

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4478581号  
(P4478581)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日(2010.3.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 63/91 (2006.01)

C O 8 G 63/91

C O 8 G 64/42 (2006.01)

C O 8 G 64/42

C O 8 J 11/28 (2006.01)

C O 8 J 11/28

B O 1 J 31/02 (2006.01)

B O 1 J 31/02

I O 2 M

C O 7 D 233/02 (2006.01)

C O 7 D 233/02

C S P

請求項の数 18 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-565712 (P2004-565712)  
 (86) (22) 出願日 平成15年12月23日 (2003.12.23)  
 (65) 公表番号 特表2006-512460 (P2006-512460A)  
 (43) 公表日 平成18年4月13日 (2006.4.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/041283  
 (87) 国際公開番号 W02004/060987  
 (87) 国際公開日 平成16年7月22日 (2004.7.22)  
 審査請求日 平成18年12月22日 (2006.12.22)  
 (31) 優先権主張番号 10/330,853  
 (32) 優先日 平成14年12月26日 (2002.12.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390009531  
 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
 INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
 アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード  
 (74) 代理人 100108501  
 弁理士 上野 剛史  
 (74) 代理人 100112690  
 弁理士 太佐 種一  
 (74) 代理人 100091568  
 弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 求電子連結基を含む重合体 (polymer) の求核試薬を使用した触媒解重合

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

求電子連結基を含む主鎖を有する重合体を解重合する方法であって、前記重合体を、求核試薬と、金属汚染物質を実質的に含まない解重合生成物を与える触媒とに接触させることを含み、

前記重合体が、ポリエステルまたはポリカーボネートであり、

前記触媒が、N - 複素環状カルベンまたはN - 複素環状カルベン前駆物質である方法。

【請求項 2】

前記求電子連結基が、エステル連結基、炭酸エステル連結基、ウレタン連結基、置換ウレタン連結基、リン酸エステル連結基、アミド連結基、置換アミド連結基、チオエステル連結基、スルホン酸エステル連結基およびこれらの組合せからなる群から独立に選択された、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記求電子連結基のうちの少なくともいくつかがエステル連結基であり、そのため前記重合体がポリエステルである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記求電子連結基がすべてエステル連結基であり、そのため前記ポリエステルが単独重合体である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記求電子連結基のうちの少なくともいくつかはエステル連結基以外の連結基であり、そのため前記ポリエステルが共重合体である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記求核試薬が、ヒドロキシル基、アミノ基およびスルフヒドリル基からなる群から選択された少なくとも 1 つの求核部分を含む化合物である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記化合物が 1 つの求核部分を含み、前記求核部分がヒドロキシル基である、請求項 6 に記載の方法。

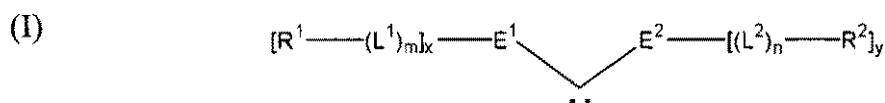
【請求項 8】

前記化合物が 2 つの求核部分を含み、前記求核部分がヒドロキシル基である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒が前記 N - 複素環状カルベンであり、前記 N - 複素環状カルベンが式 (I) の構造を有し、

【化 1】



20

上式で、

E<sup>1</sup>および E<sup>2</sup>が N であり、x および y が 1 であり、E<sup>1</sup>と E<sup>2</sup>が連結部分を介して連結されており、

R<sup>1</sup>および R<sup>2</sup>は、分枝 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換分枝 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、環状 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換環状 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビルからなる群から独立に選択され、

L<sup>1</sup>および L<sup>2</sup>は、スペーサー原子を 1 ~ 6 個含むリンカーであり、ヘテロ原子、置換ヘテロ原子、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンからなる群から独立に選択され、

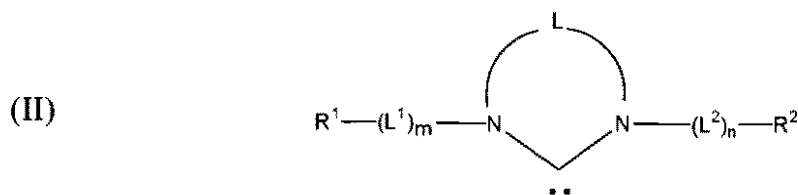
m および n は独立に 0 または 1 である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記 N - 複素環状カルベンが式 (II) の構造を有し、

【化 2】



40

上式で、

R<sup>1</sup>および R<sup>2</sup>は、分枝 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換分枝 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、環状 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、置換環状 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビルからなる群から独立に選択され、

50

L は前記連結部分であり、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンおよび置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン・リンカーからなる群から選択され、

$L^1$  と  $L^2$  のうち的一方は炭素原子 1 ~ 6 個のアルキレンであり、

m および n は独立に 0 または 1 である、

請求項 9 に記載の方法。

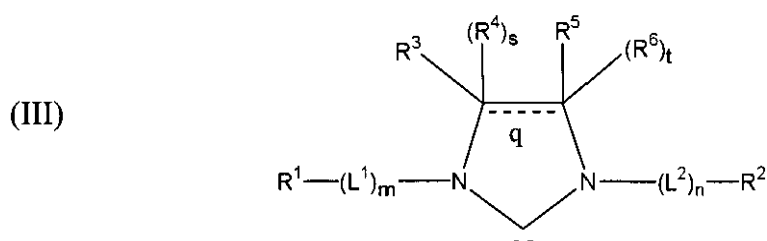
【請求項 11】

$R^1$  および  $R^2$  が、第二級  $C_3 \sim C_{12}$  アルキル、第三級  $C_4 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$  アリール、置換  $C_5 \sim C_{12}$  アリール、 $C_6 \sim C_{18}$  アルカリール、置換  $C_6 \sim C_{18}$  アルカリール、 $C_5 \sim C_{12}$  脂環基、および置換  $C_5 \sim C_{12}$  脂環基からなる群から独立に選択され、

L が、 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$  または  $-CR^3=CR^5-$  であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルからなる群から独立に選択され、

そのため前記 N - 複素環状カルベンが式 (III) の構造を有し、

【化 3】



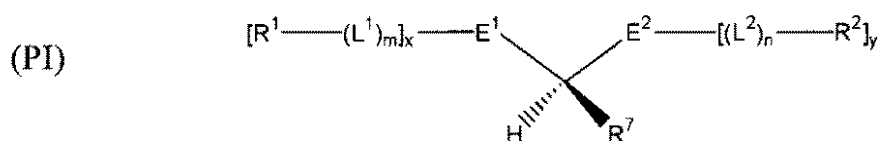
上式で q は二重結合または単結合であり、s は 0 または 1、t は 0 または 1 であり、ただし q が存在するとき s および t は 0、q が不在のとき s および t は 1 である、

請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記触媒が前記 N - 複素環状カルベン前駆物質であり、前記 N - 複素環状カルベン前駆物質が式 (PI) の構造を有し、

【化 4】



上式で、

$E^1$  および  $E^2$  が N であり、x および y が 1 であり、 $E^1$  と  $E^2$  が連結部分を介して連結されており、

$R^1$  および  $R^2$  は、分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルからなる群から独立に選択され、

$L^1$  および  $L^2$  は、スペーサー原子を 1 ~ 6 個含むリンカーであり、ヘテロ原子、置換ヘテロ原子、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンからなる群から独立に選択され、

m および n は独立に 0 または 1 であり、

$R^7$  は、少なくとも 1 つの電子吸引性置換基で置換されたアルキル、ヘテロ原子含有アルキル、アリール、ヘテロ原子含有アリール、アラルキルまたはヘテロ原子含有アラルキ

10

20

30

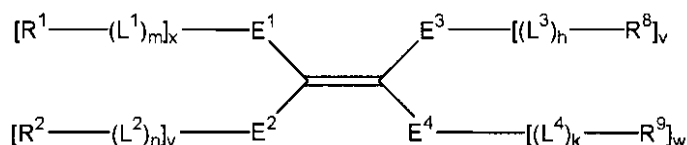
40

50

請求項 1 に記載の方法。

前記触媒が前記 N - 複素環状カルベン前駆物質であり、前記 N - 複素環状カルベン前駆物質が式 ( P I I I ) の構造を有し、

(PIII)



10

$E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ および $E^4$ が $N$ であり、 $x$ 、 $y$ 、 $v$ および $w$ は1であり、 $E^1$ と $E^2$ が連結部分を介して連結されており、 $E^3$ と $E^4$ が連結部分を介して連結されており、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、分枝C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換分枝C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝C<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝C<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、環状C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換環状C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビルからなる群から独立に選択され、

20

請求項 1 に記載の方法。

前記重合体を前記求核試薬および前記触媒に、80 以下の温度で接触させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

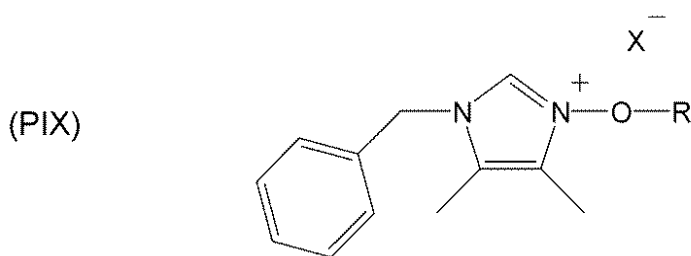
30

前記温度が 60 以下である、請求項 14 に記載の方法。

前記温度が30以下である、請求項15に記載の方法。

式 ( P I X ) で表される N - 複素環状カルベン前駆物質。

【化 6】



40

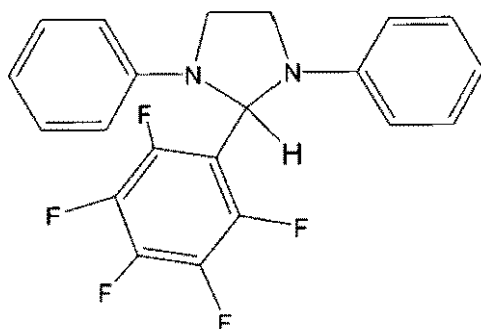
(式(PIX)中、Rはメチル基又はベンジル基であり、Xは、Rがメチル基のときはIまたはPF<sub>6</sub>であり、Rがベンジル基のときはBrまたはPF<sub>6</sub>である。)

式 ( P V - 1 ) または式 ( P V - 2 ) で表される N - 複素環状カルベン前駆物質。

50

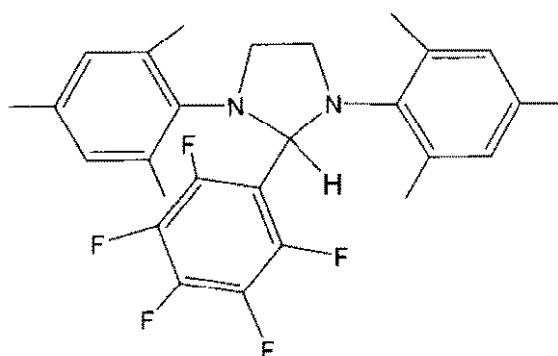
## 【化 7】

(PV-1)



10

(PV-2)



20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、米国政府の支援を得て全米科学財団（National Science Foundation）からの助成金（協力契約（Cooperative Agreement）DMR - 980677号）の下で実施されたものである。したがって米国政府は本発明に対して一定の権利を有することができる。

## 【0002】

30

本発明は一般に重合体の解重合に関し、詳細には求核試薬を使用して重合体を解重合する有機触媒法に関する。本発明は、工業化学、化学廃棄物処理、プラスチック・リサイクル、簡便な重合体分解法を必要としている製造プロセスを含む数多くの分野に応用可能である。

