

【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26年8月28日(2014.8.28)

【公開番号】特開2014-132077(P2014-132077A)

【公開日】平成26年7月17日(2014.7.17)

【年通号数】公開・登録公報2014-038

【出願番号】特願2013-263667(P2013-263667)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/30 (2006.01)

C 0 8 G 65/08 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 65/30

C 0 8 G 65/08

【手続補正書】

【提出日】平成26年7月11日(2014.7.11)

【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

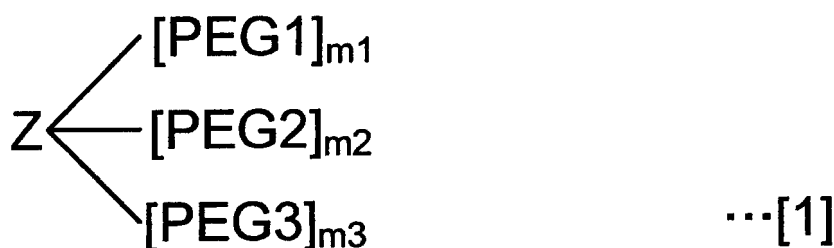
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内のエチレンオキシドユニットの合計平均付加モル数が220から4500である高分子量ポリエチレングリコール化合物から不純物を除去する精製方法であって、  
前記高分子量ポリエチレングリコール化合物が一般式[1]で表され、

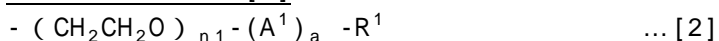
【化 1 0】



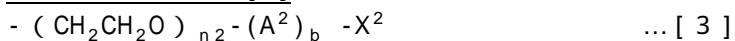
Zは、2～8価であり水素原子を除いた合計原子数が30以下の結合部位である。

PEG1、PEG2およびPEG3は結合部位および末端基を含むそれぞれ異なる構造のポリエチレングリコール鎖であり、

PEG1が一般式 [2]



PEG2が一般式 [3]



で示され、

PEG3は分岐状であり、

m1、m2、およびm3はそれぞれPEG1、PEG2およびPEG3のZと結合している本数を示し、m1=2-7、m2=1、m3=0であり、

(ただし、R<sup>1</sup>は炭素数1から7の炭化水素基または官能基または官能基の保護基であり、

X<sup>2</sup>は官能基または官能基の保護基でR<sup>1</sup>とは異なる。

n1、n2はエチレンオキシドユニットの平均付加モル数で220 (n1×m1)+ n2 4500である。

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ個別に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- を含まない -CH<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-OCONH-、-NHOCO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SOC-、-S-S-、及びこれらからなる群から選

ばれる基の組み合わせからなる、30個以下の炭素原子を持つ2価の結合部位基である。

a、bは $A^1$ 、 $A^2$ のユニット数で0または1である。) )

前記不純物が、前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の重合反応時の開始物質に混入する水分に起因する両水酸基末端のポリエチレングリコール化合物または前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の活性化工程において生ずる分解物であるポリエチレングリコール化合物を含み、

(A) 水と、合計炭素数8以下の芳香族炭化水素溶剤と合計炭素数5以下のエステル化合物からなる群より選ばれた一種以上の有機溶剤との少なくとも一方に前記高分子量ポリエチレングリコール化合物が溶解している状態で、前記水と前記有機溶剤とを混合する混合工程；および

(B) 得られた混合物を有機層と水層とに分層させ、この有機層と水層とを分離する分離工程を有することを特徴とする、高分子量ポリエチレングリコール化合物の精製方法。

【請求項2】

前記分離工程(B)にて分離した前記水層に対して、新たに有機溶剤を添加し、前記混合工程(A)および前記分離工程(B)を繰り返すことを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記分離工程(B)にて分離した前記有機層に対して、新たに水を添加し、前記混合工程(A)および前記分離工程(B)を繰り返すことを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記有機溶剤が、キシレン、トルエン、ベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸ブチルからなる群より選ばれた一種以上の溶媒である、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項5】

