

【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

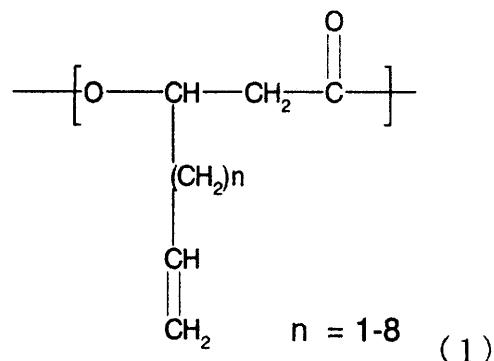
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

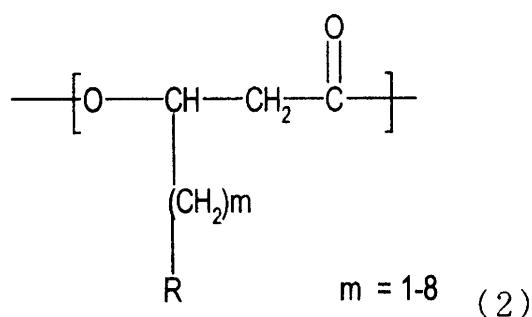
化学式(1)に示す3-ヒドロキシ--アルケン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に含み、かつ、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ--アルカン酸のモノマーユニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ--シクロヘキシリアルカン酸のモノマーユニットを少なくとも分子中に同時に含むことを特徴とするポリヒドロキシリアルカノエート共重合体であって、

【化1】



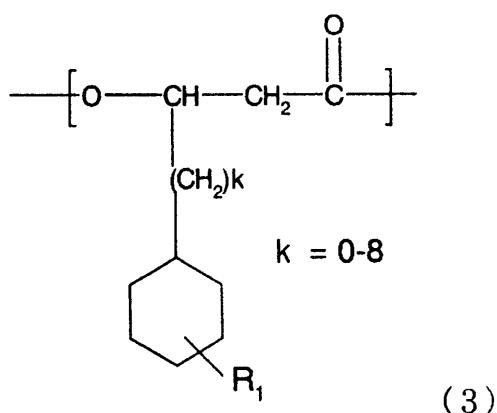
(nは、化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なっていてもよい。)

【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いてもよい。)

【化3】

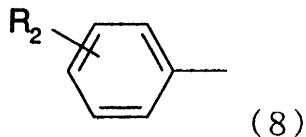


(式中、R₁はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基である；kは、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、R₁およびkは、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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】

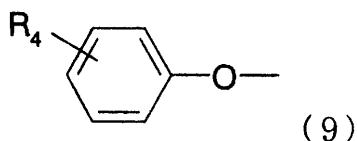


(式中、R₂は芳香環への置換基を示し、R₂はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CH=CH₂基、COOR₃(R₃:H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₂は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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】

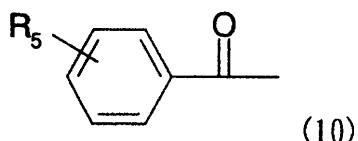


(式中、R₄は芳香環への置換基を示し、R₄はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、SCH₃基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₄は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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】

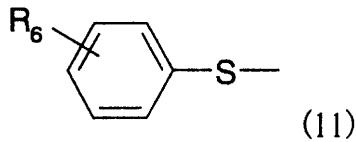


(式中、R₅は芳香環への置換基を示し、R₅はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₅は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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】

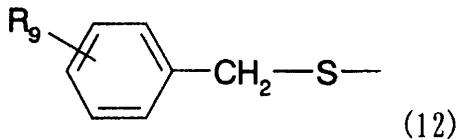


(式中、R₆は芳香環への置換基を示し、R₆はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₇、SO₂R₈(R₇:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₈:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₆は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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、

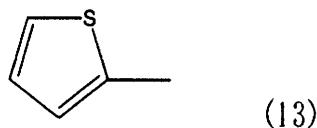
【化8】



(式中、R₉は芳香環への置換基を示し、R₉はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₀、SO₂R₁₁(R₁₀:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₁:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₉は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

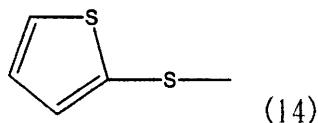
で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(13)は、

【化9】



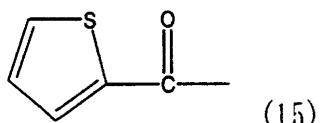
で示される2-チエニル基であり、
化学式(14)は、

【化10】

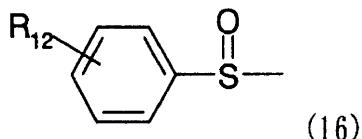


で示される2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(15)は、

【化11】



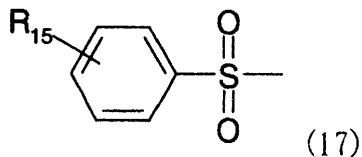
で示される2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(16)は、
【化12】



(式中、R₁₂は芳香環への置換基を示し、R₁₂はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₃、SO₂R₁₄(R₁₃:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₄:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₁₂は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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13】

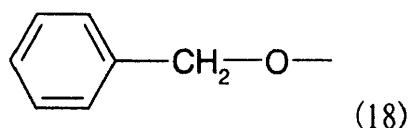


(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₆、SO₂R₁₇(R₁₆:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₇:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₁₅は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルfonyl基の群であり、

化学式(18)は、

【化14】

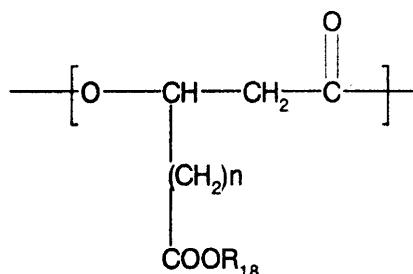


で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【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-シクロヘキシリ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、