## 【背景技術】

## 【0003】

あらゆる種類の技術進歩は多くの複雑な環境問題を提示し続ける。その結果として、廃棄物管理および汚染防止は21世紀の非常に重要な2つの難題である。圧倒的な量のプラスチック廃棄物は、多くの地域社会が直面しているごみ処分場の深刻な不足を大きく助長した。例えば、敷物類、衣類、タイヤ・コード、炭酸飲料ボトルおよび他の容器、フィルム、自動車応用、電子機器、ディスプレイなどに対して広く使用されているエンジニアリング熱可塑性樹脂であるポリエチレン・テレフタレート（ポリ（オキシ - 1, 2 - エタンジイル - オキシカルボニル - 1, 4 - ジフェニレンカルボニル）；「PET」）は、2002年だけで、ごみ処分場に運ばれる10億ポンド（約45万トン）を超える廃棄物に寄与するだろう。世界全体のPET生産は年10%の割合で伸びており、電子機器および自動車応用における使用の増大によって、この割合はかなり増大し、年15%に達すると予想されている。興味深いことに、前駆物質単量体は石油化学製品の流れの約2%を表しているにすぎない。さらに、PET他のポリエステルなどの日用品重合体をリサイクルする必要に取り組む際に使用される有機溶媒、ハロゲン化溶媒および水ならびにエネルギー消費の激増は、環境に配慮したエネルギー効率のよいリサイクル・プロセスの必要性を生み

40

50

出した。ナドカーニ (Nadkarni) (1999)、国際繊維ジャーナル (International Fiber Journal)、14 (3) を参照されたい。

【 0 0 0 4 】

P E Tのリサイクル戦略の研究にはかなりの労力が注入され、これらは商業的な3つの選択肢、すなわち機械的、化学的およびエネルギーのリサイクルを生み出した。エネルギー・リサイクルはプラスチックを単純に燃やしてその熱量を利用する。機械的リサイクルは、最も普及した方法であり、重合体を粉碎し、次いでこの粉末を「バージン (virgin)」P E Tと混合することを含む。マンチーニ (Mancini) 他 (1999)、材料研究 (Materials Research)、2 (1):33~38を参照されたい。多くの化学会社がこのプロセスを使用して、1プラントあたり約50,000トン/年の割合でP E Tをリサイクルしている。2002年現在、ヨーロッパでは、すべての新しい包装材料はリサイクルされた材料を15%含んでいなければならない。しかし、継続的なリサイクル・ステップはかなりの重合体分解を引き起こし、その結果、望ましい機械特性が失われることが示されている。化学分解を使用したリサイクルは、出発材料までまたは少なくとも相対的に短いオリゴマー成分に重合体を解重合するプロセスを含む。このプロセスが最も望ましいことは明かだが、高温、高圧、ならびに強塩基または有機チタン酸塩などの有機金属錯体からなる触媒が必要となるので、このプロセスは制御が最も難しい。サコ (Sako) 他 (1997)、第4回国際超臨界流体シンポジウム会議録 (Proc.of the 4<sup>th</sup> Int'l Symposium on Supercritical Fluids)、107~110ページを参照されたい。このような触媒の使用は、かなりの量の望ましくない副生物を生じ、したがってこれらの方法によって処理された材料は一般に、医用材料または食品包装で使用するには適さず、そのためそれらの実用性は限定される。さらに、解重合を達成するために必要となるエネルギーは、本質的に持続可能性の議論の対象とならない。

【非特許文献1】ナドカーニ (Nadkarni) (1999)、国際繊維ジャーナル (International Fiber Journal)、14 (3)

【非特許文献2】マンチーニ (Mancini) 他 (1999)、材料研究 (Materials Research)、2 (1):33~38

【非特許文献3】サコ (Sako) 他 (1997)、第4回国際超臨界流体シンポジウム会議録 (Proc.of the 4<sup>th</sup> Int'l Symposium on Supercritical Fluids)、107~110ページ

【非特許文献4】ブリソー (Bourissou) 他 (2000)、Chem. Rev.100:39~91

【非特許文献5】アーデング他 (1991)、J. Am. Chem. Soc.113:361

【非特許文献6】アーデング他 (1991)、J. Am. Chem. Soc.114:5530

【非特許文献7】アーデング (Arduengo) 他 (1999)、Acc. Chem.Res. 32:913

【非特許文献8】ブロード (Brode) (1995)、Angew. Chem. Int.Ed. Eng. 34:1021

【非特許文献9】アーデング (Arduengo) 他 (1999)、四面体 (Tetrahedron) 55:14523

【非特許文献10】ワンズリック (Wanzlick) 他 (1961)、Angew.Chem. 73:493

【非特許文献11】ワンズリック (Wanzlick) 他 (1962)、Angew.Chem. 74:128

【非特許文献12】ワンズリック (Wanzlick) 他 (1963)、Chem. Ber.96:3024

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

したがって、当技術分野では改良された解重合方法が求められている。理想的には、該方法は、極端な反応条件、金属触媒の使用、または潜在的に問題がある副生物をかなりの量生じるプロセスを含まない。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は、当技術分野における前述の必要性を対象とし、そのようなものとして、重合体の分解に起因する望ましくない副生物の生成が最小限に抑えられる、穏やかな条件を使用した効率的な触媒解重合反応を提供する。反応は、高くても80の温度で実施することができ、また、好ましい非金属触媒が使用されるので、好ましい一実施形態では解重合

生成物が金属汚染物質を実質的に含まない。本明細書に開示されるカルベン触媒の多くを用いると、高くても60の温度、または30以下の温度、すなわち室温で解重合反応を実施することができる。

#### 【0007】

より具体的には本発明の一態様では、求電子連結基を含む主鎖を有する重合体を解重合する方法であって、重合体を求核試薬および触媒に80未満の温度で接触させることを含む方法が提供される。この方法の重要な応用は、単独重合体ポリエステル(すべての求電子連結基がエステル連結基である)およびポリエステル共重合体(一部の求電子連結基がエステル連結基であり、残りの求電子連結基がエステル連結基以外の連結基である)を含むポリエステルの解重合における応用である。

10

#### 【0008】

本発明の関連態様では、求電子連結基を含む主鎖を有する重合体を解重合する方法であって、この重合体を、求核試薬と、金属汚染物質を実質的に含まない解重合生成物を与える触媒とに接触させることを含む方法が提供される。この重合体は例えば、先に指摘したとおり単独重合体または共重合体の形態のポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタンまたは関連重合体である。この実施形態では、金属および含金属化合物によって実質的に汚染されていない反応生成物を提供するため、使用される触媒が純粋に有機質の非金属触媒である。本明細書における好ましい触媒は、後に論じるように、求核性触媒の働きをするカルベン化合物およびカルベン化合物の前駆物質である。当技術分野ではよく理解されているとおり、カルベンは、その原子価殻の中に電子を6つしか持たない二価の炭素原子を含んだ電子的に中性の化合物である。カルベンには例えば、環状ジアミノカルベン、イミダゾール-2-イリデン(例えば1,3-ジメシチル-イミダゾール-2-イリデンおよび1,3-ジメシチル-4,5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデン)、1,2,4-トリアゾル-3-イリデン、および1,3-チアゾル-2-イリデンが含まれる。ブリソー(Bourissou)他(2000)、Chem. Rev. 100:39~91を参照されたい。

20

#### 【0009】

アーデング(Arduengo)による安定カルベンの合成、単離および特性評価の最初の記述(アーデング他(1991)、J. Am. Chem. Soc. 113:361、アーデング他(1991)、J. Am. Chem. Soc. 114:5530)以来、カルベンの化学反応性の調査は主要な研究領域となっている。例えば、アーデング(Arduengo)他(1999)、Acc. Chem. Res. 32:913、ブリソー(Bourissou)他(2000)(前掲)、およびブロード(Brode)(1995)、Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 34:1021を参照されたい。カルベンは今や広範囲に調べられ、実際、合成上重要な多くの反応においてカルベンが有用であることは定着しているが、カルベンを求核解重合反応の触媒として使用する開示または提案、すなわち求電子連結基を含む重合体をカルベン触媒の存在下で求核試薬によって解重合する反応の開示または提案はこれまでなかった。

30

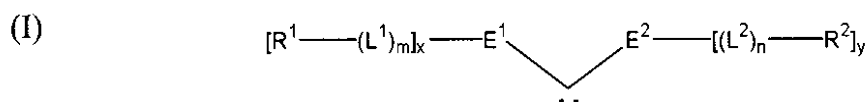
#### 【0010】

したがって、本明細書で使用される適当な触媒にはヘテロ原子安定化(heteroatom-stabilized)カルベンまたはこのようなカルベンの前駆物質が含まれる。このヘテロ原子安定化カルベンは式(I)の構造を有し、

40

#### 【0011】

##### 【化1】



上式で、

$E^1$  および  $E^2$  は、N、 $NR^E$ 、O、P、 $PR^E$  および Sの中から独立に選択され、 $R^E$  は水素、ヘテロアルキルまたはヘテロアリアルであり、xおよびyは独立に0、1また

50

は2であり、それぞれE<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>の原子価状態と符合するように選択され、E<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>がOまたはS以外のときには、E<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>がヘテロ原子として組み込まれた複素環を提供する連結部分を介して、E<sup>1</sup>とE<sup>2</sup>が連結されていてもよく、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、分枝C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換分枝C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有(heteroatom-containing)分枝C<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝C<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、環状C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、置換環状C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>ヒドロカルビルの中から独立に選択され、

L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は、スペーサー原子を1～6個含むリンカーであり、ヘテロ原子、置換ヘテロ原子、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンの中から独立に選択され、

mおよびnは独立に0または1であり、そのためL<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は任意選択である。

#### 【0012】

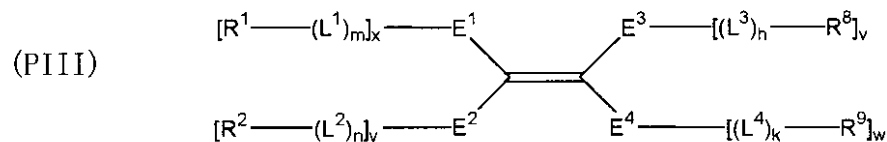
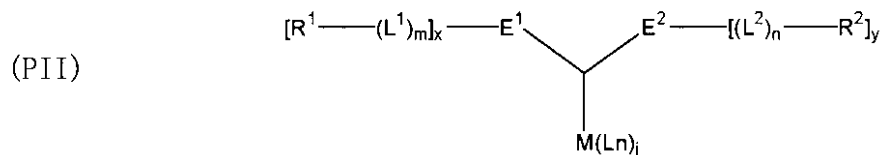
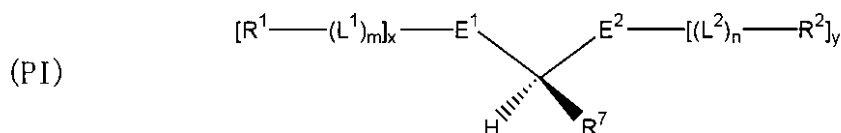
式(I)のある種のカルベン触媒は新規の化合物であり、本明細書にはそのようなものとして請求されている。これらの新規のカルベンは、E<sup>1</sup>またはE<sup>2</sup>あるいはその両方にヘテロ原子が直接に結合したカルベンであり、これには例えば、E<sup>1</sup>がNR<sup>E</sup>であり、R<sup>E</sup>が、アルコキシ、アルキルチオ、アリールオキシ、アリールチオ、アラルコキシ(aralkoxy)、アラルキル(aralkyl)チオ部分などのヘテロアルキルまたはヘテロアリール基である式(I)のカルベンが含まれる。

#### 【0013】

本明細書の触媒として適当なカルベン前駆物質には、式(PI)の構造を有する三置換メタン、式(PII)の構造を有する金属付加物、および構造(PIII)を有する四置換オレフィンが含まれる。

#### 【0014】

#### 【化2】





式 ( P I ) および ( P I I ) で、

$E^1$  および  $E^2$  は N、 $NR^E$ 、O、P、 $PR^E$  および S の中から独立に選択され、 $R^E$  は水素、ヘテロアルキルまたはヘテロアリールであり、 $x$  および  $y$  は独立に 0、1 または 2 であり、それぞれ  $E^1$  および  $E^2$  の原子価状態と符合するように選択され、 $E^1$  および  $E^2$  が O または S 以外のときには、 $E^1$  および  $E^2$  がヘテロ原子として組み込まれた複素環を提供する連結部分を介して、 $E^1$  と  $E^2$  が連結されていてもよく、

$R^1$  および  $R^2$  は、分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルの中から独立に選択され、

$L^1$  および  $L^2$  は、スペーサー原子を 1 ~ 6 個含むリンカーであり、ヘテロ原子、置換ヘテロ原子、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンの中から独立に選択され、

$m$  および  $n$  は独立に 0 または 1 であり、

$R^7$  は、少なくとも 1 つの電子吸引性置換基で置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキルの中から選択され、

