(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-505126
(P2004-505126A)
(43)公表日　平成16年2月19日(2004.2.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08J 11/16	C08J 11/16		4C055
B01J 31/26	B01J 31/26	Z	4F301
C07C 45/27	C07C 45/27		4G069
C07C 49/784	C07C 49/784		4H006
C07C 51/16	C07C 51/16		4H039

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 63 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-515956(P2002-515956)
(86)(22)出願日　平成13年7月25日(2001.7.25)
(85)翻訳文提出日　平成15年1月22日(2003.1.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/023320
(87)国際公開番号　WO2002/010228
(87)国際公開日　平成14年2月7日(2002.2.7)
(31)優先権主張番号　60/221,156
(32)優先日　平成12年7月27日(2000.7.27)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),AU,CA,JP,US

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　パーテンハイマー，ウオルター
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・クラーモントロード１６

Fターム(参考)　4C055 AA01 BA01 CA01 DA57 FA01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化によるポリマーから有用な化学物質への変換

(57)【要約】
溶媒としての酢酸と金属臭化物触媒とを用いて液相中で酸化させて有用な化学物質に変換することにより高分子材料を再生利用する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
高分子材料の酸化を促進する条件下において均一系金属触媒の存在下で高分子材料を酸化剤に接触させることを含むことを特徴とする、高分子材料の酸化方法。
【請求項２】
前記金属触媒が、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ａｇ、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｔｅ、Ｍｏ、ＺｎおよびＣｅからなる群より選択された少なくとも１種の金属を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記金属触媒が、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｅ、ＺｒおよびＮｉからなる群より選択された少なくとも１種の金属から構成される、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記金属触媒が、Ｃｏ、ＮｉおよびＶからなる群より選択された少なくとも１種の金属を含む、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記金属触媒が金属酢酸塩の形態である、請求項２に記載の方法。
【請求項６】
前記金属触媒が臭化物源をさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記金属触媒が、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ａｇ、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｔｅ、Ｍｏ、ＺｎおよびＣｅからなる群より選択された少なくとも１種の金属を含む、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記金属触媒が、Ｃｏ、ＭｎおよびＶからなる群より選択された少なくとも１種の金属を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
Ｚｒをさらに含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記金属触媒がＣｏおよびＭｎを含む、請求項７に記載の方法。
【請求項１１】
Ｚｒをさらに含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記酸化剤が、空気、酸素および過酸化物からなる群より選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項１３】
前記酸化剤が空気である、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記方法が少なくとも１種の脂肪族C_2～C_6モノカルボン酸化合物から構成された溶媒中または溶媒混合物中で行われる、請求項７に記載の方法。
【請求項１５】
前記方法が酢酸中で行われる、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記高分子材料が、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルクロリド、ポリカーボネート、ならびにそれらのポリマーおよびブレンドからなる群より選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記高分子材料が、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルクロリド、ポリカーボネート、ならびにそれらのコポリマーおよびブレンドからなる群より選択される、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】

前記金属触媒が、金属炭酸塩、金属酢酸塩、金属酢酸塩四水和物および金属臭化物からなる群より選択された形態である、請求項７に記載の方法。
【請求項１９】
前記金属触媒が金属酢酸塩四水和物の形態である、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記臭化物源が臭化ナトリウムおよび臭化水素酸からなる群より選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項２１】
前記方法が水中で行われる、請求項７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の分野
本発明は、廃品回収または廃棄された高分子材料などのポリマーから有用な化学物質を製造する方法に関する。この方法には、金属臭化物触媒の存在下で高分子材料を酸化剤に接触させることが含まれる。酸化プロセスから製造された化学物質は、モノマー、溶媒、および化学中間体として利用することができる。
【０００２】
発明の背景
毎年、１４００億ポンドを超える高分子材料が世界中で製造されている。高分子材料が使用後または製造後の段階に達すると、埋立てスペースの確保および焼却に対する問題意識の点から見て、高分子材料の廃棄処分が政治的社会的問題になる可能性がある。高分子材料の再生利用は、埋立てスペースの減少および環境規制による焼却の禁止に伴ってますます大きな問題になってきているこの材料の廃棄処分に代わる選択肢である。再生利用廃棄処分。しかしながら、ポリマーが他の材料と混在しているため、また廃棄されたポリマーから有用な材料を製造するのに必要な解重合のような化学反応に費用がかかるため、高分子材料を再生利用するのは困難である。
【０００３】
以上の状況にかんがみて、他のタイプの材料から高分子材料をきれいに分離する必要がなく、また分離が容易である有用な生成物を良好な収率で生成する、効率的な高分子材料の変換方法が必要である。
【０００４】
金属臭化物触媒は、アルキルからアルデヒド、アルキルからアルコール、アルキルから酸、アルコールから酸、およびアルデヒドから酸への酸化を含めて、多くのタイプの非高分子化合物、特に、置換アルキルベンゼンからさまざまな生成物への酸化を行うために使用されてきた（Ｗ．　Ｐａｒｔｅｎｈｅｉｍｅｒ，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ　Ｔｏｄａｙ，２３（２），６９－１５８，（１９９５））。米国特許第５，４１４，１１３号では、ポリエステルからテレフタル酸を製造するプロセスの一部分として金属臭化物触媒が使用されたが、加水分解による解重合の後に残存する不純物を単に酸化するために使用されたにすぎなかった。
【０００５】
発明の概要
本発明は、高分子材料の酸化を促進する条件下において均一系金属触媒の存在下で高分子材料を酸化剤に接触させることを含む、高分子材料の酸化方法に関する。
【０００６】
本発明はまた、臭化物源と、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ａｇ、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｔｅ、Ｍｏ、ＺｎおよびＣｅからなる群より選択された少なくとも１種の金属と、を含む金属臭化物触媒の存在下で、高分子材料を酸化剤に接触させることを含む、高分子材料の酸化方法に関する。
【０００７】
発明の詳細な説明

本発明は、廃品回収または廃棄された高分子材料などの高分子材料から有用な化学物質を製造するための酸化方法に関する。この方法には、金属触媒、好ましくは金属臭化物触媒の存在下で高分子材料を酸化剤に接触させることが含まれる。製造された有用な化学物質は、多種多様な工業プロセスで使用することができる。たとえば、モノマー、溶媒、および化学中間体として使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【０００８】

本発明の方法における酸化度は、温度、圧力、触媒濃度、触媒の選択、および溶媒の選択のような多くの変数により容易に制御することができる。類似の方法における酸化度の制御については、Ｗ．Ｐａｒｔｅｎｈｅｉｍｅｒ，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｔｏｄａｙ，ｖｏｌ．２３，ｎｏ．２，６９－１５８，（１９９５）の総説に記載されている。この総説は、参照により本明細書に組み入れられるものとする。酸化度を調節することにより、当業者は、製造される有用な化学物質を選択できるであろう。低めの酸化度を選択すれば、ポリマーは高分子鎖に沿って部分酸化され、典型的には、ポリマーの性質を改良しうるペルオキシド、アルコール、ケトンまたはアルデヒド官能基を含有する部分酸化されたポリマーが得られるであろう。酸化度を増大させれば、高分子鎖は、カルボン酸、アルコール、ケトンまたはアルデヒドを含有する低分子単位および酸素含有官能基を有する他の化合物に酸化されるであろう。さらに酸化させれば、主にカルボン酸を含有するモノマー単位になるであろう。高酸化度にすれば、酸化炭素（一酸化炭素および二酸化炭素）を生じるであろう。

【０００９】

本発明に係る廃品回収または廃棄された高分子材料は、本明細書中では、炭素主鎖を含有する任意のポリマーとして定義される。これには、アミノ樹脂、クロロポリマー、エポキシ樹脂、フルオロポリマー、ポリアセチレン、ポリアクリル、ポリアミド酸、ポリアミド、ポリアミン、ポリアンヒドリド、ポリアゾメチン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリカルボジイミド、ポリカーボネート、ポリシアヌレート、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリイソシアヌレート、ポリケトン、ポリオレフィン、ポリフェニル、ポリキノキサリン、ポリスチレン、ポリスルホンアミド、ポリスルホン、ポリチオエステル、ポリチオエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、およびポリビニルポリマーが包含されるが、これらに限定されるものではない。天然タンパク質系およびセルロース系のポリマーは、二酸化炭素と水に完全に酸化される傾向があるので一般的には本発明の方法に適していない。

【００１０】

高分子材料は、付加ポリマーまたは縮合ポリマー、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマー、ホモポリマー、コポリマーまたはターポリマー、あるいは単一のポリマーまたはそれらのブレンドであってもよい。高分子材料はまた、線状であっても、分枝状であっても、架橋されていてもよい。また表面修飾が施されていてもよい。

【００１１】

好ましくは、高分子材料は、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、あるいはそれらのコポリマーまたはブレンドから構成される。最も好ましくは、高分子材料は、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルクロリド、ポリカーボネート、あるいはそれらのコポリマーまたはブレンドである。

【００１２】

本発明に係る廃品回収または廃棄された高分子材料は、いかなる起源に由来するものであってもよく、たとえば、プラスチック材料の製造から生じた廃棄物、プラスチック材料の商業包装廃棄物、プラスチック加工工業から生じた残分、混合部分および純粋部分、廃棄された製品または商品、ならびに再生利用計画から生じた材料であってもよいが、これらに限定されるものではない。廃棄された高分子材料は、造形物、積層物、複合物、フォイルまたはシート、あるいは合成繊維を含む任意の好適な形態をとりうるが、任意の好適な形態で使用することが可能である。この材料は、製品または廃棄物の粉砕または他の機械的分解により作製されたペレット、顆粒、粉末またはフレークのような粒子の形態である

ことが好ましい。

【００１３】

廃品回収または廃棄された材料から使用前に金属のような主要な不純物を分離することが好ましいが、顔料、ガラス繊維、酸化チタンや酸化亜鉛のような充填剤、防炎剤、顔料含有印刷インキ、接着剤、および紙または他のセルロース材料のような不純物を含有していてもよい。汚れ、食べ物のゴミ、または存在する他の汚染物質を高分子材料から洗浄除去する必要はない。本発明の特有な利点は、食べ物のゴミ、紙、接着剤、および廃棄されたポリマー製品にしばしば見いだされる他の有機汚染物質のような不純物を酸化によって効果的に灰化させることである。酸化後に残存する無機汚染物質および固形不純物は、通常は濾過により、最終生成物から容易に分離することができる。

【００１４】

任意の可溶性均一系金属自動酸化触媒を本発明の方法に使用することができる。一般的には、これらの金属触媒は、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ａｇ、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｔｅ、Ｍｏ、ＺｎおよびＣｅからなる群より選択される。

【００１５】

金属触媒成分のそれぞれは、それらの公知のイオン形または結合形のうちのいずれかで提供することができる。好ましくは、１種もしくは複数種の金属は、反応溶媒に可溶な形である。好適な金属触媒形としては、たとえば、金属炭酸塩、金属酢酸塩、金属酢酸塩四水和物、および金属臭化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは金属酢酸塩四水和物を使用する。臭化物およびＮＨＰＩ（Ｎ－ヒドロキシフタルイミド）のような他の物質を金属触媒に添加することができる。

【００１６】

本発明の方法に用いられる好ましい触媒は、臭素源と、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｅ、ＶおよびＮｉからなる群より選択された少なくとも１種の金属と、から構成され、場合によりＺｒ、Ｈｆ、Ｃｅ、およびＮｉを含有する。より好ましくは、金属臭化物触媒は、ＣｏまたはＶを含有する。臭化物を添加すると、一般的には、使用した触媒の活性および選択性が増大する。

【００１７】

本発明の方法で利用される金属臭化物触媒には、上記のＰａｒｔｅｎｈｅｉｍｅｒの文献に記載されているように、可溶性遷移金属化合物と可溶性臭素含有化合物とが含まれる。１種の金属または２種以上の金属の組み合わせが存在していてもよい。そのような組み合わせは多数知られており、本発明の方法で使用することが可能である。これらの金属臭化物触媒およびそれらの調製については、上記のＰａｒｔｅｎｈｅｉｍｅｒの文献に、特に９．８９～９５ページに、さらに記載されている。好ましくは、金属はコバルトおよび／またはマンガンであり、場合によりジルコニウムを含有する。より好ましくは、触媒は、１．０／１．０／０．１／２．０のモル比でＣｏ／Ｍｎ／Ｚｒ／Ｂｒから構成される。反応混合物中の触媒の量は、５９／５５／２０３／４ｐｐｍ～５９００／５５００／２０００／３９０ｐｐｍＣｏ／Ｍｎ／Ｂｒ／Ｚｒ、好ましくは１５０／１４０／５１０／１０ｐｐｍ～２４００／２２００／８１００／１６０ｐｐｍにすることができる（金属のｇ数／溶媒のｇ数）。本明細書中で使用する場合、モル比は、化合物形の金属ではなく金属単独のモル数の比である。

【００１８】

臭化物源は、反応混合物中で臭化物イオンを生成する化合物であればいずれでもよい。これらの化合物としては、臭化水素、臭化水素酸、臭化ナトリウム、元素臭素、ベンジルブロミド、およびテトラブロモエタンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいのは、臭化ナトリウムまたは臭化水素酸である。本明細書中で使用する場合、臭素の量とは、Ｂｒとして測定された量を意味する。したがって、触媒中で使用される臭素と全金属とのモル比は、Ｂｒのモル数を金属のモル数の合計で割った値である。

【００１９】

本発明の予想外の利点は、プロセスを進行させるために高分子材料を溶媒に溶解させるこ

とが必要とされないという事実である。上記のＰａｒｔｅｎｈｅｉｍｅｒの文献の８６～８８ページに記載されているように、上述した本発明の方法に使用するのに好適な溶媒は、一般的には、モノカルボン酸官能基を含有する少なくとも１つの成分を有する。この方法は、酸基を含有しない溶媒または溶媒混合物中で行うことも可能であるが、ただし、前提条件として、試薬のうちの１つは、そのような基を含有していなければならない。好適な溶媒はまた、安息香酸のような芳香族酸およびその誘導体であってもよい。好ましい溶媒は、脂肪族C_2～C_6モノカルボン酸であり、たとえば、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、イソ酪酸、ｎ－吉草酸、トリメチル酢酸、およびカプロン酸ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この混合物の成分としては、ベンゼン、アセトニトリル、ヘプタン、無水酢酸、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、および水を挙げることができる。溶媒として最も好ましいのは、酢酸である。他の好ましい溶媒は水である。酢酸は、Ｃｏ／Ｍｎ／Ｚｒ／Ｂｒ触媒用の一般的な溶媒である。

