

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年11月29日(2012.11.29)

【公表番号】特表2012-513524(P2012-513524A)

【公表日】平成24年6月14日(2012.6.14)

【年通号数】公開・登録公報2012-023

【出願番号】特願2011-543517(P2011-543517)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/48 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/48

【手続補正書】

【提出日】平成24年10月9日(2012.10.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

実施例4

Cerenol(商標)H1740およびアクリロイル塩化物から出発するポリ(トリメチレンエーテル)グリコールのアクリル酸エステルの合成

49.8gのポリ(トリメチレンエーテル)グリコール(Mn=1740)および6.9gのトリエチルアミン(Aldrich、99.5%)を三ツ口ガラス反応器に取った。その後、氷浴を用いて混合物を8℃に冷却した。乾燥窒素ガスを1時間にわたり反応混合物上に通して、空気および水分を除去した。混合物を完全に攪拌するとともに温度を12℃未満に保ちつつ、6.3gのアクリロイル塩化物(Aldrich、98%)をゆっくり添加した。添加が完了した後、氷浴の氷を水と交換して、抑制された方法で反応温度を上げ、温度のいかなる急上昇も避けた。反応を28℃にもっていった後、反応混合物を30分にわたり攪拌した。反応温度を60℃にゆっくり上げ、その温度で6時間にわたり維持した。反応混合物を約35℃に冷却し、その後、50mLの5%KOH溶液、100mLのジクロロメタンおよび50mLの水を添加した。混合物を30分にわたり完全に攪拌し、分液漏斗に移送した。得られた生成物を放置して一晩沈殿させた。混合物の有機部分を単離し、500ppmの4-メトキシフェノールを添加した。30℃において、減圧(300~500mTorr)下でロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去した。200ppmのBHTを最終生成物に添加した。得られた生成物を表1において示した通りNMRを用いて分析した。

【表 1】

表 1

実施例	粗/精製	生成物 Mn	エステル化 (モル%)	未反応アクリル酸 重量%
1	粗	376	85.4	1.2
	精製	390	88.9	0.3
2	粗	1484	71.7	4.1
	精製	1508	71.7	0.3
3	粗	1509	75.4	2
4	精製	1844	100	0

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

以下、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、

a) 100 ~ 250 の間の温度で酸触媒の存在下に再生可能資源から生化学的に得られた1,3プロパンジオールを主として含むヒドロキシル基含有モノマーを重縮合して、ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを形成させる工程と、

b) 得られた前記ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを、重合禁止剤、および任意選択で溶媒の存在下に、25 ~ 250 の間の温度でアクリル化合物でエステル化する工程と、

を含む、上記方法。

2. ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、134 ~ 5000の数平均分子量を有するポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを、エステル化触媒、重合禁止剤、および任意選択で溶媒の存在下に、25 ~ 250 の間の温度で(メタ)アクリル酸と反応させる工程を含む、上記方法。

3. ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを有機塩基または触媒の存在下に、5 ~ 150 の間の温度で(メタ)アクリル酸ハロゲン化物と反応させる工程を含む、上記方法。

4. ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールアクリレートを単離する工程を更に含む、上記1に記載の方法。

5. ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールが再生可能資源から誘導される、上記2または3に記載の方法。

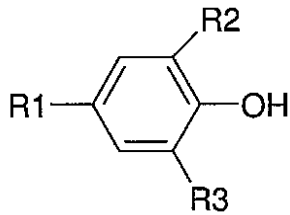
6. 触媒が、硫酸、アリールスルホン酸またはアルキルスルホン酸、トリフリン酸およびイオン交換樹脂である、上記1に記載の方法。

7. エステル化で触媒が、ジアルキルスズジラウレート、チタニウムアルコキシド、鉍酸およびそれらの組合せである、上記2に記載の方法。

8. 有機塩基がトリアルキルアミンまたはピリジンである、上記3に記載の方法。

9. 重合禁止剤が、アルコキシフェノール、アルキルフェノール類、アルコキシフェノール、ヒドロキシベンジルアルコール、および構造

【化2】



(式中、R1、R2およびR3は、独立して、H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-CH₂OHからなる群から選択される)

を有するヒドロキノン類からなる群から選択される、上記1に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、

a) 100~250 の間の温度で酸触媒の存在下に再生可能資源から生化学的に得られた1,3プロパンジオールを主として含むヒドロキシル基含有モノマーを重縮合して、ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを形成させる工程と、

b) 得られた前記ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを、重合禁止剤、および任意選択で溶媒の存在下に、25~250 の間の温度でアクリル化合物でエステル化する工程と、

を含む、上記方法。

【請求項2】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、134~5000の数平均分子量を有するポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを、エステル化触媒、重合禁止剤、および任意選択で溶媒の存在下に、25~250 の間の温度で(メタ)アクリル酸と反応させる工程を含む、上記方法。

【請求項3】

ポリトリメチレンエーテルグリコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法であって、ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールを有機塩基または触媒の存在下に、5~150 の間の温度で(メタ)アクリル酸ハロゲン化物と反応させる工程を含む、上記方法。