

【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4月24日(2014.4.24)

【公表番号】特表2013-522381(P2013-522381A)
 【公表日】平成25年6月13日(2013.6.13)
 【年通号数】公開・登録公報2013-030
 【出願番号】特願2012-556479(P2012-556479)
 【国際特許分類】
 C 0 8 G 67/02 (2006.01)
 【FI】
 C 0 8 G 67/02

【手続補正書】
 【提出日】平成26年3月7日(2014.3.7)
 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0062
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0062】

表1、項目2の実施例の比較から、第1級アミンを生じるラネーニッケルによるオキシムの水素化の選択性が、1当量のアンモニアを添加することにより79.4%から>99%まで大幅に増加することが明らかである。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

[1] 多アミン官能性オリゴマーの製造方法であって、

はじめに、一酸化炭素と少なくとも1つのオレフィンをフリーラジカル機構により共重合させ、

次いで、得られたコポリマーのカルボニル基をヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成し、

その後、多オキシム官能性オリゴマーを多アミン官能性オリゴマーに還元することを特徴とする方法。

[2] 用いるオレフィンが、

(A) エチレンおよびプロピレンまたはプロピレンとエチレンの混合物からなる群から選択されるオレフィン、および

(B) (A)とは異なる、少なくとも1つの別の末端および/または内部オレフィンを含むオレフィン混合物である、前記[1]に記載の方法。

[3] 成分(A)がエチレンである、前記[2]に記載の方法。

[4] 成分(B)が1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、ペンテンの異性体、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、イソオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、高級末端若しくは内部アルケン、スチレン、 α -メチルスチレン、3-および/または4-メチルスチレンである、前記[2]または[3]に記載の方法。

[5] 還元が分子状水素を用いた水素化により行われる、前記[1]~[4]のいずれかに記載の方法。

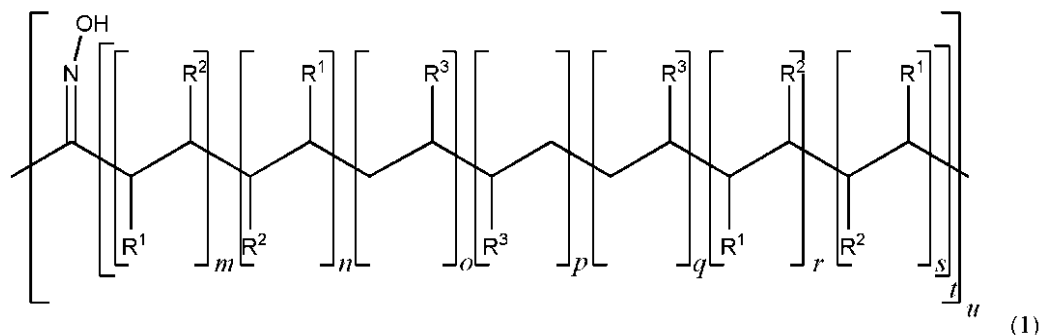
[6] 多オキシム官能性オリゴマーを水素化することを特徴とする多アミン官能性オリゴマーの製造方法。

[7] 水素化がアンモニアの存在下で行われる、前記[5]または[6]に記載の方法。

[8] 前記[1]~[7]のいずれかに記載の方法により得られる多アミン官能性オリゴマー。

[9] 水素化される多オキシム官能性オリゴマーが、下記式(1)：

【化 1】



〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m, n, o, p, q, r, s は $0 \sim 400$ であり、 $m+n+o+p+q+r+s$ は $1 \sim 400$ であり、 t は $1 \sim 100$ であり、 u は $2 \sim 250$ であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2]_u (CHR^3)_v (CR^4_2)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6_2)_z]_a -$ (式中、 u, v, w, x, y, z は $0 \sim 6$ であり、 $u+v+w+x+y+z$ は $3 \sim 6$ であり、 a は $3 \sim 6$ であり、 R^3 および $m, n, o, p, q, r, s, t, u$ は前記と同じ定義である) であって、