【００２０】

本発明の方法で用いられる酸化剤は、好ましくは、酸素を含有するガスまたはガス混合物であり、たとえば、空気が挙げられるが、これに限定されるものではない。酸素自体も、好ましい酸化剤である。過酸化物のような他の酸化剤も、好適である。

【００２１】

バナジウムまたはバナジウム／臭化物触媒は、溶媒としての水と併用することができる。反応混合物中のバナジウムの量は、１００ｐｐｍ～２０，０００ｐｐｍ　Ｖ、好ましくは２００ｐｐｍ～１４，０００ｐｐｍである（金属のｇ数／溶媒のｇ数）。バナジウム／臭化物触媒の場合、反応混合物中のバナジウム／臭化物は、１００／２００～３０００／３０，０００ｐｐｍ、好ましくは２００／３００～４０００／２５，０００ｐｐｍにすることができる。

【００２２】

上述した本発明の方法は、バッチモード、半連続モードまたは連続モードで行うことができる。反応器は、連続攪拌反応器（ＣＳＴＲ）またはプラグフロー反応器であってもよい。先に述べたように、高分子材料は溶媒に完全に溶解させる必要はないが、スラリー化させたりまたは攪拌したりすることはできる。好ましい温度は、約５０℃～約２５０℃であり、より好ましいのは、約１００℃～約２２０℃である。一般的には、反応時間を長くすれば、収率は増大するはずである。圧力は、液体の大部分を反応器中に保持するのに十分な程度に高くなければならない。２種以上の高分子材料が存在する場合、プロセスを実施する前にそれらを分離するかまたは反応が終了した後で生成物を分離することができる。分離は、当技術分野で公知の任意の手段により行うことができる。

【００２３】

以下の略号を本明細書中で使用する。

ＢＰＡ　ビスフェノールＡ
ＤＭＳＯ　ジメチルスルホキシド
ＧＣ　ガスクロマトグラフィー
ＧＣ／ＭＳ　ガスクロマトグラフィー／質量分析
ＬＣ　液体クロマトグラフィー
ＮＤＣ　２，６－ナフタレンジカルボン酸
ＮＨＰＩ　Ｎ－ヒドロキシフタルイミド
ＮＭＲ　核磁気共鳴
ＰＡＢＡ　４－アセトキシ安息香酸
ＰＢＴ　ポリ（ブチレン）テレフタレート
ＰＣ　ポリ（ビスフェノールＡ）カーボネート
ＰＥ　ポリエチレン
ＰＥＮ　ポリ（エチレン）ナフテネート
ＰＥＴ　ポリ（エチレン）テレフタレート
ＰＨＢＡ　ｐ－ヒドロキシ安息香酸

ＰＰ　ポリプロピレン
ＰＳ　ポリスチレン
ＰＶＣ　ポリビニルクロリド
ＰＶＰ　ポリビニルピリジン
ＴＡ　テレフタル酸
ＴＨＦ　テトラヒドロフラン

【００２４】

以下の実施例は、これらに限定されるものではなく、本発明の例示を目的としたものであって、なんら本発明を限定しようとするものではない。

【００２５】

材料および方法

記載の割合の酢酸コバルト（ＩＩ）四水和物、酢酸マンガン（ＩＩ）四水和物、場合により酢酸ジルコニウム（ＩＶ）、および臭化ナトリウム、ならびに０～１０％の水を含有する酢酸溶液５．２ｇ中に、約０．２～０．５ｇのポリマー供給原料を加えた。これを攪拌ガラス反応器に入れた。指定の時間にわたり１０００ｐｓｉａの所与の空気圧下で反応器を指定の温度まで加熱した。次に、反応器を冷却し、調製されたその内容物を分析に供した。固形分が存在した場合、分析前に溶液を濾過した。固形分は、空気乾燥させてＮＭＲおよび標準的な元素分析法により分析した。濾液は、ＧＣ／ＭＳおよびＬＣにより分析した。別段の記載がないかぎり、収率は、次式：（１００×生成物のモル数）／（ポリマーの繰り返し単位のモル数）で計算した。

【００２６】

テレフタル酸は、室温において酢酸／水の溶液に実質的に不溶である。使用した溶媒に不溶であるＰＥＴおよびＰＢＴの反応から得られたテレフタル酸の収率は、室温で単離された固形分の量に基づくものであった。典型的にはわずか０．２０ｇのポリマーを最初に使用しただけなので、収率は推定値にすぎない。ｐ－キシレンとＰＥＴとの共酸化を行った場合、固形分は、ＰＥＴ中のテレフタル酸分とｐ－キシレンから形成されたテレフタル酸との両方に基づくものであった。ＰＥＮの反応で形成された２，６－ナフタレンジカルボン酸も酢酸／水の混合物にほとんど不溶であるので、同一の方法を用いてその収率を決定した。

【００２７】

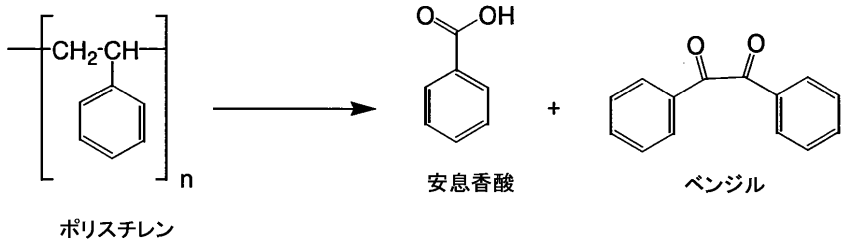
ポリエステルの酸化時に固形分中に存在するオリゴマーの定量は（ＰＥＴ、ＰＢＴ、ＰＥＮ）、実験の終了時に得られた単離固形分を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させてその炭素および炭化水素ＮＭＲスペクトルを取得することにより行った。オリゴマーの存在は、４．５τ単位におけるピークにより実証された。固形分中のオリゴマーの相対量は、４．５τ単位における積分面積から取得し、テレフタル酸の相対量は、８．０τ単位における積分面積により取得した。このようにして、固形分中のオリゴマーパーセントを計算した。ＰＥＴは、ジメチルスルホキシドに実質的に不溶である。サンプルがＤＭＳＯにごく少量可溶であった場合、オリゴマーパーセントには、「大なり」記号（＞）が付けられている。

【００２８】

実施例１～１２

【００２９】

【化１】



ポリスチレン　安息香酸　ベンジル

【００３０】

３つの異なるポリスチレン源の酸化により得られた結果を表１に与える。収率は、７３％程度の大きさであり、時間および温度の関数として変化する。ほとんどの反応の終了時、未反応のＰＳであると考えられる少量の固形分が存在する。

【００３１】

【表１】

表１

ポリスチレン(PS)の酸化

実施例.	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 Hr	圧力 Psi	初期濃度 重量%	生成物の収率 モル%
1	(1)	407/379/1103/20	8.0	150	2	1000	3.8	安息香酸, 7.1 ベンジル, 0.0
2	(1)	407/379/1103/20	8.0	180	2	1000	3.8	安息香酸, 36 ベンジル, 0.49
3	(1)	407/379/1103/20	8.0	220	2	1000	3.8	安息香酸, 73 ベンジル, 0.1
4	(1)	407/379/1103/20	8.0	220	5	1000	3.8	安息香酸, 73 ベンジル, 0.0
5	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	0.5	1000	3.8	安息香酸, 13 ベンジル, 0.6
6	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	1.0	1000	3.8	安息香酸, 27 ベンジル, 1.5
7	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	2.0	1000	3.8	安息香酸, 52 ベンジル, 3.0
8	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	安息香酸, 38 ベンジル, 2.3
9	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	安息香酸, 59 ベンジル, 3.2
10	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	安息香酸, 60 ベンジル, 2.5
11	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	安息香酸, 62 ベンジル, 1.6
12	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	安息香酸, 57 ベンジル, 2.6

ポリマー源:

(1) ポリスチレンペレット (Aldrich, cat. no. 18,242-7)

(2) 洗浄済みの黒色硬質ポリスチレンプレート (Boston Market®, Golden, CO)

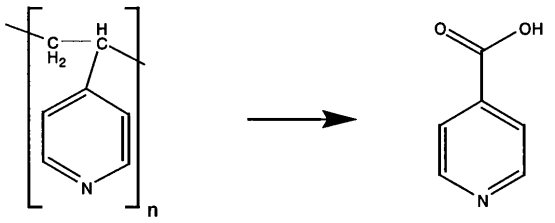
(3) 透明硬質ポリスチレンカップ (Legacy®)

【００３２】

実施例１３～１６

【００３３】

【化２】



ポリ(4-ビニルピリジン)　　イソニコチン酸

【００３４】

Ａｌｄｒｉｃｈポリ（４－ビニルピリジン）（＃２２，６９６－３、２％架橋）と空気との反応の結果を表２に与える。白色固体が生成した。これは、ＮＭＲ分析によるイソニコチン酸であることを示された。最大観測収率は、６５％であった。収率には、固形分に由来するイソニコチン酸のほかに濾液中に存在するイソニコチン酸も含まれていた。

【００３５】

【表２】

表２

ポリ(4-ビニル)ピリジンからイソニコチン酸への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 ℃	時間 hr	圧力 psi	初期濃度, wgt%	収率 モル%
13	PVP(1)	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.68	33.3
14	PVP(1)	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.57	65.2
15	PVP(1)	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.51	62.0
16	PVP(1)	407/379/1103/20	8	220	5	1000	8.71	59.3

(1) Aldrich ポリ(4-ビニル)ピリジン (#22,696-3、2%架橋)

【００３６】

実施例１７～１９

ＰＥＮの酸化により固形分が生成し、Ｃ，Ｈ－ＮＭＲ分析にかけたところ、これは２，６－ナフタレンジカルボン酸（ＮＤＣ）と部分酸化オリゴマーとの混合物であることが示唆された。より高い温度、より長い反応時間、またはより高い触媒濃度を用いることにより、より純粋なＮＤＣを得ることができる。ＰＥＮとトルエンおよびｐ－キシレンとの共酸化により固形分が生成し、Ｃ，Ｈ－ＮＭＲ分析にかけたところ、これらは、それぞれ、ＮＤＣと安息香酸との混合物、およびＮＤＣとテレフタル酸との混合物であることがわかった。いずれの場合にも、痕跡量のオリゴマーが検出されたにすぎなかった。メチル芳香族化合物との共酸化を行うとＰＥＮは単独の場合よりも効果的に酸化されることがデータから示唆される。トルエンおよびｐ－キシレンの転化率は＞９９％であり、トルエンの１００％が安息香酸に変換された。ＰＥＴの結果によれば、ＰＥＮの酸化時に、グリコール酸およびアセトキシ酢酸も形成されたことになる。結果を表３に示す。

【００３７】

【表３】

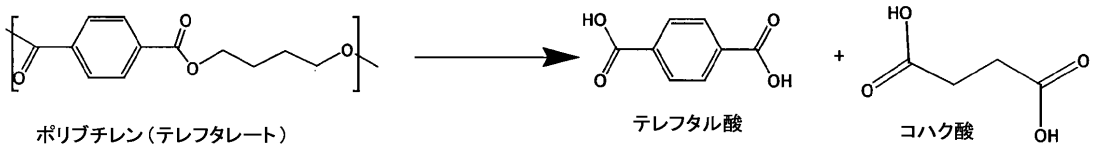
【００３８】
実施例２０～２８

表３
ポリエチレン(ナフテネート) (PEN)の酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度/時間/ 圧力, C, Hr, psi	初期 濃度 重量%	NDC 収率, モル%	グリコール酸 収率, モル%	アセトキシ酢酸, モル%	脚注
17	PEN	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.91	100.0	1.48	3.69	1,3
18	PEN + トルエン	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.86	72.0	1.27	5.67	2,5
19	PEN + p-キシレン	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.82	100.0	1.79	11.3	3,5

1. 1000/340 ゲージの DuPont Kaladex® PEN フィルム
2. 9.4 重量%トルエンの添加された DuPont Kaladex® PEN フィルム
3. 4.7 重量% p-キシレンの添加された DuPont Kaladex® PEN フィルム
4. NMR 分析により 2,6-NDC とオリゴマーとの混合物であることが示唆された
5. NMR 分析により 2,6-NDC と痕跡量のオリゴマーとの混合物であることが示唆された

【００３９】
【化３】



【００４０】
結果を表４に示す。２時間にわたるＰＢＴの酸化により固形分が生成し、Ｃ，Ｈ－ＮＭＲ分析にかけたところ、これはテレフタル酸（ＴＡ）と痕跡量のオリゴマーとの混合物であることがわかった。２時間にわたるＰＢＴとトルエンおよびｐ－キシレンとの共酸化により固形分が生成し、Ｃ，Ｈ－ＮＭＲ分析にかけたところ、回収された固形分はテレフタル酸（ＴＡ）だけであることが示唆された。表１に報告されている他の固形分はすべて、ＴＡとオリゴマーとの混合物を含有していた。反応時間を長くすると反応後に得られる固形分中のオリゴマーの量は減少することがデータから示唆される。トルエンおよびｐ－キシレンの転化率は＞９９％であり、トルエンの１００％が安息香酸に変換された。ＰＢＴから生じた生成物は、さらに、環化によりテトラヒドロフランを、また酸化によりコハク酸を生成するはずである。