M は金属であり、

$L_n$  は配位子であり、

$j$  は M に結合した配位子の数である。

#### 【 0 0 1 5 】

式 ( P I I I ) の化合物では置換基が以下の通りである：

$E^3$  および  $E^4$  は  $E^1$  および  $E^2$  に対して定義したとおりに定義され、

$v$  および  $w$  は  $x$  および  $y$  に対して定義したとおりに定義され、

$R^8$  および  $R^9$  は  $R^1$  および  $R^2$  に対して定義したとおりに定義され、

$L^3$  および  $L^4$  は  $L^1$  および  $L^2$  に対して定義したとおりに定義され、

$h$  および  $k$  は  $m$  および  $n$  に対して定義したとおりに定義される。

#### 【 0 0 1 6 】

カルベン前駆物質は塩の形態とすることができ、その場合には、前駆物質は正に帯電し、ハロゲン化物イオン ( I、Br、Cl )、ヘキサフルオロリン酸塩アニオンなどのアニオン性対イオンと結びついている。

#### 【 0 0 1 7 】

本明細書の新規のカルベン前駆物質には、式 ( P I ) の化合物、 $E^1$  または  $E^2$  あるいはその両方にヘテロ原子が結合した式 ( P I I ) の化合物、ならびに  $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$  および  $E^4$  のうちの少なくとも 1 つにヘテロ原子が直接に結合し、先の述べたような塩の形態でもよい式 ( P I I I ) の化合物が含まれる。

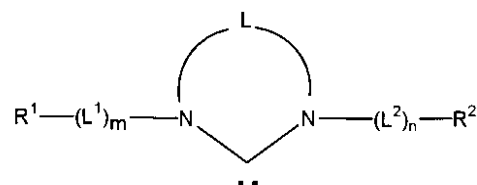
#### 【 0 0 1 8 】

理想的には、この解重合反応とともに使用されるカルベン触媒が式 ( I I ) の構造を有する N - 複素環状 ( heterocyclic ) カルベンであり、

#### 【 0 0 1 9 】

#### 【 化 3 】

(II)



上式で、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $m$  および  $n$  は先に定義したとおりであり、

Lは、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンまたは置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン・リンカーであり、Lの中の隣接する原子上の2つ以上の置換基が連結されて追加の環状基が形成されていてもよい。

【0020】

先に言及したとおり、本発明の重要な1つの応用は、例えばPET、ポリブチレン・テレフタレート(PBT)、ポリ(アジピン酸アルキレン)およびそれらの共重合体、ならびにポリ(ε-カプロラクトン)を含むポリエステルをリサイクルすることである。ただしポリエステルはこれらに限定されるわけではない。本発明の方法は、極端な反応条件または金属触媒を必要とせず、このような重合体を、その成分単量体または比較的短いオリゴマー断片あるいはその両方に分解する効率的な手段を提供する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

特に指摘しない限り、本発明は特定の重合体、カルベン触媒、求核試薬または解重合条件に限定されない。本明細書で使用される用語は具体的な実施形態を記述するためだけに使用され、限定を意図するものではない。

【0022】

本明細書および添付された請求項で使用されるとき、文脈から明らかな別段の指示がない限り、単数形で書かれた物は複数の指示物を含む。したがって例えば、「1つの重合体」は、単一の重合体だけではなく異なる重合体の組合せまたは混合物を包含し、「1つの触媒」は、単一の触媒と、組合せで使用される2種類以上の触媒などとの両方を包含する。

20

【0023】

本明細書および先行する請求項ではいくつかの用語が使用されるが、それらは、以下の意味を有するものと定義される。

【0024】

本明細書で使用されるとき、句「式を有する」または「構造を有する」は限定を意図したものではなく、用語「含む」が一般的に使用される方法と同じ方法で使用される。

【0025】

本明細書で使用される用語「アルキル」は、必ずというわけではないが炭素原子を一般に1個から約20個、好ましくは1個から約12個含む、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、t-ブチル、オクチル、デシルなど、ならびにシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルなどの線状、分枝または環状飽和炭化水素基を指す。やはり必ずというわけではないが一般に本明細書のアルキル基は炭素原子を1個から約12個含む。用語「低級アルキル」は炭素原子1~6個のアルキル基を指し、用語「シクロアルキル」は、炭素原子を一般に4~8個、好ましくは5~7個有する環状アルキル基を指す。用語「置換アルキル」は、1つまたは複数の置換基で置換されたアルキルを指し、用語「ヘテロ原子含有アルキル」および「ヘテロアルキル」は、少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子で置き換えられたアルキルを指す。特に指摘しない限り、用語「アルキル」および「低級アルキル」はそれぞれ、線状、分枝、環状、非置換、置換またはヘテロ原子含有アルキルおよび低級アルキル、あるいはこれらの性質を任意の組合せで有するアルキルおよび低級アルキルを含む。

30

40

【0026】

本明細書で使用される用語「アルキレン」は、二官能性の線状、分枝または環状アルキル基を指し、「アルキル」は先に定義したとおりである。

【0027】

本明細書で使用される用語「アルケニル」は、エテニル、n-プロペニル、イソプロペニル、n-ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、エイコセニル、テトラコセニルなど、少なくとも1つの二重結合を含む炭素原子2個から約20個の線状、分枝または環状炭化水素基を指す。本明細書の好ましいアルケニル基は炭素原子を2個から約12個を含む。用語「低級アルケニル」は炭素原子2~6

50

個のアルケニル基を指し、用語「シクロアルケニル」は環状アルケニル基、好ましくは炭素原子を5～8個有する環状アルケニル基を指す。用語「置換アルケニル」は、1つまたは複数の置換基で置換されたアルケニルを指し、用語「ヘテロ原子含有アルケニル」および「ヘテロアルケニル」は、少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子で置き換えられたアルケニルを指す。特に指摘しない限り、用語「アルケニル」および「低級アルケニル」はそれぞれ、線状、分枝、環状、非置換、置換またはヘテロ原子含有アルケニルおよび低級アルケニル、あるいはこれらの性質を任意の組合せで有するアルケニルおよび低級アルケニルを含む。

【0028】

本明細書で使用される用語「アルケニレン」は、二官能性の線状、分枝または環状アルケニル基を指し、「アルケニル」は先に定義したとおりである。

【0029】

本明細書で使用される用語「アルコキシ」は-O-アルキル基を指し、「アルキル」は先に定義したとおりであり、本明細書で使用される用語「アルキルチオ」は-S-アルキル基を指し、「アルキル」は先に定義したとおりである。

【0030】

本明細書で使用される用語「アリール」は、特に指定しない限り、単一の芳香環、あるいは一緒に縮合され、直接に連結され、または間接的に連結された(メチレンまたはエチレン部分などの共通の基に異なる芳香環が結合した)複数の芳香環を含む、芳香環置換基を指す。好ましいアリール基は5～20個の炭素原子を含み、1個の芳香環、あるいは2～4個の縮合または連結芳香環、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニルなどを含み、より好ましいアリール基は1～3個の芳香環を含み、特に好ましいアリール基は、1個または2個の芳香環および5～14個の炭素原子を含む。「置換アリール」は、1つまたは複数の置換基で置換されたアリール部分を指し、用語「ヘテロ原子含有アリール」および「ヘテロアリール」は、少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子で置き換えられたアリールを指す。特に指摘しない限り、用語「芳香環」、「アリール」および「アリーレン」は、複素芳香環、置換芳香環および置換複素芳香環種を含む。

【0031】

用語「アリールオキシ」は-O-アリール基を指し、「アリール」は先に定義したとおりである。

【0032】

用語「アルカリール(alkaryl)」は、少なくとも1個、一般に1～6個、好ましくは1～3個のアルキル置換基を有するアリール基を指し、用語「アラルキル(aralkyl)」はアリール置換基を有するアルキル基を指す。「アリール」および「アルキル」は先に定義したとおりである。アルカリール基には例えば、p-メチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニルなどが含まれる。用語「アラルキル」はアリール部分で置換されたアルキル基を指し、「アルキル」および「アリール」は先に定義したとおりである。

【0033】

用語「アルカリールオキシ」は-O-R基を指し、Rはアルカリールであり、用語「アルカリールチオ」は-S-R基を指し、Rはアルカリールであり、用語「アラルコキシ(alkoxy)」は-O-R基を指し、Rはアラルキルであり、用語「アラルキルチオ」は-S-R基を指し、Rはアラルキルである。

【0034】

用語「ハロ」、「ハロゲン化物」および「ハロゲン」は、従来の意味で、クロロ、ブromo、フルオロまたはヨード置換基を指すために使用される。用語「ハロアルキル」、「ハロアルケニル」および「ハロアルキニル」(または「ハロゲン化アルキル」、「ハロゲン化アルケニル」および「ハロゲン化アルキニル」)はそれぞれ、その基の中の少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子によって置き換えられたアルキル、アルケニルまたはアルキニル基を指す。

## 【 0 0 3 5 】

「ヒドロカルビル」は、炭素原子を1個から約30個、好ましくは1個から約20個、より好ましくは1個から約12個含む一価のヒドロカルビル基を指し、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基などの線状、分枝、環状、飽和および不飽和種が含まれる。用語「低級ヒドロカルビル」は炭素原子1～6個のヒドロカルビル基を指し、用語「ヒドロカルビレン」は、炭素原子を1個から約30個、好ましくは1個から約20個、最も好ましくは1個から約12個含む二価のヒドロカルビル部分を指し、線状、分枝、環状、飽和および不飽和種が含まれる。用語「低級ヒドロカルビレン」は炭素原子1～6個のヒドロカルビレン基を指す。特に指摘しない限り、用語「ヒドロカルビル」および「ヒドロカルビレン」はそれぞれ、置換またはヘテロ原子含有ヒドロカルビルおよびヒドロカルビレン部分、あるいはその両方を含むと解釈しなければならない。

10

## 【 0 0 3 6 】

「ヘテロ原子含有アルキル基」(「ヘテロアルキル」基とも言う)または「ヘテロ原子含有アリール基」(「ヘテロアリール」基とも言う)などにおける用語「ヘテロ原子含有」は、1つまたは複数の炭素原子が炭素以外の原子、例えば窒素、酸素、イオウ、リンまたはケイ素、一般には窒素、酸素またはイオウで置き換えられた分子、結合または置換基を指す。同様に、用語「ヘテロアルキル」はヘテロ原子含有アルキル置換基を指し、用語「複素環」はヘテロ原子含有環状置換基を指し、用語「ヘテロアリール」および「複素芳香環」はそれぞれヘテロ原子含有「アリール」および「芳香環」置換基を指す。ヘテロアルキル基の例には、アルコキシアリール、アルキルスルファニル置換アルキル、n-アルキル化アミノアルキルなどが含まれる。ヘテロアリール置換基の例には、ピロリル、ピロリジニル、ピリジニル、キノリニル、インドリル、ピリミジニル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリルなどが含まれ、ヘテロ原子含有脂環(alicyclic)基の例はピロリジノ、モルホリノ、ピペラジノ、ピペリジノなどである。「複素環」基または化合物は芳香環基または化合物であっても、またはそうでなくてもよく、「複素環」は、用語「アリール」に関して先に述べたように単環、二環または多環であることができることに留意されたい。

20

## 【 0 0 3 7 】

「置換ヒドロカルビル」、「置換アルキル」、「置換アリール」などにおける用語「置換」は、これまでの定義の中で言及したように、ヒドロカルビル、アルキルまたはアリール部分あるいは他の部分において、炭素(または他の)原子に結合した少なくとも1つの水素原子が非水素置換基によって置き換えられていることを意味する。このような置換基の例には、ハロゲン化物、ヒドロキシル、スルフヒドリル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{20}$ アリールオキシ、( $C_2 \sim C_{20}$ アルキルカルボニル(-CO-アルキル)および $C_6 \sim C_{20}$ アリールカルボニル(-CO-アリール)を含む) $C_2 \sim C_{20}$ アシル、アシルオキシ(-O-アシル)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル(-(CO)-O-アルキル)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル(-(CO)-O-アリール)、ハロカルボニル(-(CO)-X、ここでXはハロ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルカルボナト(-O-(CO)-O-アルキル)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールカルボナト(-O-(CO)-O-アリール)、カルボキシ(-COOH)、カルボキシラト(-COO<sup>-</sup>)、カルバモイル(-(CO)-NH<sub>2</sub>)、一( $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)置換カルバモイル(-(CO)-NH( $C_1 \sim C_{20}$ アルキル))、二( $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)置換カルバモイル(-(CO)-N( $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)<sub>2</sub>)、一置換アリールカルバモイル(-(CO)-NH-アリール)、チオカルバモイル(-(CS)-NH<sub>2</sub>)、カルバミド(-NH-(CO)-NH<sub>2</sub>)、シアノ(-C≡N)、シアナト(-O-C≡N)、ホルミル(-(CO)-H)、チオホルミル(-(CS)-H)、アミノ(-NH<sub>2</sub>)、一および二( $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)置換アミノ、一および二( $C_5 \sim C_{20}$ アリール)置換アミノ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルアミド(-NH-(CO)-アルキル)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアミド(-NH-(CO)-アリール)、イミノ(-C≡R=NH、ただしR=水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アララル

