I I I) 中の R_2 および R_3 が水素でない点を除いて、式 (I I I) にも当てはまる。

10

【0066】

R_4 は、炭素および水素に加えて1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる炭化水素基を記載する。好ましいヘテロ原子は、制限なく、O、N、S、P、F、Cl、Br、Iである。炭素鎖がヘテロ原子によって中断されるように、ヘテロ原子は炭素鎖中に取り込まれることができる。例えば、 R_4 基は、 $-CH_2-O-CH_2-$ 等のエーテル単位または $-CH_2-S-CH_2-$ 等のチオエーテル単位、または $-CH_2-NH-CH_2-$ 単位を含むことができる。別の変化形において、ヘテロ原子は、置換基として、例えばオキソ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、アミノ基またはニトロ基の形態で、炭素主鎖に結合しており、ヒドロキシ基が最も好ましい。

20

【0067】

本発明はまた、式 (I I I) 中に記載された第4級アンモニウム基に加えて、 R_2 、 R_3 および/または R_4 基が1種または2種以上のさらなる第4級アンモニウム基を特徴とする態様を含む。

【0068】

特定の態様において、 R_4 炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基から選択される。これはまた、それらいずれかの組み合わせ、例えば

- 1種または2種以上のアルキル基および/またはアルキレン基および1種または2種以上のアリール基および/またはアリーレン基からなる炭化水素基

30

- 1種または2種以上のアルキル基および/またはアルキレン基および1種または2種以上のシクロアルキル基および/またはシクロアルキレン基からなる炭化水素基、の混合物を含む。

【0069】

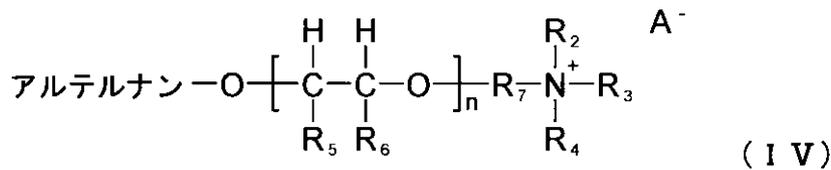
R_2 、 R_3 および R_4 は、特に好ましくは、メチル ($-CH_3$)、エチル ($-CH_2CH_3$)、プロピル ($-CH_2CH_2CH_3$)、ラウリル、ステアリルまたはココアルキルであり、 R_2 、 R_3 および R_4 は同じであるかまたは異なることができる。1つの変化形において、 R_2 、 R_3 または R_4 基の1つは、ラウリル、ステアリルまたはココアルキルであり、そして2つの残りの基は、メチル、エチルまたはプロピル、好ましくはメチルから選択される。

40

【0070】

ある特定の変化形において、式 (I V) の構造を含む官能化されたアルテルナンポリサッカロイドが提供される：

【化5】



【0071】

10

式中、

n は、1～約30、好ましくは1～約20、さらに好ましくは1～約10の整数であり、

R_2 、 R_3 および R_4 は、式 (III) において上記で規定されたとおりであり、
 R_5 および R_6 は、H または 1～約6の炭素原子を有する炭化水素基から選択され、
 R_5 および R_6 は、 $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6\text{O})-$ 単位において同じであるかまたは異なることができ、そして $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6\text{O})-$ 単位におけるそれぞれの R_5 および R_6 は、別の $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})-$ 単位におけるそれぞれの R_5 および R_6 から独立して選択されることができ、

R_7 は、1種または2種以上のヘテロ原子を含むことができる1～約10の炭素原子を有する炭化水素基であり、

20

そして数 n および 残基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、複数の $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})_n \text{R}_7 \text{N}^+ \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4$ 基において相互から独立して選択されることができ、

そして A^- はアニオンである。

【0072】

具体的な実施形態では、1種または2種以上の $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})_n \text{R}_7 \text{N}^+ \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4$ 基が存在できる。

【0073】

「アルテルナン」と $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})_n \text{R}_7 \text{N}^+ \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4$ 基との間の酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていないアルテルナン、例えばアルテルナン前駆体からのヒドロキシ基に由来する酸素である。したがって、 $-(\text{CHR}_5-\text{CHR}_6-\text{O})_n \text{R}_7 \text{N}^+ \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4$ 基は、そうした酸素を介してアルテルナン主鎖、言い換えればアルテルナンポリサッカロイドの主鎖に結合している。この酸素は、式 (IV) 中のエーテル基の酸素である、言い換えればこれはエーテル架橋を形成する。

30

【0074】

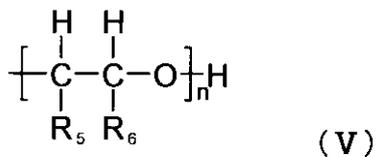
最大数の炭素原子を除いて、 R_7 は、通常そして特に R_1 と同様に規定され、特に好ましいのは、アルキレン基、特にエチレン基、プロピレン基またはイソプロピレン基、ヒドロキシアルキレン基、特に2-ヒドロキシプロピレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$)、アルケニレン基、特に2-ブテニレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) としての R_7 である。別の好ましい態様では、 R_7 は $\text{C}=\text{NH}$ -イミノ基である。

40

【0075】

一態様では、本発明はまた、上記で特定したように官能化され、そしてまた式 (V) の1種または2種以上の基を含む官能化されたアルテルナンポリサッカロイドに関する：

【化 6】



【0076】

式中、

式(V)の基は、エーテル架橋を介してアルテルナンポリサッカロイドに結合しており

nは、1～約30、好ましくは1～約20、さらに好ましくは1～約10の整数であり

R₅およびR₆は、一般的なおよび具体的な実施形態の両方において上記で特定されるように規定される。

【0077】

エーテル架橋を介した結合は、式(V)の基がアルテルナンの酸素に結合していることを意味する。この酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないかまたは化学的に改質されていないアルテルナン、例えばアルテルナン前駆体からのヒドロキシ基に由来する酸素である。したがって、式(V)の基は、そうした酸素を介してアルテルナン主鎖、言い換えればアルテルナンポリサッカロイドの主鎖に結合している。したがって、式(V)の基と「アルテルナン」との間の結合は、式(II)または(IV)の構造におけるものと類似する。

【0078】

本発明の別の態様は、アルテルナン中の窒素基で官能化されたヒドロキシル基の平均数がアンヒドログルコース単位当たり、0.01～3、好ましくは0.01～2、またさらに好ましくは0.01～1、または0.01～0.5、最も好ましくは0.01～0.1である、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドを特定する。

【0079】

別の態様では、アルテルナン中の窒素で官能化されたヒドロキシル基の平均数は、それぞれのアンヒドログルコース単位で、0.02～3、好ましくは0.02～2、さらに好ましくは0.02～1または0.02～0.5、またさらに好ましくは0.02～0.3または0.02～0.2、最も好ましくは0.02～0.1である。下記の製造プロセスが高い温度において行われる場合、そうした値が達成される。