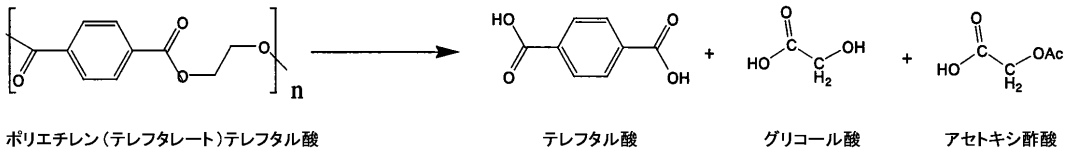
【００４１】
【表４】

【００４２】
実施例２９～９７
【００４３】
【化４】

表４
ポリブチレン(テレフタレート)の酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	初期濃度, 重量%	収率 モル%	コハク酸, モル%	脚注
20	PBT	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.77	51.1	16.6	1,5
21	PBT＋トルエン	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.56	83.6	18.3	1,2,6
22	PBT+ p-キシレン	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.49	84.8	17.50	1,3,6
23	PBT	407/379/1103/20	8	190	1	1000	4.49	N/A	8.10	1
24	PBT＋トルエン	407/379/1103/20	8	190	1	1000	3.88	N/A	14.0	1,2
25	PBT+ p-キシレン	407/379/1103/20	8	190	1	1000	3.72	N/A	19.4	1,3
26	PBT	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.9	85.5	2.8	1, 4
27	PBT＋トルエン	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.29	56.0	6.7	1,2,4
28	PBT+ p-キシレン	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.75	82.6	9.9	1,3,4

1. Crastin® 6134 PBT (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE) 固有粘度は 0.75～0.8 である.
2. 9.4 重量%トルエンの添加された Crastin® 6134 PBT
3. 4.7 重量% p-キシレンの添加された Crastin® 6134 PBT
4. NMR 分析により TA とオリゴマーとの混合物であることが示唆された
5. NMR 分析により痕跡量のオリゴマーを含む TA であることが示唆された
6. NMR 分析により TA だけ存在することが示唆された



【００４４】
ＰＥＴサンプルの単独酸化ならびにトルエンおよびｐ－キシレンとの共酸化を行った。濾液の液体ＧＣ分析を行ったところ、ｐ－キシレンおよびトルエン（存在する場合）の転化率は１００％よりも大きいことが示唆された。安息香酸の収率（トルエンが存在した時）は、ほぼ１００％であった。

【００４５】
反応の内容を表５に、また結果を表６中に与える。１）より高い温度、２）より長い滞留時間、３）より高い最初ＰＥＴ濃度、４）トルエンとの共酸化および５）ｐ－キシレンとの共酸化では、ＰＥＴからテレフタル酸へのより効率的な変換が起こることが表から例証される。

【００４６】
綿および紙の酸化についても、比較例８７～９７で評価した。これらのサンプルは、最初は、初期触媒／酢酸溶液に不溶であった。酸化後、固形分が残存しなかったことから、綿および紙は、酸化炭素（二酸化炭素および一酸化炭素）に酸化されたと推定される。このことから、ＰＥＴを含有する繊維、たとえば、衣服は、酸化されると、本質的にテレフタル酸である固形分を生じるであろうことが示される。

【００４７】
【表５】

表５
ポリエチレン(テレフタレート)(PET)の酸化

実施例	供給原料	PETのタイプ	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	初期濃度. 重量%	[共酸化剤] 重量%
29	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	8.53	0.00
30	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.26	2.36
31	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.26	2.36
32	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	8.53	0.00
33	PET	蓋	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.93	0.00
34	PET + p-キシレン	蓋	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	4.03	4.72
35	PET	蓋	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.01	0.00
36	PET + p-キシレン	蓋	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.75	4.75
37	PET	蓋	407/379/1103/0	8	205	2.0	1000	3.76	0.00
38	PET + p-キシレン	蓋	407/379/1103/0	8	205	2.0	1000	3.87	4.69
39	PET	蓋	407/379/1103/0	8	205	3.0	1000	3.94	0.00
40	PET + p-キシレン	蓋	407/379/1103/0	8	205	3.0	1000	4.11	4.92
41	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.01	0.00
42	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	7.69	0.00
43	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	11.51	0.00
44	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	15.25	0.00
45	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	19.03	0.00
46	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.79	2.18
47	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	7.64	6.18
48	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	11.39	9.15
49	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.75	0.00
50	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.82	0.00
51	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.81	4.82
52	PET + p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.88	4.80
53	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	0.00
54	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.85	0.00

【００４８】
【表６】

55	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.87	4.80
56	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.74	4.74
57	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.78	0.00
58	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.80	0.00
59	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.77	4.81
60	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.85	4.73
61	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.81	0.0
62	PET	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.90	0.0
63	PET＋ トルエン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.86	9.4
64	PET＋p-キシレン	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	5.1
65	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.89	5.1
66	PET	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.91	0.0
67	PET	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.78	5.1
68	PET＋ トルエン	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.82	9.4
69	PET＋p-キシレン	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	5.1
70	PET＋p-キシレン	バリウム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.88	5.1
71	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.81	0.0
72	PET	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.88	0.0
73	PET＋ トルエン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.86	9.4
74	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.89	5.1
75	PET＋p-キシレン	青色フィルム	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.82	5.1
76	PET	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	3.93	0.00
77	PET＋ トルエン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	4.02	9.43
79	PET＋p-キシレン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	4.34	4.80
80	PET	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	4.13	0.00
81	PET＋ トルエン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	4.15	9.43

【００４９】
【表７】

【００５０】
【表８】

82	PET＋p-キシレン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	3.95	5.96
83	PET	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.13	0.00
84	PET＋ トルエン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.96	9.43
85	PET＋p-キシレン	再生利用樹脂	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.86	4.97
86	PET	シャツ	407/379/1103/20	8	150	2.0	1000	2.82	0
87	綿	-	407/379/1103/0	8	150	2.0	1000	-	-
88	紙	-	407/379/1103/0	8	150	2.0	1000	-	-
89	PET	シャツ	407/379/1103/0	8	180	2.0	1000	3.16	0
90	綿	-	407/379/1103/20	8	180	2.0	1000	-	-
91	紙	-	407/379/1103/20	8	180	2.0	1000	-	-
92	PET	シャツ	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	3.05	0
93	綿	-	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	-	-
94	紙	-	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	-	-
95	PET	シャツ	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	3.86	0
96	綿	-	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	-	-
97	紙	-	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	-	-

ポリマー源:

PET 青色フィルム: 青色アントラキノン染料を含有するスクラップ NuPET® x-線フィルム. E. I. DuPont de Nemours, Wilmington DE

18%硫酸バリウムの充填された PET スクラップ白色フィルム. 137 ppm Mn, 2.6 ppm Sr および 300 ppm Sb をも含有する. E. I. DuPont de Nemours, Wilmington DE

蓋: 使用前に洗浄済みの透明硬質プレート蓋, Boston Market®, Golden, CO.

シャツ: 50% Fortrel®ポリエステルおよび 50%コーマ綿から構成された使用済みの TownCraft 白色シャツ.

粉砕された再生利用 PET ボトル樹脂: Reprise Technology, EVC Compounds Ltd., Cheshire, UK から入手

40 30 20 10

表６
Co/Mn/Br 触媒によるポリエチレン(テレフタレート) (PET)の酸化の結果

実施例	供給原料	TA 収率 %	グリコール酸 収率%	アセトキシ酢酸 収率, %	固形分中の オリゴマー%
29	PET	76.7	-	-	>26
30	PET＋p-キシレン	66.9	-	-	7.8
31	PET＋p-キシレン	77.7	-	-	3.0
32	PET	79.3	-	-	2.9
33	PET	63.4	1.29	5.58	>32
34	PET＋p-キシレン	85.3	2.61	6.51	7.5
35	PET	63.7	0.81	2.02	20.2
36	PET＋p-キシレン	88.5	1.31	-	0
37	PET	76.5	0.83	5.91	10.3
38	PET＋p-キシレン	89.0	0.88	4.54	1.3
39	PET	85.3	0.35	2.61	3.2
40	PET＋p-キシレン	90.6	0.61	2.87	1.1
41	PET	77.9	-	-	30.0
42	PET	79.9	-	-	18.2
43	PET	86.4	-	-	12.3
44	PET	87.2	-	-	5.9
45	PET	88.4	-	-	3.8
46	PET＋p-キシレン	136.3	-	-	9.0
47	PET＋p-キシレン	116.8	-	-	-
48	PET＋p-キシレン	81.5	-	-	4.6
49	PET	66	1.78	4.64	>33
50	PET	64	0.69	1.78	>29
51	PET＋p-キシレン	87	1.76	3.80	1.7
52	PET＋p-キシレン	86	1.55	2.24	0.6
53	PET	60	1.47	3.66	>33
54	PET	68	1.23	5.62	22.8
55	PET＋p-キシレン	85	0.37	3.80	4.9
56	PET＋p-キシレン	81	0.35	0.24	3.9
57	PET	67	1.72	5.00	27.6
58	PET	72	1.07	5.30	23.2
59	PET＋p-キシレン	82	1.69	4.40	4.6
60	PET＋p-キシレン	86	1.60	4.83	6.0
61	PET	89.6	1.83	5.16	29.0
62	PET	73.9	1.25	5.08	>21
63	PET＋ トルエン	106.6	-	-	9.9
64	PET＋p-キシレン	83.3	-	-	2.1
65	PET＋p-キシレン	87.8	-	-	0.6
66	PET	71.4	-	-	>29
67	PET	67.5	1.49	7.02	>23
68	PET＋ トルエン	105.9	-	-	>16
69	PET＋p-キシレン	88.1	-	-	3.6
70	PET＋p-キシレン	90.1	1.39	4.90	3.0
71	PET	73.4			>37

【００５１】
【表９】

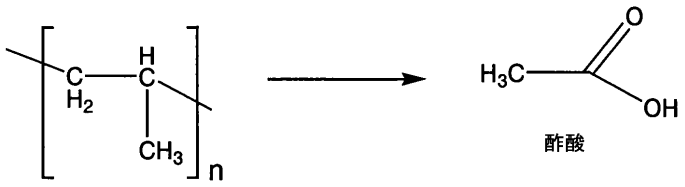
72	PET	74.0	0.92	7.95	33.6
73	PET＋ トルエン	105.9	-	-	26.5
74	PET＋p-キシレン	92.3	-	-	8.0
75	PET＋p-キシレン	89.2	0.68	3.29	10.3
76	PET	75.1	0.91	6.41	>25
77	PET＋ トルエン	66.7	0.22	1.54	4.4
79	PET＋p-キシレン	82.4	0.21	1.41	0.3
80	PET	86.0	-	-	>38
81	PET＋ トルエン	99.8	-	-	>17
82	PET＋p-キシレン	83.7	-	-	8.2
83	PET	88.1	-	-	>37
84	PET＋ トルエン	108.7	-	-	>8
85	PET＋p-キシレン	70.3	-	-	>10
86	PET	190.8	-	-	-
87	綿	-	-	-	-
88	紙	-	-	-	-
89	PET	84.5	-	-	25.5
90	綿	-	-	-	-
91	紙	-	-	-	-
92	PET	93.6	-	-	0.0
93	綿	-	-	-	-
94	紙	-	-	-	-
95	PET	95.1	-	-	0.0
96	綿	-	-	-	-
97	紙	-	-	-	-

【００５２】

実施例９８～１０５

【００５３】

【化５】



ポリプロピレン(PP)　　酢酸

【００５４】

Ａｌｄｒｉｃｈポリプロピレン（＃４２，８１１－６、平均Ｍｗ，１２，０００、平均Ｍｎ＝５，０００、１９０Ｃにおける粘度，６．０ポアズ、密度０．９０２、ｍ．ｐ．１５７Ｃ、微粉末）を酸化し、その結果を表７に与えた。酢酸への収率として７０％程度の高い値が観測される。

【００５５】

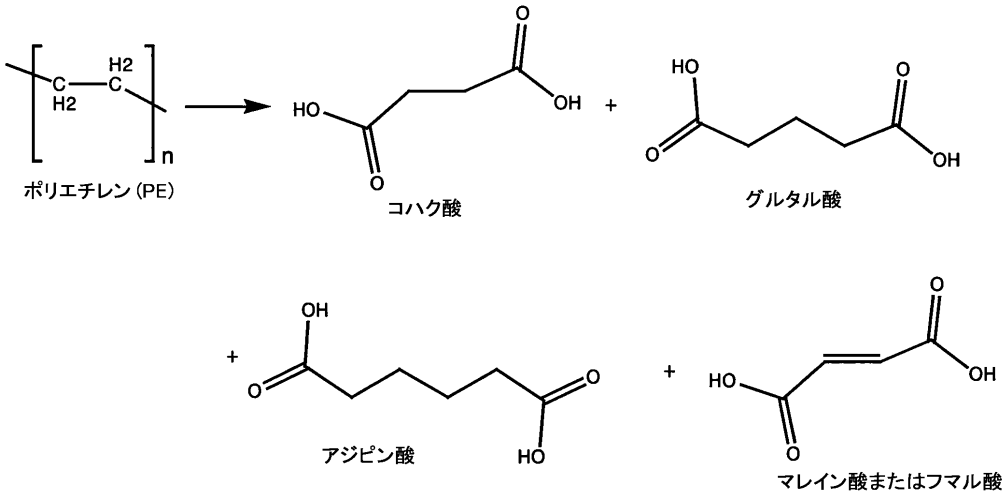
【表１０】

【００５６】
実施例１０６～１１３
【００５７】
【化６】

表７
ポリプロピレン(PP)から酢酸への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	初期濃度 重量%	転化率 %	収率 %	脚注
98	PP	407/379/1103/0	0	150	2	1000	7.55	-	26	1
99	PP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.55	-	70	1
100	PP	407/379/1103/0	0	220	2	1000	9.43	73	14	2
101	PP	407/379/1103/0	0	220	2	1000	18.87	45	23	2
102	PP	407/379/1103/0	0	150	6	1000	9.43	96	56	2
103	PP	407/379/1103/0	0	180	4	1000	9.43	91	57	2
104	PP	407/379/1103/0	0	120	2	1000	7.55	-	20	3
105	PP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.55	-	22	3

