

【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 18 年 11 月 30 日 (2006.11.30)

【公開番号】特開 2004-162044 (P2004-162044A)

【公開日】平成 16 年 6 月 10 日 (2004.6.10)

【年通号数】公開・登録公報 2004-022

【出願番号】特願 2003-356748 (P2003-356748)

【国際特許分類】

C 0 8 G 63/06 (2006.01)

C 0 8 G 63/68 (2006.01)

C 1 2 P 7/62 (2006.01)

C 1 2 P 11/00 (2006.01)

C 1 2 P 17/00 (2006.01)

C 1 2 R 1/40 (2006.01)

C 1 2 R 1/38 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 63/06

C 0 8 G 63/68

C 1 2 P 7/62

C 1 2 P 11/00

C 1 2 P 17/00

C 1 2 P 11/00

C 1 2 R 1:40

C 1 2 P 11/00

C 1 2 R 1:38

C 1 2 P 17/00

C 1 2 R 1:40

C 1 2 P 17/00

C 1 2 R 1:38

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 10 月 16 日 (2006.10.16)

【手続補正 1】

【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

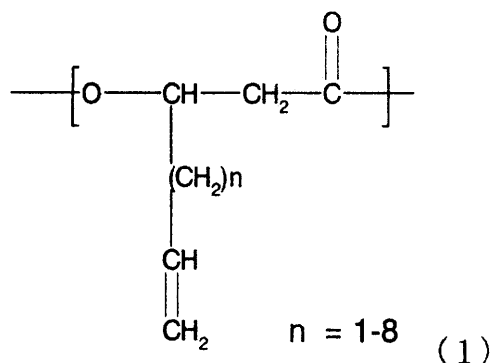
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

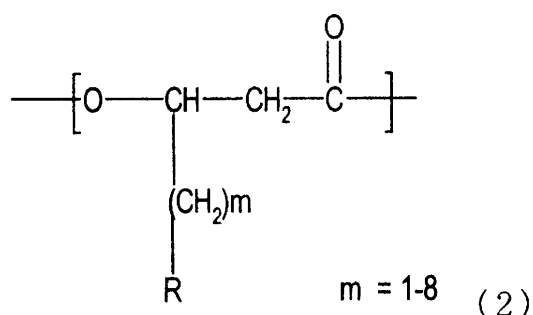
化学式 (1) に示す 3 - ヒドロキシ - - アルケン酸のモノマーユニット を少なくとも分子中に含み、かつ、化学式 (2) に示す 3 - ヒドロキシ - - アルカン酸のモノマーユニット もしくは化学式 (3) に示す 3 - ヒドロキシ - - シクロヘキシルアルカン酸のモノマーユニット を少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であって、

【化 1】



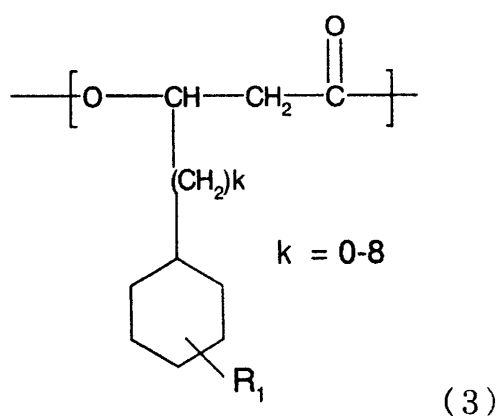
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 2】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 3】

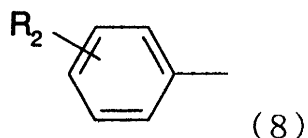


(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

前記化学式(2)におけるRであるフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、及び(18)からなる残基群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

ここで、化学式(8)は、

【化 4】

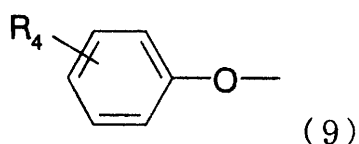


(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 : H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(9)は、

【化 5】

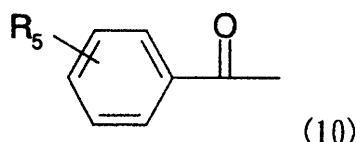


(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【化 6】

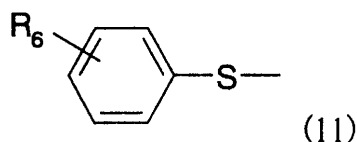


(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【化 7】

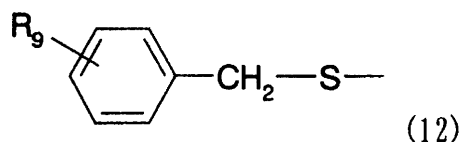


(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(12)は、

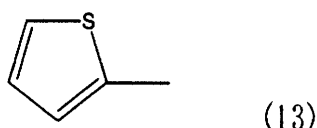
【化 8】



(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{10}$ 、 SO_2R_{11} (R_{10} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