【0080】

本発明の別の態様は、アルテルナン中の窒素基で官能化されたヒドロキシル基の平均数が、アンヒドログルコース単位当たり、>0.1～3、好ましくは>0.1～2、またさらに好ましくは>0.1～1である、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドを特定する。他の達成可能なDS範囲は、0.15～3、さらに好ましくは0.15～2または0.15～1である。他の達成可能なDS範囲は、0.2～3、さらに好ましくは0.2～2または0.2～1である。この段落中で特定されたDS値は、特定のプロセスの変形を使用して下記に記載されたように、アルコールの媒体中の官能化されたアルテルナンポリサッカロイドのための製造プロセスを行うことによって、有益なことに達成されることができる。

【0081】

別の態様では、アルテルナン中の窒素で官能化されたヒドロキシル基の平均数は、アンヒドログルコース単位当たり、>0.5～3、好ましくは0.55～3、またさらに好ましくは>0.6～3、最も好ましくは0.65～3である。

【0082】

10

20

30

40

50

官能化されていないアルテルナンヒドロキシ基中の窒素基官能化のタイプは、例えば、式 (I) ~ (I V) に記載されており、名称「アルテルナン」に隣接した酸素は、このヒドロキシ基においてまだ官能化されていないアルテルナンのヒドロキシ基に由来する酸素である。官能化の間に、ヒドロキシ基はエーテル基 - O - に転化され、そして窒素基は、例えば、式 (I) ~ (I V) 中に記載されたように結合している。これは「官能化されたヒドロキシ基」として記載される。式 (I) ~ (I V) は例を提供し、そして他の結合の選択肢が可能である。

【 0 0 8 3 】

アンヒドログルコース単位当たりのアルテルナン中の官能化されたヒドロキシル基の平均数がまた、「置換度」(D S) として記載される。それぞれのアンヒドログルコース単位は、最大 3 つの利用可能な自由ヒドロキシル基を有し、したがって、もしすべての 3 つのヒドロキシル基が置換され、そして鎖に沿ったモノマー間で違いがなければ、D S は最大 3 であることができる。

10

【 0 0 8 4 】

全ての上記の D S 範囲は、官能化されたアルテルナンの全ての上記のモル質量の範囲および D P の範囲と任意の数の様式で組み合わせることができる。

【 0 0 8 5 】

一態様では、官能化されたアルテルナンは架橋される。架橋は可逆的または不可逆的、例えば物理的または化学的架橋、好ましくは化学的架橋であることができる。一連の試薬およびプロセスは、アルテルナン中のヒドロキシル基の可逆的または不可逆的架橋に好適であり。架橋剤は、官能化された、架橋したアルテルナンのための生成方法において下記で説明される。

20

【 0 0 8 6 】

一態様では、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドはまた、官能基としてアニオン基を含む。この態様において、本発明は、記載されたカチオン性またはカチオン化可能な窒素基、およびアニオン基の両方を含む両性アルテルナンポリサッカロイドに関する。好ましいアニオン基は、カルボキシル基である。

【 0 0 8 7 】

好ましくは、官能化されたアルテルナンは、水溶性である。特に、用語「水溶性」は、5 w t % 以上までの、好ましくは 7 w t % 以上までの水溶解度を意味する。驚いたことに、上記の達成された置換度で、生成物が D S 値および濃度によって、一定の粘度またはゲルを有する水溶液を生成することが見出された。国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレットは、これらの置換度を有する誘導体化されたポリサッカロイドが不溶性であると記載するので、この特性は驚くべきものである。ヒドロゲルは、比較的高い D S 値で生成でき、これは自由流動溶液に適用できる濃度を制限する。

30

【 0 0 8 8 】

さらに、生じた官能化されたアルテルナンは、好ましくは微細構造ではない。特に、官能化されたアルテルナンは、極細繊維ではない；言い換えれば、これはなんらかの極細繊維を特徴としない。用語「極細繊維」は、国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレット中に記載された、セルロースおよび誘導体化されたセルロースを使用した構造をいう。国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレット p . 1 1、1 . 5 ~ 1 5 において、極細繊維は、小さい直径および高い長さの直径に対する比を有し、そして天然のセルロース極細繊維に匹敵する寸法を有する準構造として規定されている。例として、これは約 2 0 ~ 約 1 0 0 n m の直径、および 1 0 0 超、5 0 0 超または 1 0 0 0 超などの高い長さの直径に対する比を有する極細繊維を挙げる。天然セルロース極細繊維は、アモルファス構造 (国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレット、p . 1 0、1 . 2 5 - p . 1 1、1 . 4 (明確な参照をここで行う) のマトリックス内に平行に走る束として、国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレット中に記載されている。

40

【 0 0 8 9 】

国際公開第 0 0 4 7 6 2 8 号パンフレット、p . 1 1 に既に記載されたセルロースのた

50

めの公知の紡糸技術はまた、本発明における官能化されたアルテルナンを極細繊維または繊維状態にするために使用できない。実験は、溶解された官能化されたアルテルナンが、紡糸ノズルから沈殿浴中に現われる際に、繊維に凝集しないことを示した。

【0090】

別の態様では、官能化されたアルテルナンは、任意の環状アルテルナン分子、非環状アルテルナン分子のみ、言い換えれば自身に含まれない鎖を特徴としない。

【0091】

また別の態様では、官能化されたアルテルナンは、主として非環状アルテルナン分子を特徴とする。

【0092】

別の形態では、本発明は、プロトン化されることができ窒素基または恒久的に正電荷を有する窒素基でアルテルナンを官能化するための方法に関し、ここでアルテルナンは、そうした窒素基を含む官能化剤と、触媒として働くアルカリ性成分の添加で、液体反応媒体中において反応する。

【0093】

好ましくは、この方法は、40～90、好ましくは40～80の温度において行われる。これは、比較的高い置換度(DS)、例えば0.02～3が達成されるさらなる利益を提供する。

【0094】

これに関連して、用語「アルテルナン」は、まだ官能化されていないアルテルナン、言い換えればアルテルナン前駆体をいう。好ましくは、官能化されたアルテルナンの記載より前で特定したような平均分子量Mwを有する官能化されたアルテルナンが得られるように、まだ官能化されていないアルテルナンの分子量は選択される。

【0095】

本発明との関連で、触媒としてのアルカリ性成分は、いったんそれが反応混合物に加えられると、水酸化物イオン(OH⁻)を含むか、または水酸化物イオンを生成する物質をいう。塩基、カーボネートおよびアルカリ土類酸化物が、含まれる。触媒は、液体、固体またはガス状であることができる。好ましくは、液体のアルカリ性成分が使用される。

【0096】

一態様では、アルカリ性成分は、アルカリまたはアルカリ土類水酸化物の水溶液もしくは懸濁液、またはアルカリ土類酸化物の水溶液もしくは懸濁液である。この水酸化物は、好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムおよび水酸化カルシウムから選択され、ここでアルカリ性成分は、好ましくは、水中に溶解された、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液または酸化カルシウム水溶液である。

【0097】

この方法は以下のステップで行うことができる：

- a) アルテルナンを溶解させ、および/または懸濁させること、
- b) アルカリ性成分を、好ましくは攪拌しながら、および好ましくは水性塩基の形態で、加えること、
- c) 官能化剤を、好ましくは攪拌しながら、加えること。