1. ジュウテロ酢酸中で反応を行い、内部標準（トルエン）を添加し、その水素ＮＭＲスペクトルを測定することにより決定した収率
ポリプロピレンの転化率は、反応後の未反応ポリプロピレンの単離重量により決定する.
2. 反応で生成した水の量を差し引いた後の重量増加により決定した収率
3. プロピオン酸中で反応を行い、形成された酢酸の量を液体ＧＣで測定することにより決定した収率



【００５８】
Ａｌｄｒｉｃｈ３３／２１１－９ポリエチレン（媒質密度／ｍ．ｐ．１０９～１１１℃／ｄ０．９４０／微粉末）を酸化させて、顕著な収率でコハク酸／グルタル酸およびアジピン酸を得た。表８を参照されたい。

【００５９】

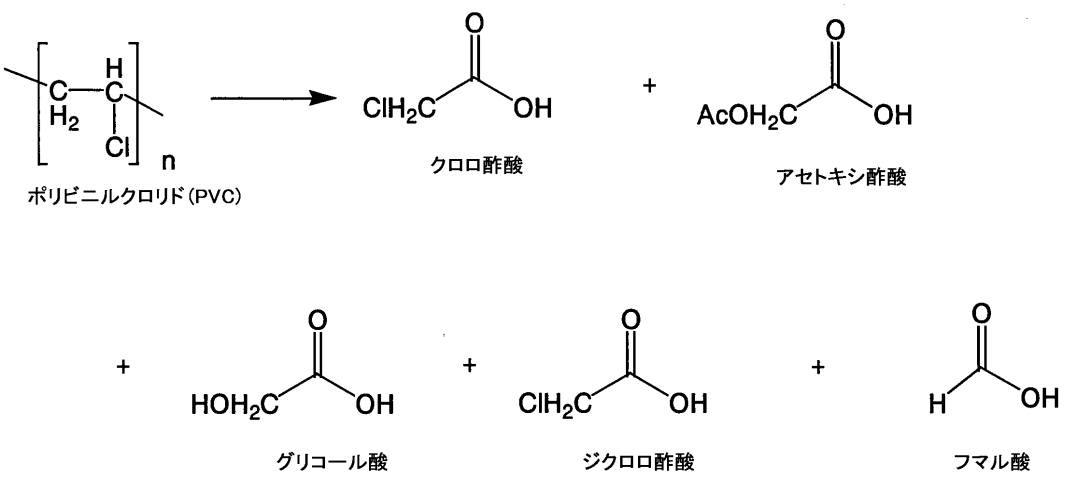
【表１１】

表８
ポリエチレン(PE)からコハク酸、フマル酸、グルタル酸およびアジピン酸への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	初期濃度 重量%	コハク酸, 収率,%	フマル酸, 収率,%	グルタル酸, 収率,%	アジピン酸, 収率,%
106	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.86	11.76	0.18	10.04	7.05
107	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	150	2	1000	7.67	10.36	0.14	6.51	8.12
108	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.88	15.36	0.10	4.68	1.08
109	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	180	2	1000	7.69	8.91	0.43	0.46	5.04
110	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.82	0.00	0.00	0.00	0.00
111	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	220	2	1000	7.63	1.47	0.10	1.06	1.24
112	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	220	5	1000	3.84	13.12	0.34	3.13	0.21
113	ポリエチレン	407/379/1103/20	8	220	5	1000	7.62	6.79	0.27	4.80	4.20

【００６０】
実施例１１４～１１５
【００６１】

【化７】



【００６２】

条件および結果を表９および１０に示す。使用したポリビニルクロリドは、１．２６のインヘレント粘度、１．３８５の密度および３００，０００の分子量を有する微粉末のＡｌｄｒｉｃｈ＃１８，２６１－３であった。ＰＶＣ由来の塩素が酢酸溶媒と反応することにより、モノクロロ酢酸およびジクロロ酢酸が形成された。ＰＶＣはまた、酢酸からアセトキシ酢酸およびグリコール酸への酸化を触媒した。

【００６３】

【表１２】

表９

ポリビニルクロリドからクロロ酢酸、グリコール酸、アセトキシ酢酸、
ジクロロ酢酸およびフマル酸への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	初期濃度 重量%
114	PVP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.65
115	PVP	407/379/1103/0	0	210	2	1000	7.77

【００６４】

【表１３】

表１０

実施例	クロロ酢酸 収率,%	アセトキシ酢酸 収率,%	グリコール酸 収率,%	フマル酸 収率,%
114	35	8.0	3.3	12.5
115	14	0.0	0.0	0.86

【００６５】

実施例１１６～１２３

ポリ（ビスフェノールＡカーボネート）からｐ－ヒドロキシ安息香酸および４－アセトキシ安息香酸への酸化により得られた結果を表１１に与える。収率は、濾液のみの分析に基づくものであった。反応後、実質量の固体が存在したが、分析しなかった。ポリ（ビスフェノールＡカーボネート）は、Ａｌｄｒｉｃｈ＃４３，５１２－０から入手したものである。

【００６６】

【表１４】

表１１
ポリ(ビスフェノールA)カーボネートからp-ヒドロキシ安息香酸(PHBA)、
4-アセトキシ安息香酸(PABA)およびビスフェノールA(BPA)への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 ℃	時間 hr	圧力 psi	初期濃度 重量%	4-PHBA 収率%	PABA 収率%	BPA 収率%
116	PBAC	407/379/1103/20	8	150	2	1000	7.62	0.06	0.00	3.61
117	PBAC	407/379/1103/20	0	180	5	1000	7.30	4.85	0.73	0.82
118	PBAC	407/379/1103/20	10	180	5	1000	7.04	10.3	0.15	0.71
119	PBAC	407/379/1103/20	8	180	2	1000	7.67	6.63	0.43	1.52
120	PBAC	407/379/1103/20	0	220	2	1000	7.45	6.91	0.50	3.58
121	PBAC	407/379/1103/20	10	220	2	1000	7.39	10.1	0.0	1.23
122	PBAC	407/379/1103/20	8	220	2	1000	7.69	9.26	0.100	0.290
123	PBAC	407/379/1103/20	8	220	5	1000	8.03	9.37	0.088	.245

【００６７】

実施例１２４～１２９

【００６８】

【化８】

【００６９】
３０％スチレンと共重合させた２－ポリ（ビニル）ピリジンの酸化結果を表１２に与える。ポリ（２－ビニルピリジン－ｃｏ－スチレン）は、３０％のスチレン含量を有する約２２０，０００の平均Ｍｗの顆粒状Ａｌｄｒｉｃｈ＃１８，４６０，－８であった。反応の結果を表１２に与える。反応後、実質量の固体が存在したが、分析しなかった。
【００７０】
【表１５】

表１２
2-ポリ(ビニル)ピリジン coスチレンから安息香酸およびピコリン酸への酸化

実施例	供給原料	Co/Mn/Br/Zr ppm	水 %	温度 °C	時間 hr	圧力 psi	固形分	安息香酸 収率	ピコリン酸 収率
124	PVP/PS	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.86	10.23	0.61
125	PVP/PS	407/379/1103/20	8	150	2	1000	13.18	1.26	0.45
126	PVP/PS	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.84	20.81	4.32
127	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.79	80.99	1.47
128	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	2	1000	13.39	20.25	0.18
129	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	5	1000	3.73	74.68	0.69

【００７１】
実施例１３０～１４９
臭化物非含有触媒を用いたポリスチレンの酸化結果を表１３に与える。供給原料は、Ａｌｄｒｉｃｈポリスチレン（平均Ｍｗ２８０，０００の１８，２４２－７）であった。金属はすべて、先に述べたように使用した。Ｎｉはニッケル（ＩＩ）であり、酢酸塩として添加した。ＮＨＰＩは、Ｎ－ヒドロキシフタルイミドである。
【００７２】

【表１６】

表１３

臭化物非含有触媒を用いるポリスチレン(PS)の酸化

実施例	供給原料	触媒, ppm	水,%	時間,Hr/温度,C/空気圧,Psi	ポリマー, 重量%	安息香酸 収率, モル%	ベンジル 収率, モル%
130	PS	Co, 2950	0	5/140/1000	3.83	1.0	0.04
131	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/140/1000	3.80	1.1	0.04
132	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/140/1000	3.80	12.3	0.38
133	PS	Co/Ce, 2950,250	0	5/140/1000	3.85	14.2	0.61
134	PS	Co/Ni, 2950,250	0	5/140/1000	3.85	1.2	0.04
135	PS	Ni, 2950	0	5/140/1000	3.82	0.2	0.01
136	PS	Co/NHPI, 2950,200	0	5/140/1000	3.85	3.7	0.16
137	PS	Co, 2950	0	5/140/1000	3.84	2.0	0.08
138	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/140/1000	3.82	2.4	0.07
139	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/140/1000	3.84	38.3	0.66
140	PS	Co, 2950	0	5/180/1000	3.78	9.1	0.21
141	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/180/1000	3.79	8.6	0.19
142	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/180/1000	3.80	56.3	0.05
143	PS	Co/Ce, 2950,250	0	5/180/1000	3.81	47.2	0.28
144	PS	Co/Ni, 2950,250	0	5/180/1000	3.80	8.2	0.15
145	PS	Ni, 2950	0	5/180/1000	3.89	1.2	0.09
146	PS	Co/NHPI, 2950,200	0	5/180/1000	3.89	11.3	0.39
147	PS	Co, 2950	0	5/180/1000	3.81	5.3	0.10
148	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/180/1000	3.82	4.2	0.06
149	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/180/1000	3.80	48.6	0.06

【００７３】

実施例１５０～１６９

バナジウム（メタバナジン酸アンモニウムとして）触媒およびバナジウム／臭化物触媒（４８重量％の臭化水素酸水溶液としての臭化物）を用いてポリプロピレン（ＰＰ）を水中で酸化させることができる。表１４を参照されたい。実施例９８～１０５で使用したものと同一のＰＰ源を表１４で使用した。酢酸への収率として５０％程度の高い値が観測される。

【００７４】

【表１７】

表１４

バナジウム触媒および臭化バナジウム触媒を用いる水溶媒中における
ポリプロピレン(PP)から酢酸への酸化

実施例	供給原料	触媒	触媒濃度, ppm	温度, C	時間,hr	[PP],重量%	HOAc, 収率,%
150	PP	V	204	160	4	3.83	38.1
151	PP	V	4330	160	4	3.92	42.6
152	PP	V/Br	204/300	160	4	3.78	38.8
153	PP	V/Br	1019/4330	160	4	3.80	42.2
154	PP	V/Br	1600/6800	160	4	3.82	46.3
155	PP	V	204	180	4	3.75	42.2
156	PP	V	4330	180	4	3.82	42.1
157	PP	V/Br	204/300	180	4	3.91	38.7
158	PP	V/Br	1019/4330	180	4	3.90	35.0
159	PP	V/Br	1600/6800	180	4	3.78	52.0
160	PP	V	204	220	2	3.93	36.1
161	PP	V	4330	220	2	3.80	39.8
162	PP	V/Br	204/300	220	2	3.77	43.3
163	PP	V/Br	1019/4330	220	2	3.78	44.5
164	PP	V/Br	1600/6800	220	2	3.76	49.8
165	PP	V	204	220	4	3.89	35.7
166	PP	V	4330	220	4	3.82	35.7
167	PP	V/Br	204/300	220	4	3.89	40.9
168	PP	V/Br	1019/4330	220	4	3.86	44.3
169	PP	V/Br	1600/6800	220	4	3.77	50.7

【００７５】

実施例１７０～１８２

バナジウム（メタバナジン酸アンモニウムとして）触媒およびバナジウム／臭化物触媒（４８重量％の臭化水素酸水溶液としての臭化物）を用いてポリエチレンを水中で酸化させることができる。表１５を参照されたい。実施例１０６～１１３で使用したものと同一のＰＥ源を表１５で使用した。

【００７６】

【表１８】

表１５

バナジウム触媒および臭化バナジウム触媒を用いる水溶媒中における
ポリエチレン(PE)からコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸への酸化

実施例	試薬	触媒	触媒濃度, ppm	温度, C	時間, hr	PE, 重量%	コハク酸 収率, %	グルタル酸, 収率%	アジピン酸, 収率%
170	PE	V	12990	180	2.0	3.8	7.2	14.0	8.6
171	PE	V/Br	204/300	150	8.0	3.8	9.7	5.6	7.8
172	PE	V	4330	200	1.0	3.8	6.3	7.2	8.6
173	PE	V	204	150	2.0	3.8	7.4	6.5	8.1
174	PE	V	4330	150	4.0	3.8	6.2	9.0	5.6
175	PE	V/Br	4330/23650	200	2.0	7.5	15.2	1.6	3.4
176	PE	V/Br	300/204	180	2.0	3.8	8.9	4.7	5.9
177	PE	V	204	150	8.0	3.8	9.3	5.4	4.6
178	PE	V	204	150	6.0	3.8	9.1	5.7	4.5
179	PE	V	4330	180	2.0	3.8	6.5	5.8	6.5
180	PE	V	4330	200	2.0	3.8	12.3	6.5	0.0
181	PE	V	12990	200	1.0	3.8	5.9	12.5	0.0
182	PE	V	204	150	4.0	3.8	4.4	13.9	0.0

【００７７】

実施例１８３～１８４

コバルト、マンガン、臭素触媒を用いて２０重量％酢酸－８０重量％オルトージクロロベンゼン溶液中でポリエチレンを酸化させることができる。加熱することにより５重量％のＰＥをこの混合物中に溶解させた。続いて空気中で酸化させた。表１６を参照されたい。実施例１０６～１１３で使用したものと同一のＰＥ源を表１６で使用した。

【００７８】

【表１９】

表１６

Co/Mn/Br 触媒を用いる 20 重量%酢酸/オルトージクロロベンゼン溶液中における
ポリエチレン(PE)からコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸への酸化

実施例	供給原料	触媒	触媒濃度, ppm	温度, C	間, hr	PE, 重量%	コハク酸収率, %	グルタル酸, 収率%	アジピン酸, 収率%
183	PE	Co/Mn/Zr/Br	589/549/1598/93	150	6.0	2.0	0.0	10.7	9.3
184	PE	Co/Mn/Zr/Br	589/549/1598/93	150	8.0	2.0	12.3	15.8	10.7

【００７９】

実施例１８５～１９０

バナジウム（メタバナジン酸アンモニウムとして）触媒およびバナジウム／臭化物触媒（４８重量％の臭化水素酸水溶液としての臭化物）を用いてポリビニルクロリド（ＰＶＣ）を水中で酸化させることができる。表１７を参照されたい。実施例１１４～１１５で使用したものと同一のＰＶＣ源を表１７で使用した。

【００８０】

【表２０】

表１７

バナジウム触媒および臭化バナジウム触媒を用いる水溶媒中における
ポリビニルクロリド(PVC)からギ酸、グリコール酸、コハク酸およびアジピン酸への酸化

実施例	試薬	触媒	触媒濃度, ppm	時間, hr	温度, C	[PVC], 重量 %	ギ酸, 収率, %	グリコール酸, 収率,%	コハク酸, 収率, %	アジピン酸, 収率, %
185	PVC	Co/Mn/Br	1179/1099/3196	2	200	7.61	2.87	9.00	1.8	0.00
186	PVC	V/Br	4330/23650	2	200	7.60	1.06	9.00	30.8	1.27
187	PVC	Co	7366	4	200	7.65	3.82	0.08	8.8	1.74
188	PVC	Co/Mn/Br	1179/1099/3196	4	200	7.66	2.46	0.44	5.9	1.15
189	PVC	HBr	23650	4	200	7.63	0.69	0.86	2.9	1.75
190	PVC	V/Br	4330/23650	4	200	7.59	0.71	0.00	38.4	1.34

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/10228 A2

(51) International Patent Classification⁷: C08F 8/00

(21) International Application Number: PCT/US01/23320

(22) International Filing Date: 25 July 2001 (25.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/221,156 27 July 2000 (27.07.2000) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **PARTENHEIMER, Walter** [US/US]; 16 Clermont Road, Wilmington, DE 19803 (US).

