

【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2区分  
 【発行日】平成24年12月20日(2012.12.20)

【公表番号】特表2012-513465(P2012-513465A)  
 【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2011-543516(P2011-543516)  
 【国際特許分類】

C 0 7 C 217/08 (2006.01)  
 C 0 7 C 213/02 (2006.01)  
 C 0 7 C 213/00 (2006.01)  
 C 0 7 C 213/10 (2006.01)  
 C 0 8 G 65/325 (2006.01)  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 217/08 C S P  
 C 0 7 C 213/02  
 C 0 7 C 213/00  
 C 0 7 C 213/10  
 C 0 8 G 65/325  
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】  
 【提出日】平成24年10月29日(2012.10.29)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0055  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】

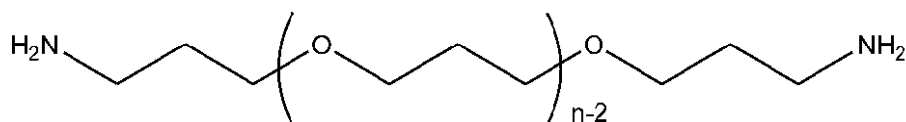
【0055】

アンモニアで飽和されたメタノールに化合物6を溶解し、続いて触媒量のラネーニッケルを添加する。溶液混合物を水素(150psi)下にて室温で一晩置く。触媒を濾過し、反応混合物を濃縮し、化合物4が得られる。

次に、本発明の態様を示す。

1. 次式

【化42】



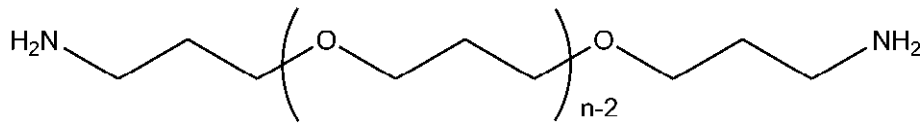
(式中、nは、4～170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミン。

2. 前記ポリ(トリメチレンエーテル)アミンが、生物学的に誘導された1,3-プロパンジオールの重縮合から得られるポリ(トリメチレンエーテル)グリコールから形成される、上記1に記載のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミン。

3. 次式

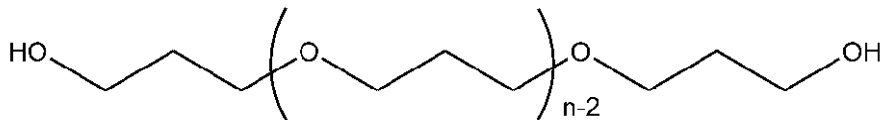
【化 4 3】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

a) 次式

【化 4 4】

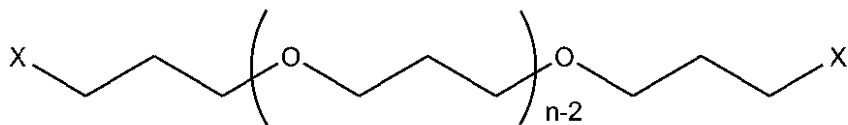


のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールをチオニルハロゲン化物と、任意にジメチルホルムアミドと、任意に溶媒の存在下にて、約 25 未満の温度で接触させて、反応混合物を形成する工程；

b) 前記反応混合物の温度を 50 ~ 150 の温度に上昇させ、前記反応混合物を前記上昇温度で約 2 ~ 24 時間保持する工程；

c) 次式

【化 4 5】

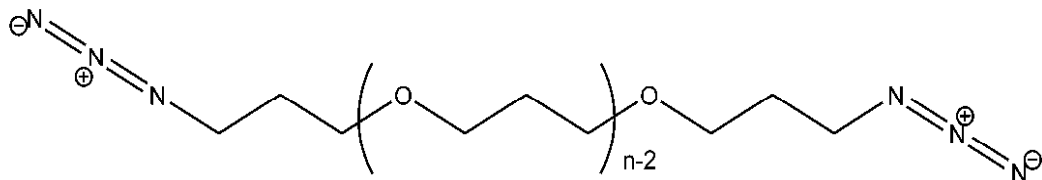


(式中、X は、Cl または Br である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物を形成する工程；