30

40

50

キルなど)、アルキルイミノ(-CR=N(アルキル))。ただしR=水素、アルキル、アリール、アルカリールなど)、アリールイミノ(-CR=N(アリール))。ただしR=水素、アルキル、アリール、アルカリールなど)、ニトロ(-NO<sub>2</sub>)、ニトロソ(-NO)、スルホ(-SO<sub>2</sub>-OH)、スルホナト(-SO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>)、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルスルファニル(-S-アルキル;「アルキルチオ」とも言う)、アリールスルファニル(-S-アリール;「アリールチオ」とも呼ばれる)、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルスルフィニル(-(SO)-アルキル)、C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>アリールスルフィニル(-(SO)-アリール)、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルスルホニル(-SO<sub>2</sub>-アルキル)、C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>アリールスルホニル(-SO<sub>2</sub>-アリール)、チオカルボニル(=S)などの官能基、ならびにヒドロカルビル部分C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル(好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、最も好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル)、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニル(好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>アルケニル、より好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル、最も好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル)、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキニル(好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>アルキニル、より好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル、最も好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル)、C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>アリール(好ましくはC<sub>5</sub>~C<sub>14</sub>アリール)、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>アルカリール(好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アルカリール)、およびC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>アラルキル(好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アラルキル)が含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。

10

#### 【0038】

さらに、その基が許す場合には、上記の官能基がさらに、上に具体的に挙げたものなどの1つまたは複数の追加の官能基あるいは1つまたは複数のヒドロカルビル部分で置換されていてもよい。同様に、上記のヒドロカルビル部分がさらに、上に具体的に挙げたものなどの1つまたは複数の官能基あるいは追加のヒドロカルビル部分で置換されていてもよい。

20

#### 【0039】

特定のタイプの化合物を「実質的に含まない」とは、組成物または生成物が、その化合物を10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満しか含まないことを意味する。例えば、本明細書の解重合生成物は、金属そのもの、金属塩、金属錯体、金属合金および有機金属化合物を含む金属汚染物質を「実質的に含まない」。

30

#### 【0040】

「任意選択の」または「任意選択で」は、その後に記述される状況が起こってもまたは起こらなくてもよいことを意味し、そのためこの記述は、その状況が起こる場合およびそれが起こらない場合を含む。例えば、句「任意選択で置換された」は、非水素置換基が所与の原子上に存在してもまたは存在しなくてもよいことを意味し、したがってこの記述は、非水素置換基が存在する構造および非水素置換基が存在しない構造を含む。

#### 【0041】

したがって、本発明は、求電子連結基を含む主鎖を有する重合体を解重合する方法を特徴とする。求電子連結基は例えば、エステル連結基(-(CO)-O)、炭酸エステル連結基(-O-(CO)-O-)、ウレタン連結基(-O-(CO)-NH)、置換ウレタン連結基(-O-(CO)-NR-)、Rはアルキル、アリール、アルカリールなどの非水素置換基)、アミド連結基(-(CO)-NH)、置換アミド連結基(-(CO)-NR-)、Rは前記定義のとおり)、チオエステル連結基(-(CO)-S)、スルホン酸エステル連結基(-S(O)<sub>2</sub>-O-)などである。求核試薬を使用して切断することができる他の求電子連結基は、有機化学および高分子科学の分野の技術者には周知であり、または関連する教科書および文献を参照することによって容易に見つけることができ、あるいはその両方である。解重合を受ける重合体は線状重合体でもまたは分枝重合体でもよく、単独重合体でも共重合体でもよい。共重合体には、ランダム、ブロック、マルチブロック(multiblock)および交互共重合体、三元重合体などが含まれる。本発明の方法を使用して解重合することができる重合体の例には以下のものが含まれる：

40

50

ポリ(テレフタル酸アルキレン)、例えば繊維等級のPET(モノエチレングリコールおよびテレフタル酸から作られた単独重合体)、ボトル等級のPET(モノエチレングリコール、テレフタル酸、およびイソフタル酸、シクロヘキサジメタノールなどの他のモノマーを基にして作られた共重合体)、ポリブチレン・テレフタレート(PBT)、ポリヘキサメチレン・テレフタレート;

ポリ(アジピン酸アルキレン)、例えばポリ(アジピン酸エチレン)、ポリ(アジピン酸1,4-ブチレン)、ポリ(アジピン酸ヘキサメチレン);

ポリ(スベリン酸アルキレン)、例えばポリ(スベリン酸エチレン);

ポリ(セバシン酸アルキレン)、例えばポリ(セバシン酸エチレン);

ポリ(-カプロラクトン)およびポリ(-プロピオラクトン);

ポリ(イソフタル酸アルキレン)、例えばポリ(イソフタル酸エチレン);

ポリ(2,6-ナフタレン-ジカルボン酸アルキレン)、例えばポリ(2,6-ナフタレン-ジカルボン酸エチレン);

ポリ(スルホニル-4,4'-二安息香酸アルキレン)、例えばポリ(スルホニル-4,4'-二安息香酸エチレン);

ポリ(ジカルボン酸p-フェニレンアルキレン)、例えばポリ(ジカルボン酸p-フェニレンエチレン);

ポリ(ジカルボン酸trans-1,4-シクロヘキサンジイルアルキレン)、例えばポリ(ジカルボン酸trans-1,4-シクロヘキサンジイルエチレン);

ポリ(ジカルボン酸1,4-シクロヘキサジメチレンアルキレン)、例えばポリ(ジカルボン酸1,4-シクロヘキサジメチレンエチレン);

ポリ(ジカルボン酸[2.2.2]-ビスシクロオクタン-1,4-ジメチレンアルキレン)、例えばポリ(ジカルボン酸[2.2.2]-ビスシクロオクタン-1,4-ジメチレンエチレン);

乳酸重合体および共重合体、例えば(S)-ポリラクチド、(R,S)-ポリラクチド、ポリ(テトラメチルグリコリド)、ポリ(ラクチド-co-グリコシド);

ビスフェノールA、3,3'-ジメチルビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラメチルビスフェノールAのポリカーボネート;

ポリアミド、例えばポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(Kevlar(R));

ポリ(炭酸アルキレン)、例えばポリ(炭酸プロピレン);

ポリウレタン、例えばバイエル社(Bayer Corporation)からBaytec(R)およびBayfil(R)の商品名で入手可能なポリウレタン;および

ポリウレタン/ポリエステル共重合体、例えばバイエル社(Bayer Corporation)からBaydar(R)の商品名で入手可能なポリウレタン/ポリエステル共重合体。ただしこれらに限定されるわけではない。

#### 【0042】

重合体の解重合は、先に指摘したように、求核試薬および触媒の存在下で実施される。当業者には理解されるとおり、求核試薬には、一価アルコール、ジオール、ポリオール、チオール、第一級アミンなどが含まれ、求核試薬は、単一の求核部分または2つ以上の求核部分、例えばヒドロキシル、スルフヒドリルまたはアミノ基、あるいはこれらの任意の組合せを含むことができる。求電子連結基への求核攻撃によって結合が切断されるよう、求核試薬は、重合体主鎖の中の特定の求電子連結基に対応するように選択される。例えばポリエステルは、アルコール、好ましくは第一級アルコール、最も好ましくはエタノール、イソプロパノール、t-ブチルアルコールなどC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>の一価アルコールを使用して、重合体主鎖のエステル連結基のところで切断することができる。後に示すように、このような反応は、エステル交換反応によってエステル連結基を切断することを理解されたい。

#### 【0043】

10

20

30

40

50

この解重合反応のための好ましい触媒はカルベンおよびカルベン前駆物質である。カルベンには例えば、ジアリールカルベン、環状ジアミノカルベン、イミダゾール - 2 - イリデン、1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イリデン、1, 3 - チアゾール - 2 - イリデン、非環状ジアミノカルベン、非環状アミノオキシカルベン、非環状アミノチオカルベン、環状ジボリルカルベン、非環状ジボリルカルベン、ホスフィノシリルカルベン、ホスフィノホスホニオカルベン、スルフェニルトリフルオロメチルカルベン、およびスルフェニルペンタフルオロチオカルベンが含まれる。先に挙げたブリソー (Bourissou) 他 (2000) を参照されたい。好ましいカルベンはヘテロ原子安定化 (heteroatom-stabilized) カルベンであり、好ましいカルベン前駆物質はヘテロ原子安定化カルベンの前駆物質である。窒素を含むカルベン、N - 複素環状カルベンが最も好ましい。

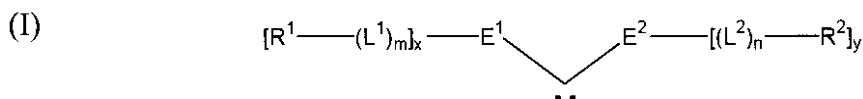
10

【0044】

一実施形態において、本明細書の解重合触媒として適したヘテロ原子安定化カルベンは式 (I) の構造を有し、

【0045】

【化4】



上式で各種置換基は以下のとおりであり、

20

$E^1$  および  $E^2$  は、N、 $NR^E$ 、O、P、 $PR^E$  および S の中から独立に選択され、 $R^E$  は水素、ヘテロアルキルまたはヘテロアリールであり、x および y は独立に 0、1 または 2 であり、それぞれ  $E^1$  および  $E^2$  の原子価状態と符合するように選択される。 $E^1$  および  $E^2$  が O または S 以外有的时候には、 $E^1$  および  $E^2$  がヘテロ原子として組み込まれた複素環を提供する連結部分を介して、 $E^1$  と  $E^2$  が連結されていてもよい。後者の場合、複素環は脂環でもまたは芳香環でもよく、置換基またはヘテロ原子あるいはその両方を含んでいてもよい。一般に、このような環状基は環原子を 5 つまたは 6 つ含む。

【0046】

例えば式 (I) の代表的な化合物では、

(1)  $E^1$  が O または S、x が 1 であり、あるいは

30

(2)  $E^1$  が N、x が 1 で、 $E^1$  が  $E^2$  に連結されており、あるいは

(3)  $E^1$  が N、x が 2 で、 $E^1$  と  $E^2$  が連結されておらず、あるいは

(4)  $E^1$  が  $NR^E$ 、x が 1 で、 $E^1$  と  $E^2$  は連結されておらず、あるいは

(5)  $E^1$  が  $NR^E$ 、x が 0 で、 $E^1$  が  $E^2$  に連結されている。

【0047】

$R^1$  および  $R^2$  は、分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換分枝  $C_3 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有分枝  $C_4 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、置換環状  $C_5 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有環状  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビルの中から独立に選択される。好ましくは  $R^1$  と  $R^2$  のうちの少なくとも一方、より好ましくは  $R^1$  と  $R^2$  の両方が、比較的の高い基、具体的には分枝アルキル (置換またはヘテロ原子含有アルキルあるいはその両方を含む)、アリール (置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリールを含む)、アルカリール (置換アラールキル、ヘテロ原子含有アラールキルまたはヘテロ原子含有置換アラールキルを含む) および脂環基である。このような立体的に高い基を使用して反応性の高いカルベン中心を保護すると、本明細書における好ましい反応触媒である一重項カルベンは速度論的に (kinetically) 安定化することが分かっている。 $R^1$  および  $R^2$  として適当な立体的に高い具体的な基は、任意選択で、置換またはヘテロ原子含有あるいは置換ヘテロ原子含有  $C_3 \sim C_{12}$  アルキル、第三級  $C_4 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$  アリール、 $C_6 \sim C_{18}$  アルカリールおよび  $C_5 \sim C_{12}$  脂環基であり、 $C_5 \sim C_{12}$  アリールおよび C