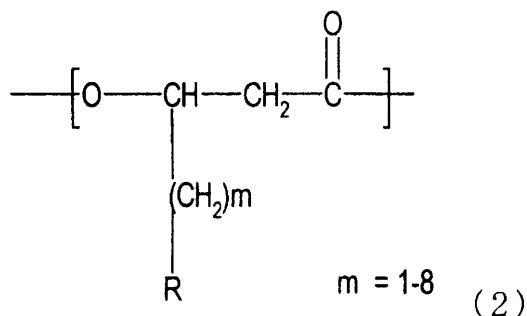
【化15】



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

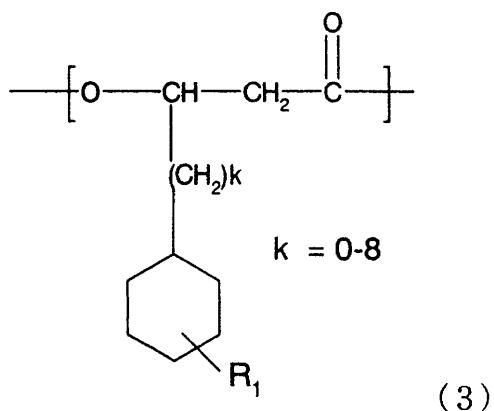
(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁₈は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁₈は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

【化16】



(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いてもよい。)

【化17】

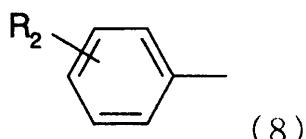


(式中、 R_1 はシクロヘキシリル基への置換基を示し、 R_1 はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基である； k は、化学式中に示した範囲から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 R_1 及び k は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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18】

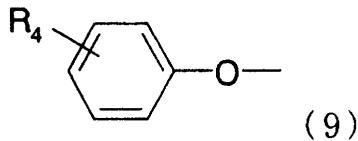


(式中、 R_2 は芳香環への置換基を示し、 R_2 はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CH=CH₂基、COOR₃(R₃: H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_2 は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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、

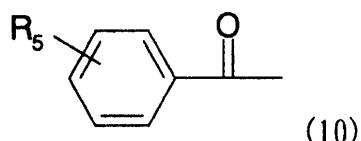
【化19】



(式中、R₄は芳香環への置換基を示し、R₄はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、SC₂H₅基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₄は、ユニット毎に異なっていてもよい。)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、

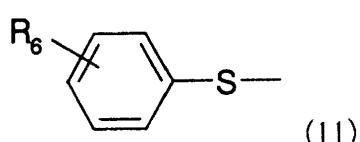
【化20】



(式中、R₅は芳香環への置換基を示し、R₅はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₅は、ユニット毎に異なっていてもよい。)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、

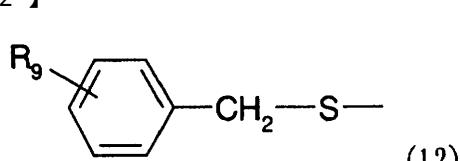
【化21】



(式中、R₆は芳香環への置換基を示し、R₆はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₇、SO₂R₈(R₇:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₈:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₆は、ユニット毎に異なっていてもよい。)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、

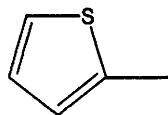
【化22】



(式中、R₉は芳香環への置換基を示し、R₉はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₀、SO₂R₁₁(R₁₀:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₁:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₉は、ユニット毎に異なっていてもよい。)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、

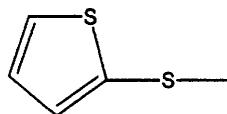
【化23】



(13)

で示される2-チエニル基であり、化学式(14)は、

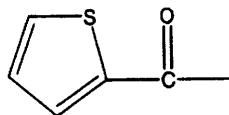
【化24】



(14)

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、

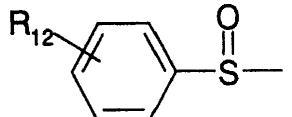
【化25】



(15)

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26】

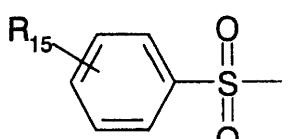


(16)

(式中、R₁₂は芳香環への置換基を示し、R₁₂はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₃、SO₂R₁₄(R₁₃:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₄:O H、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₁₂は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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27】

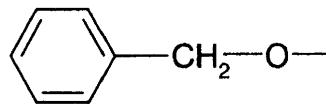


(17)

(式中、R₁₅は芳香環への置換基を示し、R₁₅はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR₁₆、SO₂R₁₇(R₁₆:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R₁₇:O H、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₁₅は、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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

【化28】



(18)

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1000000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】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

本発明は、

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- α -アルケン酸のモノマーエ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- α -アルカン酸のモノマーエニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- α -シクロヘキシリカルカン酸のモノマーエ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】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

(式中、R₁はシクロヘキシリル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇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、R₁およびkは、ユニット毎に異なっていてもよい。)

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- α -カルボキシアルカン酸のモノマーエ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- α -アルカン酸のモノマーエニットもしくは化学式(3)に示す3-ヒドロキシ- α -シクロヘキシリカルカン酸のモノマーエ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】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

(式中、R₁はシクロヘキシリル基への置換基を示し、R₁はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇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、R₁及びkは、ユニット毎に異なっていてもよい。）

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-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-シクロヘキシリ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- -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- -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- -シクロヘキシリ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- -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- -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- -シクロヘキシリ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。