(74) Agent: **SIEGELL, Barbara, C.**; E.I. Dupont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(81) Designated States *(national)*: AU, CA, JP, US.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Declaration under Rule 4.17:
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AU, CA, JP, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)*

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/10228 A2

(54) **Title:** TRANSFORMATION OF POLYMERS TO USEFUL CHEMICALS BY OXIDATION

(57) **Abstract:** Polymeric materials are recycled by transformation to useful chemicals by oxidization in the liquid phase using acetic acid as a solvent and a metal bromide catalyst.

TITLE

TRANSFORMATION OF POLYMERS TO USEFUL CHEMICALS BY OXIDATION

FIELD OF INVENTION

The invention relates to a process for the production of useful chemicals from polymers, including salvage or waste polymeric material, comprising contacting the polymeric material with an oxidant in the presence of a metal bromide catalyst. The chemicals produced from the oxidation process can be utilized as monomers, solvents, and chemical intermediates.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Every year over 140 billion pounds of polymeric materials are produced worldwide. When polymeric materials reach a post-consumer or post-industrial stage, disposal of the polymeric materials can become a political and social issue in terms of allocation of landfill space and sensitivities to incineration. Recycling polymeric materials is an alternative option to disposal of this material is becoming an increasing problem, with landfill space decreasing and incineration prohibited by environmental regulations. Recyclingdisposal. However, recycling of polymeric materials is difficult due to the commingling of polymers with other materials and the expense expense of chemical reactions such as depolymerization, necessary to produce useful materials from waste polymers.

In view of the foregoing, there is a need for efficient processes to convert polymeric materials without the need to cleanly separate the polymeric materials from other types of material, and that will produce good yields of easily separated, useful products.

Metal bromide catalysts have been used to oxidize many types of nonpolymeric compounds, especially substituted alkylbenzenes to various products including the oxidation of alkyl to aldehydes, alkyl to alcohols, alkyl to acids, alcohol to acid, and aldehydes to acids (W. Partenheimer, *Catalysis Today*, 23(2), 69-158, (1995)). In U.S. Patent No. 5,414,113 metal bromide catalysts were used as part of a processes to produce terephthalic acid from polyester, but only to oxidize impurities remaining after hydrolytic depolymerization.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a process for the oxidation of polymeric material comprising contacting the polymeric material with an oxidant in the presence of a homogenous metal-catalyst under conditions promoting oxidation of the polymeric material.

The present invention is also directed to a process for the oxidation of polymeric material comprising contacting the polymeric material with an oxidant in the presence of a metal bromide catalyst comprising a source of bromide and at least one metal selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Hf, Ru, Te, Mo, Zn and Ce.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention is directed to an oxidation process for the production of useful chemicals from polymeric material, including salvage or waste polymeric material, comprising contacting the polymeric material with an oxidant in the presence of a metal catalyst, preferably a metal bromide catalyst. The useful chemicals produced can be used in a wide variety of industrial processes; such as but not limited to use as monomers, solvents, and chemical intermediates.

The degree of oxidation in the process of the present invention can be easily controlled by many variables such as temperature, pressure, catalyst concentration, selection of catalyst, and selection of solvent. Control over degrees of oxidation in similar processes is described in the review article by W. Partenheimer, *Catalysis Today*, vol. 23, no. 2, 69-158, (1995), which is incorporated by reference herein. Adjusting the degree of oxidation will allow the skilled person to select the useful chemicals that are produced. If a mild degree of oxidation is chosen, the polymer will become partially oxidized along the polymeric chain producing partially oxidized polymers, typically containing peroxide, alcohol, ketone or aldehyde functional groups which may improve polymer properties. Increasing the degree of oxidation will oxidize the polymeric chain into monomeric units containing carboxylic acids, alcohols, ketones or aldehydes and other compounds with oxygen containing functionalities. Further oxidation will result in monomer units containing largely carboxylic acids. A high degree of oxidation will produce carbon oxides (carbon monoxide and carbon dioxide).

The salvaged or waste polymeric material of the instant invention is herein defined as any polymer that contains a carbon backbone. This includes, but is not limited to, aminoresin, chloropolymer, epoxyresin, fluoropolymer, polyacetylene, polyacrylic, polyamic acid, polyamide, polyamine, polyanhydride, polyazomethine, polybenzimidazole, polybenzoxazole, polycarbodiimide, polycarbonate, polycyamurate, polyester, polyether, polyimide, polyisocyanurate, polyketone, polyolefin, polyphenyl, polyquinoxaline, polystyrene, polysulfonamide, polysulfone, polythioester, polythioether, polyurea, polyurethane, and polyvinyl polymers. Natural protein based and cellulose based

polymers are generally not suitable to the processes of the instant invention as they tend to oxidize completely to carbon dioxide and water.

The polymeric materials can be addition or condensation polymers, thermoplastic or thermoset polymers, homopolymers, copolymer or terpolymers, or single polymers or blends thereof. The polymeric material may also be linear, branched or crosslinked. Surface modifications may also be present.

Preferably, the polymeric material is comprised of polyamide, polyester, polyolefin, polycarbonate, or copolymers or blends thereof. Most preferably, the polymeric material is polyester, polyolefin, polyvinylchloride, polycarbonate, or copolymers or blends thereof.

The salvaged or waste polymeric material of the instant invention may be from any source, such as but not limited to wastes from the production of plastics materials, commercial packaging wastes of plastics materials, residues, mixed and pure portions from the plastics-processing industry, waste manufactured or commercial articles, and materials generated from recycling programs. The waste polymeric materials can be in any suitable form including shaped parts, laminates, composite materials, foils or sheets, or synthetic fibers, but may be used in any suitable form. It is preferred that the material be in the form of particles such as pellets, granules, powder or flakes derived from comminution or other mechanical breakdown of manufactured articles or waste material.

Although it is preferred that major impurities such as metal be separated from the salvaged or waste material before use, it may contain impurities such as pigments, glass fibers, fillers such as titanium oxide or zinc oxide, flame-proofing agents, pigment-containing printing inks, adhesives, and paper or other cellulose material. The polymeric material does not have to be cleansed of dirt, food waste, or other contamination present. A particular advantage of the instant invention is that the oxidation will effectively incinerate impurities such as food waste, paper, adhesives, and other organic contaminates often found on waste polymeric products. Inorganic contaminants and solid impurities remaining after oxidation can be easily separated from the final product, usually by filtration.

Any soluble, homogenous metal autoxidation catalyst can be used for the process of the invention. In general, these metal catalysts are chosen from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Hf, Ru, Te, Mo, Zn and Ce.

Each of the metal catalyst components can be provided in any of their known ionic or combined forms. Preferably the metal or metals are in a form that is soluble in the reaction solvent. Examples of suitable metal catalyst forms

include, but are not limited to, metal carbonate, metal acetate, metal acetate tetrahydrate, and metal bromide. Preferably metal acetate tetrahydrates are used. Other substances can be added to the metal catalyst such as bromide and NHPI (N-hydroxyphthalimide).

A preferred catalyst for the process of the instant invention is comprised of a source of bromine and at least one metal selected from the group consisting of Co, Mn, Ce, V and Ni, and optionally containing Zr, Hf, Ce, and Ni. More preferably the metal bromide catalyst contains Co or V. The addition of bromide generally increases the activity and selectivity of the catalyst used.

Metal bromide catalysts employed in the process of this invention comprise a soluble transition metal compound and soluble bromine-containing compound, as described in Partenheimer, *supra*. One metal or a combination of two or more metals may be present. Many such combinations are known and may be used in the processes of the instant invention. These metal bromide catalysts and their preparation are described further in Partenheimer, *supra*, in particular 9.pages 89-95. Preferably the metal is cobalt and/or manganese, optionally containing zirconium. More preferably, the catalyst is comprised of Co/Mn/Zr/Br in the molar ratios of 1.0/1.0/0.1/2.0. The amount of catalyst in the reaction mixture can be 59/55/203/4 ppm to 5900/5500/20000/390 ppm Co/Mn/Br/Zr, preferably 150/140/510/10 ppm to 2400/2200/8100/160 ppm (g of metal/g of solvent). As used herein, the molar ratio is the ratio of moles of the metals alone, not the metals as in their compound forms.

The source of bromide can be any compound that produces bromide ions in the reaction mixture. These compounds include, but are not limited to, hydrogen bromide, hydrobromic acid, sodium bromide, elemental bromine, benzyl bromide, and tetrabromoethane. Preferred is sodium bromide or hydrobromic acid. As used herein, the amount of bromine means the amount measured as Br. Thus, the molar ratio of bromine to total of the metals used in the catalyst is the moles of Br divided by the sum of the moles of the metal.

An unexpected advantage of the instant invention is the fact that the polymeric material does not have to dissolve in the solvent in order for the process to proceed. As described in Partenheimer, *supra*, pages 86-88, suitable solvents for use in the processes of the present invention, described above, generally have at least one component that contains a monocarboxylic acid functional group. The processes may be run in a solvent or solvent mixture that does not contain an acid group, provided that one of the reagents does contain such a group. Suitable solvents can also be aromatic acids such as benzoic acid and derivatives thereof.

A preferred solvent is an aliphatic C_2-C_6 monocarboxylic acid, such as but not limited to acetic acid, propionic acid, n-butyric acid, isobutyric acid, n-valeric acid, trimethylacetic acid, and caproic acid and mixtures thereof. Components of said mixtures can include benzene, acetonitrile, heptane, acetic anhydride, chlorobenzene, o-dichlorobenzene, and water. Most preferred as solvent is acetic acid. Another preferred solvent is water. Acetic acid is the usual solvent for the Co/Mn/Zr/Br catalyst.

The oxidant in the processes of the present invention is preferably an oxygen containing gas or gas mixture, such as, but not limited to air. Oxygen by itself is also a preferred oxidant. Other oxidants such as peroxides are also suitable.

A vanadium or vanadium/bromide catalyst can be used with water as a solvent. The amount of vanadium in the reaction mixture can be 100 ppm to 20,000 ppm V, preferably 200 ppm to 14,000 ppm (g of metal/g of solvent). For a vanadium/bromide catalyst the vanadium/bromide in the reaction mixture can be 100/200 to 3000/30,000 ppm, preferably 200/300 to 4000/25,000 ppm.

The processes of the instant invention described above can be conducted in the batch, semi-continuous or continuous mode. Reactors may be a continuously stirred reactor (CSTR) or plug flow reactor. As stated above, the polymeric material does not have to be completely dissolved in the solvent, but can be slurried or agitated. Preferred temperatures are about 50°C to about 250°C; more preferred is about 100°C to about 220°C. In general, increasing reaction time should increase yield. Pressure must be sufficiently high to keep the majority of the liquid in the reactor. If more than one polymeric material is present, they can be separated before the process is conducted, or the products can be separated after the reaction is complete. Separation can be performed by any means known in the art.

The following abbreviations are used herein:

BPA	Bisphenol A
DMSO	Dimethylsulfoxide
GC	Gas chromatography
GC/MS	Gas chromatography/mass spectroscopy
LC	Liquid chromatography
NDC	2,6-Naphthalenedicarboxylic acid
NHPI	N-hydroxyphthalimide
NMR	Nuclear magnetic resonance
PABA	4-Acetoxybenzoic Acid
PBT	Poly(butylene)terephthalate
PC	Poly(bisphenol A)carbonate
PE	Polyethylene

PEN	Poly(ethylene)naphthenate
PET	Poly(ethylene) terephthalate
PHBA	p-Hydroxybenzoic Acid
PP	Polypropylene
PS	Polystyrene
PVC	Polyvinylchloride
PVP	Polyvinylpyridine
TA	Terephthalic acid
THF	Tetrahydrofuran

The following non-limiting Examples are meant to illustrate the invention but are not intended to limit it in any way.