40

50

$C_{6-12}$  アルカリールが特に好ましい。後者の置換基は、任意選択で低級アルキル、低級アルコキシおよびハロゲンから選択された1つから3つの置換基で置換されたフェニルによって例示され、したがってこれには例えば p - メチルフェニル、2, 6 - ジメチルフェニルおよび 2, 4, 6 - トリメチルフェニル (メシチル) が含まれる。

【0048】

$L^1$  および  $L^2$  は、スペーサー原子を 1 ~ 6 個含むリンカーであり、ヘテロ原子、置換ヘテロ原子、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンの中から独立に選択され、m および n は独立に 0 または 1 であり、これは  $L^1$  および  $L^2$  がそれぞれ任意選択であることを意味する。好ましい  $L^1$  および  $L^2$  部分には例えば、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレンが含まれ、これらはいずれもヘテロ原子含有または置換あるいはヘテロ原子含有置換部分であってもよく、あるいは  $L^1$  または  $L^2$  あるいはその両方が、O、S などのヘテロ原子、または NH、NR (R はアルキル、アリール、他のヒドロカルビルなどである)、PR などの置換ヘテロ原子であってもよい。

10

【0049】

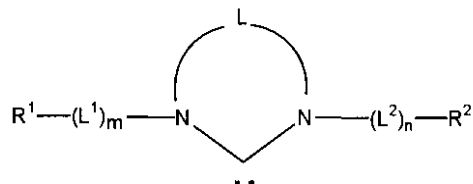
好ましい一実施形態では、 $E^1$  および  $E^2$  が独立に N または  $NR^E$  であり、 $E^1$  と  $E^2$  は結合されておらず、そのためこのカルベンが N - 複素非環状 (heteroacyclic) カルベンである。好ましい他の実施形態では、 $E^1$  および  $E^2$  が N、x および y が 1 であり、 $E^1$  と  $E^2$  が連結部分を介して連結されており、そのためこのカルベンが N - 複素環状カルベンである。本明細書において適当な N - 複素環状カルベンには、式 (II) の構造を有する化合物が含まれる。ただしそれらに限定されるわけではない。

20

【0050】

【化5】

(II)



30

上式で、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、m および n は、式 (I) のカルベンに対して先に定義したとおりである。構造式 (II) のカルベンでは、L が、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンまたは置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン・リンカーであり、L の中の隣接する原子上の 2 つ以上の置換基が連結されて追加の環状基が形成されていてもよい。例えば L は  $-CR^3R^4-CR^5R^6-$  または  $-CR^3=CR^5-$  であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、水素、ハロゲン、 $C_{1-12}$  アルキルの中から独立に選択され、または  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  のうちの任意の 2 つが互いに連結されて、置換または非置換の飽和または不飽和環が形成されていてもよい。

【0051】

40

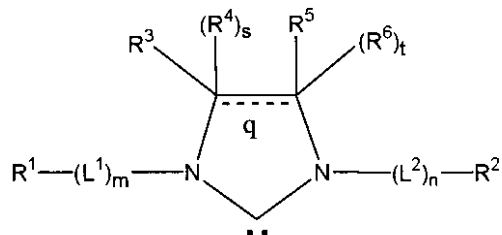
したがって、L が  $-CR^3R^4-CR^5R^6-$  または  $-CR^3=CR^5-$  のとき、カルベンは式 (III) の構造を有し、

【0052】



## 【化 6】

(III)



上式で、 $q$  は任意選択の二重結合、 $s$  は 0 または 1、 $t$  は 0 または 1 であり、ただし  $q$  が存在するとき  $s$  および  $t$  は 0、 $q$  が不在のとき  $s$  および  $t$  は 1 である。

10

## 【0053】

ある種のカルベンは新しい化合物であり、本明細書にはそのようなものとして請求されている。これらは、 $E^1$  または  $E^2$  あるいはその両方にヘテロ原子が直接に結合し、例えば  $E^1$ 、 $E^2$  または  $E^1$  と  $E^2$  の両方にヘテロ原子が直接に結合し、カルベンが（正に帯電し、負に帯電した対イオンに結びついた）塩の形態をとることができる式（I）の構造を有する化合物である。これらの新規のカルベンは、 $E^1$  または  $E^2$  あるいはその両方にヘテロ原子が直接に結合したカルベンであり、これには例えば、 $E^1$  または  $E^2$  あるいはその両方が  $NR^E$  であり、 $R^E$  が、アルコキシ、アルキルチオ、アリールオキシ、アリールチオ、アラルコキシ、アラルキルチオ部分などのヘテロアルキルまたはヘテロアリール基である式（I）のカルベンが含まれる。他のこのようなカルベンは、 $x$  または  $y$  あるいはその両方が少なくとも 1、 $L^1$  または  $L^2$  あるいはその両方がヘテロアルキル、ヘテロアリールなどであり、 $L^1$  または  $L^2$  あるいはその両方のヘテロ原子がそれぞれ、 $E^1$  または  $E^2$  あるいはその両方に直接に結合したカルベンである。

20

## 【0054】

このような新規のカルベンとしては、 $E^1$  が  $NR^E$ 、 $R^E$  がアルコキシ、置換アルコキシ、アリールオキシ、置換アリールオキシ、アラルコキシまたは置換アラルコキシである式（I）の化合物がある。このようなカルベンの好ましいサブセットは、 $E^2$  が N、 $x$  が 0、 $y$  が 1 であり、 $E^1$  と  $E^2$  が、置換または非置換の低級アルキレンまたは低級アルケニレン連結基を介して連結されたカルベンである。このようなカルベンのより好ましいサブセットは、 $R^E$  が低級アルコキシまたは単環アリール置換低級アルコキシであり、 $E^1$  と  $E^2$  が、 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$  または  $-CR^3=CR^5-$  部分を介して連結されており、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルの中から独立に選択され、 $n$  が 1、 $L^2$  が低級アルキレン、 $R^2$  が単環アリールまたは置換単環アリールであるカルベンである。実施例 8 ~ 11 ではこのグループの中の代表的な化合物の合成を説明する。

30

## 【0055】

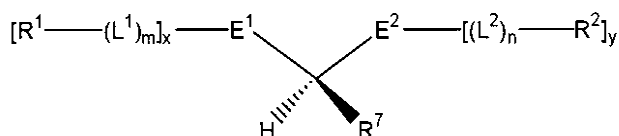
先に指摘したとおり、カルベンの前駆物質、好ましくは N - 複素環状および N - 複素非環状カルベンの前駆物質もこの解重合反応に適した触媒である。一実施形態では、この前駆物質が式（PI）の構造を有する三置換メタン化合物であり、

40

## 【0056】

## 【化 7】

(PI)



上式で、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $m$  および  $n$  は、構造式（I）の

50



N, N - ジアルキル - N - 複素環状カルベン塩、ならびに強塩基、一般に金属アルコキシドなどの無機塩基から容易に形成される。

【 0 0 6 2 】

カルベン自体と同様に、「E」部分、すなわち  $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$  または  $E^4$  あるいはこれらの任意の組合せにヘテロ原子が直接に結合した式 ( P I I ) または ( P I I I ) の構造を有する触媒前駆物質も新しい化学物質である。好ましい該前駆物質は、「E」部分が  $NR^E$  または結合した N 原子であり、 $R^E$  の中の直接に結合したヘテロ原子が酸素またはイオウである前駆物質である。

【 0 0 6 3 】

この解重合反応は、不活性雰囲気中で、触媒として有効な量の選択された触媒を溶媒に溶解し、重合体と触媒溶液を一緒にし、次いで求核試薬を加えることによって実施することができる。しかし、特に好ましい一実施形態では、重合体、求核試薬および触媒（例えばカルベンまたはカルベン前駆物質）が一緒にされ、適当な溶媒に溶解され、したがって解重合が 1 ステップ反応として起こる。

【 0 0 6 4 】

この反応混合物は攪拌する（例えばかき混ぜる）ことが好ましく、反応の進行は標準的な手法によって監視することができるが、一般に、すべての分解生成物が溶解する程度まで十分に重合体が分解されたことが透明な反応混合物によって指示される限り、目視検査で十分である。この解重合反応で使用する溶媒の例には、解重合条件下で不活性な、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、これらの混合物などの有機、プロトン性または水性溶媒が含まれる。好ましい溶媒には、トルエン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メチル t - ブチルエーテル、I s o p a r、ガソリンおよびこれらの混合物が含まれる。超臨界流体を溶媒として使用することもでき、二酸化炭素はそのような溶媒の 1 つである。反応温度は、約 0 から約 100、一般に高くても 80、好ましくは 60 以下、最も好ましくは 30 以下であり、反応時間は一般に 12 から 24 時間である。圧力は、大気圧から超臨界流体に関して一般に使用される圧力までであり、好ましい圧力は大気圧である。

【 0 0 6 5 】

本発明をその好ましい特定の実施形態に関して説明したが、以上の説明および以下の実施例は本発明を例示することを意図したものであり、本発明の範囲を限定することを意図したものではないことを理解されたい。本発明が属する技術分野の技術者には、本発明の範囲に含まれる他の態様、利点および変更が明白であろう。

【 0 0 6 6 】

実験：

「一般手順」B r u k e - A v a n c e 上で  $^1H$  および  $^{13}C$  NMR スペクトルを記録した ( $^1H$  は 400 MHz、 $^{13}C$  は 100 MHz)。NMR スペクトルはすべて  $CDCl_3$  中で記録した。

「材料」溶媒は、シグマ - オールドリッチ (Sigma-Aldrich) 社から入手し、蒸留によって精製した。他の試薬は市販品を購入し、または以下のように合成した：ポリ (炭酸プロピレン)、ポリ (炭酸ビスフェノール A)、ポリ (アジピン酸 1, 4 - ブチレン)、塩化 1 - エチル - 3 - メチル - 1 - H - イミダゾリウム、エチレングリコール、ブタン - 2, 3 - ジオンモノオキシム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、ペンタフルオロベンズアルデヒド、およびメチルジアミンはシグマ - オールドリッチ社から入手し、1, 3 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) イミダゾール - 2 - イリデンはアーデンゴ (Arduengo) 他 (1999)、四面体 (Tetrahedron) 55:14523 の方法に従って合成し、N, N - ジフェニルイミダゾリン塩化物塩は、ワンズリック (Wanzlick) 他 (1961)、Angew. Chem. 73:493、ワンズリック他 (1962)、Angew. Chem. 74:128、およびワンズリック他 (1963)、Chem. Ber. 96:3024 の方法に従って合成し、1, 3, 5 - トリベンジル - [1, 3, 5] トリアジナンは、前掲のアーデンゴ (Arduengo) 他 (1992)、J. Am. Chem. Soc. 114:5530 の方法に従って合成した。

10

20

30

40

50

## 【実施例 1】

## 【0067】

単離カルベンを用いたポリ(炭酸プロピレン)( $M_w = 50,000$ )の解重合: トルエン(0.6 ml)に溶解した1,3-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-イリデン7 mg(0.02 mmol)を、トルエン(10 ml)にポリ(炭酸プロピレン)0.5 gを混合した攪拌混合物に、 $N_2$ 雰囲気に加えた。室温で5分間攪拌した後、この反応混合物にメタノール2 mlを加え、温度を80 にした。攪拌を3時間継続し、続いて溶媒を真空中で蒸発させた。 $^1H$ および $^{13}C$  NMRスペクトルは、単一の単量体4-メチル-[1,3]-ジオキソラン-2-オンの存在を示した。しかしGC-MSでは4つのピークが見られた。

10

GC-MS:

a)  $m/z$  (5%) 5.099分 = 106 (42)、103 (5)、91(100)、77 (8)、65 (8)、51 (8)b)  $m/z$  (5%) 5.219分 = 106 (60)、105 (30)、103(8)、91 (100)、77 (8)、65 (5)、51 (5)c)  $m/z$  (85%) 6.750分 = 102 (15)、87 (40)、58(20)、57 (100)。主生成物。d)  $m/z$  (5%) 9.030分 = 136 (10)、135 (100)、134(70)、120 (85)、117 (8)、103 (5)、91 (14)、77 (10)、65 (5)。 $^1H$  NMR: 1.4 (d, 3H)、3.9 (t, 1H)、4.5 (t, 1H)、4.8 (m, 1H)。 $^{13}C$  NMR: 18.96、70.42、73.43、154.88