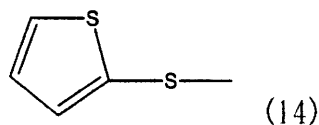
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(13)は、

【化 9】



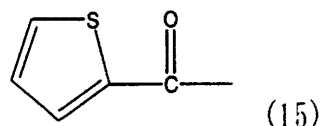
で示される2-チエニル基であり、
化学式(14)は、

【化 10】



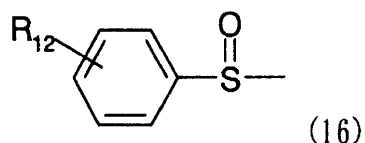
で示される2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(15)は、

【化 11】



で示される2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、

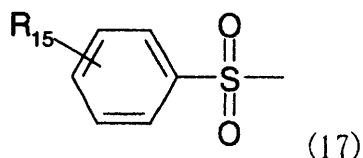
【化 12】



(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{13}$ 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(17)は、

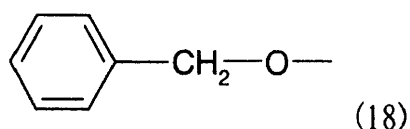
【化 1 3】



(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(18)は、

【化 1 4】

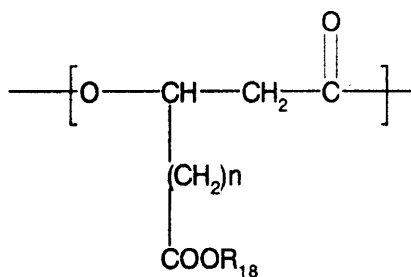


で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【請求項 2】

化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- -カルボキシアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- -アルカン酸のモノマーユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- -シクロヘキシルアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体であって、

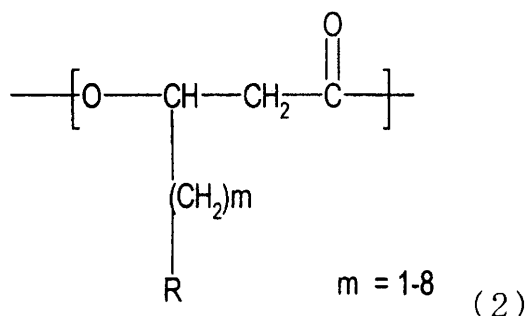
【化 1 5】



$$n = 1-8 \quad (19)$$

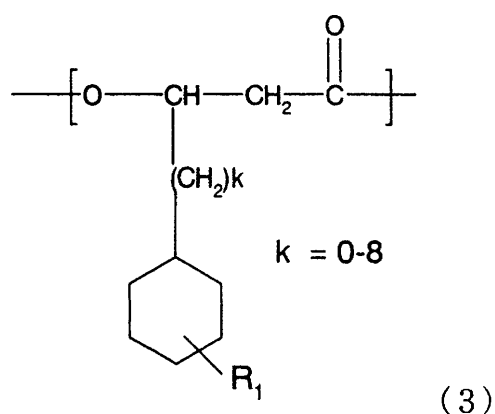
(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_{18} は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、 n および R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 1 6】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；Rはフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびRは、ユニット毎に異なってもよい。)

【化 1 7】

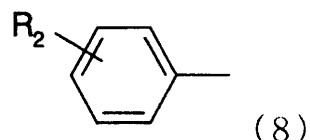


(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 及びkは、ユニット毎に異なってもよい。)

前記化学式(2)におけるRであるフェニル構造或いはチエニル構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、及び(18)からなる残基群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

ここで、化学式(8)は、

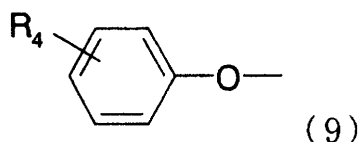
【化 1 8】



(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_3 (R_3 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、化学式(9)は、