d) 溶媒の存在下にて、温度 25 ~ 200 で前記ポリ(トリメチレンエーテル)をアルカリ金属アジ化物 1 ~ 10 モル当量と合わせて、次式

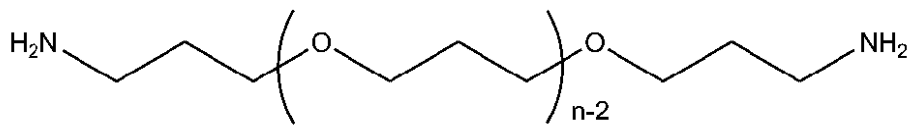
【化 4 6】



のポリ(トリメチレンエーテル)アジドを形成する工程；

e) 溶媒または溶媒混合物中で、圧力約 15 ~ 500 p s i および温度 25 ~ 200 にて、還元剤と、または水素ガス下で触媒量の触媒と前記ポリ(トリメチレンエーテル)アジドを接触させて、以下の構造

## 【化 4 7】



(式中、nは、4～170である)

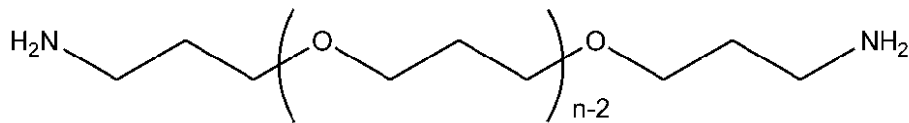
のポリ(トリメチレンエーテル)アミンを形成する工程；  
を含む、方法。

4. 工程(a)の前記溶媒がトルエンであり；工程(d)の前記アジ化物がアジ化ナトリウムであり、かつ工程(d)の前記溶媒が、ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、およびイソプロパノールから選択される、上記3に記載の方法。

5. 工程(e)の前記触媒がパラジウム/炭素である、上記3に記載の方法。

6. 次式

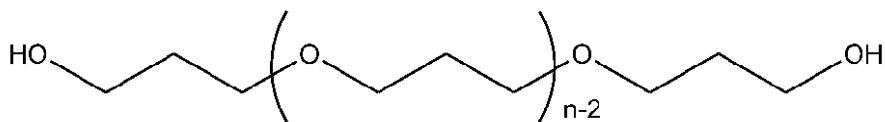
## 【化 4 8】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

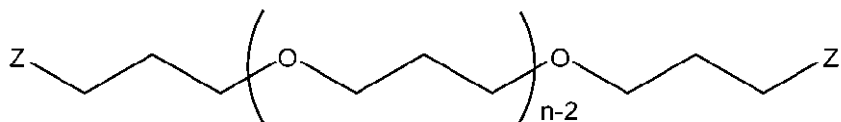
a) 次式

## 【化 4 9】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基を脱離基へと転化して、次式

## 【化 5 0】

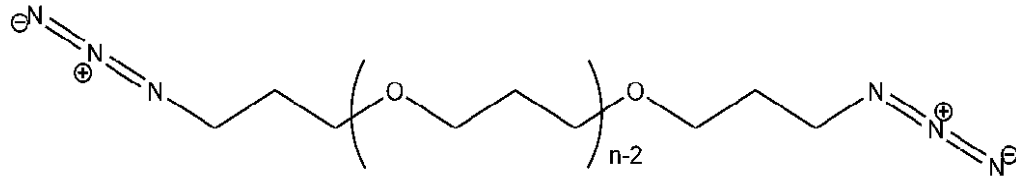


(式中、Zは、メシレート(-OMs)、トシレート(-OTs)、ノシレート(-ONS)、プロシレート(-OBS)、トリフレート(-OTf)、ノナフレート、トレスレート、ヨージド(-I)からなる群から選択される)

