(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/190767 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 319/14 (2006.01) *C07C 323/52* (2006.01)
C07C 323/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/012993

(22) 国際出願日： 2023年3月29日(29.03.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-053618 2022年3月29日(29.03.2022) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 南 安規(**MINAMI Yasunori**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
中島 裕美子(**NAKAJIMA Yumiko**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
佐藤 一彦(**SATO Kazuhiko**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ブランシェ国際知的財産事務所(**BRANCHE INTERNATIONAL IP LAW FIRM. P. C.**); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場１丁目２８番１８号 和光ビル４０５ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** POLYETHER ETHER KETONE DECOMPOSITION METHOD AND NOVEL SUBSTANCE USING STARTING MATERIAL THAT IS DECOMPOSITION PRODUCT OBTAINED BY THIS DECOMPOSITION METHOD

(54) 発明の名称： ポリエーテルエーテルケトン分解方法およびこの分解方法によって得られた分解生成物を原料とした新規物質

(57) **Abstract:** [Problem] The present invention provides: a polyether ether ketone decomposition method which efficiently decomposes a polyether ether ketone; and a novel compound which is synthesized using a starting material that is a decomposition product obtained by this polyether ether ketone decomposition method. [Solution] A polyether ether ketone decomposition method which decomposes a polyether ether ketone according to the present invention comprises a first reaction step in which the polyether ether ketone, a base and at least one of an alkane thiol, an aromatic mercaptan, sodium sulfide and elemental sulfur are reacted in an organic solvent. A polyether ether ketone can be efficiently decomposed by this polyether ether ketone decomposition method.

(57) 要約： 【課題】 本発明は、ポリエーテルエーテルケトンを効率良く分解するポリエーテルエーテルケトン分解方法と、このポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られた分解生成物を原料として合成される新規化合物を提供する。 【解決手段】 ポリエーテルエーテルケトンを分解させるポリエーテルエーテルケトン分解方法であって、有機溶媒中において、前記ポリエーテルエーテルケトンと、塩基と、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つと反応させる第１反応工程を有する。このポリエーテルエーテルケトン分解方法により、ポリエーテルエーテルケトンを効率的に分解することができる。

WO 2023/190767 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリエーテルエーテルケトン分解方法およびこの分解方法によって得られた分解生成物を原料とした新規物質

技術分野

[0001] 本発明はポリエーテルエーテルケトンの分解方法およびこの分解方法によって得られた分解生成物を原料とした新規物質に関する。

背景技術

[0002] スーパーエンジニアリングプラスチックであるポリエーテルエーテルケトン（$((OC_6H_4OC_6H_4COC_6H_4)_n$）は、耐熱性、高温特性、耐薬品性、電気絶縁性に優れるだけでなく、高い機械的強度、寸法安定性、不燃性、低発煙性を有するなど、理想的な性質を併せ持つ熱可塑性樹脂である。このような特性から、リテーナーリング、ウェハチャッカー、搬送容器としての半導体関連分野、軽量化、燃費、メンテナンス性向上に資する高級宇宙分野、アクチュエーター、ギヤ、ベアリングなどの自動車分野、エネルギー生産、化学工業用のコンプレッサ、ポンプなどの一般産業分野、食品加工機器部品など幅広い用途がある。現状、生産量は2018年時点で世界的にも約10万トンと少ないが、2020年～2026年の年平均成長率で4.54%の成長が予測されており、産業社会において今後不可欠な材料である。

[0003] しかし、その高い安定性のため、廃棄処理、またリサイクルは困難を極める。ベンゼン環を多く内包する分子構造を持つため、微生物による分解も困難である。

[0004] したがって、環境への付加が高く、将来的に大きな問題を内包している。事実、PPS、ポリエーテルスルホン(PESU)を対象とする数例のみである(特許文献１；非特許文献１、２、３、４、および、５)。このままでは環境への高い負荷だけでなく、リサイクル不能のプラスチックが使用禁止になる未来に対応できない。また、高価格製品であるため，現状においても廃棄することは

経済的に大きな損失となる。

[0005] 関連する反応として、ポリフェニレンスルフィドの構成単位の一つである、ベンゾフェノンのパラ位メトキシ置換体の有機超塩基触媒t-Bu-P_4、アリールアミンによるメトキシ基のアミノ基への置換反応が知られているが（非特許文献６参照）、この方法がポリエーテルエーテルケトンの解重合に適用された例はない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-249324号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Yu, Z. L.; Miao, G. X.; Chen, Y. R. Macromol Chem Phys 1996, 197, 4061.

非特許文献2：Wang, S. J.; Bian, S. G.; Yan, H.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. J. App. Poly. Sci. 2008, 110, 4049.

非特許文献3：Lian, Z.; Bhawal, B. N.; Morandi, B. Science 2017, 356, 1059.

非特許文献4：Minami, Y.; Matsuyama, N.; Matsuo, Y.; Tamura, M.; Sato, K.; Nakajima, Y. Synthesis 2021, 53, 3351.

非特許文献5：Delcaillau, T.; Woenckhaus-Alvarez, A.; Morandi, B. Org. Lett. 2021, 23, 7018.

非特許文献6：Shigeno, M.; Hayashi, K.; Nozawa-Kumada, K.; Kondo, Y. Org. Lett. 2019, 21, 5505.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ポリエーテルエーテルケトンを効率良く分解するポリエーテルエーテルケトン分解方法と、そのポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られた分解生成物から合成される新規化合物等を提供することを課題とす

る。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、ポリエーテルエーテルケトンを分解すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエーテルエーテルケトンを効率良く分解するポリエーテルエーテルケトン分解方法を見出すと共に、そのポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られた分解生成物から新規化合物等を合成できることを見出した。

[0010] 特に、tert-ブトキシナトリウム存在下で、ポリエーテルエーテルケトンと２－フェニルエチルチオールとを反応させることにより、ポリエーテルエーテルケトンを効率良く分解できると共に、ジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートとヒドロキノンを効率良く生成できることを見出した。

[0011] また、このポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られた分解生成物にハロゲン化アルキルまたは酸ハライドを加えると、ジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートのみと反応することを見出し、ヒドロキノンを残したまま、対応する硫黄官能基化ベンゾフェノンに変換できることを見出した。

[0012] 本発明に係る第１の態様は、ポリエーテルエーテルケトンを分解させるポリエーテルエーテルケトン分解方法であって、有機溶媒中において、ポリエーテルエーテルケトンと、塩基と、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つと反応させる第１反応工程を有する、ことを特徴とするポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。ここで、「単体硫黄」とは、八硫黄（S_8）をいう。

[0013] かかる第１の態様によれば、ポリエーテルエーテルケトンをモノマーまで効率良く分解することができる。

[0014] 本発明に係る第２の態様は、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つを、ポリエーテルエーテルケトンに対し０．１～６当量で反応させることを特徴とする第１の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0015] かかる第２の態様によれば、より効率的に、ポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。

[0016] 本発明に係る第３の態様は、塩基を、ポリエーテルエーテルケトンに対し２～６当量で反応させることを特徴とする第１の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0017] かかる第３の態様によれば、より効率的に、ポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。

[0018] 本発明に係る第４の態様は、第１反応工程は、１００～２００℃で行われることを特徴とする第１～第３の何れかの態様の１つに記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0019] かかる第４の態様によれば、より効率的に、ポリエーテルエーテルケトンを、ポリエーテルエーテルケトン主鎖の官能基を破壊することなく、モノマーまで分解することができる。

[0020] 本発明に係る第５の態様は、塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシリチウム、tert-ブトキシカリウム、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド、フォスファゼン塩基、t-Bu-P_4（1-tert-ブチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)-ホスフォラニリデンアミノ]-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファゼン)）、t-Oct-P_4（1-tert-オクチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)-ホスフォラニリデンアミノ]-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファゼン)）、および、t-Bu-P_2（1-tert-ブチル-2,2,4,4,4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファゼン)）からなる群より選択される少なくとも１つである、ことを特徴とする第１の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0021] かかる第５の態様によれば、より確実に、ポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。

[0022] 本発明に係る第６の態様は、有機溶媒が、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、N,N－ジメチルアセトアミド、N,N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ベンゾニトリル、1,4－ジオキサンからなる群より選択される少なくとも１つである、ことを特徴とする、第１の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0023] かかる第６の態様によれば、より確実に、ポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。

[0024] 本発明に係る第７の態様は、第１の態様に記載の第１反応工程によって得られた第１反応生成物（第１分解生成物）に、ハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素の少なくとも１つを反応させる第２反応工程を有する、ことを特徴とするポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

[0025] かかる第７の態様によれば、有用な化合物を生成することができる。

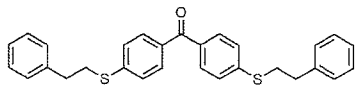
[0026] 本発明に係る第８の態様は、ハロゲン化アルキルが、ヨウ化メチル、１－ブロモヘキサン、ベンジルブロミド、２－フェニルエチルブロミド、１１－ブロモメチルトリコサン、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－ブロモ－１－ブテン、３－ブロモブタン酸エチルエステル、ブロモメチルシクロプロパン、２－ブロモエタノール、３－ブロモ－１－プロペンオキシドからなる群より選択される少なくとも１つであり、酸ハライドが、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、α－エチルヘキサン酸クロリドからなる群より選択される少なくとも１つである、ことを特徴とする、第７の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法にある。

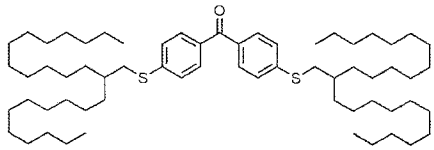
[0027] かかる第８の態様によれば、第１反応工程により得られる第１分解生成物から、所望の構造を有するベンゾフェノンを生成することができる。

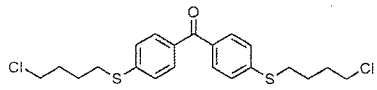
[0028] 本発明に係る第９の態様は、式（１）～（１１）の何れか１つで示される化合物であって、第１の態様に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法によって得られた生成物を用いて合成される、ことを特徴とする化合物にある。

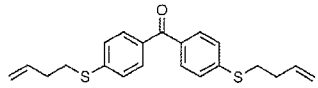
[0029]

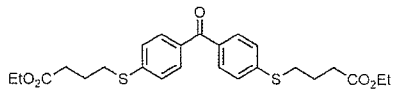
[化1]

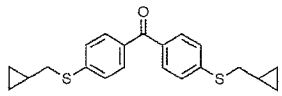

式(1)

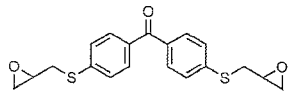

式(2)

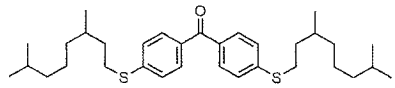

式(3)

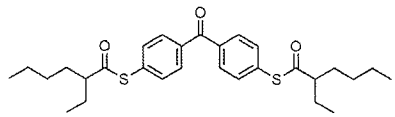

式(4)

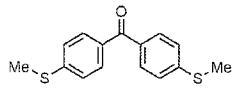

式(5)

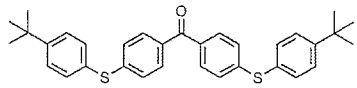

式(6)


式(7)


式(8)


式(9)


式(10)


式(11)

[0030] ここで、本態様における「生成物」とは、第１分解生成物を含むが、それ以外の生成物を含む概念である。

[0031] かかる第９の態様によれば、ポリエーテルエーテルケトンから式（１）～（９）および式（１１）の新規化合物および式（１０）の化合物を生成することができる。これらの化合物は、機能性ポリマーや機能性プラスチック等の原料となるものであり、非常に有用な化合物である。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、ポリエーテルエーテルケトンを効率的に分解することができる。また、本発明によれば、ポリエーテルエーテルケトンから、新規化合物を含む硫黄官能基化ベンゾフェノンおよび／またはヒドロキノンを高収率かつ高選択的に製造することができる。さらに、本発明によれば、有用な新規物質を生成（合成）することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図１は実施例９で得られた第１分解生成物の^{1}Ｈ　ＮＭＲでの分析結果を示す図である。