【0098】

次に、以下のステップを行う：

- 冷却により合成を終了させること、
- アルテルナンを分離すること。

【0099】

さらに、以下の再処理およびクリーニングステップを行うことができる：

アルテルナン生成物を、好ましくはアルコール/水混合物、例えばMeOH/水(例えば8:2; v/v)中で懸濁させること、

中性またはほぼ中性のpH値に、例えば氷酢酸で設定すること、

10

20

30

40

50

生成物を、例えばアルコール/水混合物および/またはアルコール中で、特に MeOH / 水 (8 : 2 ; v / v) を用い、そして次にメタノールを用いて洗浄すること、乾燥、例えば真空乾燥すること。

【0100】

ステップ a) が溶液または懸濁液を生成するかどうかは、官能化されていないアルテルナンの濃度および官能化されていないアルテルナンの溶解度に依存し、これはとりわけ、そのモル質量による。好ましくは、膨潤した懸濁液が生成される。

【0101】

この方法は、好ましくは、通常の圧力下、言い換えれば周囲圧力下で行われる。

【0102】

この方法を行うための装置は、限られた専門の機器ではない。通常、カルボキシメチルセルロースを生成するためにまた使用される反応器を使用できる。いくつかの例は、攪拌タンク反応器、押出流れ (plug-flow) 反応器およびニーダーである。

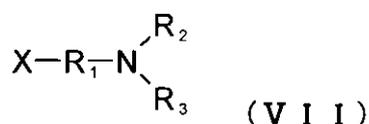
【0103】

以下のセクションは、選択された例として、種々の官能化されたアルテルナンを得るための合成経路を記載する。

【0104】

式 (I) の化合物を得るために、官能化されていないアルテルナンは、以下の式 (VII) を有する官能化剤と反応させられることができる：

【化7】



【0105】

式中、R₁、R₂ および R₃ は、上記の様な意味を有し、そして X は、ハロゲン原子、特に塩素、臭素またはヨウ素である。

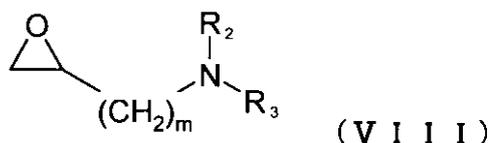
【0106】

このタイプの特に好ましい官能化剤は、制限なく、2-ジエチルアミノエチルクロライド、2-ジイソプロピルアミノエチルクロライド、2-ジエチルアミノエチルプロマイド、および2-ジメチルアミノイソプロピルクロライド等のジアルキルアミノアルキルハロゲン化物である。

【0107】

式 (I) の化合物を得るために、官能化されていないアルテルナンは、別の変化形において、以下の式 (VIII) を有する官能化剤と反応させられることができる：

【化8】



【0108】

式中、R₂ および R₃ は上記のような意味を有し、そして m は、1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 である。このタイプのための特に好ましい官能化剤は、2、3-エポキシプロピルジエチルアミンである。

【0109】

10

20

30

40

50

式 (I) の化合物を得るために、官能化されていないアルテルナンは、さらなる変化形において、エチレンイミン (アジリジン)、シアナミドまたはジアルキルシアナミドと反応させられることができる。

【 0 1 1 0 】

式 (I I I) の化合物を得るために、官能化されていないアルテルナンは、上記の式 (V I I) または (V I I I) における構造および官能化剤に類似の定義を有する官能化剤と反応させられることができ、ここで、窒素が正電荷を有し、そして官能化剤が第 4 級アンモニウム基を特徴とするように、窒素はまた、上記で記載したのと同じ意味を有するさらなる残基 R_4 を特徴とする。これに関連して、特に好ましい官能化剤は、2、3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (E P T A C) としてまた公知のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (C H T A C)、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルアルキルジメチルアンモニウムクロライドであり、ここでアルキルは、これに関連して、2 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはドデシル、ココアルキルまたはステアシルを表す。

そうした官能化剤は、以下の商業名、とりわけ：Quab Chemicals からの、「Quab (商標) 1 5 1」、「Quab (商標) 1 8 8」、「Quab (商標) 3 4 2」、「Quab (商標) 3 6 0」および「Quab (商標) 4 2 6」の下で入手可能である。

【 0 1 1 1 】

式 (I I I) の化合物はまた、第 1 に式 (I) の化合物を生成させ、そして次にこの化合物とアルキル化剤とを反応させることによって得ることができ、ここでこのアルキル化剤は、 R_4 基を特徴とし、この場合、これはアルキル基であり、そして窒素は、 $-R_4$ 基でアルキル化されている。そうしたアルキル化剤のいくつかの例は、2 - クロロエタノール、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化メチル、臭化エチル、アルキレンオキサイドおよび二硫酸メチルである。

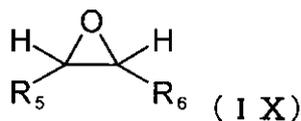
【 0 1 1 2 】

以下のセクションは、この方法のいくつかの態様を記載し、ここで官能化されていないアルテルナンまたは窒素で官能化されたアルテルナンは、1 種または 2 種以上のエポキシ化合物と反応する。

【 0 1 1 3 】

第 1 の方法の変化形において、官能化されていないアルテルナンは、1 種または 2 種以上のエポキシ化合物と最初に反応させられ、これは好ましくは式 (I X) を有する：

【 化 9 】



【 0 1 1 4 】

式中、 R_5 および R_6 は、上記で特定したとおりに規定されている。式 (I X) の好ましい化合物は、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドである。式 (V) 中の 1 つまたは 2 つ以上の基を含むアルテルナンが得られる：

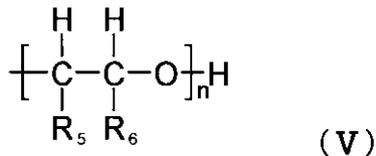
10

20

30

40

【化 1 0】

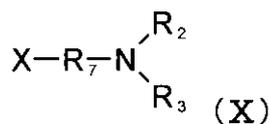


【 0 1 1 5】

10

式中、nは、1～30、好ましくは1～約20、さらに好ましくは1～約10の整数である。次に、この生成物は、式(X)の化合物と反応させられることができる：

【化 1 1】

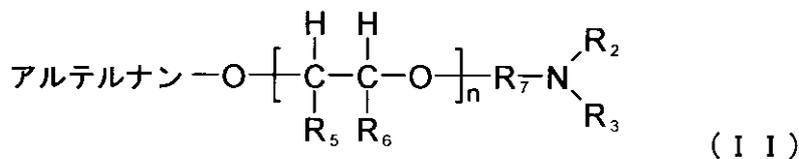


【 0 1 1 6】

20

式中、R₂、R₃およびR₇は上記に与えられたのと同じ意味を有し、そしてXは、ハロゲン原子、特に塩素、臭素またはヨウ素である。このタイプの特に好ましい官能化剤は、制限なく、2-ジエチルアミノエチルクロライド、2-ジイソプロピルアミノエチルクロライド、2-ジエチルアミノエチルプロマイド、および2-ジメチルアミノイソプロピルクロライド等のジアルキルアミノアルキルハロゲン化物である。この生成物は、式(II)の構造を有する化合物である、