【化 19】

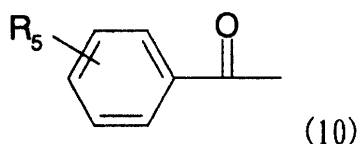


(式中、 R_4 は芳香環への置換基を示し、 R_4 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_4 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(10)は、

【化 20】

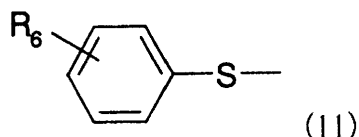


(式中、 R_5 は芳香環への置換基を示し、 R_5 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_5 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(11)は、

【化 21】

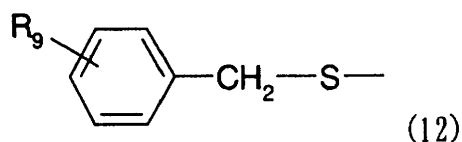


(式中、 R_6 は芳香環への置換基を示し、 R_6 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_7 、 SO_2R_8 (R_7 : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_8 : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(12)は、

【化 22】

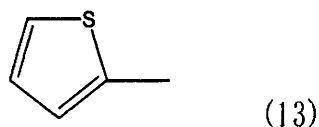


(式中、 R_9 は芳香環への置換基を示し、 R_9 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{10} 、 SO_2R_{11} (R_{10} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{11} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_9 は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

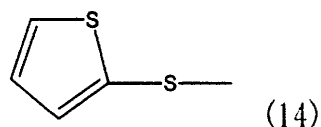
化学式(13)は、

【化 2 3】



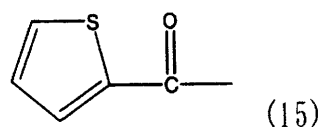
で示される 2-チエニル基であり、
化学式 (14) は、

【化 2 4】



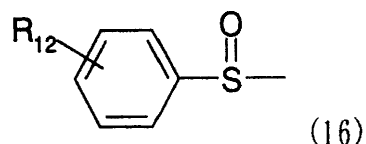
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、
化学式 (15) は、

【化 2 5】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式 (16) は、

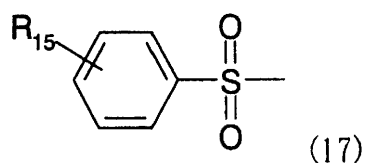
【化 2 6】



(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} は H 原子、ハロゲン原子、CN 基、 NO_2 基、 COOR_{13} 、 SO_2R_{14} (R_{13} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} : O H、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{12} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式 (17) は、

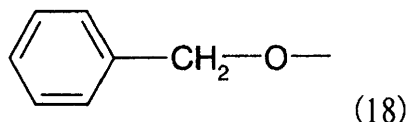
【化 2 7】



(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} は H 原子、ハロゲン原子、CN 基、 NO_2 基、 COOR_{16} 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : O H、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{15} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式 (18) は、

【化 2 8】



で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【請求項 3】

数平均分子量が1000から10000000の範囲である請求項 1 または 2 に記載のポリヒドロキシアルカノエート共重合体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 9】

本発明は、

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ--アルケン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ--アルカン酸のモノマーユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ--シクロヘキシルアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 5】

(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 およびkは、ユニット毎に異なってもよい。)

ただし、上記本発明のポリヒドロキシアルカノエート共重合体における前記化学式(2)におけるRであるフェニル構造或いはチエニル構造を有する残基が、後述する化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、及び(18)からなる残基群より選ばれる少なくとも1種である。

また、本発明は、

化学式(19)に示す3-ヒドロキシ--カルボキシアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ--アルカン酸のモノマーユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ--シクロヘキシルアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート共重合体である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 1】

(式中、 R_1 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基である；k

は、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 及び k は、ユニット毎に異なってもよい。）

ただし、上記本発明のポリヒドロキシアルカノエート共重合体における前記化学式(2)における R であるフェニル構造或いはチエニル構造を有する残基が、後述する化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、及び(18)からなる残基群より選ばれる少なくとも1種である。

本明細書では、上記の本発明に加えて、以下の発明をも開示している。

本発明は、

化学式(24)で示す α -アルケン酸の少なくとも1種、及び、化学式(25)で示す化合物の少なくとも1種もしくは化学式(26)で示す α -シクロヘキシルアルカン酸の少なくとも1種、を原料として、

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- α -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- α -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- α -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体を生産する能力を有する微生物により生合成せしめることを特徴とする、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- α -アルケン酸ユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ- α -アルカン酸ユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- α -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを少なくとも分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体の製造方法である。