[図2]図２は実施例１０で得られた第１分解生成物の^{1}Ｈ　ＮＭＲでの分析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下に、本発明に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法の実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0035] （実施形態１）

本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法は、

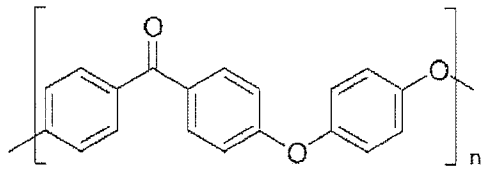
[0036] （ａ）有機溶媒中において前記ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、塩基、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つと反応させる第１反応工程と、

[0037] （ｂ）前記（ａ）の第１反応工程において得られた第１分解生成物に、ハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素の少なくとも１つを反応させる第２反応工程と、を有するものである。

[0038] ポリエーテルエーテルケトンは、ベンゼン環がパラ位置でケトンとエーテル結合で連結した構造を有する化合物であり、下記式（１）で表すことができる。

[0039]

[化2]



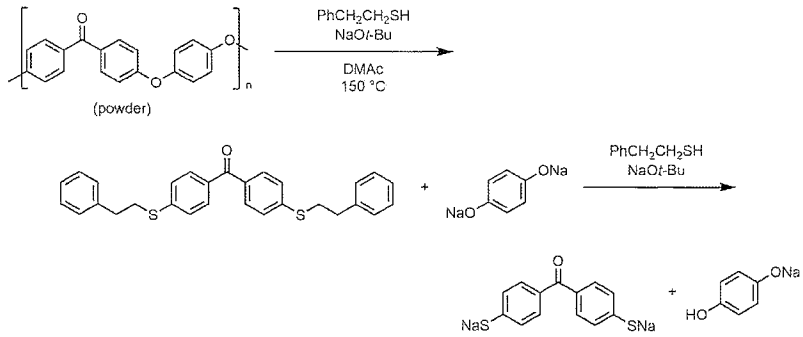
（１）

[0040] ポリエーテルエーテルケトンの形状は特に制限されず、粉末状、ペレット状、フィルム状、塊状であってもよい。分子量も特に制限されないが、重量平均分子量は５，０００～５０，０００であることが好ましく、１０，０００～３０，０００であることがより好ましく、２０，８００が最も好ましい。数平均分子量は１，０００～５０，０００であることが好ましく、５，０００～３０，０００であることがより好ましく、９，０００～１１，０００が最も好ましい。

[0041] 上述したように、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法は、第１反応工程（ａ）と、第２反応工程（ｂ）との２つの反応工程で構成されている。

[0042] ここで、第１反応工程（ａ）は、例えば、次の化学反応式に示されるような化学反応と考えられる。すなわち、まずポリエーテルエーテルケトンが4,4’-ジ（2-フェニルエチルチオ）ベンゾフェノンに分解され、次いでその4,4’-ジ（2-フェニルエチルチオ）ベンゾフェノンがジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートにさらに分解されるという反応である。

[0043] [化3]



[0044] 第１反応工程（ａ）において、ポリエーテルエーテルケトンに反応させる物

質（硫黄反応剤）としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert-ブトキシリチウム、tert-ブトキシナトリウムtert-ブトキシカリウム、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ソディウムビス（トリメチルシリル）アミド、カリウムビス（トリメチルシリル）アミドなどの塩基と反応し、チオールをチオラートに変換できるアルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムまたは単体硫黄を用いることができる。なお、この分野の通常の技術者であれば、次に示す化合物と塩基を用いて、チオールをチオラートに変換できることは容易に分かる。

[0045] アルカンチオールとしては、例えば、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、テトラデカンチオール、ペンタデカンチオール、オクタデカンチオール、イコサンチオール、ドコサンチオール、２－メチルブタンチオール、２－エチルヘキサンチオール、ベンジルチオール、ｐ－メチルベンジルチオール、ｏ－メチルベンジルチオール、α－メチルベンジルチオール、フェノキシフェニルメタンチオール、（４－クロロフェニル）メタンチオール、（４－フルオロフェニル）メタンチオール、（４－メトキシフェニル）メタンチオール、４－tert－ブチルフェニルメタンチオール、２－（ピラジン－２－イル）エタン－１－チオール、（１，３－チアゾール－４－イル）メタンチオール、２－フェニルエチルチオール、２－（３－ニトロフェニル）エタン－１－チオール、２－（２－クロロフェニル）エタン－１－チオール、１，２－ジメルカプトエタン、１，３－プロパンジチオール、１，４－デカンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，１０－デカンジチオール、プロパン－１，２－ジチオール、ブタン－１，２－ジチオール、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロパノール、４－メルカプトブタノール、６－メルカプトヘキサノール、１，４－ジスルファニルブタン－２，３－ジオール、（１－メチルシクロブチル）

メタンチオール、（オキサ－４－ニル）メタンチオール、（オキソラ－３－ニル）メタンチオール、２－（メトキシカルボニル）エチルチオール、２－（２，２－スルファニルエトキシ）エタン－１－チオール、エチル　２－スルファニルアセテート、２－[（スルファニルエチル）スルファニル]エタン－１－チオール、２－（２，２－ジフルオロエトキシ）エタン－１－チオール、２－（２－シクロプロピルエトキシ）エタン－１－チオール、２，２－ジメトキシエタン－１－チオール、２－[（アミノエチル）アミノ]エタン－１－チオール、３－（トリエトキシシリル）プロパン－１－チオール、３－（トリメトキシシリル）プロパン－１－チオール、２，２－ジメチル－３－スルファニルプロパノール、３－（tert－ブトキシ）プロパン－１－チオール、３－シクロプロピルプロパン－１－チオール、３－フルオロプロパン－１－チオール、３－メタンスルファニルプロパン－１－チオール、４，４，４－トリフルオロブタン－１－チオール、２－アミノエタン－１－チオール、２－アミノエタン－１－チオール塩酸塩、２－（２－アミノエトキシ）エタン－１－チオール塩酸塩、２－アミノプロパン－１－チオール、２－アミノプロパン－１－チオール塩酸塩、３－ジメチルアミノプロパンチオール、ビシクロ[３，１，０]ヘキサ－６－ニル｝メタンチオール、ｔ－ブチルチオールなどを挙げることができる。芳香族メルカプタンとしては、チオフェノール、４－メチルベンゼンチオール、４－メトキシベンゼンチオール、４－（ｔ－ブチル）ベンゼンチオールなどを挙げることができ、ポリエーテルエーテルケトンを、少なくともジ（カルボチオ）ベンゾフェノンまで分解させることができる。

[0046] そして、これらのうち、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、テトラデカンチオール、ペンタデカンチオール、オクタデカンチオール、イコサンチオール、ドコサンチオール、２－メチルブタンチオール、２－エチルヘキサンチオール、ベンジルチオール、ｐ－メチルベンジルチオール、ｏ－メチルベンジルチオール、α

－メチルベンジルチオール、フェノキシフェニルメタンチオール、（４－クロロフェニル）メタンチオール、（４－フルオロフェニル）メタンチオール、（４－メトキシフェニル）メタンチオール、４－tert－ブチルフェニルメタンチオール、２－（ピラジン－２－イル）エタン－１－チオール、（１，３－チアゾール－４－イル）メタンチオール、２－フェニルエチルチオール、２－（３－ニトロフェニル）エタン－１－チオール、２－（２－クロロフェニル）エタン－１－チオール、１，２－ジメルカプトエタン、１，３－プロパンジチオール、１，４－デカンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，１０－デカンジチオール、プロパン－１，２－ジチオール、ブタン－１，２－ジチオール、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロパノール、４－メルカプトブタノール、６－メルカプトヘキサノール、１，４－ジスルファニルブタン－２，３－ジオール、（１－メチルシクロブチル）メタンチオール、（オキサ－４－ニル）メタンチオール、（オキソラ－３－ニル）メタンチオール、２－（メトキシカルボニル）エチルチオール、２－（２，２－スルファニルエトキシ）エタン－１－チオール、エチル　２－スルファニルアセテート、２－[（スルファニルエチル）スルファニル]エタン－１－チオール、２－（２，２－ジフルオロエトキシ）エタン－１－チオール、２－（２－シクロプロピルエトキシ）エタン－１－チオール、２，２－ジメトキシエタン－１－チオール、２－[（アミノエチル）アミノ]エタン－１－チオール、３－（トリエトキシシリル）プロパン－１－チオール、３－（トリメトキシシリル）プロパン－１－チオール、２，２－ジメチル－３－スルファニルプロパノール、３－（tert－ブトキシ）プロパン－１－チオール、３－シクロプロピルプロパン－１－チオール、３－フルオロプロパン－１－チオール、３－メタンスルファニルプロパン－１－チオール、４，４，４－トリフルオロブタン－１－チオール、２－アミノエタン－１－チオール、２－アミノエタン－１－チオール塩酸塩、２－（２－アミノエトキシ）エタン－１－チオール塩酸塩、２－アミノプロパン－１－チオール、２－アミノプロパン－

１－チオール塩酸塩、３－ジメチルアミノプロパンチオール、ビシクロ[３，１，０]ヘキサ－６－ニル｝メタンチオールなどのS_N2反応を受けやすい第一級炭素基またはベンジル基からなるアルカンチオール、２－フェニルエチルチオールなどβ位に電子求引基が存在する場合や塩基によるβ－水素の引き抜きにより硫黄を脱離可能なチオールを用いた場合は、ポリエーテルエーテルケトンを、第１分解生成物まで分解させることができる。

[0047] 第１反応工程（ａ）において、塩硫黄反応剤は、ポリエーテルエーテルケトンに対して、２～６当量で反応させることが好ましく、３．５～４．５当量で反応させることが特に好ましい。なお、塩基の量は特に限定されず、例えば、ポリエーテルエーテルケトンに対して０．１～６当量が好ましく、１～４当量がより好ましく、２．５～３．５当量が特に好ましい。

[0048] 第１反応工程（ａ）に用いることのできる有機溶媒としては、後述する第１反応工程で作用する温度よりも高い沸点を有し、チオラートと反応せずに、溶媒和によってチオラートを溶解させることができる溶媒であれば特に限定されない。このような有機溶媒としては、例えば、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、N,N－ジメチルアセトアミド、N,N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ベンゾニトリル、1,4－ジオキサンなどを挙げることができる。

[0049] 第１反応工程（ａ）の反応は、不活性化ガス（例えば、アルゴンガス、窒素など）、または、空気雰囲気下で行うことができる。

[0050] また、第１反応工程（ａ）の反応は、室温（２５）～２００℃の範囲内で行うことができ、１００～２００℃で行うことが好ましく、１４０～１６０℃で行うことがより好ましい。反応温度が２５℃より低いと、分解反応が進まず、２００℃を超えると、第１分解生成物としてベンゾフェノンを得ることができなくなる。

[0051] さらに、第１反応工程（ａ）の反応は１～４０時間行うことが好ましく、２０～２４時間行うことがより好ましい。第１反応工程（ａ）の反応中は第１反応生成物を公知の手段により攪拌することが好ましい。第１反応工程（ａ

）の反応時間が１時間より短いと、十分な反応が起こらず、４０時間を超えると、それ以上反応が進まなくなる。

[0052] また、第１反応工程（ａ）の反応後に得られた第１分解生成物は、次の第２反応工程（ｂ）に用いられる前に室温（２０～３０℃）に戻しておくことが好ましい。

[0053] 第２反応工程（ｂ）の工程では、第１反応工程（ａ）より得られた第１分解生成物に含まれるベンゾフェノン－４，４‘－ジチオラートと添加物なしで反応することができ、炭素－硫黄結合を形成可能なハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素の少なくとも１つを反応させる。

[0054] 第２反応工程（ｂ）に用いることのできるハロゲン化アルキルとしては、ヨウ化メチル、１－ブロモヘキサン、ベンジルブロミド、２－フェニルエチルブロミド、１１－ブロモメチルトリコサン、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－ブロモ－１－ブテン、３－ブロモブタン酸エチルエステル、ブロモメチルシクロプロパン、２－ブロモエタノール、３－ブロモ－１－プロペンオキシドなどを挙げることができる。