## 【実施例 2】

20

## 【0068】

単離カルベンを用いたポリ(炭酸ビスフェノールA)( $M_w = 65,000$ )の解重合: トルエン(1 ml)に溶解した1,3-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-イリデン7 mg(0.02 mmol)を、トルエン(10 ml)にポリ(炭酸ビスフェノールA)0.5 gを混合した攪拌混合物に、 $N_2$ 雰囲気に加えた。室温で5分間攪拌した後、この反応混合物にメタノール2 mlを加えた。温度を80 にし、攪拌を18時間継続し、続いて溶媒を真空中で蒸発させた。 $^1H$ および $^{13}C$  NMRスペクトルは、ビスフェノールAおよび炭酸4-[1-ヒドロキシフェニル-1-メチル-エチル]-フェニルエステル4-[1-(4-メトキシ-フェニル)-1-メチル-エチル]フェニルエステルと同定された2つの化合物の存在を示した。しかしGC-MSは4つのピークを指示した。

30

GC-MS:

a)  $m/z$  (5%) 5.107分 = 106 (40)、103 (5)、91(100)、77 (8)、65 (8)、51 (8)b)  $m/z$  (5%) 5.210分 = 106 (60)、105 (30)、103(8)、91 (100)、77 (8)、65 (5)、51 (5)c)  $m/z$  (60%) 14.301分 = 228 (30)、213 (100)、119(15)、91 (10)。主生成物d)  $m/z$  (30%) 16.016分 = 495 (30)、333 (10)、319(20)、299 (5)、281 (5)、259 (25)、239 (38)、197 (40)、181 (12)、151 (12)、135 (100)、119(10)、91 (10)。 $^1H$  NMR: 1.6~1.8 (m)、2, 4 (s)、3.96 (s)、6.7~6.8 (t)、7.0~7.3 (m)。

## 【実施例 3】

40

## 【0069】

単離カルベンを用いたポリ(アジピン酸1,4-ブチレン)( $M_w = 12,000$ )の解重合: トルエン(1 ml)に溶解した1,3-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-イリデン0.006 g(0.02 mmol)を、トルエン(10 ml)にポリ(アジピン酸1,4-ブチレン)1.0 gを混合した攪拌混合物に、 $N_2$ 雰囲気に加えた。室温で5分間攪拌した後、この反応混合物にメタノール2 mlを加えた。温度を80 にし、攪拌を6時間継続し、続いて溶媒を真空中で蒸発させた。 $^1H$ および $^{13}C$  NMRスペクトルは単一の生成物の存在を示し、GC-MSは2つの生成物を示した。

GC-MS:

a)  $m/z$  (95%) 5.099分 = 143 (80)、142 (20)、115(20)、114 (100)、111 (70)、101 (

50

65)、87 (12)、83 (25)、82 (12)、74 (36)、73 (26)、69(10)、59 (72)、55 (60)。主生成物。

b) m/z (5%) 12.199分 = 201 (4)、161 (6)、143(100)、129 (32)、116 (12)、115 (25)、111 (70)、101 (12)、87 (10)、83 (15)、73 (34)、71(12)、59 (14)、55 (42)。

$^1\text{H}$  NMR: 1.67 (m)、2.32 (s)、4.08 (s)。

$^{13}\text{C}$  NMR: 24.26、25.18、33.74、63.75、173.23

#### 【実施例 4】

##### 【0070】

i n - s i t u カルベンを用いたポリ(炭酸プロピレン) ( $M_w = 50,000$ ) の解重合: 塩化 1 - エチル - 3 - メチル - 1 - H - イミダゾリウム 7 mg (0.047 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) に混合した混合物に、カリウム t - ブトキシド (t - B O K) 4 mg (0.038 mmol) を、 $\text{N}_2$  雰囲気に加えた。30 分間攪拌した後、反応混合物 0.1 ml を、ポリ(炭酸プロピレン) 0.5 g および THF 10 ml の入ったフラスコに移した。この反応混合物を室温で 10 分間攪拌し、続いてメタノール 2 ml を加えた。室温での攪拌を 3 時間継続した。溶媒を除去すると、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、単一の生成物 4 - メチル - [1, 3] - ジオキソラン - 2 - オンの存在を示した。しかし溶媒を除去する前の未精製の反応混合物の GC - MS は 6 つの異なる化合物を示した。

GC-MS:

a) m/z (15%) 6.268分 = 119 (4)、90 (100)、75(4)、59 (25)。

b) m/z (5%) 6.451分 = 104 (40)、103 (30)、90(5)、77 (5)、59 (100)、58 (10)、57 (10)。

c) m/z (70%) 6.879分 = 102 (10)、87 (25)、58(14)、57 (100)。主生成物。

d) m/z (1%) 7.565分 = 103 (40)、89 (5)、59(100)、58 (5)、57 (8)。

e) m/z (4%) 8.502分 = 207 (14)、133 (10)、103(35)、90 (10)、89 (10)、59 (100)、58 (12)、57 (14)。

f) m/z (5%) 8.936分 = 148 (8)、118 (8)、117(15)、103 (20)、77 (60)、72 (8)、59 (100)、58 (5)、57 (5)。

$^1\text{H}$  NMR: 1.4 (d, 3H)、3.9 (t, 1H)、4.5 (t, 1H)、4.8 (m, 1H)。

$^{13}\text{C}$  NMR: 18.96、70.42、73.43、154.88

#### 【実施例 5】

##### 【0071】

i n - s i t u カルベンを用いたポリ(炭酸ビスフェノール A) ( $M_w = 65,000$ ) の解重合: 塩化 1 - エチル - 3 - メチル - 1 - H - イミダゾリウム 7 mg (0.047 mmol) を THF (1 ml) に混合した混合物に、t - B O K 4 mg (0.038 mmol) を、 $\text{N}_2$  雰囲気に加えた。30 分間攪拌した後、反応混合物 0.1 ml を、ポリ(炭酸ビスフェノール A) 0.5 g および THF 10 ml の入ったフラスコに移した。この反応混合物を室温で 10 分間攪拌し、続いてメタノール 2 ml を加えた。室温での攪拌を 3 時間継続した。溶媒を真空中で除去すると、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR ならびに GC - MS スペクトルは、単量体とオリゴマーの混合物を示し、主生成物はビスフェノール A であった。

GC-MS:

a) m/z (10%) 12.754分 = 212 (30)、198 (20)、197(100)、182 (10)、181 (10)、179 (10)、178 (10)、165 (8)、152 (8)、135 (10)、119 (12)、103(15)、91 (12)、77 (10)、65 (5)。

b) m/z (5%) 13.674分 = 282 (5)、281 (10)、255(8)、229 (10)、228 (40)、214 (20)、213 (100)、208 (30)、197 (30)、191 (5)、181 (5)、179(5)、165 (10)、152 (8)、135 (25)、134 (25)、133 (5)、120 (5)、119 (50)、115 (10)、103(10)、99 (5)、97 (5)、96 (5)、91 (30)、79 (5)、77 (10)、65 (8)。

c) m/z (35%) 14.286分 = 228 (34)、214 (20)、213(100)、197 (5)、165 (5)、135 (5)

)、119 (20)、107 (5)、91 (10)、77 (5)、65 (5)。主生成物。

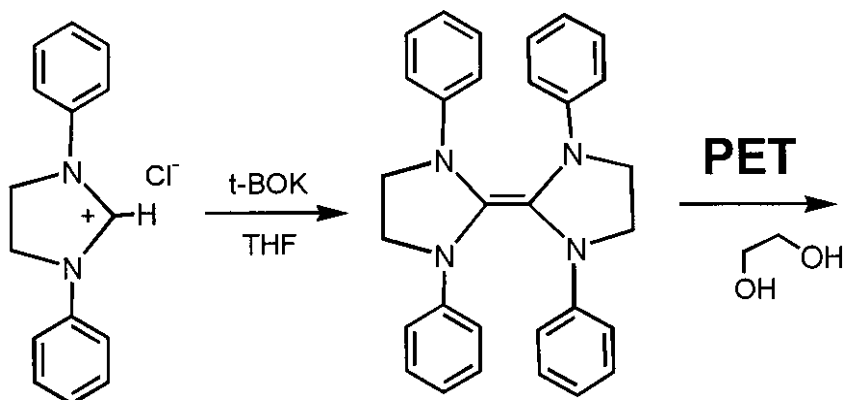
d)  $m/z$  (35%) 15.189分 = 286 (20)、272 (15)、271(100)、227 (5)、212 (5)、197 (3)、183 (2)、169 (3)、133 (3)、119 (5)。

e)  $m/z$  (10%) 15.983分 = 344 (20)、330 (20)、329(100)、285 (5)、269 (3)、226 (3)、211 (2)、183 (3)、165 (3)、153 (2)、133 (6)、121 (2)、91(2)、77 (1)、59 (3)。

【実施例 6】

【0072】

【化10】



10

20

【0073】

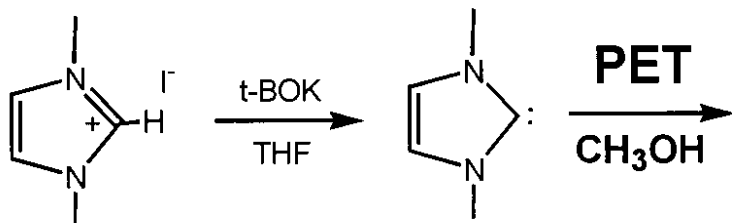
上記図式に基づくPETの解重合： $t\text{-BOK}$  20 mg および  $N,N\text{-ジフェニル・イミダゾリン塩化物塩}$  45 mg を  $\text{THF}$  2 ml の入ったバイアル瓶に入れ、15 分間攪拌した。エチレングリコール (2.3 g) および PET (0.25 g) (オールドリッチ (Aldrich) 社から入手したベレットを  $\text{CHCl}_3$  およびトリフルオロ酢酸に溶解し、メタノールで沈殿させて白色の粉体にしたもの) を一緒にして PET スラリーを形成した。追加の  $\text{THF}$  約 5 ml を用いて触媒をスラリーに加えた。2 時間後、溶液は透明度を増し、解重合混合物の諸成分の溶解が指示された。この混合物を一晩攪拌し、翌日に完全に透明な溶液を得た。 $\text{THF}$  を除去し、白色の固体 225 mg を得た。 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR および GC-MS はすべて、テレフタル酸ビス(ヒドロキシエチレン)と考えて矛盾はなかった。

30

【実施例 7】

【0074】

【化11】



40

【0075】

上記図式に基づくPETの解重合：1,3-ジメチルイミダゾールヨウ化物塩 25 mg および  $t\text{-BOK}$  11 mg を  $\text{THF}$  2 ml の入ったバイアル瓶に入れ、15 分間攪拌した。メタノール (3.11 g) および PET (308 mg、実施例 6 と同じもの) を  $\text{THF}$  5 ml と一緒にして、不溶性混合物を形成した。触媒混合物をろ過して PET/メタノール混合物に加えた。1 時間後、透明度は顕著に増大した。14 時間後、この溶液は完全に均一かつ透明であった。ロータリー・エバポレーションによって溶媒を除去して、白色の

50

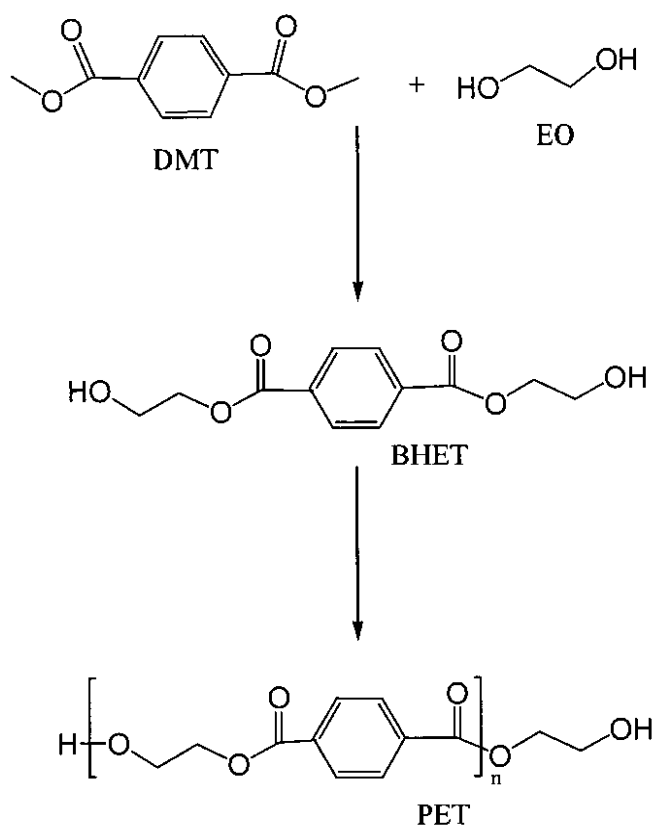
結晶性生成物 ( 2 5 0 m g ) を得た。  $^1\text{H}$  NMR はテレフタル酸ジメチルへ完全な転化を指示した。