の化合物を形成する工程；

b) 工程(a)からの前記化合物をアルカリ金属アジ化物1～10モル当量と溶媒の存在下にて温度25～200にて合わせ、次式

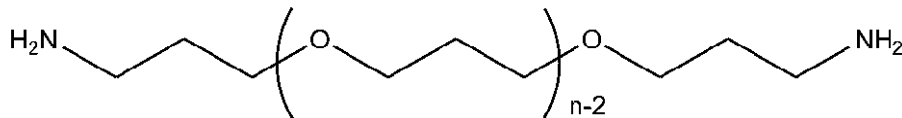
## 【化 5 1】



のポリ(トリメチレンエーテル)アジドを形成する工程；

c) 溶媒または溶媒混合物中で、圧力約 15 ~ 500 p s i および温度 25 ~ 200  
にて、前記ポリ(トリメチレンエーテル)アジドを還元剤と、または水素ガス下にて触媒  
量の触媒と接触させ、以下の構造

## 【化 5 2】

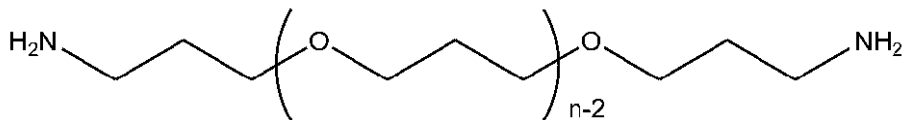


(式中、nは、4 ~ 170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)アミンを形成する工程；  
を含む方法。

## 7. 次式

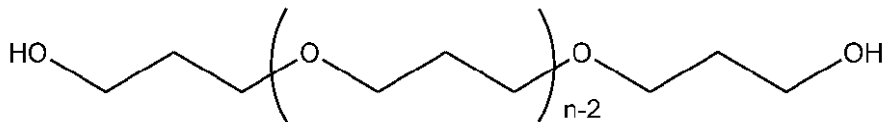
## 【化 5 3】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって；

## a) 次式

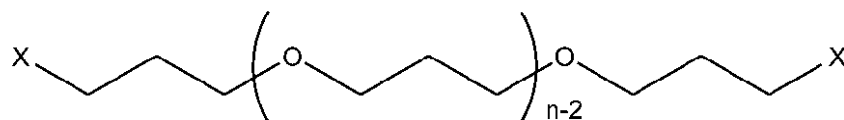
## 【化 5 4】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールをチオニルハロゲン化物と、任意に触媒量の  
ジメチルホルムアミド(DMF)と、任意に溶媒の存在下にて、約 25 未満の温度で接  
触させて、反応混合物を形成する工程；

b) 前記反応混合物の温度を 50 ~ 150 の温度に上昇させ、前記反応混合物を前記  
上昇温度で約 2 ~ 24 時間保持して、ポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物；

## 【化 5 5】

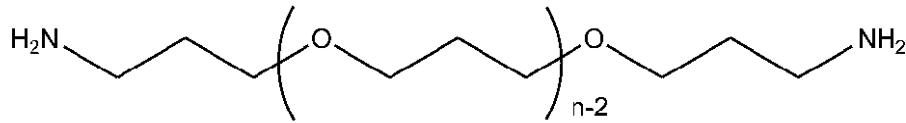


(式中、Xは、ClまたはBrである)

を形成する工程；

c) 前記ポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物を無水アンモニアと、またはアンモニア水と適切な溶媒との混合物と、圧力15～500psi下にて、温度25～150で接触させ、次式