変数 m, n, o, p, q, r および u または s に関して、オリゴマー中の個々の構造単位 t および u は異なり得る]

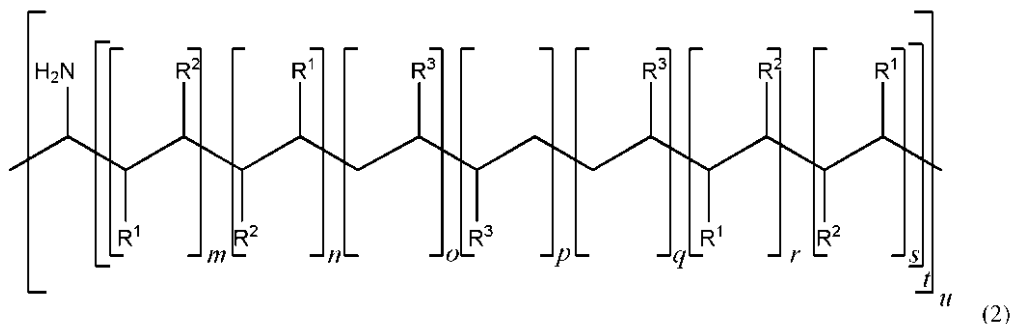
の化合物である、請求項 6 に記載の方法。

[10] 水素化が、分子状水素の使用により、かつ、アンモニアの存在下で行われる、前記 [9] に記載の方法。

[11]

式 (2) :

【化 2】



〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m、n、o、p、q、r、sは0～400であり、m+n+o+p+q+r+sは1～400であり、tは1～100であり、uは2～250であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2]_u (CHR^3)_v (CR^4)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_z]_a$ - (式中、u、v、w、x、y、zは0～6であり、u+v+w+x+y+zは3～6であり、aは3～6であり、R³およびm、n、o、p、q、r、s、t、uは前記と同じ定義である)であって、

変数m、n、o、p、q、rおよび/またはsに関して、オリゴマー中の個々の構造単位tおよびuは異なり得る]
の多アミン官能性オリゴマー。

[12]第1級アミノ基と第2級アミノ基の比率が少なくとも7：3である、前記[8]または[11]に記載の多アミン官能性オリゴマー。

[13]イソシアネートおよびエポキシドに対する反応相手としての、多イソシアネート官能性オリゴマーのホスゲン化のための出発物質としての、および弾性塗料若しくは成形体を製造するための、前記[8]、[11]または[12]に記載の多アミン官能性オリゴマーの使用。

[14]一酸化炭素とエチレンおよび/またはプロピレン((C))および(C)とは異なる1つ以上の末端および/または内部オレフィン((D))のフリーラジカル共重合により得られるコポリマーをヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成する多オキシム官能性オリゴマーの製造方法。

[15]前記[14]に記載の方法により得られる多オキシム官能性オリゴマー。

【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】

多アミン官能性オリゴマーの製造方法であって、
はじめに、一酸化炭素と少なくとも1つのオレフィンをフリーラジカル機構により共重合させ、

次いで、得られたコポリマーのカルボニル基をヒドロキシルアミンと反応させて、多オキシム官能性オリゴマーを形成し、

その後、多オキシム官能性オリゴマーを多アミン官能性オリゴマーに還元することを特徴とする方法。

【請求項2】

成分(A)がエチレンである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

成分(B)が1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、ペンテンの異性体、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、イソオクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、高級末端若しくは内部アルケン、スチレン、 -メチルスチレン、3-および/または4-メチルスチレンである、請求項2に記載の方法。