【化 1 2】



30

【 0 1 1 7】

式中、アルテルナンは、1つまたは2つ以上の-[CHR₅-CHR₆-O]_nR₇NR₂R₃基を含むことができる。

【 0 1 1 8】

式(V)の基を特徴とするこの生成物はまた、例えば上記式(VIII)の官能化剤と反応させられることができる。NとOとの間のヒドロキシアルキレン基、好ましくはヒドロキシプロピレン基が、得られる。

40

【 0 1 1 9】

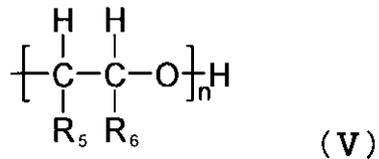
式(X)または式(VIII)の化合物は、式(V)の基の中に存在する末端OH基と反応できる。この転化は完了する必要はない。不完全転化の場合には、結果は、式(V)の基をまた含む窒素官能化されたアルテルナンである。転化の度合いは、試薬の体積および反応条件を通して設定されることができる。さらに、式(X)または式(VIII)の化合物はまた、アルテルナン主鎖上に直接存在する自由OH基と反応させられることができる。

【 0 1 2 0】

同様に、式(V)の1つまたは2つ以上の基を含むアルテルナン：

50

【化 1 3】



【0 1 2 1】

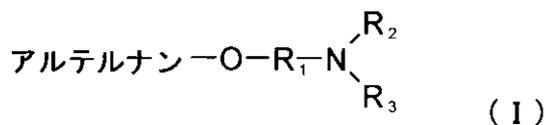
は、上記の官能化剤と反応させられて、式 (I I I) の化合物、例えば、2、3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (E P T A C) としまた公知の、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (C H T A C)、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルアルキルジメチルアンモニウムクロライドを生成し、ここでアルキルは、これに関連して、2 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはドデシル、ココアルキルまたはステアリルを表す。

この場合も、官能化剤は、式 (V) の基中に存在する末端 O H 基と反応する。この転化は完了する必要はない。不完全転化の場合には、結果は、式 (V) の基をまた含む第 4 級アンモニウム基で官能化されたアルテルナンとなる。転化の度合いは、試薬の体積および反応条件を通して設定できる。さらに、この場合、官能化剤は、アルテルナン主鎖に直接存在する自由 O H 基とまた反応できる。

【0 1 2 2】

この方法の第 2 の変化形において、アルテルナンは既に窒素基によって官能化され、式 (I) の構造を含む、

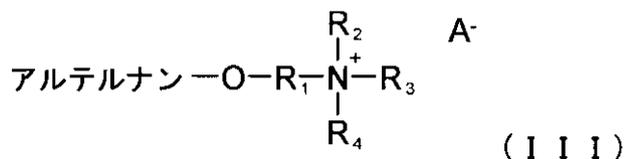
【化 1 4】



【0 1 2 3】

式中、R₁、R₂ および R₃ は、上記で特定したとおりに規定されているか、または式 (I I I) の構造を構成し、

【化 1 5】



【0 1 2 4】

式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ は、上記で特定したとおりに規定されており、好ましくは式 (I X) を有するエポキシ化合物または複数のエポキシ化合物と反応する：

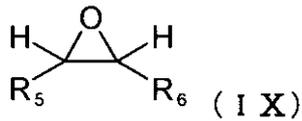
10

20

30

40

【化 1 6】



【 0 1 2 5】

結果は、式 (I) または (III) の構造を含み、そしてまた上記式 (V) の基を含む、窒素官能化されたアルテルナンである。

10

【 0 1 2 6】

反応ステップの種々の順序を使用して、さらなる方法の変形が可能である。

【 0 1 2 7】

この方法において使用される物質のモル比は、所望の結果により選択される。特に、アルテルナンモノマー（アンヒドログルコース）および窒素基を含む官能化剤のモル比は、所望の置換度に連動する。

【 0 1 2 8】

例えば、以下のモル比を使用できる：

【 0 1 2 9】

アルテルナンモノマー（アンヒドログルコース）：窒素基を含む官能化剤の比 1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 5、好ましくは 1 : 0 . 1 ~ 1 : 2

20

【 0 1 3 0】

アルテルナンモノマー（アンヒドログルコース）：アルカリ性成分からの水酸化物イオンの比は、カルボキシメチルセルロースの生成で既に見たように、選択できる。例示的な範囲は、1 : 0 . 1 ~ 1 : 2 である。

【 0 1 3 1】

液体反応媒体は、水性反応媒体であることができる。

【 0 1 3 2】

別の特定の方法の変形において、液体反応媒体は、アルコールのみを含むか、または主としてアルコールを含む。この変形は、以下の利益を達成し、特に：

30

【 0 1 3 3】

高度の置換および試薬収率が、純粋な水性アルカリ性反応媒体が使用される系と比較して達成される。したがって、 > 0.1 、好ましくは > 0.15 の DS が得られる。必要な官能化剤の量を限定できる。言い換えれば、比較的少ない官能化剤が比較的高い DS 値を達成するために必要とされる。

【 0 1 3 4】

アルテルナンモノマー（アンヒドログルコース）：この方法の変形における官能化剤の比は、好ましくは 1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 4、好ましくは 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 である。

【 0 1 3 5】

官能化されたアルテルナンが金属錯化に使用される場合、高い DS が好都合である。例えば、 > 0.1 、好ましくは 0.2 以上の DS 値を達成できる。

40

【 0 1 3 6】

液体反応媒体が主としてアルコールを含む場合、これは、 > 50 体積%、さらに好ましくは > 60 体積%、または > 70 体積%、または > 80 体積%、最も好ましくは > 90 体積%の体積パーセンテージを意味する。例えば、特に水性アルカリが下記のようにアルカリ性成分として加えられる場合、追加の液体成分として、水の一部が存在できる。特に、反応媒体は、上記の体積%のアルコールを有するアルコール水混合物である。

【 0 1 3 7】

ある態様では、アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、またはイソブタノール、またはそれらいずれかの組み合わせから選択

50

される。

【0138】

このプロセスにおいて、官能化されたアルテルナンは架橋することができ、またはアルテルナンは最初に架橋し、そして最初が好ましいが、次に官能化されることができる。したがって、一態様ではこの方法は、架橋ステップを含む。

【0139】

架橋は、例えば以下の架橋剤を使用した、化学的架橋であることができる：

ホルムアルデヒド、グリオキサール、ピルビン酸またはグルタルアルデヒド等の低分子アルデヒド、ケトンおよび酸化剤。

有機、多塩基酸塩化物およびそれらの誘導体、例えばコハク酸、グルタル酸、クエン酸、アジピン酸、リンゴ酸、マロン酸または酒石酸。

無機多塩基酸、アルカリハイポクロライト（アルカリ性環境中 Cl_2 を含む）、カルボニルクロライド、リンオキシ塩化物、ポリホスフェート、アルカリトリメタホスフェートまたは多官能性シラン等の無機架橋剤。

エポキシ化合物、それらの誘導体および反応性オリゴマーおよびポリマー、例えばエピクロロヒドリン、エピクロロヒドリン誘導体、例えば単官能および多官能性グリシジルエーテル、エポキシハロゲン化物、置換エポキシド、ポリエポキシド、脂肪族二ハロゲン化物、置換ポリエチレングリコール、例えば、ジグリコール二塩化物。