Materials and Methods

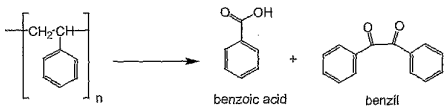
About 0.2-0.5 g of polymer feedstock was placed in 5.2 g of a solution containing cobalt(II) acetate tetrahydrate, manganese(II) acetate tetrahydrate, optionally zirconium(IV) acetate, and sodium bromide in proportions shown, and 0 to 10% water in acetic acid. This was placed in an agitated glass reactor. The reactor was heated to the specified temperature under 1000 psia given pressure of air for the specified amount of time. The reactor was then cooled and its contents prepared for analysis. If solids were present, the solution was filtered before analysis. The solids were air-dried analyzed by NMR and standard elemental analysis methods. The filtrates were analyzed by GC/MS and LC. Yields, unless otherwise specified, were calculated as follows: (100 x moles product)/(moles polymer repeat unit).

Terephthalic acid is virtually insoluble in acetic acid/water solutions at room temperature. The terephthalic acid yields from the reactions of PET and PBT, which are insoluble in the solvent used, were based on the amount of isolated solids at room temperature. The yields are estimates only since typically only 0.20 g of polymers was used initially. When co-oxidation of p-xylene with PET was performed, the solids were based on both the terephthalic acid content of the PET as well as the terephthalic acid formed from the p-xylene. The yield of the 2,6-naphthalenedicarboxylic acid formed in the reaction of PEN was determined using the same method as it is also very insoluble in acetic acid/water mixtures.

An estimation of the oligomer present in the solids during polyester oxidation (PET, PBT, PEN) was obtained by dissolving the isolated solids, obtained at the end of the experiment, in deuterated dimethylsulfoxide and obtaining its carbon and hydrocarbon NMR spectrum. The presence of oligomer was evidenced by the peaks at 4.5 tau units. The relative amount of oligomer in the solids was obtained from the integrated area at 4.5 tau units and that of

terephthalic acid by the integrated area at 8.0 tau units. The percent oligomer in the solids was thus calculated. PET is virtually insoluble in dimethylsulfoxide. If the sample was only partially soluble in DMSO the percent oligomer is given the 'greater than' sign (>).

EXAMPLES 1-12



polystyrene benzoic acid benzil

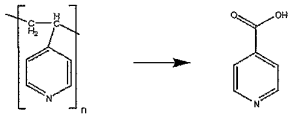
The results from the oxidation of three different sources of polystyrene are given in Table 1. The yields, as high as 73%, vary as a function of time and temperature. At the termination of most of the reactions there are a small amount of solids which are believed to be unreacted PS.

Table 1
Oxidation of Polystyrene (PS)

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time Hr	Pressure Psi	Initial Conc. Wgt%	Product Yields Mol%
1	(1)	407/379/1103/20	8.0	150	2	1000	3.8	benzoic acid, 7.1 benzil, 0.0
2	(1)	407/379/1103/20	8.0	180	2	1000	3.8	benzoic acid, 36 benzil, 0.49
3	(1)	407/379/1103/20	8.0	220	2	1000	3.8	benzoic acid, 73 benzil, 0.1
4	(1)	407/379/1103/20	8.0	220	5	1000	3.8	benzoic acid, 73 benzil, 0.0
5	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	0.5	1000	3.8	benzoic acid, 13 benzil, 0.6
6	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	1.0	1000	3.8	benzoic acid, 27 benzil, 1.5
7	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	2.0	1000	3.8	benzoic acid, 52 benzil, 3.0
8	(2)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	benzoic acid, 38 benzil, 2.3
9	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	benzoic acid, 59 benzil, 3.2
10	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	benzoic acid, 60 benzil, 2.5
11	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	benzoic acid, 62 benzil, 1.6
12	(3)	407/379/1103/0	8.0	205	3.0	1000	3.8	benzoic acid, 57 benzil, 2.6

Polymer sources:
(1) Polystyrene pellets (Aldrich, cat. no. 18,242-7)
(2) Black, rigid polystyrene plate, washed (Boston Market®, Golden, CO)
(3) Clear, rigid polystyrene cup (Legacy®)

EXAMPLES 13-16



The results of the reaction of Aldrich poly(4-vinylpyridine) (#22,696-3, 2% cross-linked) with air are given in Table 2. White solids were produced which were shown to be isonicotinic acid by NMR analysis. Maximum observed yield was 65%. The yield included the isonicotinic acid from the solids as well as that present in the filtrate.

Table 2
Oxidation of poly(4-vinyl)pyridine to isonicotinic acid

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Initial Conc., wgt%	Yield mol%
13	PVP(1)	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.68	33.3
14	PVP(1)	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.57	65.2
15	PVP(1)	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.51	62.0
16	PVP(1)	407/379/1103/20	8	220	5	1000	8.71	59.3

(1) Aldrich poly(4-vinylpyridine) (#22,696-3, 2% cross linked)

EXAMPLES 17-19

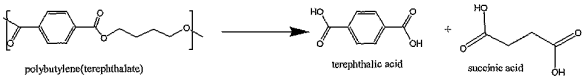
Oxidation of PEN produced solids which C,H-NMR analysis indicated were a mixture of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (NDC) and partially oxidized oligomer. Purer NDC can be obtained by using higher temperatures, longer reaction times, or higher catalyst concentrations. Co-oxidation of PEN with toluene and p-xylene produced solids which were shown by C,H-NMR analysis to be mixtures of NDC and benzoic acid, and NDC and terephthalic acid respectively. Only a trace of oligomer was detected in both cases. The data suggests that co-oxidation with methyl aromatic compounds oxidizes PEN more effectively than it is by itself. The conversion of toluene and p-xylene was >99% with 100% of the toluene being converted to benzoic acid. Based on the results of PET, glycolic and acetoxyacetic acid was also formed during PEN oxidation. Results are shown in Table 3.

Table 3
Oxidation of polyethylene(naphthenate) (PEN)

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp/time/ pressure, C, Hr, psi	Init. Conc. Wgt%	NDC yld, mol%	glycolic acid yld, mol %	acetoxyacetic acid, mol %	Foot-notes
17	PEN	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.91	100.0	1.48	3.69	1,3
18	PEN + toluene	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.86	72.0	1.27	5.67	2,5
19	PEN + p-xylene	407/379/1103/20	8	190/2/1000	3.82	100.0	1.79	11.3	3,5

1. DuPont Kaladex® PEN film, 1000/340 gauge
2. DuPont Kaladex® PEN film with added 9.4 wgt % toluene
3. DuPont Kaladex® PEN film with added 4.7 wgt % p-xylene
4. NMR analysis indicated mixture of 2,6-NDC and oligomer
5. NMR analysis indicated 2,6-NDC with trace of oligomer

EXAMPLES 20-28



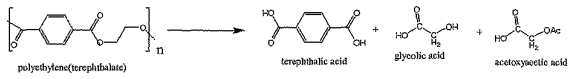
Results are shown in Table 4. Oxidation of PBT for 2 hrs produced solids, which upon C,H-NMR analysis d that they were a mixture of terephthalic acid (TA) and a trace of oligomer. Co-oxidation of PBT with toluene and p-xylene for 2 hrs produced solids which upon C,H-NMR analysis indicated that the recovered solids were only terephthalic acid (TA). All of the other solids reported on Table 1 contained a mixture of TA and oligomer. The data indicates that longer reaction times decreased the amount of oligomer in the solids obtained after reaction. The conversion of toluene and p-xylene in these experiments were >99% with 100% of the toluene being converted to benzoic acid. Products from PBT should additionally yield tetrahydrofuran by cyclization and succinic acid by oxidation.

Table 4
Oxidation of Polybutylene(terephthalate)

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Initial Conc., wgt%	Yield mol%	Succinic acid, mol %	Foot-notes
20	PBT	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.77	51.1	16.6	1,5
21	PBT + toluene	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.56	83.6	18.3	1,2,6
22	PBT+ p-xylene	407/379/1103/20	8	190	2	1000	3.49	84.8	17.50	1,3,6
23	PBT	407/379/1103/20	8	190	1	1000	4.49	N/A	8.10	1
24	PBT + toluene	407/379/1103/20	8	190	1	1000	3.88	N/A	14.0	1,2
25	PBT+ p-xylene	407/379/1103/20	8	190	1	1000	3.72	N/A	19.4	1,3
26	PBT	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.9	85.5	2.8	1, 4
27	PBT + toluene	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.29	56.0	6.7	1,2,4
28	PBT+ p-xylene	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.75	82.6	9.9	1,3,4

1. Crastin® 6134 PBT (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE) Intrinsic viscosity is 0.75 to 0.8.
2. Crastin® 6134 PBT with added 9.4 wgt % toluene
3. Crastin® 6134 PBT with added 4.7 wgt % p-xylene
4. NMR analysis indicated mixture of TA and oligomer
5. NMR analysis indicated TA with trace of oligomer
6. NMR analysis indicated only TA present.

EXAMPLES 29-97



The PET samples were oxidized by themselves and co-oxidized with toluene and p-xylene. Liquid GC analysis of the filtrates indicated that the conversion of p-xylene and toluene (when present) were greater than 100%. Benzoic acid yield (when toluene was present) was nearly 100%

The description of the reactions is given in Table 5 and the results in Table 6. The table exemplifies that more efficient conversion of PET to terephthalic acid occurs at 1) higher temperatures, 2) longer residence times, 3) higher initial PET concentrations, 4) co-oxidation with toluene and 5) co-oxidation with p-xylene.

The oxidation of cotton and paper was also evaluated in Comparative Examples 87-97. These samples were initially insoluble in the initial catalyst/acetic acid solution. After the oxidation, there were no solids remaining and it is assumed that the cotton and paper was oxidized to carbon oxides (carbon dioxide and carbon monoxide). This illustrates that fibers, such as clothes, that contain PET, when oxidized will result in solids that are essentially terephthalic acid.

Table 5
Oxidation of Polyethylene(terephthalate) (PET)

Ex.	Feedstock	Type Of PET	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Initial Conc. wgt%	[co-oxidant] wgt%
29	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	8.53	0.00
30	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.26	2.36
31	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.26	2.36
32	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	8.53	0.00
33	PET	lid	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.93	0.00
34	PET + p-xylene	lid	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	4.03	4.72
35	PET	lid	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.01	0.00
36	PET + p-xylene	lid	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.75	4.75
37	PET	lid	407/379/1103/0	8	205	2.0	1000	3.76	0.00
38	PET + p-xylene	lid	407/379/1103/0	8	205	2.0	1000	3.87	4.69
39	PET	lid	407/379/1103/0	8	205	3.0	1000	3.94	0.00
40	PET + p-xylene	lid	407/379/1103/0	8	205	3.0	1000	4.11	4.92
41	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.01	0.00
42	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	7.69	0.00
43	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	11.51	0.00
44	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	15.25	0.00
45	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	19.03	0.00
46	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.79	2.18
47	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	7.64	6.18
48	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	11.39	9.15
49	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.75	0.00
50	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.82	0.00
51	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.81	4.82
52	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	0.5	1000	3.88	4.80
53	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	0.00
54	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.85	0.00

55	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.87	4.80		
56	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.74	4.74		
57	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.78	0.00		
58	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.80	0.00		
59	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.77	4.81		
60	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.5	1000	3.85	4.73		
61	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.81	0.0		
62	PET	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.90	0.0		
63	PET + toluene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.86	9.4		
64	PET + p-xylene	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	5.1		
65	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.89	5.1		
66	PET	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.91	0.0		
67	PET	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.78	5.1		
68	PET + toluene	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.82	9.4		
69	PET + p-xylene	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.80	5.1		
70	PET + p-xylene	barium	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.88	5.1		
71	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.81	0.0		
72	PET	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.88	0.0		
73	PET + toluene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	3.86	9.4		
74	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.89	5.1		
75	PET + p-xylene	blue film	407/379/1103/0	8	205	1.0	1000	4.82	5.1		
76	PET	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	3.93	0.00		
77	PET + toluene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	4.02	9.43		
79	PET + p-xylene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	2.0	1000	4.34	4.80		
80	PET	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	4.13	0.00		
81	PET + toluene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	4.15	9.43		

82	PET + p-xylene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	1.0	1000	3.95	5.96		
83	PET	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	4.13	0.00		
84	PET + toluene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.96	9.43		
85	PET + p-xylene	recycled resin	407/379/1103/20	8	190	0.5	1000	3.86	4.97		
86	PET	shirt	407/379/1103/20	8	150	2.0	1000	2.82	0		
87	cotton	-	407/379/1103/0	8	150	2.0	1000	-	-		
88	paper	-	407/379/1103/0	8	150	2.0	1000	-	-		
89	PET	shirt	407/379/1103/0	8	180	2.0	1000	3.16	0		
90	cotton	-	407/379/1103/20	8	180	2.0	1000	-	-		
91	paper	-	407/379/1103/20	8	180	2.0	1000	-	-		
92	PET	shirt	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	3.05	0		
93	cotton	-	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	-	-		
94	paper	-	407/379/1103/20	8	220	2.0	1000	-	-		
95	PET	shirt	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	3.86	0		
96	cotton	-	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	-	-		
97	paper	-	407/379/1103/20	8	220	5.0	1000	-	-		

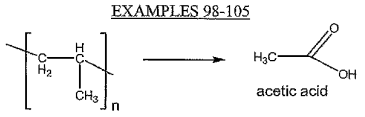
Polymer sources:
PET blue film: scrap NuPET® x-ray film containing blue anthraquinone dye. E. I. DuPont de Nemours, Wilmington DE
PET scrap white film filled with 18% barium sulfate. It also contains 137 ppm Mn, 2.6 ppm Sr and 300 ppm Sb. E. I. DuPont de Nemours, Wilmington DE
Lid: Clear rigid plate lid, Boston Market®, Golden, CO, washed before use.
Shirt: Used TownCraft white shirt composed of 50% Fortrel® polyester and 50% combed cotton.
Ground, recycled PET bottle resin: from Reprise Technology, EVC Compounds Ltd., Cheshire, UK

Table 6
Results from the Co/Mn/Br catalyzed Oxidation of Polyethylene(terephthalate) (PET)