【化56】

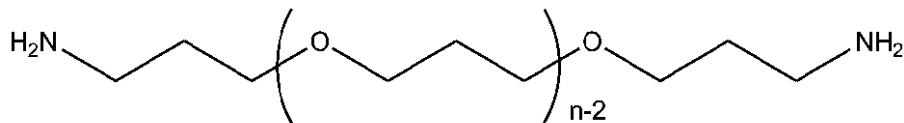


(式中、nは、4～170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；を含む、方法。

8. 次式

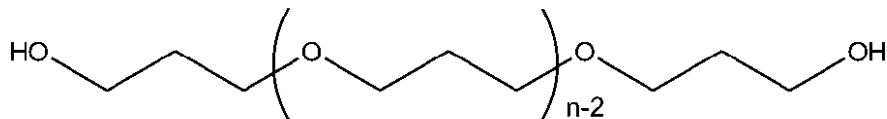
【化57】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって；

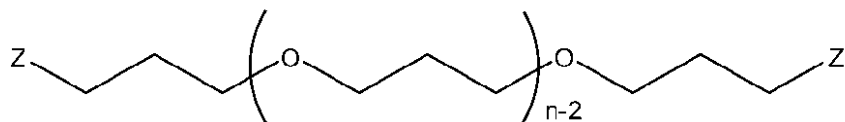
a) 次式

【化58】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基をより良い脱離基に転化し、次式

【化59】

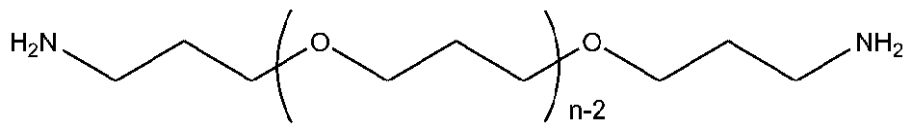


(式中、Zは、メシレート(-OMs)、トシレート(-OTs)、ノシレート(-ONS)、プロシレート(-OBS)、トリフレート(-OTf)、ノナフレート、トレスレートおよびヨージド(-I)からなる群から選択される)

の化合物を形成する工程；

b) 圧力約15～500psiおよび温度25～150にて、工程(a)の前記化合物を無水アンモニアまたはアンモニア水と溶媒との混合物と合わせ、次式

## 【化 6 0】

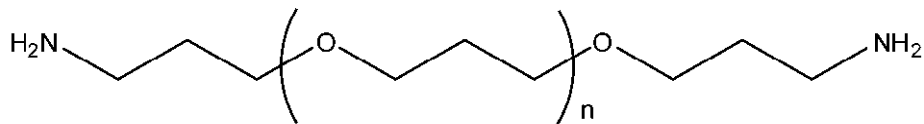


(式中、nは、4～170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；  
を含む方法。

9. 次式

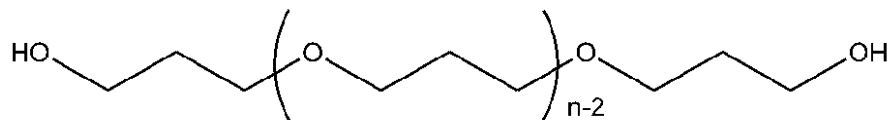
## 【化 6 1】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

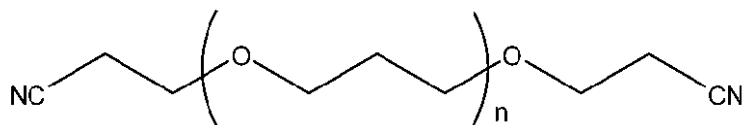
a) 次式

## 【化 6 2】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基をニトリル基へと転  
化し、次式

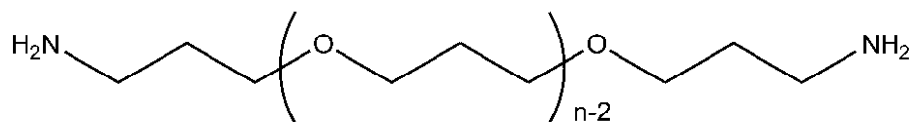
## 【化 6 3】



のニトリル末端ポリ(トリメチレンエーテル)を形成する工程；

b) 水素および触媒の存在下にて、温度 50～250、圧力 80～4000 psi に  
て、前記ニトリル末端ポリ(トリメチレンエーテル)を還元し、次式

## 【化 6 4】



(式中、nは、4～170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；  
を含む方法。

10. 前記ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールが生物学的に誘導されている、上  
記 3 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