【 0 0 7 6 】

実施例 6 および 7 は、PET を調製するために使用される合成経路および PET から得られる可能な解重合生成物を参照することによってより理解することができる。それぞれの実施例で得た PET は、金属アルカノアートまたはカルシウム、亜鉛、マンガ、チタンなどの酢酸塩の存在下でのテレフタル酸ジメチル ( DMT ) および過剰のエチレングリコール ( EG ) の 2 ステップ・エステル交換プロセスに基づく合成によって調製されたものである。最初のステップでは、テレフタル酸ビス ( ヒドロキシエチレン ) ( BHET ) を生成し、メタノールおよび過剰の EG を排除する。この BHET を一般にエステル交換反応触媒の存在下で加熱して、高重合体を生成する。このプロセスは一般に、ベント付き押出成形機 ( vented extruder ) の中で実施されて、重縮合物 ( EG ) が除去され、低粘度前駆物質から所望の熱成形された物体が生成される。この反応は下の図式に従って起こる。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 8 】

化学的リサイクルの別の選択肢は、ベース単量体 ( DMT および EG ) の再生、PET のグリコール分解による BHET の再生、プロピレングリコールを用いて PET を分解し、その分解生成物を無水マレイン酸と反応させて繊維強化複合材向けの「不飽和ポリエステル」を形成すること、およびグリコールを用いて分解し、続いてジカルボン酸と反応させてウレタン・フォームおよびエラストマー向けのポリオールを生成することである。

【 0 0 7 9 】

実施例 7 では、PET 粉末を THF / メタノール溶媒混合物に混合してスラリーとした。in situ で生成した N - 複素環状カルベン ( 3 ~ 5 m o l % ) を加えると、約 3 時間以内に PET は溶解した。分解生成物の分析は、PET の量的な消費およびエステル

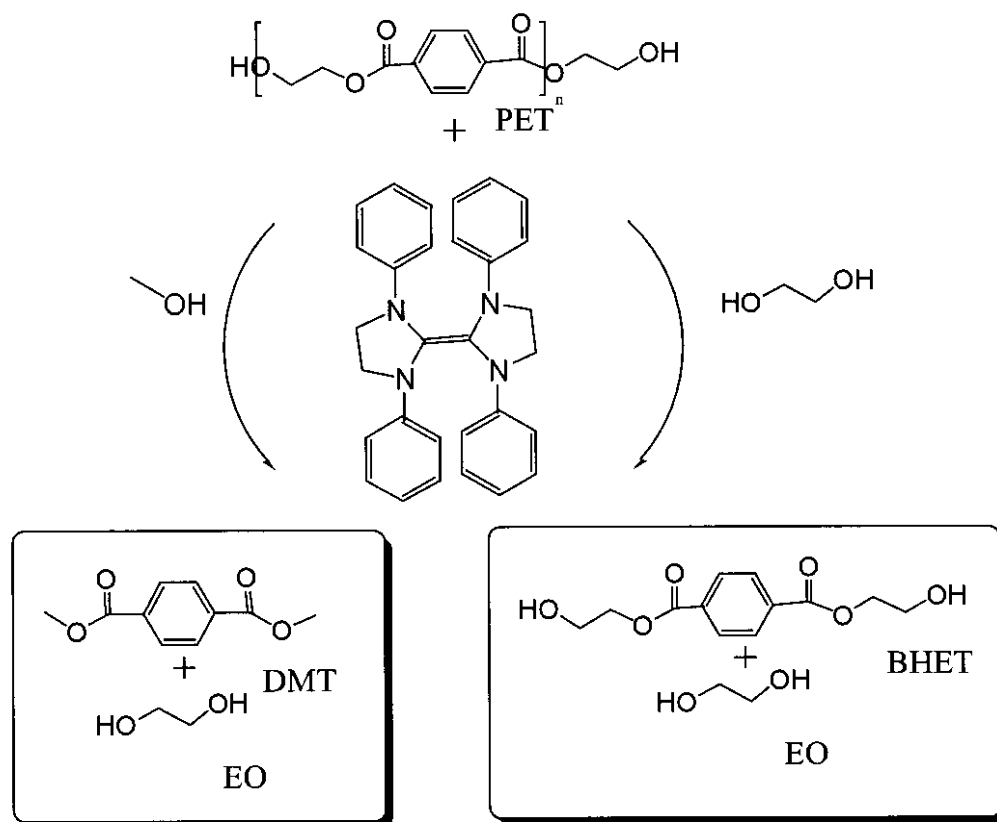
交換によるEGおよびDMTへの解重合を指示した。DMTは再結晶化によって容易に回収され、EGは蒸留によって回収することができる(図1)。あるいは、実施例6で確立されたように、EGをTHFスラリーのアルコール(〜50から200mol%過剰)として使用した場合、解重合生成物は、最も望ましく従来の方法によってPETに直接にリサイクルできるBHETである(図2)。置換基の性質が、触媒安定性および様々な基質への活性度に対する顕著な効果を有するので、このN-複素環状カルベン触媒プラットフォームは極めて強力である。

【0080】

実施例6および7のPET解重合反応を以下に概略的に示す。

【0081】

【化13】

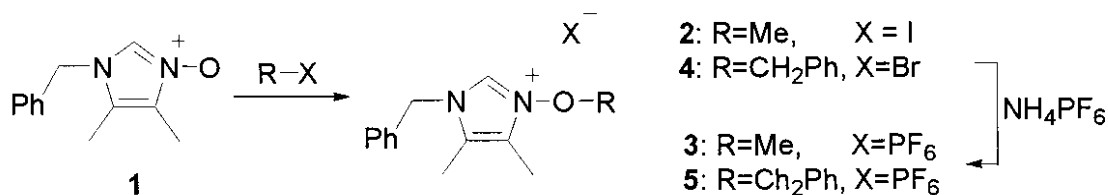


【0082】

以下の実施例8〜11では、下の図式に示す新しいカルベン前駆物質の合成を説明する。

【0083】

【化14】



【実施例8】

【0084】

ヨウ化3-ベンジル-1-メトキシ-4,5-ジメチルイミダゾリウム(2): CHC

10

20

30

40

50



1<sub>3</sub> 約 20 ml に溶解したイミダゾール - N - オキシド 1 ( 1 . 0 g、4 . 9 mmol ) の溶液に、ヨウ化メチル ( 0 . 5 ml、7 . 8 mmol ) を注射器で加えた ( 化合物 1 は、1, 3, 5 - トリベンジル - [ 1, 3, 5 ] トリアジナンおよびブタン - 2, 3 - ジオンモノオキシムから前掲のアーデンゴ ( Arduengo ) 他 ( 1992 ) の手順を使用して調製したものである )。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。揮発性物質を真空で除去すると適当な純度の濃い黄色の油が得られた。収量は未決定である。

<sup>1</sup>H-NMR ( , CDCl<sub>3</sub> ): 10.32 (s, 1H, N-CH-N); 7.39 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.56 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 4.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

#### 【実施例 9】

##### 【0085】

ヘキサフルオロリン酸 3 - ベンジル - 1 - メトキシ - 4, 5 - ジメチルイミダゾリウム ( 3 ) : 未精製のヨウ化物 2 を脱イオン ( DI ) 水にとり、それによって少量の暗色の不溶性残留物から生成物を分離した。この水溶液を第 2 のフラスコにデカントし、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム ( 950 mg、約 5 . 8 mmol ) を DI 水 10 ml に溶解した溶液を数回に分けて加えた。この添加の間に油が分離し、上澄液をデカントして除去した。この油を低温 ( 0 ) 中で碎き、続いてメタノール中で再結晶させた。

収率: 1.3g (1 から 73%)。 <sup>1</sup>H-NMR ( , CDCl<sub>3</sub> ): 8.67 (s, 1H, N-CH-N); 7.39 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.29 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.24 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>); 4.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

#### 【実施例 10】

##### 【0086】

臭化 1 - ベンジルオキシ - 3 - ベンジル - 4, 5 - ジメチルイミダゾリウム ( 4 ) : 乾燥ベンゼンに懸濁させた 1 ( 1 . 0 g、5 . 0 mmol ) の還流懸濁液に、臭化ベンジル ( 1 . 2 ml、約 10 mmol ) を注射器で加えた。6 時間還流し室温に冷却すると、暗オレンジ色の油が分離した。上澄みをデカントして除き、残った油を真空下で一晩乾燥させた。これによって生成物は固化した。この固体塊をペンタンの中で碎き、ろ過し、真空乾燥した。収率: 1.34g (63%)。 <sup>1</sup>H-NMR ( , CDCl<sub>3</sub> ): 11.04 (s, 1H, N-CH-N); 7.6 ~ 7.2 (ov.m, 10H, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.59, 5.58 (s+s, N-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>); 2.09, 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR ( , CDCl<sub>3</sub> ): 132.8 (OCH<sub>2</sub>-<sup>i</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132.5 (NCN); 131.5 (NCH<sub>2</sub>-<sup>i</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.6、130.3、129.2、129.0、129.0、128.9、128.0 ( <sup>o</sup>mp C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ); 124.8; 124.1 (NCCN); 83.9 (OCH<sub>2</sub>); 51.2 (NCH<sub>2</sub>); 8.89 (CH<sub>3</sub>); 7.11 (CH<sub>3</sub>)。

#### 【実施例 11】

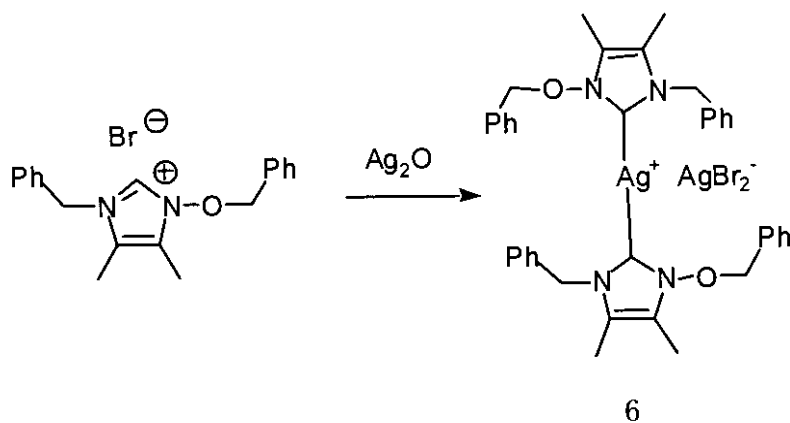
##### 【0087】

ヘキサフルオロリン酸 3 - ベンジル - 1 - ベンジルオキシ - 4, 5 - ジメチルイミダゾリウム ( 5 ) : 未精製の ( まだ真空乾燥前の油である ) 臭化物 4 のバッチを DI 水に溶解し、ヘキサンで抽出した。水性層を分離し、絶えず攪拌しながら、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム ( 約 1 . 3 当量 ) 溶液を 1 滴ずつ加えた。フラスコの壁に付着した黄色の油を温メタノールに溶解し、ヘキサンを数滴加えた。室温まで冷却すると、純粋な 5 のオフホワイト結晶が得られた。これをペンタンで洗浄し、真空乾燥した。収率: (1 から 82%)。 <sup>1</sup>H-NMR ( , CDCl<sub>3</sub> ): 8.42 (s, 1H, N-CH-N); 7.45 ~ 7.35, 7.18 (ov.m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.31, 5.20 (s+s, N-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>); 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