例えば二重結合のラジカル結合または重合を通して、架橋部位を生成するためにさらに反応できるグラフト化試薬。いくつかの例は、アクリル酸化合物、置換アクリレート、化合物を含有することビニル基、アルデヒドアミド縮合物である。

【0140】

別の変化形において、架橋は物理的に作られる、例えば以下のものを通して：

- 溶融を含む熱プロセス（水なし）
- 水熱プロセス（熱/湿気処理）
- 混合
- 冷凍/解凍プロセス

【0141】

さらなる方法のステップにおいて、アニオン基は、窒素基により官能化されている架橋または非架橋アルテルナン中に官能基として挿入されることができ、それによって両性官能化アルテルナンを生成できる。好ましいアニオン基は、ホスフェート基、ホスホネート基、サルフェート基、スルホネート基またはカルボキシル基である。アニオン基：窒素基のモル比は、1：1または約1：1であることができ、またはそこから異なることができる。例えばアニオン基により修飾した澱粉からの、そうした基を導入するための試薬は公知であり。一つの例は、カルボキシル基を導入するためのクロロ酢酸である。

【0142】

別の形態では、本発明は、上記の様に官能化されたアルテルナンポリサッカロイドを含む、組成物、特に化粧品組成物、医薬品組成物、傷保護剤、超音波ゲル、コーティング剤、クリーニングまたは洗濯添加物、織物繊維のためのサイズ剤、シンプレックスクリエーター（simplex creator）、結合剤、紙処理または製造剤、水処理剤、掘削流体、食料、食品添加物、吸着剤、殺生剤、封入剤、農業組成物、錯化剤、乳化剤、界面活性剤、粘度調整剤、結合剤、接着剤、保護コロイド、分散剤、イオン交換剤、硬水軟化剤、凝固剤、乾燥添加物、結露防止添加物または掘削添加物に関する。さらに、本発明は、そうした組成物またはそうした組成物を製造するための組成物における、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの使用に関する。これは、上記の出願において、主成分または段特の物質として、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの使用をまた含む。

【0143】

用語 乾燥添加物および結露防止添加物は、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドが、乾燥剤または結露防止剤に、追加の成分として加えられることを意味する。この混

合物において、官能化されたアルテルナンポリサッカロイドは、とりわけ、例えば吸収された水を吸収した乾燥剤の濃密化のための、粘度調整剤として機能できる。

【0144】

好ましくは、「食品」として本明細書中にまた記載された本発明の食料は、本発明の官能化されたアルテルナンポリサッカロイドおよび栄養のために人々によって摂取される（少なくとも）1つの物質を含む組成物である。栄養のために人々によって摂取される物質は、繊維、鉱物性、水、炭水化物、タンパク質、脂肪、ビタミン、二次植物材料、微量元素、芳香剤、調味料および/または食品添加物を含む。

【0145】

本発明の化粧品組成物は、好ましくは、本発明の官能化されたアルテルナンポリサッカロイドおよびINCI命名法（INCI：International Nomenclature of Cosmetic Ingredients）で記載された1種または2種以上の成分を含む組成物であることが好ましい。INCO命名法における成分は、「International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook」11th edition、2006年1月、出版社：CTFA、ISBN：1882621360などの中に記載されている。化粧品組成物は、特に、クリーム、ゲル、石鹸およびペーストのような製品ののための増粘剤、液体クリーニング剤およびケア製品、泡のための安定剤、および衛生製品における吸収剤に関する。

10

【0146】

本発明の医薬品組成物は、好ましくは、本発明の官能化されたアルテルナン、および液体、ゲル、ペースト、フィルム、錠剤または遅延放出系における（少なくとも）1つの薬理的に有効な物質を含む組成物である。

20

【0147】

医薬品組成物中の官能化されたアルテルナンのためのある特定の用途は、1種または2種以上の治療上の活性成分のための封入剤としてのその使用である。

【0148】

医薬品組成物において、官能化されたアルテルナンはまた、治療上の活性成分として存在できる。

【0149】

封入剤として、官能化されたアルテルナンは、他の物質または生体材料、特に生きた細胞、のカプセル化のために通常使用できる。

30

【0150】

特に、本発明の官能化されたアルテルナンは、粘度を提供し、そして比較的低濃度のゲルを生成させることによって、いくらかの濃密化性能を必要とする食品/食品組成物における使用のために好適であることができる。したがってこれらは、製造および（例えば、酪農製品、オープンで焼いた食べ物、清涼飲料水、デザート、ジャム、ソース、プディング、ソーセージ製品、キャンディー、部分的におよび十分に調製された食品等における）調製プロセスにおいて、粘度調整剤またはゲル化剤として使用できる。本発明の官能化されたアルテルナンは、ほとんどまたは全く曇りを示さないもので、これらは透明に見えるべきか、または透明に見えなければならぬ食品における使用に特に好適である。本発明の官能化されたアルテルナンの安定化効果および/または乳化活性は、脂溶性の（例えば脂肪）、および親水性の構成部分を特徴とする食品における使用に特に好適にする。

40

【0151】

化粧品および医薬品組成物のために、本発明の官能化されたアルテルナンの粘度付与特性、およびそれらのエマルジョン安定化および/または乳化特性は特に重要である。したがって、これらは、チンキ、クリーム、ローション、軟膏、サンスクリーン、化粧品、歯磨きペースト、体およびヘアケア製品等において使用できる。本発明の官能化されたアルテルナンは、種々のゲルを生成できるため、これらはまた、ヒドロゲルを製造するのに特に十分に適する。医薬品組成物のために、本発明の官能化されたアルテルナンポリサッカ

50

ロイドは、例えば錠剤において崩壊剤として使用できる。

【0152】

また別の形態において、本発明はまた、化粧品組成物、医薬品組成物、傷保護剤、超音波ゲル、コーティング剤、クリーニング剤または洗浄剤添加物、紙製造または紙処理剤、水処理剤、掘削流体、食料、食品添加物、殺生剤、封入剤、農業組成物、錯化剤、乳化剤、界面活性剤、粘度調整剤、結合剤、接着剤、保護コロイド、分散剤、イオン交換剤、硬水軟化剤、凝固剤、乾燥添加物、結露防止添加物、織物繊維のためのサイズ剤、シンプレックスクリエーターまたは掘削添加物における、上記の様に、官能化されたアルテルナンの使用に関する。

【0153】

これらの用途において、官能化されたアルテルナンは、単独でまたは他の成分と組み合わせて使用できる。例えば、官能化されたアルテルナンは、それ自体が、傷保護剤、食品添加物、コーティング剤、紙製造または紙処理剤、水処理剤、殺生剤、封入剤、錯化剤、乳化剤、界面活性剤、粘度調整剤、結合剤、接着剤、保護コロイド、分散剤、イオン交換剤、硬水軟化剤、凝固剤、乾燥添加物、結露防止添加物、織物繊維のためのサイズ剤、シンプレックスクリエーターまたは掘削添加物として使用できる。