Ex.	Feedstock	TA Yield %	Glycolic Acid Yld %	Acetoxyacetic Acid Yld, %	% Oligomer In Solids
29	PET	76.7	-	-	>26
30	PET + p-xylene	66.9	-	-	7.8
31	PET + p-xylene	77.7	-	-	3.0
32	PET	79.3	-	-	2.9
33	PET	63.4	1.29	5.58	>32
34	PET + p-xylene	85.3	2.61	6.51	7.5
35	PET	63.7	0.81	2.02	20.2
36	PET + p-xylene	88.5	1.31	-	0
37	PET	76.5	0.83	5.91	10.3
38	PET + p-xylene	89.0	0.88	4.54	1.3
39	PET	85.3	0.35	2.61	3.2
40	PET + p-xylene	90.6	0.61	2.87	1.1
41	PET	77.9	-	-	30.0
42	PET	79.9	-	-	18.2
43	PET	86.4	-	-	12.3
44	PET	87.2	-	-	5.9
45	PET	88.4	-	-	3.8
46	PET + p-xylene	136.3	-	-	9.0
47	PET + p-xylene	116.8	-	-	-
48	PET + p-xylene	81.5	-	-	4.6
49	PET	66	1.78	4.64	>33
50	PET	64	0.69	1.78	>29
51	PET + p-xylene	87	1.76	3.80	1.7
52	PET + p-xylene	86	1.55	2.24	0.6
53	PET	60	1.47	3.66	>33
54	PET	68	1.23	5.62	22.8
55	PET + p-xylene	85	0.37	3.80	4.9
56	PET + p-xylene	81	0.35	0.24	3.9
57	PET	67	1.72	5.00	27.6
58	PET	72	1.07	5.30	23.2
59	PET + p-xylene	82	1.69	4.40	4.6
60	PET + p-xylene	86	1.60	4.83	6.0
61	PET	89.6	1.83	5.16	29.0
62	PET	73.9	1.25	5.08	>21
63	PET + toluene	106.6	-	-	9.9
64	PET + p-xylene	83.3	-	-	2.1
65	PET + p-xylene	87.8	-	-	0.6
66	PET	71.4	-	-	>29
67	PET	67.5	1.49	7.02	>23
68	PET + toluene	105.9	-	-	>16
69	PET + p-xylene	88.1	-	-	3.6
70	PET + p-xylene	90.1	1.39	4.90	3.0
71	PET	73.4			>37

72	PET	74.0	0.92	7.95	33.6
73	PET + toluene	105.9	-	-	26.5
74	PET + p-xylene	92.3	-	-	8.0
75	PET + p-xylene	89.2	0.68	3.29	10.3
76	PET	75.1	0.91	6.41	>25
77	PET + toluene	66.7	0.22	1.54	4.4
79	PET + p-xylene	82.4	0.21	1.41	0.3
80	PET	86.0	-	-	>38
81	PET + toluene	99.8	-	-	>17
82	PET + p-xylene	83.7	-	-	8.2
83	PET	88.1	-	-	>37
84	PET + toluene	108.7	-	-	>8
85	PET + p-xylene	70.3	-	-	>10
86	PET	190.8	-	-	-
87	cotton	-	-	-	-
88	paper	-	-	-	-
89	PET	84.5	-	-	25.5
90	cotton	-	-	-	-
91	paper	-	-	-	-
92	PET	93.6	-	-	0.0
93	cotton	-	-	-	-
94	paper	-	-	-	-
95	PET	95.1	-	-	0.0
96	cotton	-	-	-	-
97	paper	-	-	-	-

EXAMPLES 98-105



polypropylene (PP) acetic acid

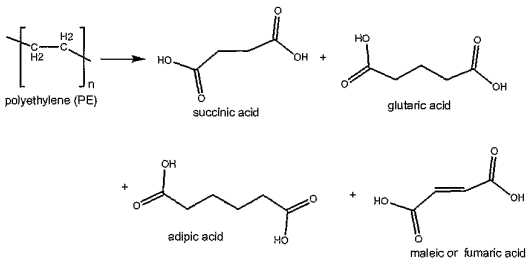
Aldrich polypropylene (#42,811-6, Average M_w, 12,000, Average M_n=5,000, viscosity at 190 C, 6.0 poise, density 0.902, m. p. 157 C, fine powder) was oxidized and the results given in Table 7. Yields to acetic acid as high as 70% are observed.

Table 7
Oxidation of Polypropylene (PP) to Acetic acid

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Initial Conc. wgt%	Conversion %	Yield %	Foot Note
98	PP	407/379/1103/0	0	150	2	1000	7.55	-	26	1
99	PP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.55	-	70	1
100	PP	407/379/1103/0	0	220	2	1000	9.43	73	14	2
101	PP	407/379/1103/0	0	220	2	1000	18.87	45	23	2
102	PP	407/379/1103/0	0	150	6	1000	9.43	96	56	2
103	PP	407/379/1103/0	0	180	4	1000	9.43	91	57	2
104	PP	407/379/1103/0	0	120	2	1000	7.55	-	20	3
105	PP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.55	-	22	3

1. Yield determined by performing reaction in deuteroacetic acid and adding an internal standard (toluene) and measuring its hydrogen NMR spectrum. Conversion of polypropylene is determined by isolated weight of unreacted polypropylene after reaction.
2. Yield determined by weight gain after subtracting the amount of water formed in reaction.
3. Yield determined by performing the reaction in propionic acid and measuring the amount of acetic acid formed by liquid GC.

EXAMPLES 106-113

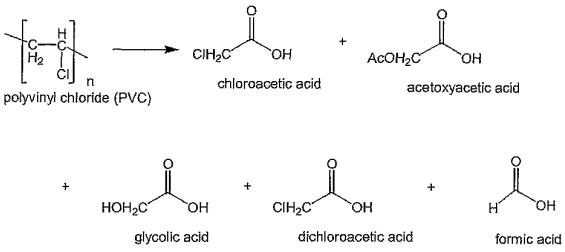


Aldrich 33/211-9 polyethylene (medium density/ m.p. 109-111°C/ d0.940/ fine powder) was oxidized to significant yields of succinic/ glutaric and adipic acids, see Table 8.

Table 8
Oxidation of Polyethylene (PE) to Succinic, fumaric, glutaric and adipic acids

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Init. Conc. Wgt%	Succinic, Yld,%	Fumaric, Yld,%	Glutaric, Yld,%	Adipic, Yld,%
106	polyethylene	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.86	11.76	0.18	10.04	7.05
107	polyethylene	407/379/1103/20	8	150	2	1000	7.67	10.36	0.14	6.51	8.12
108	polyethylene	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.88	15.36	0.10	4.68	1.08
109	polyethylene	407/379/1103/20	8	180	2	1000	7.69	8.91	0.43	0.46	5.04
110	polyethylene	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.82	0.00	0.00	0.00	0.00
111	polyethylene	407/379/1103/20	8	220	2	1000	7.63	1.47	0.10	1.06	1.24
112	polyethylene	407/379/1103/20	8	220	5	1000	3.84	13.12	0.34	3.13	0.21
113	polyethylene	407/379/1103/20	8	220	5	1000	7.62	6.79	0.27	4.80	4.20

EXAMPLES 114-115



Conditions and results are shown in Tables 9 and 10. Polyvinylchloride used was Aldrich #18,261-3, a fine powder with an inherent viscosity of 1.26, density of 1.385 and a molecular weight of 300,000. The mono- and di-chloroacetic acid was formed by the chlorine, from the PVC, reacting with the acetic acid solvent. The PVC also catalyzed the oxidation of the acetic acid to acetoxyacetic acid and glycolic acid.

Table 9
Oxidation of Polyvinylchloride to Chloroacetic acid, Glycolic acid, Acetoxyacetic acid, Dichloroacetic acid and Formic acid

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Initial Conc. wgt%
114	PVP	407/379/1103/0	0	180	2	1000	7.65
115	PVP	407/379/1103/0	0	210	2	1000	7.77

Table 10

Ex.	Chloroacetic Acid Yld,%	Acetoxyacetic Acid Yld,%	Glycolic Acid Yld,%	Formic Acid Yld,%
114	35	8.0	3.3	12.5
115	14	0.0	0.0	0.86

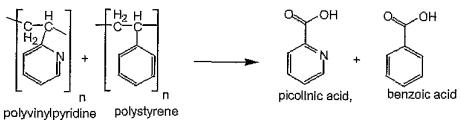
EXAMPLES 116-123

Results from the oxidation of poly(bisphenol A carbonate) to p-hydroxybenzoic acid and 4-acetoxybenzoic acid are given on Table 11. The yields were based on the analysis of the filtrates only. There were substantial amounts of solids after the reaction which were not been analyzed. The poly(bisphenol A carbonate) was obtained from Aldrich # 43,512-0.

Table 11
Oxidation of Poly(bisphenol A)carbonate to p-Hydroxybenzoic acid (PHBA), 4-acetoxybenzoic acid (PABA) and Bisphenol A (BPA)

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time hr	Pressure psi	Init. Conc. Wgt%	4-PHBA yld%	PABA yld.%	BPA yld.%
116	PBAC	407/379/1103/20	8	150	2	1000	7.62	0.06	0.00	3.61
117	PBAC	407/379/1103/20	0	180	5	1000	7.30	4.85	0.73	0.82
118	PBAC	407/379/1103/20	10	180	5	1000	7.04	10.3	0.15	0.71
119	PBAC	407/379/1103/20	8	180	2	1000	7.67	6.63	0.43	1.52
120	PBAC	407/379/1103/20	0	220	2	1000	7.45	6.91	0.50	3.58
121	PBAC	407/379/1103/20	10	220	2	1000	7.39	10.1	0.0	1.23
122	PBAC	407/379/1103/20	8	220	2	1000	7.69	9.26	0.100	0.290
123	PBAC	407/379/1103/20	8	220	5	1000	8.03	9.37	0.088	.245

EXAMPLES 124-129



Oxidation of 2-poly(vinyl)pyridine co-polymerized with 30% styrene is given on Table 12. Poly(2-vinylpyridine-co-styrene) was Aldrich #18,460,-8 which was granular with an average Mw of approximately 220,000 having a styrene content of 30%. Results of the reaction is given on Table 12. There were substantial amounts of solids after the reaction which had not been analyzed.

Table 12
Oxidation of 2-poly(vinyl)pyridine co styrene to Benzoic acid and Picolinic acid

Ex.	Feedstock	Co/Mn/Br/Zr ppm	Water %	Temp °C	Time Hr	Pressure Psi	Solids	Benzoic Acid Yld	Picolinic Acid Yld
124	PVP/PS	407/379/1103/20	8	150	2	1000	3.86	10.23	0.61
125	PVP/PS	407/379/1103/20	8	150	2	1000	13.18	1.26	0.45
126	PVP/PS	407/379/1103/20	8	180	2	1000	3.84	20.81	4.32
127	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	2	1000	3.79	80.99	1.47
128	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	2	1000	13.39	20.25	0.18
129	PVP/PS	407/379/1103/20	8	220	5	1000	3.73	74.68	0.69

EXAMPLES 130-149

The oxidation of polystyrene using non-bromide containing catalysts is given on Table 13. The feedstock was Aldrich polystyrene (18,242-7 Average Mw, 280,000). All metals were used as described previously. Ni was nickel(II); added as the acetate. NHPI is N-hydroxyphthalimide.

Table 13
Oxidation of Polystyrene (PS) using Non-bromide Containing catalysts

Ex.	Feedstock	Catalyst, ppm	Water,%	Time,Hr/Temp,C/ Air Pressure,Psi	Polymer, Wgt %	Benzoic Acid Yield, Mol %	Benzil Yield, Mol %
130	PS	Co, 2950	0	5/140/1000	3.83	1.0	0.04
131	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/140/1000	3.80	1.1	0.04
132	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/140/1000	3.80	12.3	0.38
133	PS	Co/Ce, 2950,250	0	5/140/1000	3.85	14.2	0.61
134	PS	Co/Ni, 2950,250	0	5/140/1000	3.85	1.2	0.04
135	PS	Ni, 2950	0	5/140/1000	3.82	0.2	0.01
136	PS	Co/NHPI, 2950,200	0	5/140/1000	3.85	3.7	0.16
137	PS	Co, 2950	0	5/140/1000	3.84	2.0	0.08
138	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/140/1000	3.82	2.4	0.07
139	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/140/1000	3.84	38.3	0.66
140	PS	Co, 2950	0	5/180/1000	3.78	9.1	0.21
141	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/180/1000	3.79	8.6	0.19
142	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/180/1000	3.80	56.3	0.05
143	PS	Co/Ce, 2950,250	0	5/180/1000	3.81	47.2	0.28
144	PS	Co/Ni, 2950,250	0	5/180/1000	3.80	8.2	0.15
145	PS	Ni, 2950	0	5/180/1000	3.89	1.2	0.09
146	PS	Co/NHPI, 2950,200	0	5/180/1000	3.89	11.3	0.39
147	PS	Co, 2950	0	5/180/1000	3.81	5.3	0.10
148	PS	Co/Zr, 2950,47	0	5/180/1000	3.82	4.2	0.06
149	PS	Co/Mn, 2950,137	0	5/180/1000	3.80	48.6	0.06

EXAMPLES 150-169

Polypropylene (PP) can be oxidized in water using vanadium (as ammonium metavanadate) and vanadium/bromide catalysts (bromide as 48 wgt % hydrobromic acid in water), see table 14. The same source of PP used in examples 98-105 were used in table 14. Yields to acetic acid as high as 50% are observed.

Table 14
Oxidation of Polypropylene (PP) to Acetic acid in Water Solvent using Vanadium and Vanadium Bromide Catalysts

example	feedstock	catalyst	Catalyst conc., ppm	temp, C	time,hr	[PP],wgt %	HOAc, yld,%
150	PP	V	204	160	4	3.83	38.1
151	PP	V	4330	160	4	3.92	42.6
152	PP	V/Br	204/300	160	4	3.78	38.8
153	PP	V/Br	1019/4330	160	4	3.80	42.2
154	PP	V/Br	1600/6800	160	4	3.82	46.3
155	PP	V	204	180	4	3.75	42.2
156	PP	V	4330	180	4	3.82	42.1
157	PP	V/Br	204/300	180	4	3.91	38.7
158	PP	V/Br	1019/4330	180	4	3.90	35.0
159	PP	V/Br	1600/6800	180	4	3.78	52.0
160	PP	V	204	220	2	3.93	36.1
161	PP	V	4330	220	2	3.80	39.8
162	PP	V/Br	204/300	220	2	3.77	43.3
163	PP	V/Br	1019/4330	220	2	3.78	44.5
164	PP	V/Br	1600/6800	220	2	3.76	49.8
165	PP	V	204	220	4	3.89	35.7
166	PP	V	4330	220	4	3.82	35.7
167	PP	V/Br	204/300	220	4	3.89	40.9
168	PP	V/Br	1019/4330	220	4	3.86	44.3
169	PP	V/Br	1600/6800	220	4	3.77	50.7

EXAMPLES 170-182

Polyethylene can be oxidized in water using vanadium (as ammonium metavanadate) and vanadium/bromide catalysts (bromide as 48 wgt % hydrobromic acid in water), see table 15. The same source of PE used in examples 106-113 were used in Table 15.