#### 【実施例 12】

##### 【0088】

## 【化 15】



10

## 【0089】

ビス(1-ベンジルオキシ-3-ベンジル-4,5-ジメチルイミダゾリデン)銀(I)ジブromo銀塩(6):カルベン前駆物質6を以下のように調製した:酸化銀(128mg、0.55mmol)と臭化イミダゾリウム4(396mg、1.06mmol)の混合物を乾燥 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ にとり、室温で90分間攪拌した。この暗オレンジ色の懸濁液をセライトのパッドでろ過し、蒸発乾固させてオレンジ色の粉末を得た。THFからの結晶化によって白色の粉末を得た(2クロップ)。収率:291mg(57%)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):7.47~7.32 (ov.m, 10H,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.23、5.22 (s+s,  $\text{NCH}_2\text{OCH}_2$ ); 2.01、1.95 (s, 3H+3H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 136.2 (NCN); 133.3 ( $\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130.8 ( $\text{NCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130.7、130.0; 129.3、129.3、128.5、127.1、123.9 ( $^{\text{omp}}\text{C}_6\text{H}_5+\text{NCCN}$ ); 82.6 ( $\text{OCH}_2$ ); 54.0 ( $\text{NCH}_2$ ); 9.4 ( $\text{CH}_3$ ); 7.8 ( $\text{CH}_3$ )。元素分析:実測値: C, 47.56; H, 4.26; N, 5.79%。  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ の計算値: C, 47.53; H, 4.20; N, 5.83%。

20

## 【0090】

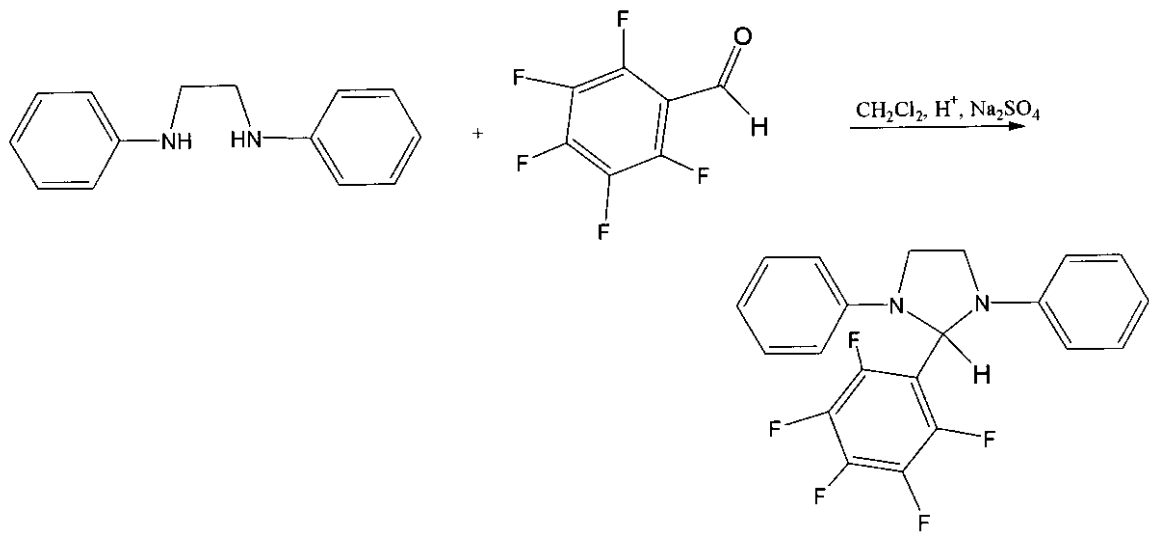
実施例13および14では、以下の図式に示すN,N-ジアリール置換ジアミンからの追加のカルベン前駆物質の調製を説明する。

## 【実施例13】

30

## 【0091】

## 【化 1 6】



10

7

20

## 【0092】

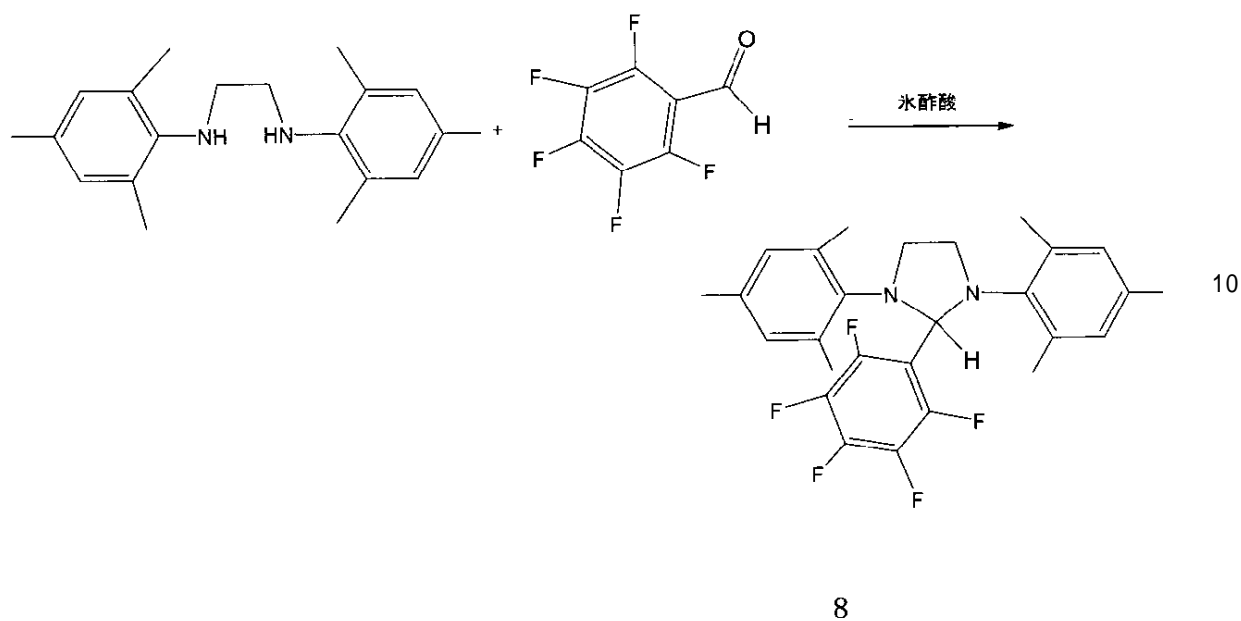
カルベン前駆物質 7 (2 - ペンタフルオロフェニル - 1 , 3 - ジフェニル - イミダゾリジン) の合成 : N , N ' - ジフェニル - エタン - 1 , 2 - ジアミン 200 mg ( 0 . 94 mmol、FW = 212 . 12 ) をバイアル瓶に入れ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 ml に溶解した。触媒量の p - トルエンスルホン酸および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mg を加え、続いてペンタフルオロベンズアルデヒド 230 mg ( 0 . 94 mmol、FW = 196 . 07 ) を加えた。この混合物を 8 時間攪拌した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  をろ別し、減圧下で溶媒を除去して、明褐色の粉末 395 mg ( FW = 436 . 2 )、収率 96 % を得た。 $^1\text{H}$  NMR: (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 ) = 3.7~3.9 (m, 2H)、3.9~4.1 (m, 2H)、6.5 (s, 1H)、6.7~6.8 (m, 2H)、6.8~6.9 (m, 1H)、7.2~7.5(m, 2H)。 $^{19}\text{F}$  NMR: = -143.2 (s br, 2F)、-153.7~-153.8 (m, 1F)、161.7~-161.8(m, 2F)。

30

## 【実施例 1 4】

## 【0093】

## 【化 17】



## 【0094】

カルベン前駆物質 8 (2 - ペンタフルオロフェニル - 1 , 3 - ビス - ( 2 , 4 , 6 - トリメチル - フェニル ) - イミダゾリジン) の合成 : メシチルジアミン ( 5 1 2 m g 、 1 . 7 m m o l ) を、ペンタフルオロベンズアルデヒド ( 3 4 0 m g 、 1 . 7 m m o l ) の入った攪拌棒付きのバイアル瓶に入れた。氷酢酸 ( 5 m l ) を加え、反応物を室温で 2 4 時間攪拌した。酢酸を減圧除去し、生成物を冷メタノールで数回洗浄して、生成物を白色の結晶性固体 ( 5 4 3 m g 、 6 5 % ) として得た。<sup>1</sup>H NMR: ( 400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 ) : 2.2 (s, 12H)、2.3 (s, 6H)、3.5 ~ 3.6 (m, 2H)、3.9 ~ 3.4 (m, 2H)、6.4 (s, 1H)、6.9 (s, 4H)。<sup>19</sup>F NMR: -136.3 ~ -136.4 (m, 1F)、-148.6 ~ -148.7 (m, 1F)、-155.8 ~ -155.9 (m, 1F)、-163.0 ~ -163.3 (m, 2F)。

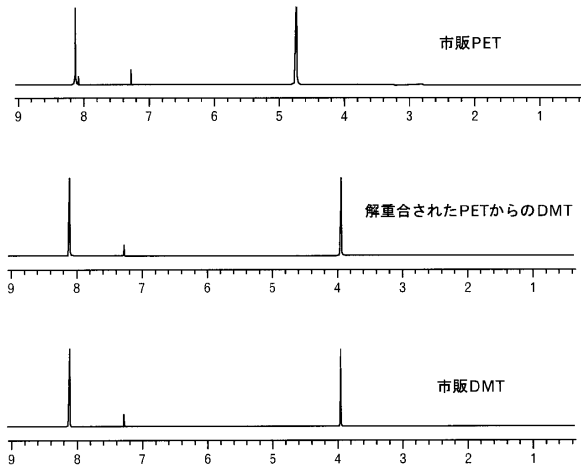
## 【図面の簡単な説明】

## 【0095】

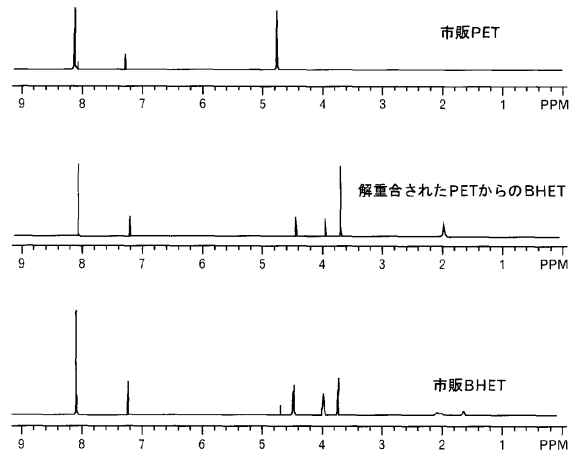
【図 1】実施例 7 で検討した、N - 複素環状カルベン触媒を使用した過剰なメタノールの存在下での PET の有機触媒解重合を示す図である。

【図 2】実施例 6 で検討した、N - 複素環状カルベン触媒を使用したエチレングリコールの存在下での PET の有機触媒解重合を示す図である。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 D 233/60 (2006.01) C 0 7 D 233/60 1 0 2

(74)代理人 100086243

弁理士 坂口 博

(73)特許権者 504394593

ザ ボード オブ トラスティーズ オブ ザ レランド スタンフォード ジュニア ユニバー  
シティー

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 4 3 0 5 , スタンフォード

(74)代理人 100086243

弁理士 坂口 博

(74)代理人 100091568

弁理士 市位 嘉宏

(74)代理人 100108501

弁理士 上野 剛史

(72)発明者 ヘドリック、ジェームス、エル

アメリカ合衆国 9 4 5 8 8 カリフォルニア州、プリーサントン、ヴァレリー・オーク・ロード  
2 0 3 1

(72)発明者 キリッキラン、ピナー

ドイツ連邦共和国 8 9 0 7 7、ウルム、アパートメント 9、ハインリッヒシュトラッセ 7

(72)発明者 ニース、グレゴリ、ダブリュ

アメリカ合衆国 9 5 1 1 9 カリフォルニア州、サンホゼ、7 0 - 2 3 3、バーナル・ロード 1  
1 7

(72)発明者 ウエイマウス、ロバート、エム

アメリカ合衆国 9 4 3 0 6 カリフォルニア州、パロ・アルト、アルガー・ドライブ 4 2 0

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 2 0 4 9 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 0 1 7 3 8 5 ( J P , A )

特表平 0 9 - 5 1 2 8 2 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G63/91

C08G64/42

C08J11/22-11/28

B01J31/02

C08D233/00-233/96