[0055] なお、本発明の第２反応工程（ｂ）に用いることのできるハロゲン化アルキルには、上述した物質に加え、ハロゲン化アルキルの類似体も含まれる。ハロゲン化アルキルの類似体としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチルなど求核反応が進行する酸素官能基（例えば、トリフラート基、トシラート基を有するアルカン類）を挙げることができる。なお、この分野の通常の技術者であれば、本発明の第２反応工程（ｂ）において、ハロゲン化アルキルの類似体が、上述したハロゲン化アルキルと同様に反応することは容易に分かる。

[0056] また、第２反応工程（ｂ）に用いることのできる酸ハライドとしては、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、α－エチルヘキサン酸クロリドなどを挙げることができる。第２反応工程（ｂ）においてハロゲン化アルキルはポリエーテルエーテルケトンに対して、２～６当量で反応させることが好ましく、２～４当量で反応させることがより好ましく、２．７～３．３当量で反

応させることが特に好ましい。

[0057] また、ハロゲン化アルキルや酸ハライドに代えて、塩化水素を用いても同様の反応が起きることは、この分野の技術者であれば容易に分かる。

[0058] 第２反応工程（ｂ）の反応は、空気中で行うことができる。第２反応工程（ｂ）の反応は、室温（２５）～２００℃で行うことが好ましく、８０～１００℃で行うことがより好ましい。

[0059] また、第２反応工程（ｂ）の反応は１～２４時間行うことが好ましく、１～２時間行うことがより好ましい。

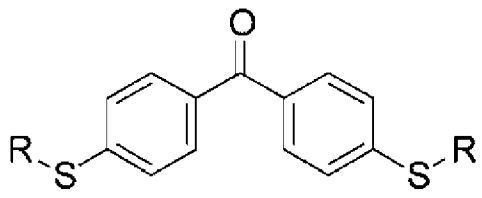
[0060] さらに、第２反応工程（ｂ）の反応中は反応混合物を公知の手段により攪拌することが好ましい。

[0061] そして、第２反応工程（ｂ）の反応後に得られた第２反応生成物は、例えば塩酸および酢酸エチルを添加して、第２反応生成物の有機層として分離し、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄する。その後、無水硫酸ナトリウムもしくは無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧留去によって、粗生成物として、硫黄官能基化ベンゾフェノンおよびヒドロキノンを得ることができる。

[0062] なお、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られる硫黄官能基化ベンゾフェノンは、第２反応工程（ｂ）に用いるハロゲン化アルキルまたは酸ハライドを選択することで、所望の硫黄官能基化ベンゾフェノンとして得ることができる。

[0063] ここで、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られる硫黄官能基化ベンゾフェノンとしては、例えば、下記式（２）で表される化合物である。

[0064] [化4]



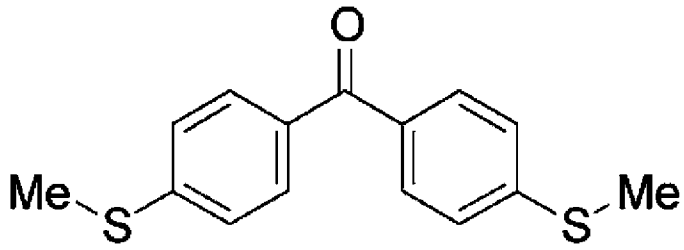
（２）

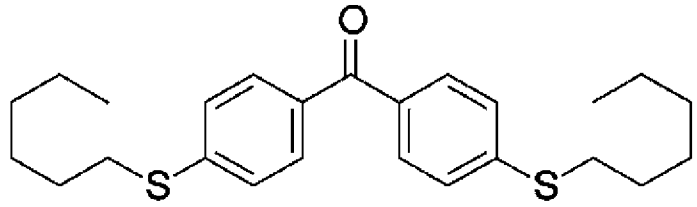
[0065] （式（２）中、Rは、炭素数１～２０の炭素基または水素原子を示す。具体的には、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の脂環式アルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数２～２０のアルキニル基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数６～２０のアラルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、炭素数１～２０のカルボニルアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基、炭素数２～２０の脂肪族カルボニル基、炭素数２～２０の芳香族カルボニル基などを示す。）。

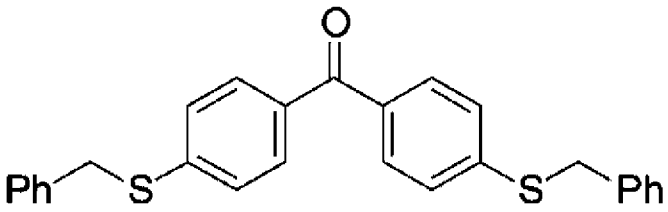
[0066] 本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法により得られる硫黄官能基化ベンゾフェノンの例としては、以下に限定されないが、下記化学式で表される化合物を挙げることができる。

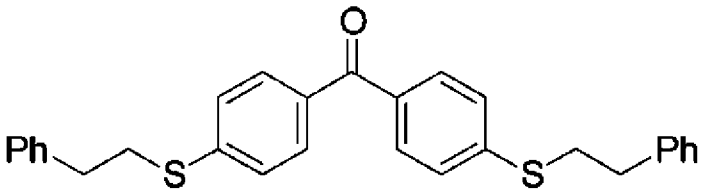
[0067]

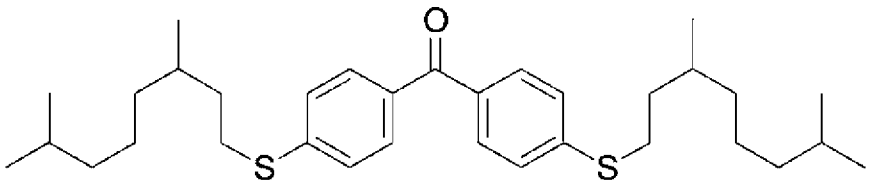
[化5]

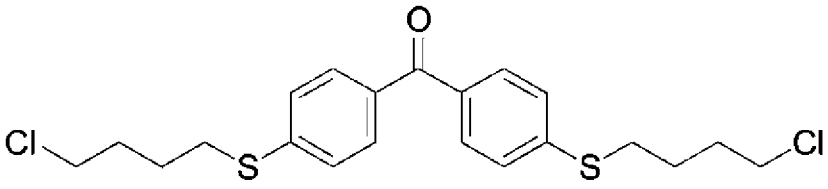






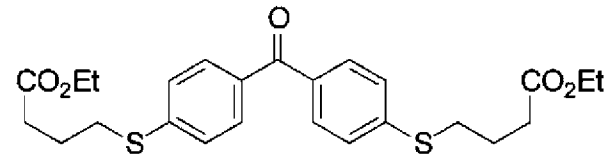


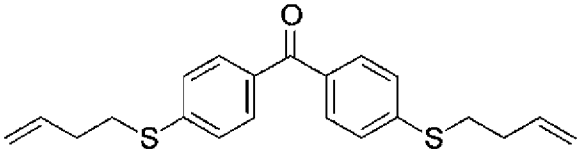


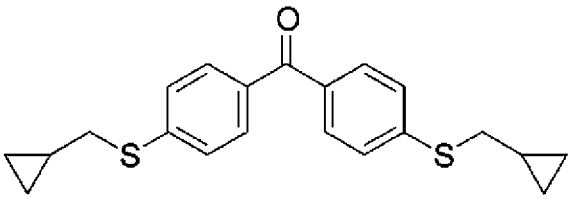


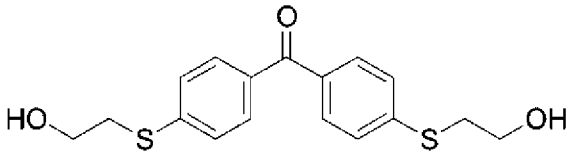
[0068]

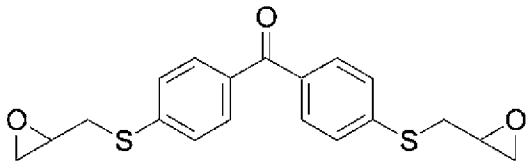
[化6]

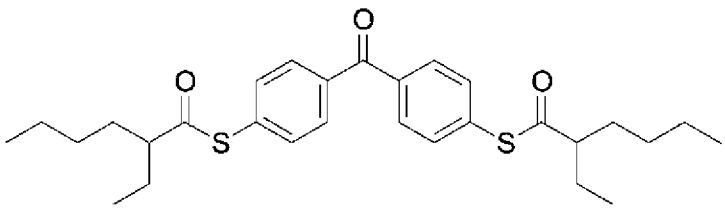


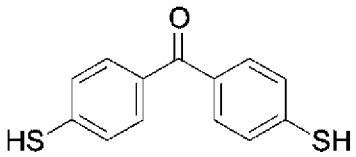


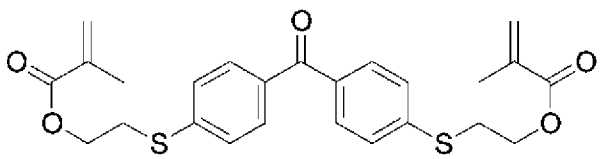












[0069] なお、これらの硫黄官能基化ベンゾフェノンは、ハロゲン化アルキルとして、臭化メチル、ヨウ化メチル、１－クロロヘキサン、１－ブロモヘキサン、１－ヨードヘキサン、ベンジルクロリド、ベンジルブロミド、ベンジルヨージド、２－フェニルエチルクロリド、２－フェニルエチルブロミド、２－フェニルエチルヨージド、１－クロロ－３，７－ジメチルオクタン、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１－ヨード－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－クロロ酪酸エチル、４－ブロモ酪酸エチル、４－ヨード酪酸エチル、４－クロロ－１－ブテン、４－ブロモ－１－ブテン、４－ヨード－１－ブテン、クロロメチルシクロプロパン、ブロモメチルシクロプロパン、ヨードメチルシクロプロパン、２－クロロエタノール、２－ブロモエタノール、２－ヨードエタノール、３－クロロ－１－プロペンオキシド、３－ブロモ－１－プロペンオキシドを用いることによって、酸ハライドとして、２-エチルヘキサノイルクロリド、塩化メタクリロイルを用いることによって、その他に塩化水素または塩酸を用いることによって、生成することができる。

[0070] 第１反応行程（a）および第２反応工程（ｂ）の反応は、ガラス繊維、またはいろいろなポリマーの共存下でも実施できる。ポリマーとしては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミドなどを挙げることができる。加えて、炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン、ガラス繊維強化ポリエーテルエーテルケトンなど繊維で強化された複合形態であっても、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法によって分解できる。

[0071] また、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法によれば、硫黄官能基化ベンゾフェノンに加えて、ヒドロキノンを製造することが可能である。言い換えると、本発明に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法は、硫黄官能基化ベンゾフェノンおよびヒドロキノンの製造（合成）方法でもある。

[0072] 次に、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法について、実

施例を挙げて具体的に、かつ詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0073] ＜実施例１＞

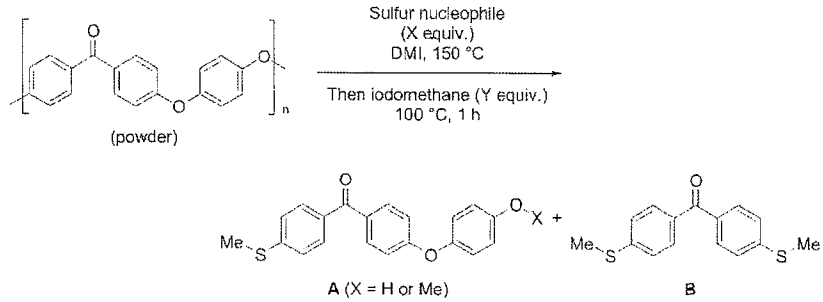
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ２８．８ｍｇ（０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に塩基（ポリエーテルエーテルケトンに対して、表１に示す当量分を使用）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（DMI、０．２ mL）、チオール（ポリエーテルエーテルケトンに対して、表１に示す当量分を使用）、塩基（ポリエーテルエーテルケトンに対して、表１に示す当量分を使用）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0074] そして、１７～２５時間後に反応混合物（第１反応生成物）を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチル（ポリエーテルエーテルケトンに対して、表１に示す当量分を使用）を加えて１００℃で１時間攪拌した。