【0154】

本発明は、下記に例を使用して記載される。

【実施例】

【0155】

B) 一般的方法

1. アルテルナンの生成

アルテルナンは、酵素アルテルナンスクラゼを使用して生成できる。酵素アルテルナンスクラゼは、技術的に当業者に公知の手順を使用して種々の方法で生成できる。Leuconostoc mesenteroides 種からの細菌の菌株を使用したアルテルナンスクラゼおよびアルテルナンの生成は、とりわけ、Reamakersら(1997、J. Chem. Tech. Biotechnol. 69、470~478)および国際公開第2006088884号パンフレット(特に例1を参照のこと)中に記載されている。

しかし、酵素アルテルナンスクラゼを生成するための細菌の菌株を生成するためにLeuconostoc mesenteroidesを使用する方法は、これらの菌株が他のスクラゼ、特にデキストランスクラゼをまた生成する不利益を有する。いままで、アルテルナンスクラゼからこれらの他のスクラゼを分離することは不可能であった。したがってそれらは種々の酵素の混合物である。したがって、このタイプの酵素混合物を使用して生成されるアルテルナンはまた、アルテルナンに加えて少量のデキストランをまた含む。純粋なアルテルナンを生成するために、したがって、組換え生物を使用しアルテルナンスクラゼを生成させるための方法が好ましい。

【0156】

組換え生物を使用してアルテルナンスクラゼを生成させるための方法、およびこのように生成された酵素を使用してアルテルナンを生成させるための方法は、とりわけ、国際公開第200047727号パンフレット、米国特許出願公開第2003229923号明細書(特に例2、5および8を参照のこと)およびJouclara(2006、FEBS Letters 580、763~768)中に記載されている。

【0157】

2. 第4級アンモニウム基を用いた官能化

2.1 仕様1

薬品:

・ 4 M NaOH

・ 90%のQuab(商標)151含有量を有する水溶液としての2、3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド(Quab(商標)151)

10

20

30

40

50

- ・ 1 M の H C l
- ・ エタノール

【 0 1 5 8 】

- ・ 手順
- ・ 3 0 0 g の水性アルテルナン溶液 (1 0 %) を P a r r 反応器中に置く
- ・ 4 . 6 2 m l の 4 M N a O H を加え、そしてタービンミキサーを用いて混合させる
- ・ 反応器を閉じ、そして攪拌 (1 5 0 U / 分) しながら 4 0 ℃ に加熱する
- ・ 4 0 ℃ で 2 4 時間の反応時間
- ・ 攪拌しながら室温まで冷却する
- ・ 1 M の H C l を用いて中和する
- ・ セルロースアセテート膜、1 K D を用いて透析する
- ・ エタノールを用いて洗浄する
- ・ 真空乾燥

10

結果 : D S 0 . 0 5

【 0 1 5 9 】

2 . 2 仕様 2

薬品 :

- ・ 4 M の N a O H
- ・ 9 0 % の Q u a b (商標) 1 5 1 含有量を有する水溶液として 2、3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (Q u a b (商標) 1 5 1)
- ・ 1 M の H C l
- ・ エタノール

20

【 0 1 6 0 】

- ・ 手順 :
- ・ 2 6 8 . 5 g の H ₂ O を、P a r r 反応器中に置く
- ・ U l t r a t u r r a x (ブレードローター) を使用して、3 0 . 0 g のアルテルナン (a t r o) を攪拌する
- ・ 4 . 6 2 m l の 4 M N a O H を加え、そして U l t r a t u r r a x を用いて混合させる
- ・ 1 3 . 7 9 m l の Q u a b (商標) 1 5 1 を加え、そして U l t r a t u r r a x を用いて混合させる
- ・ 反応器を閉じ、そして攪拌しながら 7 0 ℃ に加熱する
- ・ 7 0 ℃ で 4 時間の攪拌時間
- ・ 攪拌しながら室温に冷却する
- ・ 1 M の H C l を用いて中和する
- ・ セルロースアセテート膜、1 K D を用いた透析
- ・ エタノールを用いて洗う
- ・ 真空乾燥

30

結果 : D S 0 . 0 9

40

【 0 1 6 1 】

3 . 置換度 (D S) の決定

第 4 級アンモニウム基での官能化の度合いを、元素分析、C H N S (N) により手短かに決定した。窒素含有量を、T h e r m o F i n n i g a n からの M A S 2 0 0 R オートサンプラーを有する F l a s h E A 1 1 1 2 元素分析器シリーズ C H N S / O を用いた自動元素分析を使用して決定した。この方法での検出限界は、0 . 0 1 % 窒素である。D S 値を以下の式を使用して計算した :

【 0 1 6 2 】

$$D S = 1 6 2 \times \% N / (1 0 0 \times M_N - M \times \% N)$$

% N - 窒素含有量

50

M_N - 窒素のモル質量

M - 置換水酸化物基からの陽子のモル質量

【0163】

4. GPC-MALLSを使用したモル質量分布の決定

機器： WatersからのAlliance 2695 separation module、WatersからのDRI検出器2414、Wyatt Technology Inc、Santa Barbara、USAからのMALLS Dawn-HELEOS検出器、波長 = 658 nmおよびK5フォロースルーセル
カラム： SUPREMAゲルカラムセット (PSS Mainz)

プレカラム

$10^8 \sim 10^6$ のカラム S30000、
 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$ のカラム S1000、
 $10^5 \sim 10^3$ のカラム S100

溶離： 0.5 M NaNO_3

温度： 30

溶液： サンプルを、室温で24時間および95℃で1時間、0.2%の水溶液中に溶解させ、そして5 μm の膜フィルターを用いて濾過した

分析： Astraソフトウェア 5.3.4.14

【0164】

5. レオロジー的特徴付け

レオメーター：

使用したレオメーターは、MalvernからのKinexusである。この機器は以下の仕様を有する：

測定システム： プレートプレート、コーンプレート、同軸シリンダー、二重ギャップ
0.05 μNm ~ 200 mNmのトルク範囲；トルク分解能 0.1 nNm

周波数範囲： 1 μHz ~ 150 Hz

温度範囲： -40 ~ 200；分解能 0.01

【0165】

溶液の生成

カルボキシメチルアルテルナンのための水溶液を、濃度のためのそれぞれの量比で、室温において60分間脱イオン水中で攪拌した。

【0166】

流動挙動の測定

溶液を生成した直後に、コーンプレート測定システム中で、剪断速度に依存する粘度を測定した。

【0167】

動的レオロジー

貯蔵 (G') および損失係数 (G'') ならびに / または弾性比およびビスコース比に依存する周波数または変形を測定することによって、溶液または分散体、ゲルまたは固体の構造を測定するために、動的レオロジーを使用した。周波数に依存した G' および G'' を測定するため、および測定データの結果に基づいて、非置換アルテルナンに比較した、それぞれの濃度における水中での官能化されたアルテルナンの構造を評価するためにこの方法を使用した。選択された周波数範囲は 0.1 ~ 10 Hzであった。