Table 15
Oxidation of Polyethylene (PE) to Succinic, Glutaric and Adipic acid in Water Solvent using Vanadium and Vanadium Bromide Catalysts

Exa,	reagent	catalyst	catalyst conc., ppm	temp, C	time,hr	PE, wgt %	succinic yld, %	glutaric, yld %	adipic, yld. %
170	PE	V	12990	180	2.0	3.8	7.2	14.0	8.6
171	PE	V/Br	204/300	150	8.0	3.8	9.7	5.6	7.8
172	PE	V	4330	200	1.0	3.8	6.3	7.2	8.6
173	PE	V	204	150	2.0	3.8	7.4	6.5	8.1
174	PE	V	4330	150	4.0	3.8	6.2	9.0	5.6
175	PE	V/Br	4330/23650	200	2.0	7.5	15.2	1.6	3.4
176	PE	V/Br	300/204	180	2.0	3.8	8.9	4.7	5.9
177	PE	V	204	150	8.0	3.8	9.3	5.4	4.6
178	PE	V	204	150	6.0	3.8	9.1	5.7	4.5
179	PE	V	4330	180	2.0	3.8	6.5	5.8	6.5
180	PE	V	4330	200	2.0	3.8	12.3	6.5	0.0
181	PE	V	12990	200	1.0	3.8	5.9	12.5	0.0
182	PE	V	204	150	4.0	3.8	4.4	13.9	0.0

EXAMPLES 183-184

Polyethylene can be oxidized in a 20 wgt % acetic acid- 80 wgt % ortho-dichlorobenzene solution using a cobalt, manganese, bromine catalyst. 5 wgt % of PE was dissolved in this mixture by heating. It was subsequently oxidized in air, see table 16. The same source of PE used in examples 106-113 was used in table 16.

Table 16
Oxidation of Polyethylene (PE) to Succinic, Glutaric and Adipic acid in 20% acetic acid/Ortho-dichlorobenzene solvent using a Co/Mn/Br catalyst

Example	feedstock	catalyst	catalyst conc., ppm	temp, C	time, hr	PE, wgt %	succinic acid yld, %	glutaric acid, yld %	adipic acid, yld. %
183	PE	Co/Mn/Zr/Br	589/549/1598/93	150	6.0	2.0	0.0	10.7	9.3
184	PE	Co/Mn/Zr/Br	589/549/1598/93	150	8.0	2.0	12.3	15.8	10.7

EXAMPLES 185-190

Polyvinylchloride (PVC) can be oxidized in water using vanadium (as ammonium metavanadate) and vanadium/bromide catalysts (bromide as 48 wgt % hydrobromic acid in water), see table 17. The same source of PVC was used in examples 114-115 was used in table 17.

Table 17
Oxidation of Polyvinylchloride (PVC) to Formic, Glycolic, Succinic and Adipic acids in Water Solvent using Vanadium and Vanadium Bromide Catalysts

ex.	reagent	catalyst	catalyst conc., ppm	time, hr	temp, C	[PVC], wgt %	formic acid, yld, %	glycolic acid, yld,%	succinic acid, yld,%	adipic acid, yld,%
185	PVC	Co/Mn/Br	1179/1099/3196	2	200	7.61	2.87	9.00	1.8	0.00
186	PVC	V/Br	4330/23650	2	200	7.60	1.06	9.00	30.8	1.27
187	PVC	Co	7366	4	200	7.65	3.82	0.08	8.8	1.74
188	PVC	Co/Mn/Br	1179/1099/3196	4	200	7.66	2.46	0.44	5.9	1.15
189	PVC	HBr	23650	4	200	7.63	0.69	0.86	2.9	1.75
190	PVC	V/Br	4330/23650	4	200	7.59	0.71	0.00	38.4	1.34

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for the oxidation of polymeric material comprising contacting the polymeric material with an oxidant in the presence of a homogenous metal-catalyst under conditions promoting oxidation of the polymeric material.

2. The process of Claim 1 wherein the metal catalyst comprises at least one metal selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Hf, Ru, Te, Mo, Zn and Ce.

3. The process of Claim 2 wherein the metal catalyst is comprised of at least one metal selected from the group consisting of Co, Mn, Ce, Zr and Ni.

4. The process of Claim 3 wherein the metal catalyst comprises at least one metal selected from group consisting of Co, Ni and V.

5. The process of Claim 2 wherein the metal catalyst is in the form of a metal acetate.

6. The process of Claim 1 wherein the metal catalyst further comprises a source of bromide.

7. The process of Claim 6 wherein the metal catalyst comprises at least one metal selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Hf, Ru, Te, Mo, Zn and Ce.

8. The process of Claim 7 wherein the metal catalyst comprises at least one metal selected from the group consisting of Co, Mn and V.

9. The process of Claim 8 further comprising Zr.

10. The process of Claim 7 wherein the metal catalyst comprises Co and Mn.

11. The process of Claim 10 further comprising Zr.

12. The process of Claim 7 wherein the oxidant is selected from the group consisting of air, oxygen and peroxide.

13. The process of Claim 12 wherein the oxidant is air.

14. The process of Claim 7 wherein the process is run in a solvent or solvent mixture comprised of at least one aliphatic C_2-C_6 monocarboxylic acid compound.

15. The process of Claim 14 wherein the process is run in acetic acid.

16. The process of Claim 1 wherein the polymeric material is selected from the group consisting of polyamide, polyester, polyolefin, polyvinylchloride, polycarbonate, and polymers and blends thereo

17. The process of Claim 16 wherein the polymeric material is selected from the group consisting of polyester, polyolefin, polyvinylchloride, polycarbonate and copolymers and blends thereof.

18. The process of Claim 7 wherein the metal catalyst is in a form selected from the group consisting of metal carbonate, metal acetate, metal acetate tetrahydrate and metal bromide.

19. The process of Claim 18 wherein the metal catalyst is in the form of a metal acetate tetrahydrate.

20. The process of Claim 7 wherein the source of bromide is selected from the group consisting of sodium bromide and hydrobromic acid.

21. The process of Claim 7 wherein the process is run in water.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/10228 A3

(51) International Patent Classification[7]: C08F 8/06, C08G 85/00

(21) International Application Number: PCT/US01/23320

(22) International Filing Date: 25 July 2001 (25.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/221,156 27 July 2000 (27.07.2000) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **PARTENHEIMER, Walter** [US/US]; 16 Clermont Road, Wilmington, DE 19803 (US).

(74) Agent: **SIEGELL, Barbara, C.**; E.I. Dupont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(81) Designated States *(national)*: AU, CA, JP, US.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Declaration under Rule 4.17:
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AU, CA, JP, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)*

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
18 April 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/10228 A3

(54) Title: TRANSFORMATION OF POLYMERS TO USEFUL CHEMICALS BY OXIDATION

(57) Abstract: Polymeric materials are recycled by transformation to useful chemicals by oxidization in the liquid phase using acetic acid as a solvent and a metal bromide catalyst.

【国際調査報告】

IN RNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. .onal Application No
PCT/US 01/23320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/06 C08G85/00

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)
IPC 7 C08F C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 10215 A (RESEARCH CORPORATION TECHNOLOGIES) 11 May 1994 (1994-05-11) page 3, line 1 - line 23 page 4, line 7 -page 5, line 19 page 10, line 15 -page 11, line 16 page 11, line 24 -page 13, line 14; claims 1-77 ---	1-21
X	US 3 423 382 A (S. CHIBNIK) 21 January 1969 (1969-01-21) the whole document ---	1-5
X	US 3 463 767 A (R. W. BUSH) 26 August 1969 (1969-08-26) the whole document --- -/--	1-5,16, 17

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in 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 document 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
14 February 2002	22/02/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Permentier, W

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

IN RNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. onal Application No
PCT/US 01/23320

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 636 640 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 February 1995 (1995-02-01) the whole document	1
A	US 5 004 797 A (F. RÖHRSCHEID) 2 April 1991 (1991-04-02) claims 1-23	1,6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 20, 16 November 1992 (1992-11-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 192589c, page 17; XP000376833 abstract & JP 04 136004 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 May 1992 (1992-05-11)	1,2,16, 21
A	US 5 814 707 A (J. M. J. FRÉCHET) 29 September 1998 (1998-09-29) column 5, line 33 - line 67 column 6, line 10 - line 25 column 7, line 3 - line 45; claims 1-3	1
A	US 5 414 113 A (J. L. BROEKER) 9 May 1995 (1995-05-09) cited in the application claims 1-21	1

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

IN RNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .ional Application No
PCT/US 01/23320

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9410215	A	11-05-1994	US	5376732 A	27-12-1994
			EP	0666873 A1	16-08-1995
			JP	8503011 T	02-04-1996
			WO	9410215 A1	11-05-1994
			US	5468814 A	21-11-1995
			US	5753780 A	19-05-1998
US 3423382	A	21-01-1969	NONE		
US 3463767	A	26-08-1969	NONE		
EP 636640	A	01-02-1995	EP	0636640 A1	01-02-1995
			AT	163950 T	15-03-1998
			AU	7513694 A	28-02-1995
			BR	9407205 A	17-09-1996
			CA	2168208 A1	09-02-1995
			CN	1133600 A	16-10-1996
			CZ	9600268 A3	15-05-1996
			DE	69317414 D1	16-04-1998
			DE	69317414 T2	08-10-1998
			DK	636640 T3	11-05-1998
			ES	2113475 T3	01-05-1998
			HU	73022 A2	28-06-1996
			JP	9500925 T	28-01-1997
			WO	9504089 A1	09-02-1995
			US	5652311 A	29-07-1997
US 5004797	A	02-04-1991	DE	3739796 A1	08-06-1989
			DE	3739797 A1	08-06-1989
			DE	3739800 A1	08-06-1989
			CA	1328880 A1	26-04-1994
			DE	3851343 D1	06-10-1994
			DE	3879113 D1	15-04-1993
			EP	0317884 A2	31-05-1989
			EP	0483106 A2	29-04-1992
			JP	1165544 A	29-06-1989
			JP	2744971 B2	28-04-1998
JP 04136004	A	11-05-1992	NONE		
US 5814707	A	29-09-1998	US	5679748 A	21-10-1997
			AT	199912 T	15-04-2001
			BR	9708524 A	03-08-1999
			CA	2249318 A1	16-10-1997
			CN	1215412 A	28-04-1999
			CZ	9803184 A3	15-09-1999
			DE	69704348 D1	26-04-2001
			DE	69704348 T2	12-07-2001
			EP	0891379 A1	20-01-1999
			ES	2154899 T3	16-04-2001
			JP	3228425 B2	12-11-2001
			JP	2000504059 T	04-04-2000
			PL	329171 A1	15-03-1999
			WO	9738026 A1	16-10-1997
			US	5807931 A	15-09-1998
			US	5814708 A	29-09-1998
US 5414113	A	09-05-1995	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		テーマコード（参考）
	Ｃ０７Ｃ 53/08	Ｃ０７Ｃ 53/08		
	Ｃ０７Ｃ 53/16	Ｃ０７Ｃ 53/16		
	Ｃ０７Ｃ 55/10	Ｃ０７Ｃ 55/10		
	Ｃ０７Ｃ 55/12	Ｃ０７Ｃ 55/12		
	Ｃ０７Ｃ 55/14	Ｃ０７Ｃ 55/14		
	Ｃ０７Ｃ 57/145	Ｃ０７Ｃ 57/145		
	Ｃ０７Ｃ 57/15	Ｃ０７Ｃ 57/15		
	Ｃ０７Ｃ 59/06	Ｃ０７Ｃ 59/06		
	Ｃ０７Ｃ 59/125	Ｃ０７Ｃ 59/125	E	
	Ｃ０７Ｃ 63/06	Ｃ０７Ｃ 63/06		
	Ｃ０７Ｃ 63/26	Ｃ０７Ｃ 63/26	E	
	Ｃ０７Ｃ 63/38	Ｃ０７Ｃ 63/38		
	Ｃ０７Ｄ 213/807	Ｃ０７Ｄ 213/807		
//	Ｃ０７Ｂ 61/00	Ｃ０７Ｂ 61/00	３００	
	Ｃ０８Ｌ 23:00	Ｃ０８Ｌ 23:00		
	Ｃ０８Ｌ 27:00	Ｃ０８Ｌ 27:00		
	Ｃ０８Ｌ 67:00	Ｃ０８Ｌ 67:00		
	Ｃ０８Ｌ 69:00	Ｃ０８Ｌ 69:00		
	Ｃ０８Ｌ 77:00	Ｃ０８Ｌ 77:00		

Ｆターム(参考) 4F301 AA12 AA17 AA25 AA26 AA27 CA09 CA23 CA32 CA41 CA64
4G069 AA06 BA21A BA21B BB06A BB06B BC02B BC31A BC32A BC35A BC43A
BC50A BC51A BC51B BC52A BC54A BC58A BC59A BC62A BC62B BC66A
BC67A BC67B BC68A BC70A BD10A BD13A BD13B BE08A BE08B CB07
DA02 FA01
4H006 AA02 BA07 BA08 BA10 BA12 BA14 BA16 BA18 BA23 BA32
BA37 BB17 BC10 BC34 BJ50 BM10 BM72 BN10 BS10 BS30
4H039 CA62 CA65 CC30 CC40