11. 前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを精製することをさらに含む、上記  
10 に記載の方法。

## 12. 前記精製が、

(a) 溶媒で洗浄し、かつ抽出することによって、前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを処理すること；

(b) 1つまたは複数のイオン交換カラムに通すことによって、前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを処理すること；

(c) 膜を通して溶媒に対して透析することによって、前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを処理すること；

(d) 活性炭で前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを処理すること；

(e) (a) ~ (d) の組み合わせを用いて、前記ポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを処理すること；

からなる群から選択される方法を含む、上記11に記載の方法。

## 【手続補正2】

【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

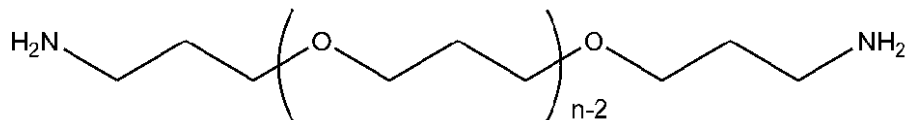
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式

【化1】



(式中、nは、4~170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミン。

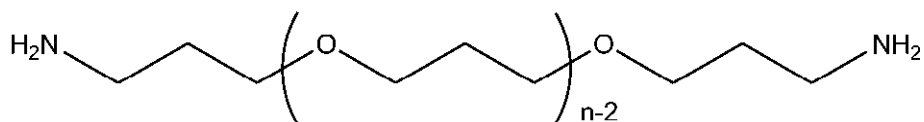
【請求項2】

前記ポリ(トリメチレンエーテル)アミンが、生物学的に誘導された1,3-プロパンジオールの重縮合から得られるポリ(トリメチレンエーテル)グリコールから形成される、請求項1に記載のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミン。

【請求項3】

次式

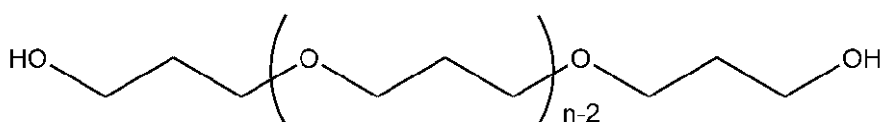
【化2】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

a) 次式

【化3】

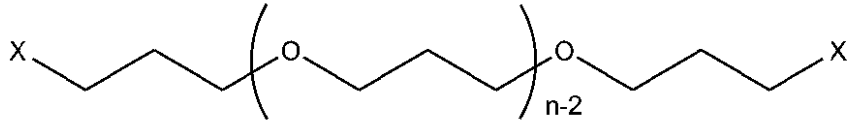


のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールをチオニルハロゲン化物と、任意にジメチルホルムアミドと、任意に溶媒の存在下にて、約25未満の温度で接触させて、反応混合物を形成する工程；

b) 前記反応混合物の温度を50～150の温度に上昇させ、前記反応混合物を前記上昇温度で約2～24時間保持する工程；

c) 次式

【化4】

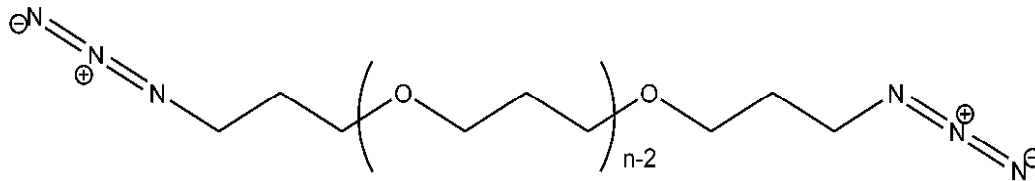


(式中、Xは、ClまたはBrである)

のポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物を形成する工程；

d) 溶媒の存在下にて、温度25～200で前記ポリ(トリメチレンエーテル)をアルカリ金属アジ化物1～10モル当量と合わせて、次式

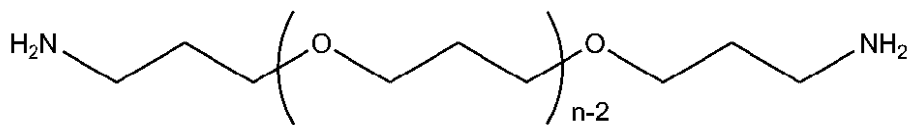
【化5】



のポリ(トリメチレンエーテル)アジドを形成する工程；

e) 溶媒または溶媒混合物中で、圧力約15～500psiおよび温度25～200にて、還元剤と、または水素ガス下で触媒量の触媒と前記ポリ(トリメチレンエーテル)アジドを接触させて、以下の構造

【化6】



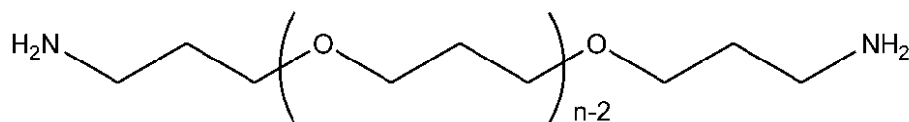
(式中、nは、4～170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)アミンを形成する工程；  
を含む、方法。

【請求項4】

次式

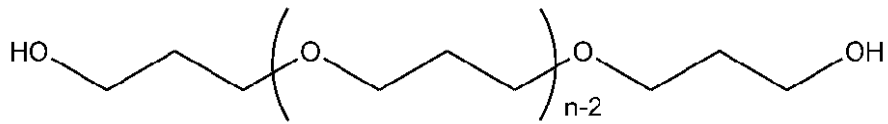
【化7】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

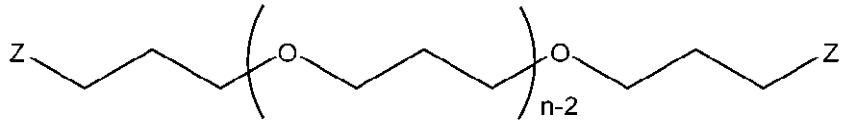
a) 次式

【化 8】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基を脱離基へと転化して、次式

【化 9】

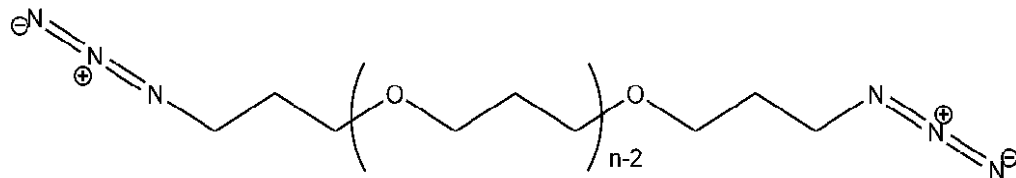


(式中、Zは、メシレート(-OMs)、トシレート(-OTs)、ノシレート(-ONs)、プロシレート(-OBS)、トリフレート(-OTf)、ノナフレート、トレシレート、ヨージド(-I)からなる群から選択される)

の化合物を形成する工程；

b) 工程(a)からの前記化合物をアルカリ金属アジ化物1~10モル当量と溶媒の存在下にて温度25~200にて合わせ、次式

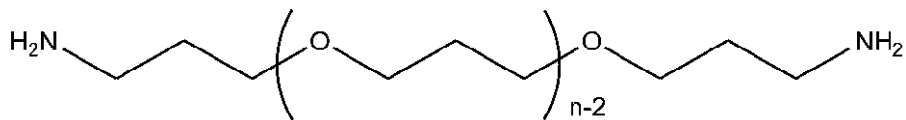
【化 10】



のポリ(トリメチレンエーテル)アジドを形成する工程；

c) 溶媒または溶媒混合物中で、圧力約15~500psiおよび温度25~200にて、前記ポリ(トリメチレンエーテル)アジドを還元剤と、または水素ガス下にて触媒量の触媒と接触させ、以下の構造