【0168】

レオロジー測定のパフォーマンス

測定システム： コーンプレート測定システム

水溶液の濃度： 3 ~ 10%

温度： 25

レオロジー的特徴付けのための方法は以下のものである：

1 ~ 100 s^{-1} の剪断速度の範囲での流動挙動

10

20

30

40

50

1 ~ 10 Hz での周波数走査

【0169】

6. 紙パルプを有するカチオン性アルテルナンの吸着挙動の決定

紙パルプを、0.09のDS値を有する第4級アンモニウム基（カチオン性アルテルナン）で官能化されたアルテルナンポリサッカロイドの水溶液中で以下のように処理した：

カチオン性アルテルナンを有する0.5%の保存溶液を、0.01MのNaCl中に置いた。

パルプを手で小片に破き、そして1時間の間0.01のNaCl中1%濃度（+0.02%のNaN₃）で予め浸した

次に、対応する体積のアルテルナン保存溶液（懸濁液のパルプ含有量に関して1%または2%カチオン性アルテルナン）を添加することによって、それぞれの量のカチオン性アルテルナンを加えた

吸着時間は1時間であった。この時間の間、懸濁液を振とう機器中300回転/分で動かした

吸着後に、ふるいを用いてパルプを分離し、そしてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用して液を分析した

別のブランクの溶液を同様の様式で調製し、パルプを加えることなくGPCを使用して初期濃度（c₀）を決定するために分析した

【0170】

吸着したアルテルナン体積を以下の式により決定した：

【数1】

$$\Gamma = \frac{[c_0 - (c_E * F)] * V}{m}$$

【0171】

[mg/g] 1グラムのパルプ当たりの吸着したアルテルナンの量

C₀ [μg/ml] 初期のアルテルナン濃度

C_E [μg/ml] 平衡濃度

m [g] パルプの質量

V [l] 吸着溶液の体積

【0172】

A) 例

1. 第4級アンモニウム基を用いた官能化

以下の表1は官能化の結果を示す。それらの生成についての最も重要な情報とともに合成の生成物を示す。

【0173】

反応条件、すなわち、温度および反応時間とともに、アルテルナンモノマー（アンヒドログルコース単位、AGE）：試薬（R = 官能化剤）：アルカリ化剤NaOHのモル比を変化させた。アルテルナン誘導体の記載は、生じるDS値を含んでいた。したがって、記載「Alt-cat-DS-0.02」は、第4級アンモニウム基を用いて、DS = 0.02でカチオンの改質されたアルテルナンポリサッカロイドをいう。試薬は、Quab Chemicals（www.quab.com）からのQuab（商標）151、グリジルトリメチルアンモニウムクロライドであった。

【表 1】

表 1 :

誘導体の記載	試薬	モル比 AGE:R:NaOH	条件	反応媒体
Alt-cat-DS-0.02	Quab151	1:0.1:0.5	24時間80°C Parr 反応器	H ₂ O
Alt-cat-DS-0.04	Quab151	1:0.2:0.5	24時間80°C Parr 反応器	H ₂ O
Alt-cat-DS-0.05	Quab151	1:0.2:0.1	24時間40°C Parr 反応器	H ₂ O
Alt-cat-DS-0.09	Quab151	1:0.5:0.1	4時間70°C Parr 反応器	H ₂ O

10

【0174】

2. 水溶液の生成

カチオンの改質されたアルテルナンを、室温でおよび95°Cで水性1%溶液を作るために使用した。溶液は均質であり、そしてほとんど沈降を示さず、そしてそれらはそれらの透明性の点で異なった。初期サンプルと比較した透明性の違いを650nmの波長で分光光度的に測定した。以下の表は、測定データの概観を提供する。異常値と考えられるサンプルAlt-CM-DS-0.06の例外を除き、置換により、透明性は著しく増加した。

【表 2】

20

表 2 : 溶液中におけるカチオン性アルテルナンポリサッカロイドの透明性

サンプル	650nmでの透明性、c = 1%	
	25°Cでの溶液の生成後	95°Cでの溶液の生成後
アルテルナン	70.8	75.0
Alt-cat-DS-0.02	86.1	86.6
Alt-cat-DS-0.04	84.5	86.9
Alt-cat-DS-0.05	90.9	93.4

30

【0175】

3. 分子の特徴

図1は、種々のカチオン性アルテルナンでのモル質量分布を示す。

【0176】

4. レオロジーの特徴

第4級アンモニウム基で官能化されたカチオン性アルテルナンを、剪断速度に依存した流動挙動の点でおよび動的レオロジーを使用して溶液構造に関して特徴付けた。

【0177】

第4級アンモニウム基を導入すると、非常に高い粘度となったのでもはや10%水溶液での測定は可能ではなく、そして3%まで濃度を低下させなければならないアルテルナン誘導体となった。粘度は10%アルテルナン溶液では何倍か高かった(図2)。G' (貯蔵係数)およびG'' (損失係数)の値はまた増加した。G' (貯蔵係数)およびG'' (損失係数)は、周波数にほとんど依存性を示さなかった。貯蔵係数は、損失係数よりずっと高い値であり(図3)、これはゲル状態の証拠である。高いモル質量を有するカチオン性アルテルナンエーテルは、ヒドロゲル形成の特徴を示し、これは比較的低い置換度において驚くべきことであった。ゲルは粒子ゲルではなく、重複した高分子から形成されている。

40

【0178】

1. 紙パルプを有するカチオン性アルテルナンの吸着挙動

50

図4は、吸着前および紙パルプへのカチオン性アルテルナンの吸着体積の計算後のクロマトグラムを示す。結果は、使用されたカチオン性アルテルナンの体積が吸着したカチオン性アルテルナンと完全に同一であったこととなった。図4に示すように、カチオン性アルテルナンは、完全に紙パルプによって取り込まれる。

【0179】

6. 紡糸実験

以下は、アルテルナンの10%および12.5%水溶液を有するフィラメント形成を調べた結果である。

【0180】

変性エタノールを含む凝固バス中にノズルを通して溶液を圧縮した。凝固する能力を0、室温および70において調べた。ノズルから現われると、アルテルナン溶液は、糸を形成せず、むしろ液滴を形成し、これは調べたそれぞれの温度における凝固バス中で微細な白色の沈殿物を形成した。

【0181】

さらなる実験において、濃縮されたアルテルナン溶液を抽出した。このプロセスにおいて、それは最初、凝固バスを直接狙った無色の糸を形成した。この糸は脱水により白色に変わり、そして小さい粒子に分離した。この糸はなんらかの機械的安定性を有さなかった。凝固媒体の温度は、糸の安定性になんら大きな効果を有さなかった。