前記有機溶剤がトルエンまたは酢酸エチルである、請求項4記載の方法。

【請求項6】

ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルホルムスルホキシドおよびN,N'-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた一種以上の添加溶剤を前記有機溶剤に対して10質量%以下混合する、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項7】

前記添加溶剤が、メタノールおよびエタノールからなる群より選ばれた一種以上であることを特徴とする、請求項6記載の方法。

【請求項8】

前記水に対して有機塩と無機塩との少なくとも一方が溶解されている、請求項1～7のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項9】

前記水に対して3～20質量%のアルカリ金属無機塩またはアルカリ金属有機塩が溶解されていることを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項10】

前記混合工程(A)および前記分離工程(B)を50～90℃で行なう、請求項1～9のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項11】

前記有機溶剤の質量または前記有機溶剤と前記添加溶剤との合計質量が前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の1～50質量倍であり、前記水の質量、または前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量が前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の0.1～50質量倍である、請求項1～10のいずれか一つの請求項に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

混合時の前記有機溶剤および前記水の合計質量、前記有機溶剤、前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量、または前記有機溶剤、前記添加溶剤、前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量を 1 0 0 としたときの前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の質量が 2 - 5 0 である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記高分子量ポリエチレングリコール化合物分子内のエチレンオキシドユニットの合計平均付加モル数が 440 から 3500 である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記水層から前記高分子量ポリエチレングリコール化合物を回収する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記有機層から前記高分子量ポリエチレングリコール化合物を回収する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

## 【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 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

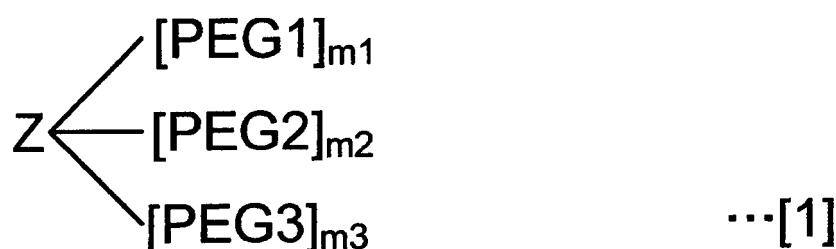
本発明は、以下のものである。

( 1 )

分子内のエチレンオキシドユニットの合計平均付加モル数が 220 から 4500 である高分子量ポリエチレングリコール化合物から不純物を除去する精製方法であって、

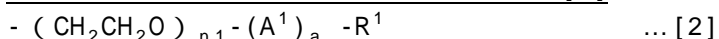
前記高分子量ポリエチレングリコール化合物が一般式 [1] で表され、

【化 1 1】

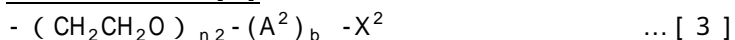


Zは、2～8価であり水素原子を除いた合計原子数が30以下の結合部位である。

PEG1、PEG2およびPEG3は結合部位および末端基を含むそれぞれ異なる構造のポリエチレングリコール鎖であり、PEG1が一般式 [2]



PEG2が一般式 [3]



で示され、PEG3は分岐状であり、

m1、m2、およびm3はそれぞれPEG1、PEG2およびPEG3のZと結合している本数を示し、m1=2-7、m2=1、m3=0であり、

(ただし、R<sup>1</sup>は炭素数1から7の炭化水素基または官能基または官能基の保護基であり、X<sup>2</sup>は官能基または官能基の保護基でR<sup>1</sup>とは異なる。n1、n2はエチレンオキシドユニットの平均付加モル数で220 (n1 × m1) + n2 4500である。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ個別に -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- を含まない -CH<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-OCONH-、-NHOCO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SOC-、-S-S-、及びこれらからなる群から選ばれる基の組み合わせからなる、30個以下の炭素原子を持つ2価の結合部位基である。a、bはA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>のユニット数で0または1である。)