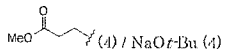
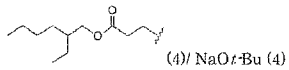
[0075] 次いで、得られた反応混合物に、塩酸（2 M, 1.0 mL）と酢酸エチルを加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物を、ウンデカンを３．７ｍｇ（５．０μL，０．０２４ｍｍｏｌ）加えてガスクロマトグラフィーで測定、また１，４－ジオキサンを５．２ｍｇ（５．０μL，０．０５９ｍｍｏｌ）加えて^{1}H NMRで測定することで、共モノマーAと目的とする４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBの収率を測定した。

[0076]

[化7]



[0077] [表1]

Entry	硫黄反応剤 / 塩基 (X)	MeI (Y)	time (h)	A (%)*	B (%)
1	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	25	6	88
2	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	25	9	86
3**	*n*-C_6H_{13}-SH (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	17	trace	51
4	$PhCH_2$-SH (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	22	41	58
5	(*p*-MeC_6H_4)CH_2 (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	25	47	53
6	(*o*-MeC_6H_4)CH_2 (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	16	35	65
7	PhCH(Me) (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	16	52	37
8	 (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	15	2	ND***
9	 (4)/ NaO*t*-Bu (4)	4	15	9	trace
10	$HSCH_2CH_2$ (2) / NaO*t*-Bu (2)	4	22	17	28
11	$HOCH_2CH_2$ (4) / NaO*t*-Bu (4)	4	18	6	7
12	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / NaO*t*-Bu (3)	3	20	trace	93
13	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / NaO*t*-Bu (2)	2	24	5	73
14	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / NaOH (3)	3	20	trace	95
15	$PhCH_2CH_2$-SH (4) / K_3PO_4 (3)	3	20	ND***	90

* X = Hの生成物とX = Meの生成物の合計収率
** 空気雰囲気下で実施した
*** 検出されなかった

[0078] 表１に示した実験の検討のとおり、n-ヘキサンチオール、フェニルエチルチオール、ベンジルチオール、２－（メトキシカルボニル）エチルチオール、１，２－ビスメルカプトエタンなどいろいろなアルカンチオールとtert-ブトキシナトリウムを用いて解重合（Entries １－１１）を実施した。その結果、フェニルエチルチオールを用いると、解重合、続く共モノマーAの分解が効率よく進行し、高収率で４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBを生成した（Entries １、２）。

[0079] ここで、tert-ブトキシナトリウムが触媒作用を示すと期待したので、チオールに対して塩基の当量を減らして実施したところ、ポリエーテルエーテルケ

トンに対して３当量の塩基を用いると、高収率で４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBが得られることを突き止めた（Entries １２）。このとき、塩基を容易に入手可能な水酸化ナトリウムに替えても、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBの収率に変化がなかった（Entry １４）。

[0080] なお、Entry ２の条件を空気中で行っても、Bの収率に影響しなかった（Entry ２）。したがって、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法は、空気雰囲気下でも問題なく進行することが分かった。また、Entry１～１５のいずれの試験においても得られた反応混合物中にヒドロキノンは生成していた。

[0081] ＜実施例２＞

本実施例では、実施例１のEntry １２の解重合条件を基に、溶媒をN,N－ジメチルアセトアミドに置き換えて解重合を行った。

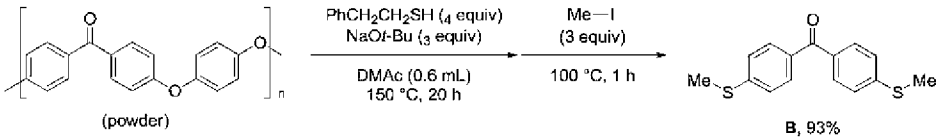
[0082] アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを８６．５ mg（０．９００ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２１ mmol）を順次加えた後、得られた反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0083] そして、２０時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを１２８ mg（０．９００ mmol）を加えて、１００℃で１時間攪拌した。得られた反応混合物に塩酸（2 M、 1.0 mL）と酢酸エチルを１．５ mL加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。

[0084] 次いで、その有機層を反応混合物から抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル ９６：４ → ７：３）により、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBを７５．９ ｍｇ（収率９３％）得た。なお、共モノマーは痕跡量（trace）であった。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 2.54 (s, 6H, SCH_3), 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 4H, aromatic), 7.71 (d, J = 8.0 Hz, 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 14.9, 124.8, 130.5, 133.7, 145.0, 195.0.

[0085] [化8]



このように、溶媒をN,N－ジメチルアセトアミドに替えて本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法を行っても、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンを単離収率９３％で得ることができた。本実施例においても、得られた反応混合物中にヒドロキノンは生成していた。

[0086] ＜実施例３＞

本実施例では、ペレット状のポリエーテルエーテルケトンの解重合（分解反応）を行った。

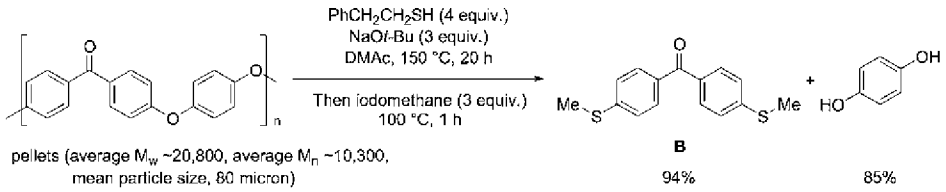
[0087] アルゴン雰囲気にて、ペレット状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、Cat. No. GF8321 9856, mean particle size 80micron, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを８６．５mg（０．９００ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６ mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２１ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0088] そして、２０時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを１２８ mg（０．９００ mmol）を加えて１００℃で１時間攪拌した。

[0089] 次いで、得られた反応混合物に１，４－ジオキサンを５．２ｍｇ（５．０μL，０．０５９ｍｍｏｌ）加え、さらに重アセトンに少量溶解させて、^{1}H NMRで測定した。その結果、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBを収率９４％、ヒドロキノンを収率８５％で生成したことを確認した。

[0090]

[化9]



＜実施例４＞

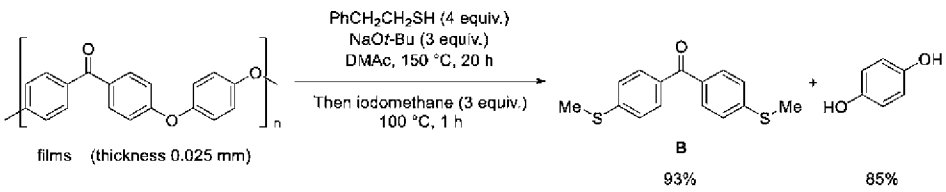
本実施例では、フィルム状のポリエーテルエーテルケトンの解重合を行った。

[0091] アルゴン雰囲気にて、薄琥珀色透明フィルム状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、Cat. No. GF55060231-1EA、thickness 0.025mm、Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを８６．５mg（０．９００ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７mg（１．２１mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0092] そして、２０時間後に反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを１２８mg（０．９００ mmol）加えて１００℃で１時間攪拌した。

[0093] 次いで、得られた反応混合物に１，４－ジオキサンを５．２ｍｇ（５．０μL、０．０５９ｍｍｏｌ）加え、さらに重アセトンに少量溶解させて、^{1}H NMRで測定した。その結果、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBを収率９３％、ヒドロキノンを収率８５％で生成したことを確認した。

[0094] [化10]



[0095] 実施例３および４では、実施例２で示した解重合条件をもとに、ペレット状またフィルム状のポリエーテルエーテルケトンの解重合を行った。その結果、粉末状ポリエーテルエーテルケトンと同程度の収率で４，４‘－ジメチル

チオベンゾフェノンを得た。加えて、もう一つの解重合生成物であるヒドロキノンを高収率で得た。このヒドロキノンとヨウ化メチルが反応した生成物は観測されなかったことから、ヨウ化メチルは求核性の高いジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートと選択的に反応したことが分かった。

[0096] ＜実施例５＞

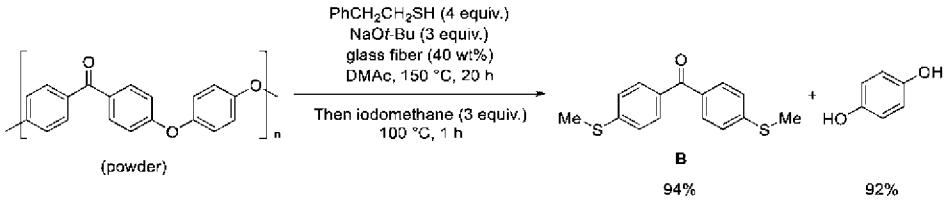
本実施例では、粉末状のポリエーテルエーテルケトンに対し、ガラス繊維を加えて解重合を行った。

[0097] アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８７．２ｍｇ（０．３０２ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、ガラス繊維を３４．２ mg（４０wt%）、tert-ブトキシナトリウムを８６．４mg（０．８９９ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７mg（１．２１ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０ ℃で撹拌した。

[0098] そして、２０時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを１２８mg（０．９００ mmol）加えて１００ ℃で１時間攪拌した。

[0099] 次いで、得られた反応混合物に１，４－ジオキサンを５．２ｍｇ（５．０μL、０．０５９ｍｍｏｌ）加え、さらに重アセトンに少量溶解させて、^{1}H NMRで測定した。その結果、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBを収率９４％、ヒドロキノンを収率９２％で生成したことを観測した。

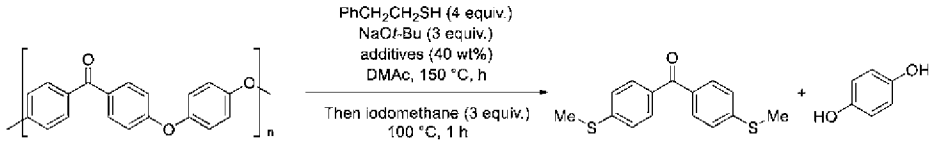
[0100] [化11]



[0101] 実施例５では、実施例２で示した解重合条件をもとに、ガラス繊維を加えて解重合を行った。その結果、ペレット状、またフィルム状のポリエーテルエ

ーテルケトンと同程度の収率で４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンおよびヒドロキノンを高収率で得た。同様に、ペレット状のポリエーテルエーテルケトンの解重合に対し、ガラス繊維に替えてポリプロピレン （ペレット状、イソタクチック、M_w ~250,000, Cat. No. 182389、Sigma-Aldrichより購入）、ポリスチレン（ペレット状、重合度 約2,000、Cat. No. 198-12805、富士フィルム和光より購入）、ナイロン-６（ペレット状、Cat. No. 181110、Sigma-Aldrichより購入）を加えたところ、問題なく４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンBとヒドロキノンが高収率で生成したことを確認した。

[0102] [化12]



pellets (average M_w ~20,800, average M_n ~10,300, mean particle size, 80 micron)

additives	Yield of B	Yield of hydroquinone
Polypropylene	85%	72%
Polystyrene	85%	70%
Polyamide	83%	69%

[0103] ＜実施例６＞

本実施例では、粉末状の炭素繊維含有ポリエーテルエーテルケトンを用いて解重合を行った。

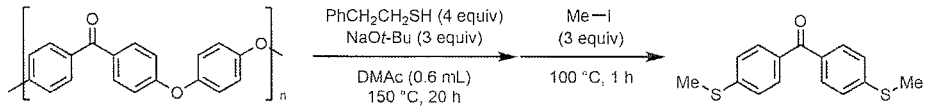
[0104] アルゴン雰囲気にて、粉末状の30 wt%炭素繊維含有ポリエーテルエーテルケトン ４１．８ｍｇ（PEEK０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、TECAPEEK CF30, Monotaroより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを２９．０ mg（０．３０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．２ mL、フェニルエチルチオールを５５．２ mg（０．４０ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0105] そして、２０時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを４３．３ mg（０．３０ mmol）を加えて１００℃で１時間攪拌した。

[0106] 次いで、得られた反応混合物に、塩酸（2 M、 ０．５ mL）と酢酸エチルを１．０ mL加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、

減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル　９５：５　→　５５：４５）により、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノン１８．０ｍｇ（収率６５％）が生成されたことを確認した。

[0107] [化13]



(powder, 30 wt% Carbon-fiber reinforced PEEK)