アルテルナンを有する繊維状構造を作ることは可能ではなかった。

10

【図1】

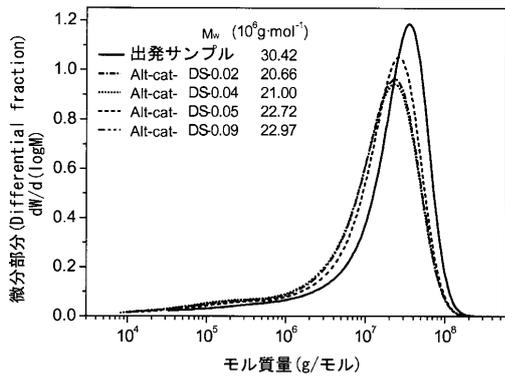


Fig. 1

【図2】

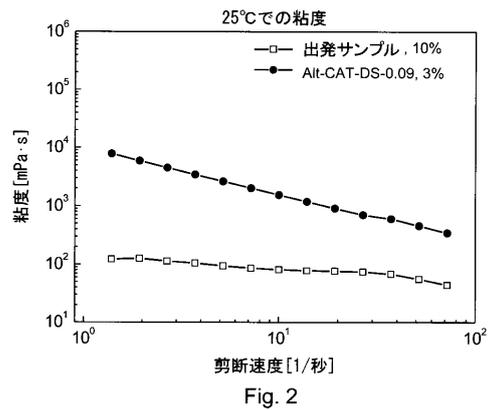
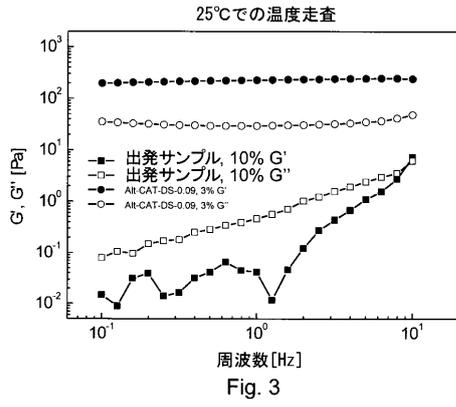
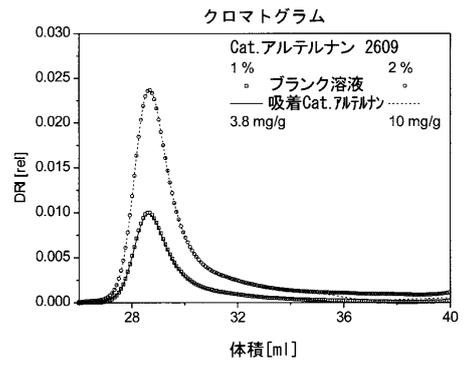


Fig. 2

【 図 3 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/067547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08B37/00 D21H17/24 ADD.		
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) C08B D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	G. L CÔTÉ: "Alternan", BIOPOLYMERS ONLINE 15 January 2005 (2005-01-15), pages 1-56, XP002690492, DOI: 10.1002/3527600035.bpo15013 Retrieved from the Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10. 1002/3527600035.bpo15013/abstract [retrieved on 2013-01-16] page 30 ----- -/--	14, 15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2013		Date of mailing of the international search report 21/11/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/067547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	A. KATO ET AL.: "Functional protein-polysaccharide conjugate prepared by controlled dry-heating of ovalbumin-dextran mixtures", AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, vol. 54, no. 1, 1990, pages 107-112, XP055049906, abstract -----	14,15
Y	Y.-T. HO ET AL.: "Improving emulsifying activity of epsilon-polylysine by conjugation with dextran through the Maillard reaction", FOOD CHEMISTRY, vol. 68, 2000, pages 449-455, XP055049899, abstract page 449 -----	14,15
X	CHANG P S ET AL: "OXIDATION OF PRIMARY ALCOHOL GROUPS OF NATURALLY OCCURRING POLYSACCHARIDES WITH 2,2,6,6-TETRAMETHYL-1-PIPERIDINE OXOAMMONIUM ION", JOURNAL OF CARBOHYDRATE CHEMISTRY,, vol. 15, no. 7, 1996, pages 819-830, XP000920680, ISSN: 0732-8303 figure 2; table 1 -----	14,15
A	BRAGD P L ET AL: "Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl alpha-d-glucopyranoside", CARBOHYDRATE RESEARCH, PERGAMON, GB, vol. 328, no. 3, 22 September 2000 (2000-09-22), pages 355-363, XP027210764, ISSN: 0008-6215 [retrieved on 2000-09-22] Scheme 4; page 362, right-hand column, paragraph 2 -----	1-17
X	US 5 786 196 A (COTE GREGORY L [US] ET AL) 28 July 1998 (1998-07-28) column 14, lines 39-44,59-63; example 1 ----- -/--	14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/067547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AHMAD M A ET AL: "Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 165, no. 3, 15 December 2010 (2010-12-15), pages 883-890, XP027526123, ISSN: 1385-8947 [retrieved on 2010-11-24] figure 1	1-17
X	----- D. S. H. SHAH ET AL: "Conserved Repeat Motifs and Glucan Binding by Glucansucrases of Oral Streptococci and Leuconostoc mesenteroides", JOURNAL OF BACTERIOLOGY, vol. 186, no. 24, 2 December 2004 (2004-12-02), pages 8301-8308, XP055050055, ISSN: 0021-9193, DOI: 10.1128/JB.186.24.8301-8308.2004 abstract page 8303, left-hand column, paragraph 1	14,15
A	----- DIDIER DELABOUGLISE ET AL: "Biotin grafting on boron-doped diamond", CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 21, 2003, page 2698, XP055049722, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b308185k figure 2	1-17
A	----- BAYER E A ET AL: "Biocytin hydrazide-A selective label for sialic acids, galactose, and other sugars in glycoconjugates using avidin-biotin technology", ANALYTICAL BIOCHEMISTRY, ACADEMIC PRESS INC, NEW YORK, vol. 170, no. 2, 1988, pages 271-281, XP024820496, ISSN: 0003-2697, DOI: 10.1016/0003-2697(88)90631-8 [retrieved on 1988-05-01] figure 1	1-17
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/067547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Scott et al.: "Characterization of dextrans by the optical rotation of their cuprammonium complexes", Journal of the American Chemical Society, vol. 79, 1957, pages 1178-1182, XP055049891, Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01562a039 [retrieved on 2013-01-16] sample 13; table I</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/067547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5786196	A	US 5786196 A	28-07-1998
		US 5888776 A	30-03-1999
		US 5889179 A	30-03-1999

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
A 6 1 K	8/73	(2006.01)	A 6 1 K	8/73
A 2 3 L	1/30	(2006.01)	A 2 3 L	1/30 Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, H R, HU, ID, IL, IN, 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

(74) 代理人 100128495
弁理士 出野 知

(74) 代理人 100147212
弁理士 小林 直樹

(72) 発明者 フォルカー ランズシュツェ
ドイツ連邦共和国, 1 2 2 0 3 ベルリン, ガルデシュツェンベーク 5 1

(72) 発明者 シルビア ラドスタ
ドイツ連邦共和国, 1 4 5 5 8 ヌーテタール, パッペルベーク 9

(72) 発明者 パルトラウト フォルベルク
ドイツ連邦共和国, 1 4 4 6 9 ポツダム, ヘーベルシュトラッセ 1 7

F ターム(参考) 4B018 MD27 ME14

4C076 AA06 AA09 AA36 AA38 AA94 EE30G EE30P FF17
4C083 AD211 AD212 CC01 DD22 DD23 DD27 DD31 DD41 EE07 FF01
4C090 AA02 AA05 AA08 AA09 BA06 BB12 BB32 BB62 BB92 BD34
BD36 BD37 CA36 DA02 DA03 DA23 DA26 DA27 DA28 DA31

【要約の続き】

いることができ、そして次に正電荷を有する、

式(I)中の窒素は、任意選択的にプロトン化されており、および

複数の - R₁ N R₂ R₃ 基中の残基 R₁、R₂ および R₃ は、相互に独立して選択されることができる。)によっ
て記載されることができる、官能化されたアルテルナンポリサッカロイド。

【選択図】図1