前記不純物が、前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の重合反応時の開始物質に

混入する水分に起因する両水酸基末端のポリエチレングリコール化合物または前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の活性化工程において生ずる分解物であるポリエチレングリコール化合物を含み、

( A ) 水と、合計炭素数8以下の芳香族炭化水素溶剤と合計炭素数5以下のエステル化合物からなる群より選ばれた一種以上の有機溶剤との少なくとも一方に前記高分子量ポリエチレングリコール化合物が溶解している状態で、前記水と前記有機溶剤とを混合する混合工程；および

( B ) 得られた混合物を有機層と水層とに分層させ、この有機層と水層とを分離する分離工程を有することを特徴とする、高分子量ポリエチレングリコール化合物の精製方法。

( 2 )

前記分離工程 ( B ) にて分離した前記水層に対して、新たに有機溶剤を添加し、前記混合工程 ( A ) および前記分離工程 ( B ) を繰り返すことを特徴とする、( 1 ) の方法。

( 3 )

前記分離工程 ( B ) にて分離した前記有機層に対して、新たに水を添加し、前記混合工程 ( A ) および前記分離工程 ( B ) を繰り返すことを特徴とする、( 1 ) の方法。

( 4 )

前記有機溶剤が、キシレン、トルエン、ベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸ブチルからなる群より選ばれた一種以上の溶媒である、( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれか一つの方法。

( 5 )

前記有機溶剤がトルエンまたは酢酸エチルである、( 4 ) の方法。

( 6 )

ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルホルムスルホキシドおよびN,N'-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた一種以上の添加溶剤を前記有機溶剤に対して10質量%以下混合する、( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれか一つの方法。

( 7 )

前記添加溶剤が、メタノールおよびエタノールからなる群より選ばれた一種以上であることを特徴とする、( 6 ) の方法。

( 8 )

前記水に対して有機塩と無機塩との少なくとも一方が溶解されている、( 1 ) ~ ( 7 ) のいずれか一つの方法。

( 9 ) 前記水に対して3~20質量%のアルカリ金属無機塩またはアルカリ金属有機塩が溶解されていることを特徴とする、( 8 ) の方法。

( 10 )

前記混合工程 ( A ) および前記分離工程 ( B ) を50~90℃で行なう、( 1 ) ~ ( 9 ) のいずれか一つの方法。

( 11 )

前記有機溶剤の質量または前記有機溶剤と前記添加溶剤との合計質量が前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の1~50質量倍であり、前記水の質量、または前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量が前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の0.1~50質量倍である、( 1 ) ~ ( 10 ) のいずれか一つの方法。

( 12 )

混合時の前記有機溶剤および前記水の合計質量、前記有機溶剤、前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量、または前記有機溶剤、前記添加溶剤、前記水、前記有機塩および前記無機塩の合計質量を100としたときの前記高分子量ポリエチレングリコール化合物の質量が2~50である、( 1 ) ~ ( 11 ) のいずれか一つの方法。

( 13 )

前記高分子量ポリエチレングリコール化合物分子内のエチレンオキシドユニットの合計平均付加モル数が440から3500である、(1)~(12)のいずれか一つの方法。

(14)

前記水層から前記高分子量ポリエチレングリコール化合物を回収する、(1)~(13)のいずれか一つの方法。

(15)

前記有機層から前記高分子量ポリエチレングリコール化合物を回収する、(1)~(13)のいずれか一つの方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

本発明では、一般式[1]において $m_1=2-7$ 、 $m_2=1$ 、 $m_3=0$ であり、PEG1が一般式[2]、PEG2が一般式[3]で表されるZが3価以上の分岐型ポリエチレングリコール化合物である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

以下の実施例1~9は請求項1外の参考例であり、実施例10、11が請求項1内である。

実施例1-9において高分子ポリエチレングリコール化合物より除去されるポリエチレングリコール不純物は、目的物の約2倍の分子量を持つジオール体に起因する不純物である。