【化 11】



(式中、nは、4~170である)

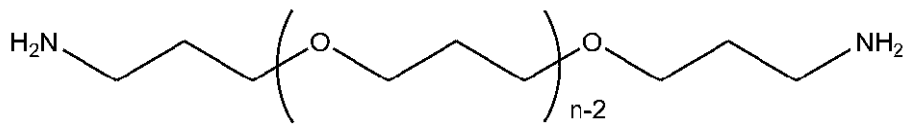
のポリ(トリメチレンエーテル)アミンを形成する工程；

を含む方法。

【請求項 5】

次式

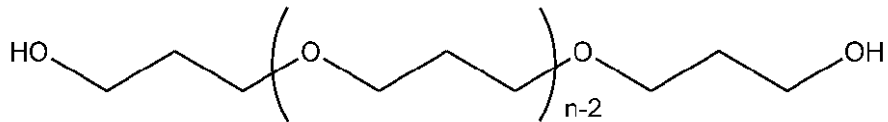
## 【化 1 2】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

a) 次式

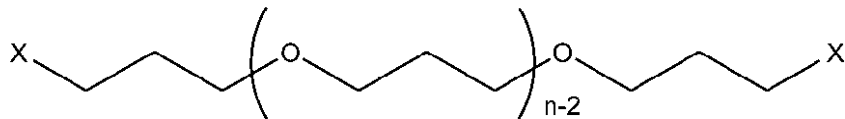
## 【化 1 3】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールをチオニルハロゲン化物と、任意に触媒量のジメチルホルムアミド(DMF)と、任意に溶媒の存在下にて、約 25 未満の温度で接触させて、反応混合物を形成する工程；

b) 前記反応混合物の温度を 50 ~ 150 の温度に上昇させ、前記反応混合物を前記上昇温度で約 2 ~ 24 時間保持して、ポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物；

## 【化 1 4】

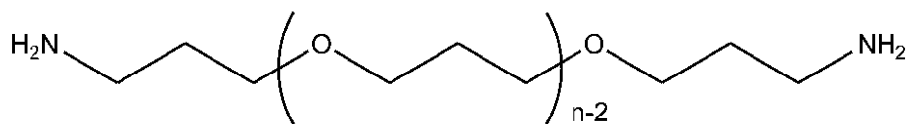


(式中、X は、Cl または Br である)

を形成する工程；

c) 前記ポリ(トリメチレンエーテル)ハロゲン化物を無水アンモニアと、またはアンモニア水と適切な溶媒との混合物と、圧力 15 ~ 500 psi 下にて、温度 25 ~ 150 で接触させ、次式

## 【化 1 5】



(式中、n は、4 ~ 170 である)

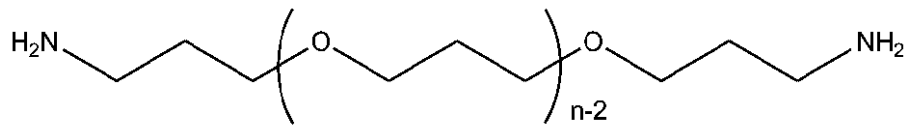
のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；

を含む、方法。

## 【請求項 6】

次式

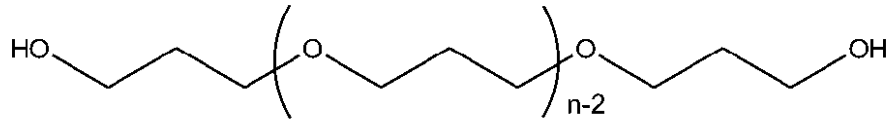
【化 1 6】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