[0108] ＜実施例７＞

本実施例では、粉末状のガラス繊維含有ポリエーテルエーテルケトンを用いて解重合を行った。

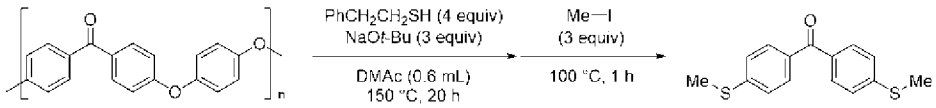
[0109] アルゴン雰囲気にて、粉末状の30 wt%ガラス繊維含有ポリエーテルエーテルケトン　４１．０ｍｇ（PEEK０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、TECAPEEK CF30, Monotaroより購入）にtert-ブトキシナトリウムを２８．８ mg（０．３０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．２ mL、フェニルエチルチオールを５５．２ mg（０．４０ mmol）を順次加えたのち、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0110] そして、２０時間後に、反応混合物を室温（２５℃）に戻し、ヨウ化メチルを４３．３ mg（０．３０ mmol）を加えて１００℃で１時間攪拌した。

[0111] 次いで、得られた反応混合物に塩酸（2 M、　０．５ mL）と酢酸エチルを１．０ mL加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル　９５：５　→　５５：４５）により、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノン１４．６ｍｇ（収率５３％）が生成されたことを確認した。

[0112]

[化14]



(powder, 30 wt% Glass-fiber reinforced PEEK)

[0113] （実施形態２）

実施形態１では、第１反応工程の後、続けて第２反応工程を行ったが、本発明はこれに限定されない。例えば、第１反応工程のみを行っても、ポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。すなわち、第１反応工程自体が、ポリエーテルエーテルケトン分解方法である。次に本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解法の実施例を挙げて具体的に、かつ詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0114] ＜実施例８＞

本実施例では、硫黄反応剤としてtert-ブチルベンゼンチオールを用いて解重合を行った。

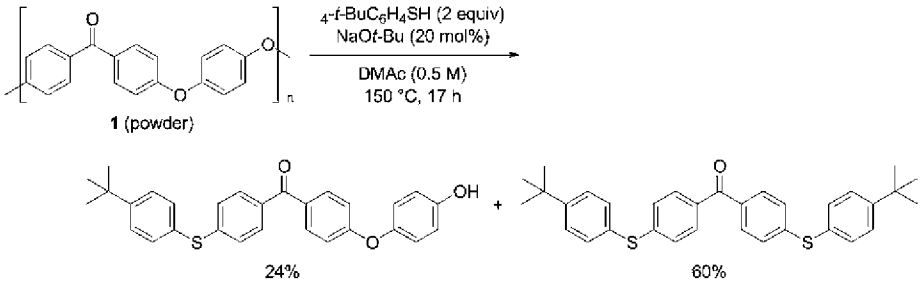
[0115] アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ２８．９ｍｇ（０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ～10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを１．９ mg（０．０２０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．２mL, tert-ブチルベンゼンチオールを３３．７ mg（０．２０ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0116] そして、６４時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、塩酸（2 M, 1.0 mL）と酢酸エチルを１．５ mL加えて、その反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ヘキサン／酢酸エチル　９６：４　→　７：３）により、4,4-ジ（tert-ブチルフェニルチオ）ベンゾフェノンを３０．８ mg（収率６０%）、その共モノマーの(4-((4-(tert-ブチル)フェニル)チオ)-フェニル)(4-(4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル)メタ

ノンを１０．８ｍｇ（収率２４％）得た。

4,4-ジ（tert-ブチルフェニルチオ）ベンゾフェノンのNMR測定結果：^{1}H NMR（600 MHz, $CDCl_3$) δ 1.34 (s, 18H, tBu), 7.19 (AA' BB', 4H, aromatic), 7.42-7.46 (m, 8H, aromatic), 7.64 (AA' BB', 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 31.3, 34.8, 126.7, 126.8, 128.1, 130.6, 134.0, 134.5, 144.9, 152.4, 194.9.

[0117] [化15]



[0118] 本実施例では、tert-ブチルベンゼンチオールのように、反応系中で硫黄上の炭素官能基が脱離し難いチオール、例えばtert-ブチルチオールなどのアルカンチオールや、チオフェノールおよびtert-ブチル基、メチル基、メトキシ基などの電子供与性基また塩素、臭素など弱い電子求引基を有する芳香族メルカプタンを用いると、チオール由来の炭素基を有する第１分解生成物であるベンゾフェノンが得られる。

[0119] この時、塩基は完全に触媒として働くことを発見した。実際に、実施例８示した解重合条件をもとに、粉末状のポリエーテルエーテルケトンに対して、芳香族メルカプタンと触媒量のtert-ブトキシナトリウムで解重合すると、新規化合物４，４‘－ジアリールチオベンゾフェノンとその前駆体の共モノマーが得られた。

[0120] したがって、本発明に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法では、第１反応工程のみでポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。

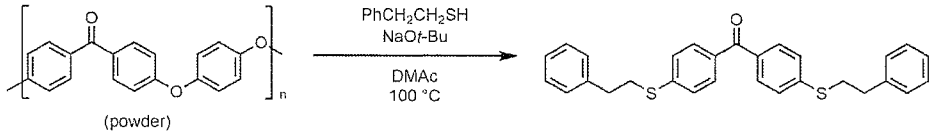
[0121] ＜実施例９＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ２９．３ｍｇ（０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800,

average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを２９．７ mg（０．３０ mmol）、N,Nージメチルアセトアミド（DMAc）を０．２mL、２ーフェニルエチルチオールを５５．６ mg（０．４０ mmol）、内部標準物質としてメシチレンを８．７mg（０．７２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１００℃で撹拌した。

[0122] そして、４時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、反応混合物１０μLを取り出し、重アセトン０．５mLに溶解させ、^{1}H　NMRで分析した。その結果、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、第１分解生成物である4,4’-ジ（2-フェニルエチルチオ）ベンゾフェノンが収率９９%以上で生成していることを確認した。なお、^{1}H　NMRでの分析結果を図１に示す。

[0123] [化16]



[0124] 本実施例のように、フェニルエチルチオールのように脱離しやすい炭素基を有するチオールであっても、反応条件を工夫することによってチオール由来の炭素基を有する第１分解生成物であるベンゾフェノンが得られる。

[0125] ＜実施例１０＞

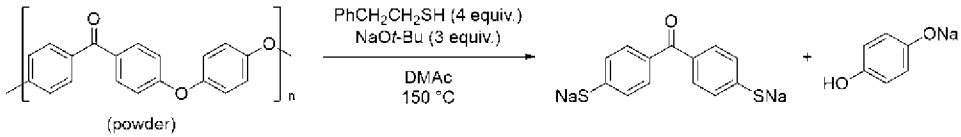
本実施例では、本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解法により、第１分解生成物であるジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートが生成することを確認した。

[0126] アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ２９．２ｍｇ（０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average Mw ～20,800, average Mn ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを２９．７ mg（０．３０ mmol）、N,Nージメチルアセトアミド（DMAc）を０．２mL、２ーフェニルエチルチオールを５５．６ mg（０．４０ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0127] そして、１８時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、酢酸エチルと重水をそれぞれ０．５mL加えて、反応混合物を有機層と水層とに分離した。

[0128] その後、その水層のみを取り出し、内部標準物質１，４－ジオキサンを５．０μL（０．０５９mmol）加えて、^{1}Ｈ　ＮＭＲで分析することで、、第１分解生成物であるジソディウム ベンゾフェノン-4,4’-ジチオラートが得られたことを確認した。なお、^{1}Ｈ　ＮＭＲでの分析結果を図２に示す。

[0129] [化17]



[0130] （実施形態３）

上述した実施形態では、硫黄反応剤としてアルカンチオールや芳香族メルカプタンを用いたが、本発明はこれに限定されない。硫黄反応剤として硫化ナトリウムを用いてもポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。次に本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解法の実施例を挙げて具体的に、かつ詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0131] ＜実施例１１＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ２８．９ｍｇ（０．１０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、硫化ナトリウムを１５．７ mg（０．２０ mmol）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）を０．２mL順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

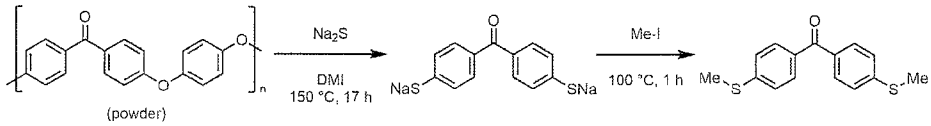
[0132] そして、１７時間後に、その反応混合物を室温（２５℃）に戻し、第一分解生成物を得た。その後、この第１分解生成物に、ヨウ化メチルを５９．３ mg（０．４２ mmol）を加えて１００℃で１時間攪拌した。得られた反応混合物に塩酸（2 M、 ０．５ mL）と酢酸エチルを１ mL加えて、反応混合物の有機

層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。

[0133] 次いで、その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。

[0134] その粗生成物に、内部標準物質１，４－ジオキサンを５．０μL（０．０５９mmol）加え、^{1}Ｈ　ＮＭＲで分析した。その結果、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘－ジメチルチオベンゾフェノンが収率１０％で得られたことを確認した。

[0135] [化18]



[0136] （実施形態４）

本発明は、硫黄反応剤として単体硫黄（S_8）を用いてもポリエーテルエーテルケトンを分解することができる。なお、硫黄反応剤として単体硫黄を使用する場合には、併せてNaOHまたはtert-ブトキシナトリウムなどの無機強塩基を使用する必要がある。次に本実施形態に係るポリエーテルエーテルケトン分解法の実施例を挙げて具体的に、かつ詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0137] （実施例１２）

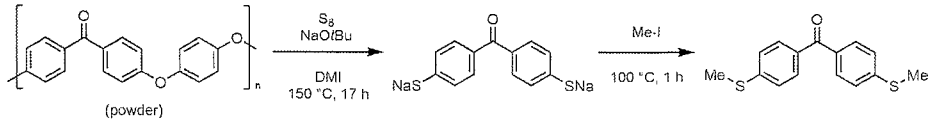
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン　８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、単体硫黄を１９．４ mg（０．２０ mmol，硫黄１原子あたりのモル重量に対して算出）、tert-ブトキシナトリウムを１１５ mg（１．２ mmol）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）を０．６mL順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0138] そして、１７時間後に反応混合物を室温（２５℃）に戻し、第一分解生成物を得た。この後、この第１分解生成物に、ヨウ化メチルを１７１ mg（１．２ mmol）を加えて１００℃で１時間攪拌した。得られた反応混合物に塩酸（2

M、１ｍＬ）と酢酸エチルを２ｍＬ，内部標準物質ウンデカンを５．０μＬ（０．０２４ｍｍｏｌ）加えて、この反応混合物を有機層と水槽に分離した。

[0139] 次いで、その有機層を抽出したのち、ガスクロマトグラフィーで分析することにより、ポリエーテルエーテルケトンが分解され、４，４‘ージメチルチオベンゾフェノンが収率１％で得られたことを確認した。

[0140] [化19]



[0141] （実施形態５）

実施形態１に係るポリエーテルエーテルケトン分解方法において、ポリエーテルエーテルケトンから硫黄官能基化ベンゾフェノンを製造（合成）する方法は、ヨウ化メチル以外にもいろいろな有機ハロゲン化物を使用できる。

[0142] ハロゲン化アルキル（Ｒ－Ｘ）としては、例えば、１－ブロモヘキサン、ベンジルブロミド、２－フェニルエチルブロミド、２-n-デシル-n-テトラデシルブロミド、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－ブロモ－１－ブテン、３－ブロモブタン酸エチルエステル、ブロモメチルシクロプロパン、２－ブロモエタノール、３－ブロモ－１－プロペンオキシド、α－エチルヘキサン酸クロリド、塩化水素等を用いることができる。実際に、ポリエーテルエーテルケトン分解方法によって得られた第１分解生成物から、２－フェニルエチルブロミド、２-n-デシル-n-テトラデシルブロミド、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－ブロモ－１－ブテン、３－ブロモブタン酸エチルエステル、ブロモメチルシクロプロパン、３－ブロモ－１－プロペンオキシド、α－エチルヘキサン酸クロリドから以下に示す新規化合物を合成することができる。

