

【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27年5月14日(2015.5.14)

【公表番号】特表2014-525898(P2014-525898A)

【公表日】平成26年10月2日(2014.10.2)

【年通号数】公開・登録公報2014-054

【出願番号】特願2014-515897(P2014-515897)

【国際特許分類】

C 07 C 45/00 (2006.01)

C 07 C 49/683 (2006.01)

【F I】

C 07 C 45/00

C 07 C 49/683

【手続補正書】

【提出日】平成27年3月25日(2015.3.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

これは、本発明の好ましい、及び代替の実施形態の記載を完成する。当業者は、本明細書中に記載されている特定の実施形態に対する他の均等物を認識してもよく、均等物は、本願明細書に添付した請求項に含まれることが意図されている。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1] - [15]に記載する。

[1]

a) 3, 5 二置換 4 ヒドロキシベンズアルデヒドと、第二級アミンとの間の縮合反応を行い、これによって第二級アミンキノンメチド中間体を形成する工程；

b) 100 ~ 160 の温度における共沸蒸留によって、高沸点の脂肪族及び芳香族炭化水素溶媒中の前記第二級アミンキノンメチド中間体から水を除去する工程；

c) 脱水した前記第二級アミンキノンメチド中間体を、金属アセチリドを含む有機媒体に加えて、マンニッヒ塩基中間体を得る工程；及び

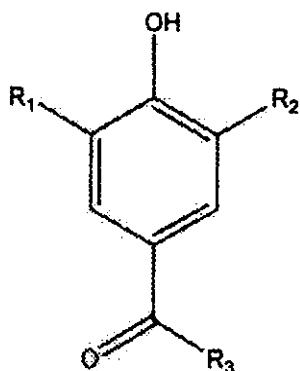
d) 脱離剤を前記マンニッヒ塩基中間体に加えて、7 アセチレンキノンメチドを得る工程

を含む、7 アセチレンキノンメチドを合成する方法。

[2]

前記3, 5 二置換 4 ヒドロキシベンズアルデヒドが、下式

【化1】

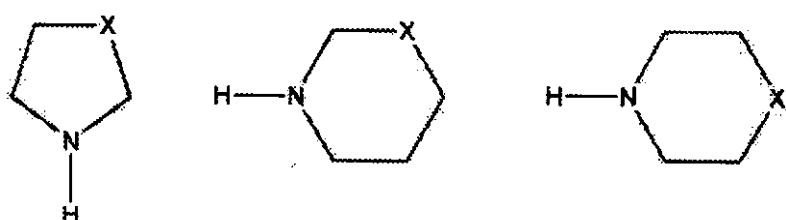


を有しております。

ここで、R₁及びR₂は、C₄～C₁₈アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、及びC₇～C₁₅フェニルアルキルから、好ましくは、R₁及びR₂は、tertブチル、tertアミル、tertオクチル、シクロヘキシリル、メチルベンジル、又はジメチルベンジルから、最も好ましくは、tertブチル、tertアミル、又はtertオクチルから独立して選択され、R₃はHである、項目1に記載の方法。

[3]

前記第二級アミンが、N,N二置換アミノ基、より具体的には、それぞれ以下の構造
【化2】



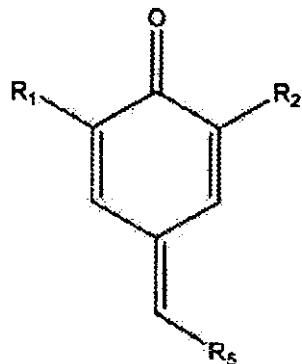
及びこれらの任意の組み合わせを有する、5員複素環式基及び/又は6員複素環式基から成る群の少なくとも一つであり、

ここで、XはCH₂、O、S、NR₄であり、R₄はC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、C₇～C₁₅フェニルアルキル、及びこれらの任意の組み合わせから選択されるものであり、あるいは複素環式第二級アミン基は、XがCH₂及びOであるアミンである、項目1に記載の方法。

[4]

前記第二級アミンキノンメチド中間体が、以下の構造式

【化3】



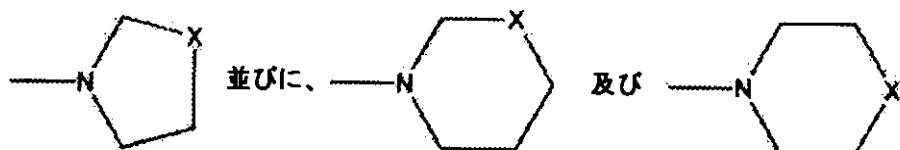
を有する4 ((N,N二置換アミノ)メチレン)シクロヘキサ 2,5ジエノンキノンメチド分子であって、

ここで、R₁及びR₂は、C₄～C₁₈アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、C₇～C₁₅フェニルアルキル、及びこれらの任意の組み合わせのリストから選択される一つの項目であり、あるいはR₁及びR₂は、tertブチル、tertアミル、tertオクチル、シクロヘキシリル、メチルベンジル、又はジメチルベンジルである、項目1に記載の方法。

[5]

前記4 ((N,N二置換アミノ)メチレン)シクロヘキサ 2,5ジエノンが、以下の構造

【化4】



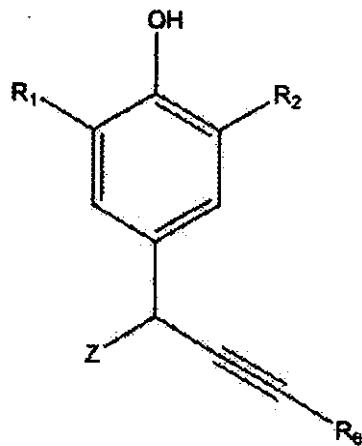
並びにこれらの任意の組み合わせを有する、5員複素環式基又は6員複素環式基のN,N二置換アミノ基であるR₅を有しており、