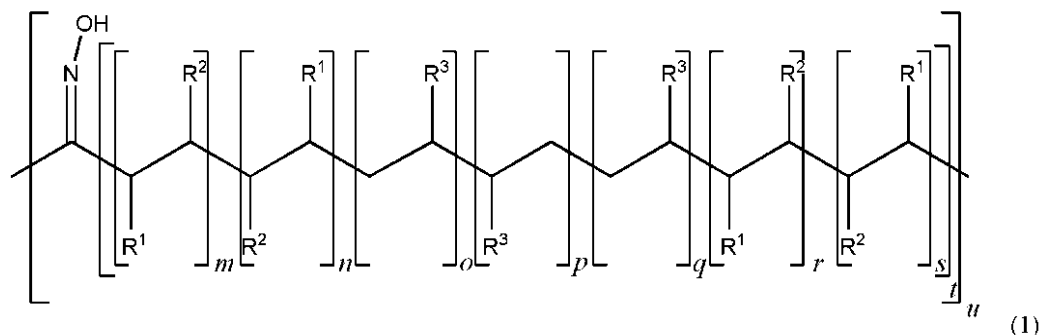
【請求項4】

多オキシム官能性オリゴマーを水素化することを特徴とする多アミン官能性オリゴマーの製造方法。

【請求項5】

水素化される多オキシム官能性オリゴマーが、下記式(1)：

【化 1】



〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s は $0 \sim 400$ であり、 $m+n+o+p+q+r+s$ は $1 \sim 400$ であり、 t は $1 \sim 100$ であり、 u は $2 \sim 250$ であり、または、

$R^1 = R^2 = -[CH_2)_u (CHR^3)_v (CR^4)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_z]_a -$ (式中、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 、 z は $0 \sim 6$ であり、 $u+v+w+x+y+z$ は $3 \sim 6$ であり、 a は $3 \sim 6$ であり、 R^3 および m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u は前記と同じ定義である) であって、

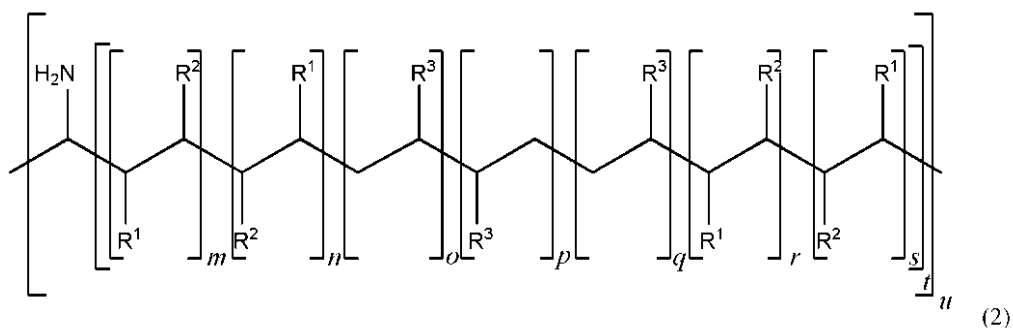
変数 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r および s に関して、オリゴマー中の個々の構造単位 t および u は異なり得る]

の化合物である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

式 (2) :

【化 2】



〔式中、

R^1 は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^2 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、 $3-CH_3C_6H_4$ または $4-CH_3C_6H_4$ であり、

R^3 は、水素またはメチルであり、

m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s は $0 \sim 400$ であり、 $m+n+o+p+q+r+s$ は $1 \sim 400$ であり、 t は $1 \sim 100$ であり、 u は $2 \sim 250$ であり、または、

$R^1 = R^2 = - [CH_2)_u (CHR^3)_v (CR^4)_w (CH_2)_x (CHR^5)_y (CR^6)_z]_a$ - (式中、 u, v, w, x, y, z は $0 \sim 6$ であり、 $u + v + w + x + y + z$ は $3 \sim 6$ であり、 a は $3 \sim 6$ であり、 R^3 および $m, n, o, p, q, r, s, t, u$ は前記と同じ定義である)であって、

変数 m, n, o, p, q, r および / または s に関して、オリゴマー中の個々の構造単位 t および u は異なり得る]

の多アミン官能性オリゴマー。

【請求項 7】

イソシアネートおよびエポキシドに対する反応相手としての、多イソシアネート官能性オリゴマーのホスゲン化のための出発物質としての、および弾性塗料若しくは成形体を製造するための、請求項 6 に記載の多アミン官能性オリゴマーの使用。