[0143] ＜実施例１３：４，４‘ージ（２－フェニルエチルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（

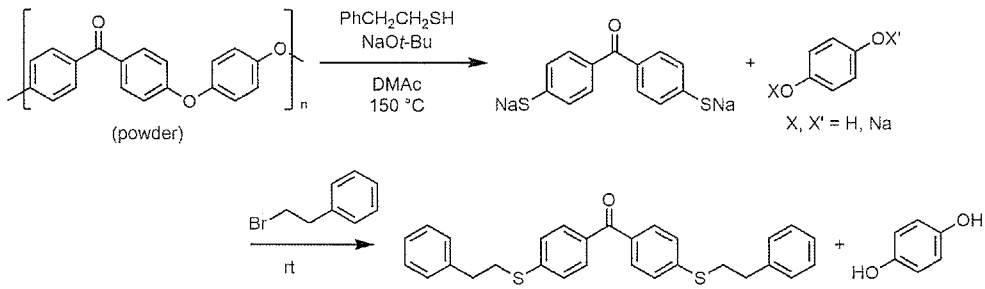
０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．７ mg（０．９０ mmol）、N,Nージメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0144] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、フェニルエチルブロミドを１６７ mg（０．９０ mmol）を加えて室温（２５℃）で４時間攪拌した。

[0145] 次いで、得られた反応混合物に水１．５ mLと酢酸エチルを１．５ mL加えて、その反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル　９６：４　→　７：３）により、目的とする４，４‘ージ（２ーフェニルエチルチオ）ベンゾフェノンを１０６ ｍｇ（収率７８％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 3.00 (t, J = 7.5 Hz, 4H, CH_2), 3.27 (t, J = 8.1 Hz, 4H, CH_2), 7.23-7.27 (m, 6H, aromatic), 7.33 (AA' BB' C, 4H, aromatic), 7.36 (AA' BB' , 4H, aromatic), 7.72 (AA' BB' , 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 33.6, 35.2, 126.5, 126.7, 128.6, 128.7, 130.6, 134.3, 139.8, 143.4, 195.0.

[0146] [化20]



[0147] ＜実施例１４：４，４‘ージ（２-norm-デシル-norm-テトラデシルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．９ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．７ mg（０．９０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

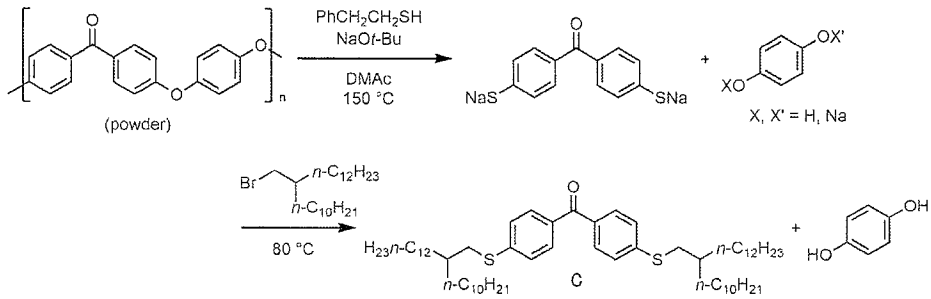
[0148] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、２-n-デシル-n-テトラデシルブロミドを３７６ mg（０．９０ mmol）を加えて８０℃で２時間攪拌した。

[0149] 次いで、得られた反応混合物に水１．５ mLとヘキサン１．５mL，塩化エチレンを１．５ mL加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル　１００：０　→　７：３）と分取用液体クロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）により、目的とする４，４‘－ジ（２-norm-デシル-norm-テトラデシルチオ）ベンゾフェノンを２４０ ｍｇ（収率８７％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 12H, methyl), 1.22-1.33 (m, 72H, methylene), 1.36-1.45 (m, 8H, methylene), 1.66-1.71 (m, 2H, methylene), 2.97 (d, J = 6.4 Hz, 4H, SCH_2), 7.32 (AA’BB’, 4H, aromatic), 7.69 (AA’BB’, 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 14.1, 22.7, 26.6, 29.36, 29.38, 29.62, 29.65, 29.68, 29.69, 29.7, 29.9, 31.93, 31.94, 33.3, 37.0, 37.4, 126.3, 130.4, 134.1, 144.7, 194.9 (Several signals derived from alkyl carbons are overlapping with other signals.).

[0150]

[化21]



[0151] ＜実施例１５：４，４‘－ジ（４－クロロブチルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

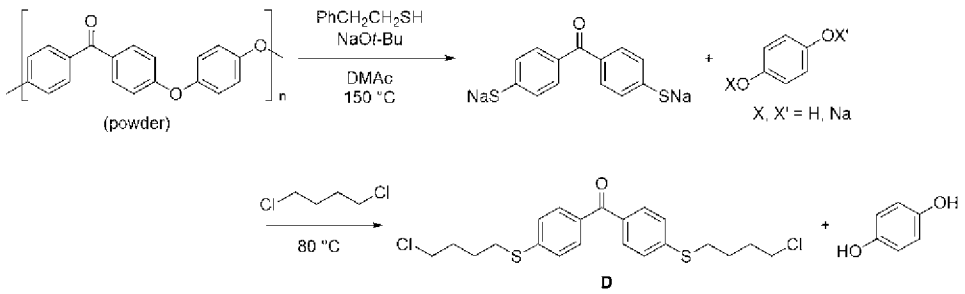
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．９ mg（０．９０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0152] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、１，４－ジクロロブタンを３８３ mg（３．０ mmol）を加えて８０℃で２３時間攪拌した。

[0153] 次いで、得られた反応混合物に水と塩化エチレンを加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物から分取用液体クロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）により、目的とする４，４‘－ジ（４－クロロブチルチオ）ベンゾフェノンを８５．６ ｍｇ（収率６７％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 1.86-1.91 (m, 4H, methylene), 1.93-1.98 (m, 4H, methylene), 3.04 (t, J = 7.1 Hz, 4H, SCH_2), 3.57 (d, J = 6.4 Hz, 4H, $ClCH_2$), 7.33 (AA' BB' , 4H, aromatic), 7.71 (AA' BB' , 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 26.1, 31.4, 31.5, 44.3, 126.6, 130.5, 134.4, 143.3, 194.8.

[0154] [化22]



[0155] ＜実施例１４：４，４‘－ジ（４－ブテニルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

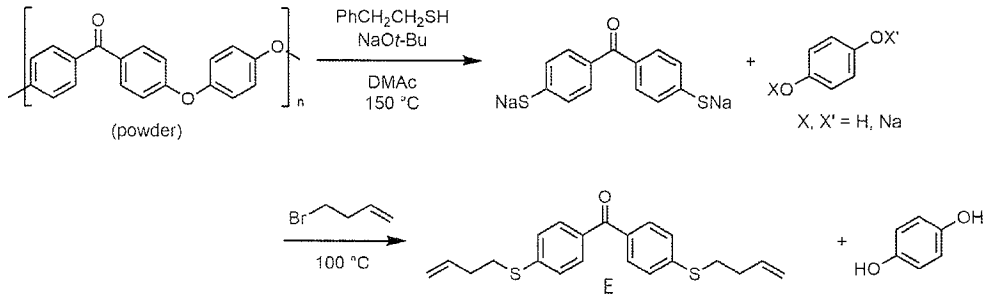
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．５ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．５ mg（０．９０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0156] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、４－ブロモ－１－ブテンを１２２ mg（０．９ mmol）を加えて１００℃で２時間攪拌した。

[0157] そして、得られた反応混合物に水と酢酸エチルを加えて、反応混合物の有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル １００：０ → ７：３）により、目的とする４，４‘－ジ（４－ブテニルチオ）ベンゾフェノンを１０２ ｍｇ（収率９７％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 2.44-2.48 (m, 4H, CH_2), 3.07 (t, J = 7.6 Hz, 4H, SCH_2), 5.09 (dq, J = 1.4, 10.1 Hz, 2H, ethenyl), 5.13 (dq, J = 1.6, 17.1 Hz, 2H, ethenyl), 5.13 (ddt, J = 6.7, 10.4, 17.1 Hz, 2H, ethenyl), 7.33 (AA’ BB’ C, 4H, aromatic), 7.71 (AA’ BB’ , 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 31.4, 33.0, 116.8, 126.4, 130.6, 134.3, 135.9, 143.5, 195.0.

[0158] [化23]



[0159] ＜実施例１７：４，４‘－ジ（３－エトキシカルボニルプロピルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．５ mg（０．９０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

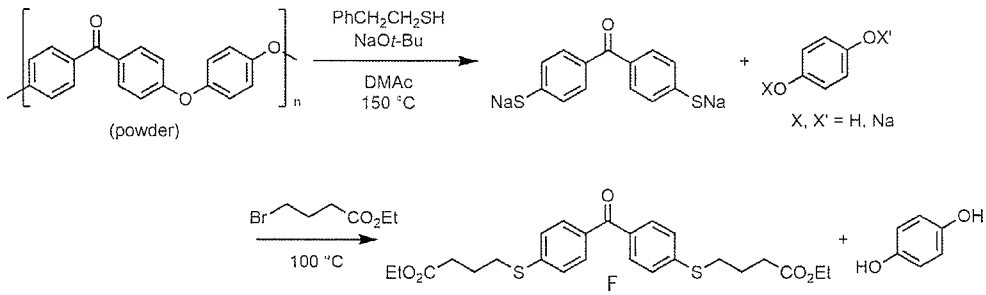
[0160] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、４－ブロモ酪酸エチルを１７７ mg（０．９ mmol）を加えて１００℃で２時間攪拌した。

[0161] 次いで、得られた反応混合物に水と酢酸エチルを加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル ９６：４ → ７：３）により、目的とする４，４‘－ジ（３－エトキシカルボニルプロピルチオ）ベンゾフェノンを１２７ ｍｇ（収率８９％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH_3), 2.03 (quint, J = 7.2 Hz, 4H, CH_2), 2.49 (t, J = 7.4 Hz, 4H, CH_2), 3.06 (t, J = 7.0 Hz, 4H, SCH_2), 4.14 (q, J = 7.2 Hz, 4H, OCH_2), 7.35 (AA' BB' , 4H, aromatic), 7.70 (AA' BB' , 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 14.3

, 24.1, 31.4, 32.9, 60.6, 126.6, 130.6, 134.4, 143.1, 172.8, 194.9.

[0162] [化24]



[0163] ＜実施例１８：４，４‘－ジ（シクロプロピルメチルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

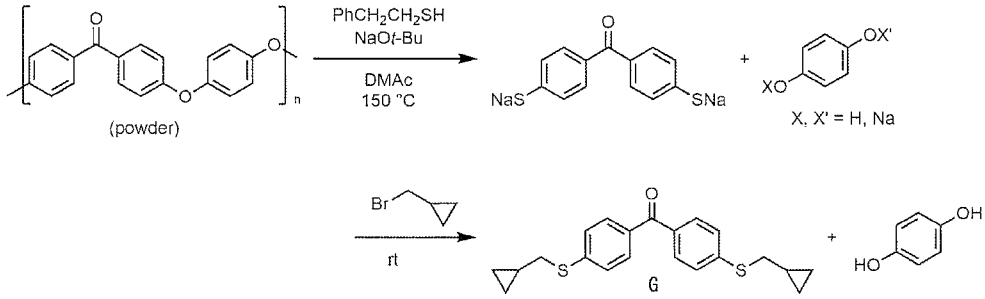
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８６．５ mg（０．９０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0164] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、ブロモメチルシクロプロパンを１２２ mg（０．９ mmol）を加えて室温（２５℃）で３．５時間攪拌した。

[0165] 次いで、得られた反応混合物に水と酢酸エチルを加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル ９６：４ → ７：３）により、目的とする４，４‘－ジ（シクロプロピルメチルチオ）ベンゾフェノンを９８ ｍｇ（収率９２％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 0.30-0.33 (m, 4H, cCH_2), 0.62-0.65 (m, 4H, cCH_2), 1.08-1.14 (m, 2H, cCH), 2.96 (d, J = 7.0 Hz, 4H, SCH_2), 7.34 (AA' BB', 4H, aromatic), 7.69 (AA' BB', 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 5.83, 10.1, 38.0, 126.4, 130.5, 134.2, 144.2, 195.0.