ここで、XはCH₂、O、S、NR₄であり、R₄はC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル、フェニル、C₇～C₁₅フェニルアルキル、及び任意のこれらの組み合わせから選択され、あるいはR₅は、5員複素環式基及び/又は6員複素環式基であり、XはCH₂及びOである、項目4に記載の方法。

[6]

前記マンニッヒ塩基中間体が、以下の分子式

【化5】



を有しており、

ここで、R₁ 及び R₂ は、C₄ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキル、及びこれらの任意の組み合わせから独立して選択される、項目1に記載の方法。

[7]

R₁ 及び R₂ が、tert ブチル、tert アミル、tert オクチル、シクロヘキシリル、メチルベンジル、ジメチルベンジル、及びこれらの任意の組み合わせから選択される、項目6に記載の方法。

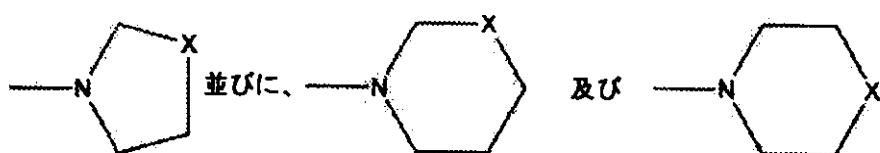
[8]

R₆ が、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキル、置換フェニル基 Ph R₇、及びこれらの任意の組み合わせから選択され、好ましくは、R₇ は COOH、及び COOR₈ であり、R₈ は C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、及び C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキルから独立して選択される、項目6に記載の方法。

[9]

Z が、第二級 N,N 二置換アミノ基、及び / 又は以下の構造

【化6】



並びにこれらの任意の組み合せを有する、5員複素環式基又は6員複素環式基である、項目6に記載の方法。

[10]

X が、CH₂、O、S、及び NR₄、並びにこれらの任意の組み合せであり、R₄ は C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、C₇ ~ C₁₅ フェニル

ルアルキル、及びこれらの任意の組み合わせから選択される、項目 9 に記載の方法。

[1 1]

Z が、5 員複素環式基及び 6 員複素環式基からなる群から選択され、X は C₁H₂、及び O、並びにこれらの任意の組み合わせである、項目 9 に記載の方法。

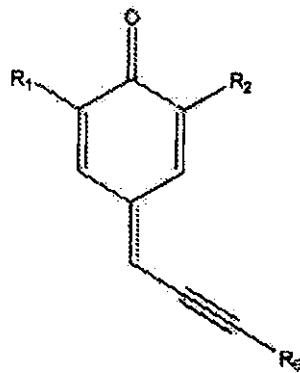
[1 2]

前記脱離剤が、酸、及び / 又は p-トルエンスルホン酸である、項目 1 に記載の方法。

[1 3]

ビニルモノマー、及び式

【化 7】



を有するキノンメチド化合物を含む液体中の、ビニルモノマーの重合を遅延させる方法であって、

ここで、R₁ 及び R₂ は、C₄ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、及び C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキルから独立して選択され、より好ましくは、R₁ 及び R₂ は、tert-ブチル、tert-アミル、tert-オクチル、シクロヘキシル、メチルベンジル、又はジメチルベンジルであり、最も好ましくは、tert-ブチル、tert-アミル、又は tert-オクチルである、方法。

[1 4]

R₆ が、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキル、及び置換フェニル基 Ph-R₇ であり、Ph はフェニル基 C₆H₄ であり、R₇ は、COOH、及び COOR₈ であり、R₈ は、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、及び C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキルから独立して選択される、項目 13 に記載の方法。

[1 5]

前記モノマーに加える前記キノンメチドの量が、前記モノマーの 1 ~ 10,000 ppm である、項目 13 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】

a) 3,5-二置換 4-ヒドロキシベンズアルデヒドと、第二級アミンとの間の縮合反応を行い、これによって第二級アミンキノンメチド中間体を形成する工程；

b) 100 ~ 160 の温度における共沸蒸留によって、脂肪族溶媒、芳香族溶媒及び

これらの任意の組み合わせからなる群から選択される高沸点炭化水素溶媒中の前記第二級アミンキノンメチド中間体から水を除去する工程；

c) 脱水した前記第二級アミンキノンメチド中間体を、金属アセチリドを含む有機媒体に加えて、マンニッヒ塩基中間体を得る工程；及び

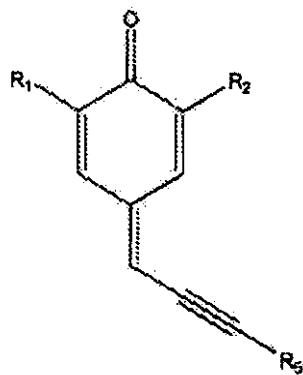
d) 脱離剤を前記マンニッヒ塩基中間体に加えて、7 アセチレンキノンメチドを得る工程

を含む、7 アセチレンキノンメチドを合成する方法。

【請求項 2】

ビニルモノマー、及び式

【化 8】



を有するキノンメチド化合物を含む液体中の、ビニルモノマーの重合を遅延させる方法であって、

ここで、R₁ 及び R₂ は、独立して、C₄ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニル、及び C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキルからなる群から選択される、方法。