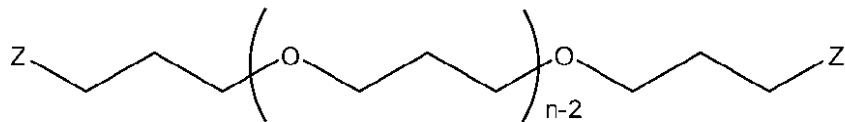
a) 次式

【化 1 7】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基をより良い脱離基に転化し、次式

【化 1 8】

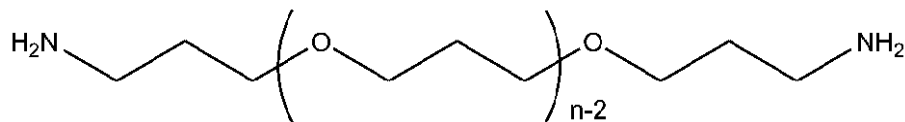


(式中、Zは、メシレート(-OMs)、トシレート(-OTs)、ノシレート(-ONs)、プロシレート(-OBs)、トリフレート(-OTf)、ノナフレート、トレシレートおよびヨージド(-I)からなる群から選択される)

の化合物を形成する工程；

b) 圧力約 15 ~ 500 psi および温度 25 ~ 150 にて、工程 (a) の前記化合物を無水アンモニアまたはアンモニア水と溶媒との混合物と合わせ、次式

【化 1 9】



(式中、nは、4 ~ 170である)

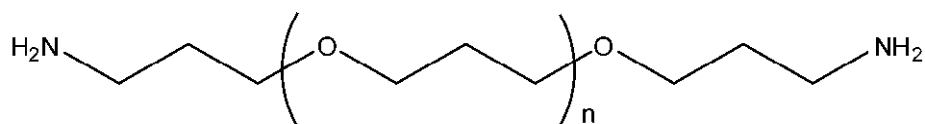
のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；

を含む方法。

【請求項 7】

次式

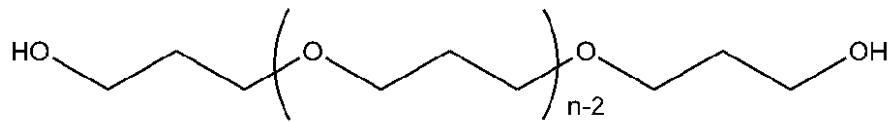
【化 2 0】



のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを製造する方法であって：

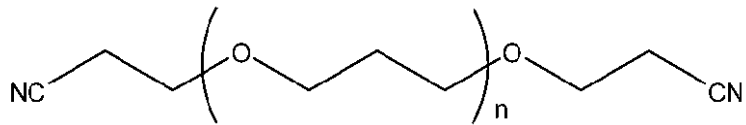
a) 次式

## 【化 2 1】



のポリ(トリメチレンエーテル)グリコールの鎖末端ヒドロキシル基をニトリル基へと転化し、次式

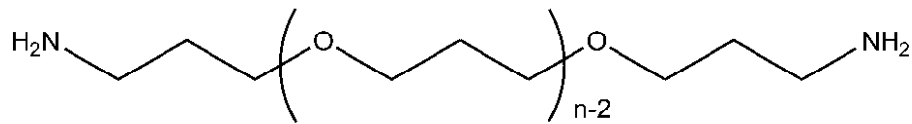
## 【化 2 2】



のニトリル末端ポリ(トリメチレンエーテル)を形成する工程；

b) 水素および触媒の存在下にて、温度 50 ~ 250、圧力 80 ~ 4000 psi にて、前記ニトリル末端ポリ(トリメチレンエーテル)を還元し、次式

## 【化 2 3】



(式中、nは、4 ~ 170である)

のポリ(トリメチレンエーテル)ジアミンを形成する工程；  
を含む方法。