[0166] [化25]



[0167] ＜実施例１９：４，４‘－ジ（４－オキシラニルメチルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．４ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８７．４ mg（０．９１ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

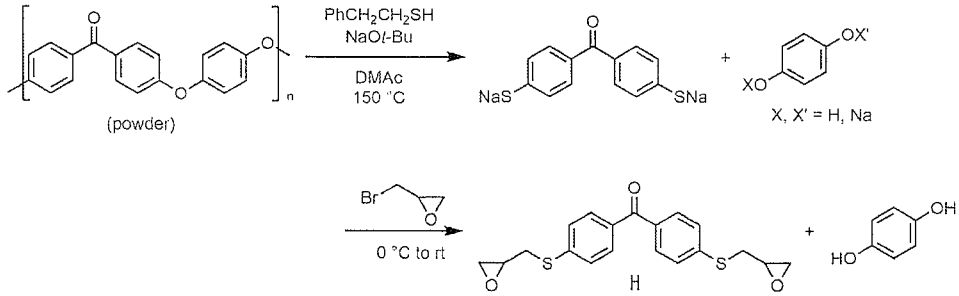
[0168] そして、２０時間後に、反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、さらに氷浴中で０℃に冷やしながら３－ブロモ－１－プロペンオキシドを４１１ mg（３．０ mmol）を加えて，室温（２５℃）で２０時間攪拌した。

[0169] 次いで、得られた反応混合物に水と塩化メチレンを加えて、反応混合物の有機層を、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル １００：０ → ７：３），分取用液体クロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）により、目的とする４，４‘－ジ（４－オキシラニルメチルチオ）ベンゾフェノンを５８ ｍｇ（収率５３％）得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 2.65 (dd, J = 2.6, 4.8 Hz, 2H, methylene), 2.83-2.85 (m, 2H, methylene), 3.14 (dd, J = 6.8, 15.8 Hz, 2H, methylene), 3.22-3.25 (m, 4H), 7.43 (AA' BB', 4H, aromatic), 7.71 (AA' BB', 4

H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) 35.0, 47.3, 50.7, 127.4, 130.6, 134.9, 142.3, 194.8.

[0170] [化26]



[0171] ＜実施例２０：４，４‘－ビス（３，７－ジメチルオクチルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン １．１５ ｇ（３．９９ ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）に、tert-ブトキシナトリウムを１．１５ ｇ（１２．０ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を８．０mL、フェニルエチルチオールを２．２１ ｇ（１６．０ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

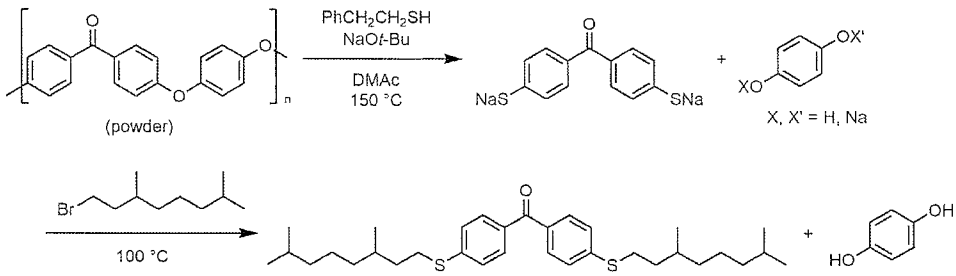
[0172] そして、２２時間後に、その反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタンを２．６５ mg（１２．０ mmol）を加えて１００ ℃で１７時間攪拌した。

[0173] 次いで、この反応混合物に塩酸（2 M、 10 mL）と酢酸エチルを２０ mL加えて、反応混合物の有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル ９６：４ → ７：３）と、１７０ ℃で減圧乾燥（ca. ０．５ Torr）することにより、４，４‘－ビス（３，７－ジメチルオクチルチオ）ベンゾフェノンを１．７０ ｇ（収率８１％）得た。

^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 0.86 (d, J = 6.6 Hz, 12H, methyl), 0.94 (d, J = 6.6 Hz, 6H, methyl), 1.12-1.16 (m, 6H, methylene), 1.22-1.34 (m,

6H, methylene), 1.50-1.56 (m, 4H, methylene), 1.58-1.63 (m, 2H, methylene), 1.69-1.75 (m, 2H, methylene), 2.97 (ddd, J = 6.3, 9.6, 12.5 Hz, 2H, SCH_2), 3.05 (ddd, J = 6.3, 9.6, 12.5 Hz, 2H, SCH_2), 7.32 (AA' BB', 4H, aromatic), 7.70 (AA' BB', 4H, aromatic). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 19.4, 22.6, 22.7, 24.7, 28.0, 30.0, 32.4, 35.9, 36.9, 39.2, 126.2, 130.5, 134.2, 144.1, 194.9.

[0174] [化27]



[0175] ＜実施例２１：４，４‘－ジ（１－エチル－ｎ－ペンチルカルボニルチオ）ベンゾフェノンの合成＞

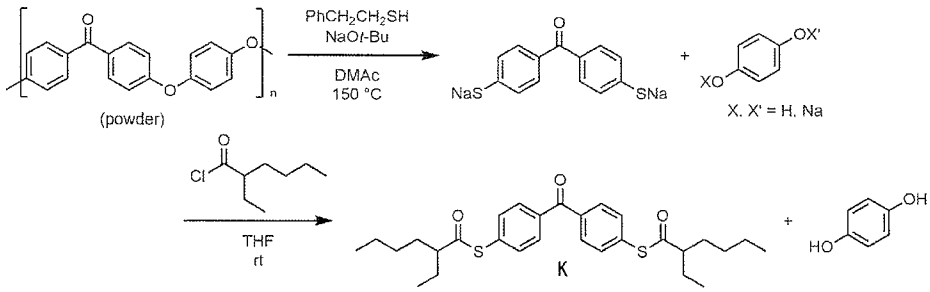
アルゴン雰囲気にて、粉末状のポリエーテルエーテルケトン ８６．１ｍｇ（０．３０ｍｍｏｌ、モノマーのモル重量に対して算出、average M_w ～20,800, average M_n ~10,300, Cat. No. 456640, Sigma-Aldrichより購入）にtert-ブトキシナトリウムを８７．０ mg（０．９１ mmol）、N,N－ジメチルアセトアミド（DMAc）を０．６mL、フェニルエチルチオールを１６７ mg（１．２ mmol）を順次加えた後、反応混合物を１５０℃で撹拌した。

[0176] そして、２２時間後に反応混合物（第１分解生成物）を室温（２５℃）に戻し、2-エチルヘキサノイルクロリドを１４７ mg（０．９１ mmol），テトラヒドロフランを０．６mL加えて室温（２５℃）で５時間攪拌した。

[0177] 次いで、得られた反応混合物に塩酸（0.5 M）を５ mL，酢酸エチルを５ mL加えて、反応混合物の有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。その有機層を抽出した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧留去により粗生成物を得た。粗生成物からシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル １００：０ → ７：３）と分取用液体ク

ロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）により、目的とする４，４‘ージ（１ーエチルーｎーペンチルカルボニルチオ）ベンゾフェノンを１２１ｍｇ（収率８１％）得た。

[0178] [化28]



[0179] （他の実施形態）

上述した実施形態の有機溶媒には水分が含まれていないが、本発明はこれに限定されない。有機溶媒に水分が含まれていてもよい。

[0180] また、上述した実施形態では、第１反応工程において、塩基と、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄のうちの１つの物質を反応させたが、本発明はこれに限定されない。第１反応工程において、塩基と、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄のうち、複数のものをポリエーテルエーテルケトンに反応させてもよい。

[0181] さらに、上述した実施形態では、第２反応工程において、ハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素のうちの１つの物質を反応させたが、本発明はこれに限定されない。第２反応工程において、ハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素のうち、複数のものを第１反応生成物に反応させてもよい。

産業上の利用可能性

[0182] 本発明の分解法を用いると、ポリエーテルエーテルケトンから収率よく硫黄官能基化ベンゾフェノンと、ヒドロキノンを与える。解重合後に使用する有機ハロゲン化物の種類により、いろいろなベンゾフェノン体を得ることができる。したがって、本解重合反応は、ポリエーテルエーテルケトンからさ

まざまな有用有機物質を得る技術として利用できる。

請求の範囲

[請求項1] ポリエーテルエーテルケトンを分解させるポリエーテルエーテルケトン分解方法であって、

有機溶媒中において、前記ポリエーテルエーテルケトンと、塩基と、アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つと反応させる第１反応工程を有する、

ことを特徴とするポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項2] 前記アルカンチオール、芳香族メルカプタン、硫化ナトリウムおよび単体硫黄の少なくとも１つを、前記ポリエーテルエーテルケトンに対し０．１～６当量で反応させることを特徴とする請求項１に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項3] 前記塩基を、前記ポリエーテルエーテルケトンに対し２～６当量で反応させることを特徴とする請求項１に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項4] 前記第１反応工程は、１００～２００℃で行われることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項5] 前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシリチウム、tert-ブトキシカリウム、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド、フォスファゼン塩基、t-Bu-P_4（1-tert-ブチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)-ホスフォラニリデンアミノ]-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファゼン)）、t-Oct-P_4（1-tert-オクチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)-ホスフォラニリデンアミノ]-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファゼン)）、および、t-Bu-P_2（1-tert-ブチル-2,2,4,4,4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2λ^5,4λ^5-カテナジ(ホスファ

ゼン)）からなる群より選択される少なくとも１つである、

ことを特徴とする請求項１に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項6] 前記有機溶媒が、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、N,N－ジメチルアセトアミド、N,N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ベンゾニトリル、1,4－ジオキサンからなる群より選択される少なくとも１つである、

ことを特徴とする、請求項１に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項7] 請求項１に記載の前記第１反応工程によって得られた第１反応生成物に、ハロゲン化アルキル、酸ハライドおよび塩化水素の少なくとも１つを反応させる第２反応工程を有する、

ことを特徴とするポリエーテルエーテルケトン分解方法。

[請求項8] 前記ハロゲン化アルキルが、ヨウ化メチル、１－ブロモヘキサン、ベンジルブロミド、２－フェニルエチルブロミド、１１－ブロモメチルトリコサン、１－ブロモ－３，７－ジメチルオクタン、１，４－ジクロロベンゼン、４－ブロモ－１－ブテン、３－ブロモブタン酸エチルエステル、ブロモメチルシクロプロパン、２－ブロモエタノール、３－ブロモ－１－プロペンオキシドからなる群より選択される少なくとも１つであり、

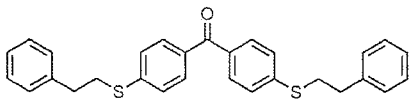
前記酸ハライドが、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、α－エチルヘキサン酸クロリドからなる群より選択される少なくとも１つである、

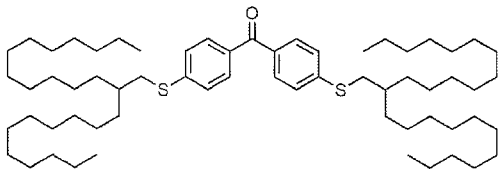
ことを特徴とする、請求項７に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法。

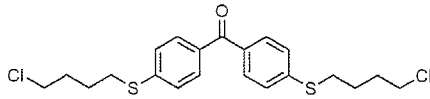
[請求項9] 式（１）～（１１）の何れか１つで示される化合物であって、

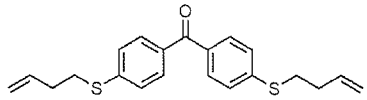
請求項１に記載のポリエーテルエーテルケトン分解方法によって得られた生成物を用いて合成される、

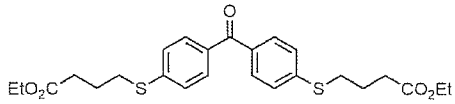
ことを特徴とする化合物。

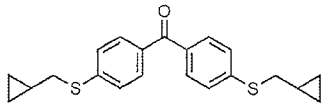

式(1)

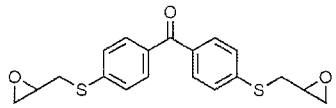

式(2)

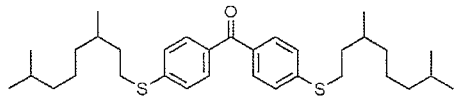

式(3)

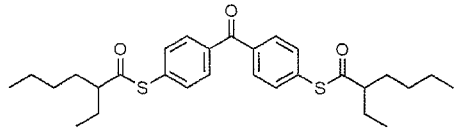

式(4)

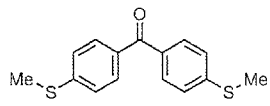

式(5)

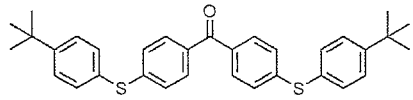

式(6)


式(7)

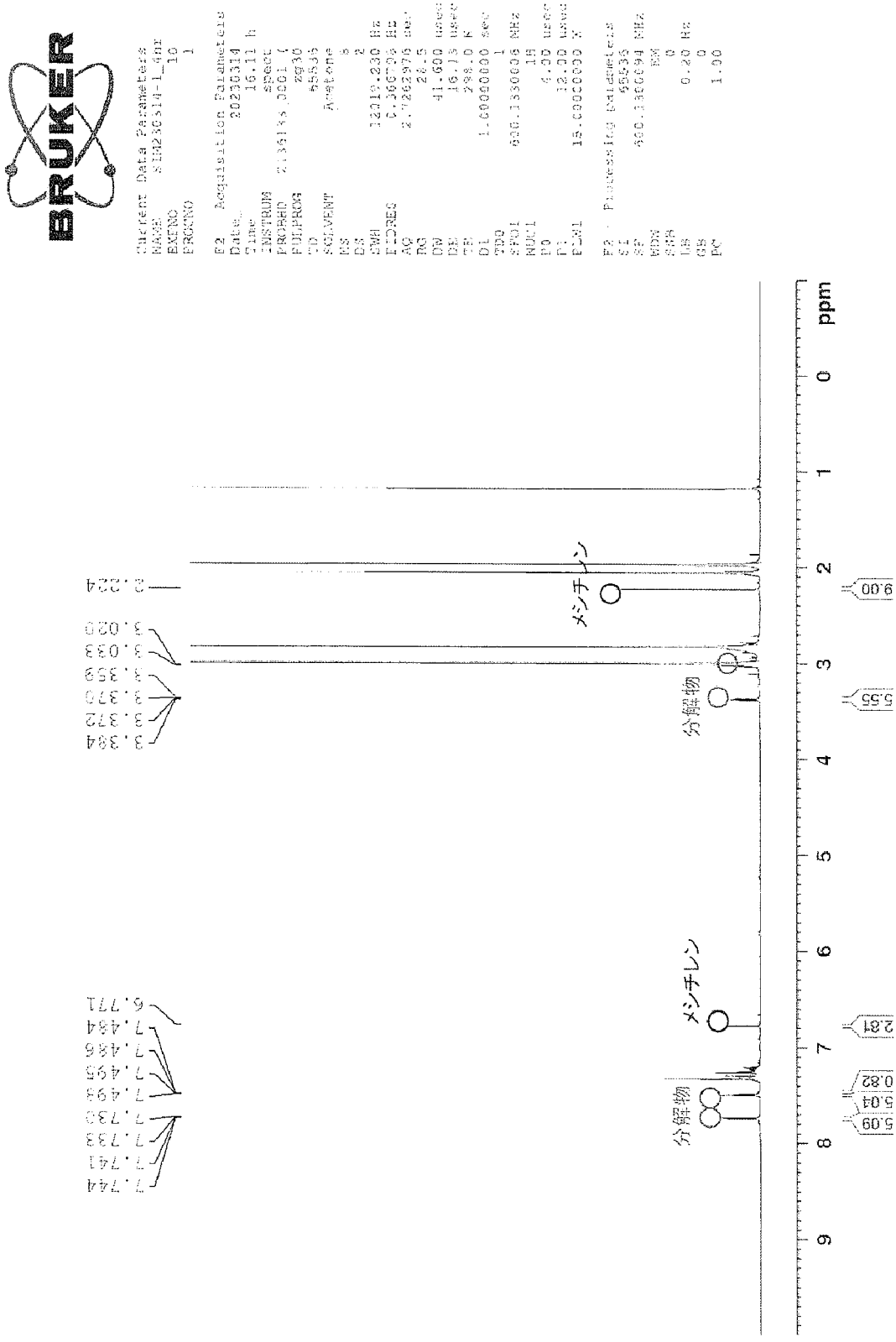

式(8)


式(9)

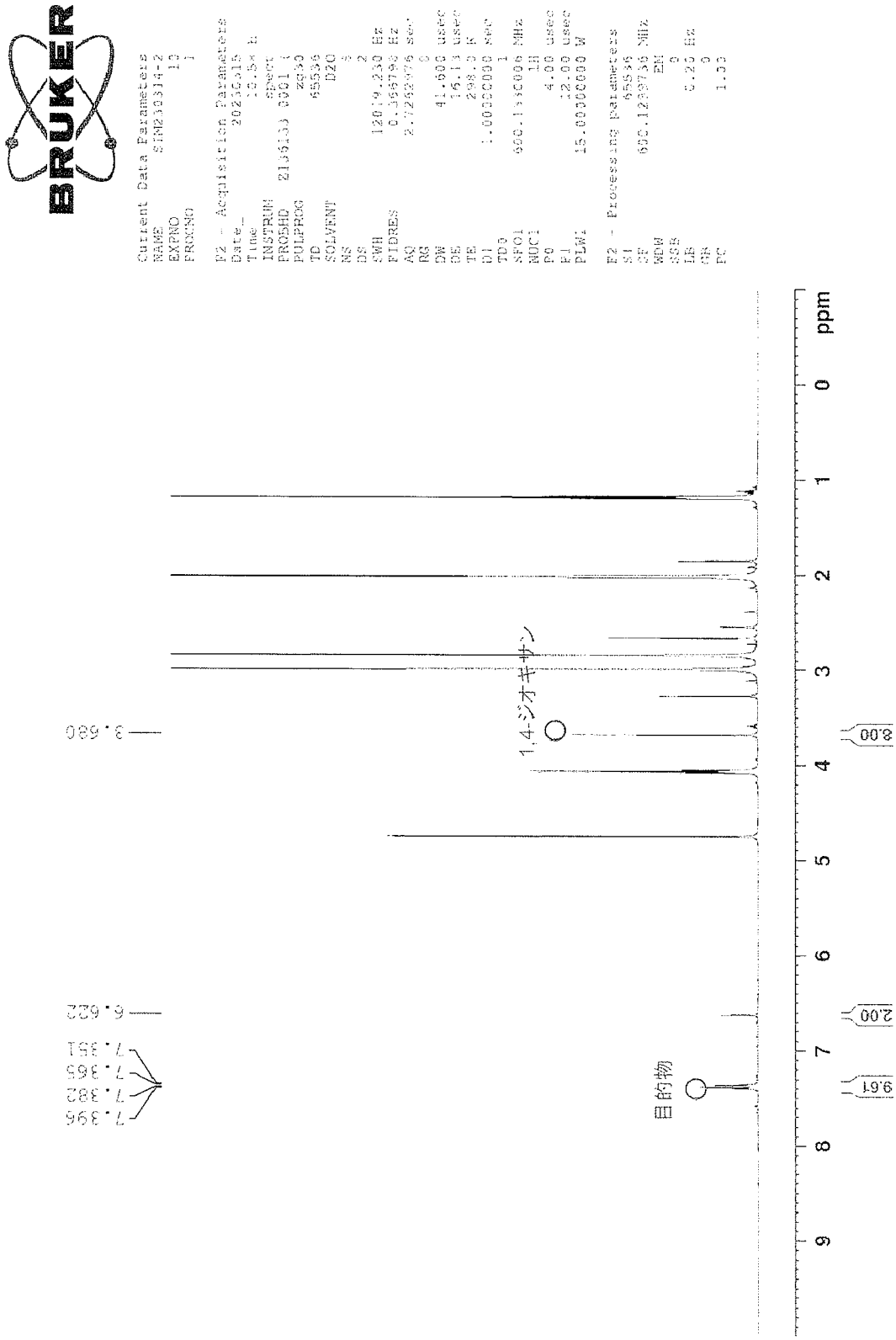

式(10)


式(11)

［図１］



[図 2]


Current Data Parameters
NAME SIM20314-2
EXPNO 10
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20230315
Time 16.54 h
INSTRUM spect
PROBHD Z135133 0001_1
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT D2O
NS 2
DS 2
SWH 12019.230 Hz
FIDRES 0.366796 Hz
AQ 2.7262976 sec
RG 8
DW 41.600 usec
DE 16.13 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1
SFO1 600.1345006 MHz
NUC1 1H
P0 4.00 usec
P1 12.00 usec
PLW1 15.00000000 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 600.1280736 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.20 Hz
GB 0
PC 1.00
3.680
6.622
7.351
7.365
7.382
7.396
1,4-ジオキサン
目的物
3.00
2.00
9.67
ppm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/012993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 319/14(2006.01)i; ***C07C 323/22***(2006.01)i; ***C07C 323/52***(2006.01)i
FI: C07C319/14; C07C323/22; C07C323/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C319/14; C07C323/22; C07C323/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHIBASAKI, Yoko et al. Decomposition reactions of plastic model compounds in sub- and supercritical water. Polymer Degradation and Stability. 2004, vol. 83, no. 3, pp. 481-485, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.010 entire text, all drawings	1-9
A	DANDY, L. O. et al. Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications. Polymer Degradation and Stability. 2015, vol. 112, pp. 52-62, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.012 entire text, all drawings	1-9
X	CN 113024591 A (ZHEJIANG NORMAL UNIVERSITY) 25 June 2021 (2021-06-25) paragraphs [0124]-[0126]	9
A	entire text, all drawings	1-8
A	JP 52-104592 A (BASF AG) 02 September 1977 (1977-09-02) entire text	1-9
A	JP 61-72748 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD) 14 April 1986 (1986-04-14) entire text	1-9

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 May 2023	**23 May 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/012993

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	MINAMI, Yasunori et al. Depolymerization of robust polyetheretherketone to regenerate monomer units using sulfur reagents. Communications Chemistry. 24 January 2023, vol. 6, no. 1, DOI: 10.1038/s42004-023-00814-8 fig. 2, 3, etc.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/012993

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113024591 A	25 June 2021	(Family: none)	
JP 52-104592 A	02 September 1977	US 4054682 A entire text GB 1566953 A	
JP 61-72748 A	14 April 1986	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/012993

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 319/14(2006.01)i; C07C 323/22(2006.01)i; C07C 323/52(2006.01)i
FI: C07C319/14; C07C323/22; C07C323/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C319/14; C07C323/22; C07C323/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	SHIBASAKI, Yoko et al., “Decomposition reactions of plastic model compounds in sub- and supercritical water”, Polymer Degradation and Stability, 2004, Vol. 83, No. 3, Pages 481-485, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.010 全文，全図	1-9
A	DANDY, L.O. et al., “Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications”, Polymer Degradation and Stability, 2015, Vol. 112, Pages 52-62, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.012 全文，全図	1-9
X	CN 113024591 A (ZHEJIANG NORMAL UNIVERSITY) 25.06.2021 (2021-06-25) [0124]-[0126]	9
A	全文，全図	1-8
A	JP 52-104592 A (バスフ・アクチエンゲゼルシヤフト) 02.09.1977 (1977-09-02) 全文	1-9
A	JP 61-72748 A (三菱油化株式会社) 14.04.1986 (1986-04-14) 全文	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.05.2023	23.05.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤代　亮 4H 3850

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P, X	MINAMI, Yasunori et al., “Depolymerization of robust polyetheretherketone to regenerate monomer units using sulfur reagents”, Communications Chemistry, 2023.01.24, Vol. 6, No. 1, DOI: 10.1038/s42004-023-00814-8 Fig. 2, Fig.3 等	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/012993

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 113024591 A	25.06.2021	（ファミリーなし）	
JP 52-104592 A	02.09.1977	US 4054682 A 全文 GB 1566953 A	
JP 61-72748 A	14.04.1986	（ファミリーなし）	