



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월03일
 (11) 등록번호 10-0754303
 (24) 등록일자 2007년08월27일

(51) Int. Cl.
 C08J 11/18(2006.01) C08J 11/10(2006.01)
 C07C 63/307(2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7012018
 (22) 출원일자 2005년06월24일
 심사청구일자 2006년01월02일
 번역문제출일자 2005년06월24일
 (65) 공개번호 10-2005-0085901
 공개일자 2005년08월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/041283
 국제출원일자 2003년12월23일
 (87) 국제공개번호 WO 2004/060987
 국제공개일자 2004년07월22일
 (30) 우선권주장
 10/330,853 2002년12월26일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US 5728917 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션
 미국 10504 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드
 더 보드 오브 트러스티스 오브 더 리랜드 스탠포드 주니어 유니버시티
 미국 94305 캘리포니아 스탠포드
 (72) 발명자
 헤드릭 제임스 엘
 미국 캘리포니아주 94588 플리센톤 밸리 오크 로드 2031
 킬리키란 피나르
 독일 89077 올름 아파트 9 하인리히슈트라쎄 7
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 강승욱, 김성기

전체 청구항 수 : 총 10 항

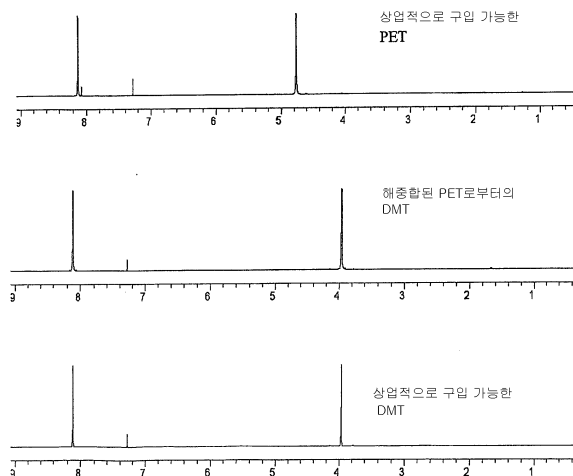
심사관 : 박노춘

(54) 친핵성 시약을 이용한 친전자성 결합을 함유하는 중합체의 촉매 해중합

(57) 요약

중합체 분해로부터 생성되는 불필요한 부산물의 생산이 최소화되고, 촉매 및 친핵성 시약의 존재하에서 친전자성 결합을 함유하는 중합체의 해중합을 수행하기 위한 방법이 제공된다. 반응은 80°C 미만의 온도에서 수행될 수 있고, 일반적으로 유기, 비금속 촉매의 사용을 포함하여, 해중합 생성물(들)이 금속 오염물이 거의 없도록 한다. 예시적인 해중합 방법에서, 촉매는 N-복소환 카르벤과 같은 카르벤 화합물이거나, 또는 카르벤 화합물에 대한 전구체이다. 방법은 폴리에스테르, 폴리아미드 등의 분해에 사용되는 것들과 같은 최근의 재활용 기술에 중요한 대안을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나이스 그레고리 더블유

미국 캘리포니아주 95119 새너제이 70-233 버널 로
드 117

웨이마우스 로버트 엠

미국 캘리포니아주 94306 팔로 알토 알거 드라이브
420

(56) 선행기술조사문헌

US 4883851 A

US 4945135 A

특허청구의 범위

청구항 1

친전자성 결합을 함유하는 주쇄를 갖는 중합체를 친핵성 시약, 및 실질적으로 금속 오염물이 없는 해중합 생성물을 얻는 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 중합체의 해중합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 친전자성 결합은 독립적으로 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 치환된 우레탄 결합, 포스페이트 결합, 아미도 결합, 치환된 아미도 결합, 티오에스테르 결합, 설포네이트 에스테르 결합, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서, 중합체가 폴리에스테르가 되도록 적어도 일부의 친전자성 결합이 에스테르 결합인 것인 방법.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항에 있어서, 폴리에스테르가 단독중합체가 되도록 모든 친전자성 결합이 에스테르 결합인 것인 방법.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항에 있어서, 폴리에스테르가 공중합체가 되도록 적어도 일부의 친전자성 결합은 에스테르 결합 이외의 것인 방법.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제6항에 있어서, 화합물은 하나의 친핵성 부분을 함유하는 것인 방법.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서, 친핵성 부분은 히드록실기인 것인 방법.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제6항에 있어서, 화합물은 두개의 친핵성 부분을 함유하는 것인 방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 친핵성 부분은 히드록실기인 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 촉매는 카르벤, 카르벤 전구체, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제11항에 있어서, 촉매는 카르벤인 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 카르벤은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 I



상기 화학식에서,

E^1 및 E^2 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 및 E^2 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^2 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^2 는, E^1 및 E^2 가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌로부터 선택되고;

L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 15

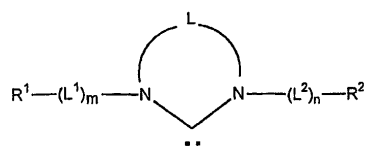
청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서, x 및 y는 1이고, E^1 및 E^2 는 카르벤이 N-복소환 카르벤이 되도록 결합 부분을 통해 결합된 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, N-복소환 카르벤은 하기 화학식 II의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 II



상기 화학식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분

지쇄형 C₄-C₃₀ 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드로카르빌, 고리형 C₅-C₃₀ 히드로카르빌, 치환된 고리형 C₅-C₃₀ 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드로카르빌로부터 선택되고;

L은 결합 부분이고, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌 링커로부터 선택되며, 여기서 L내 인접한 원자 상의 둘 이상의 치환체는 결합되어 추가의 고리형 기를 형성할 수 있고;

L¹ 및 L²중 하나는 저급 알킬렌이고, 나머지 하나는 저급 알킬렌 또는 O이며;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1인 것인 방법.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

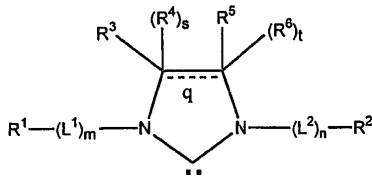
제16항에 있어서,

N-복소환 카르벤이 하기 화학식 III의 구조를 갖도록

R¹ 및 R²는 독립적으로 2차 C₃-C₁₂ 알킬, 3차 C₄-C₁₂ 알킬, C₅-C₁₂ 아릴, 치환된 C₅-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₈ 알카릴, 치환된 C₆-C₁₈ 알카릴, C₅-C₁₂ 지환족 고리, 및 치환된 C₆-C₁₂ 지환족 고리로부터 선택되고;

L은 -CR³R⁴-CR⁵R⁶- 또는 -CR³=CR⁵-(여기서, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂ 알킬이거나, 또는 R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶중 임의의 둘은 함께 결합하여 치환된 또는 비치환된, 포화된 또는 불포화된 고리를 형성할 수 있음)인 것인 방법:

화학식 III



상기 화학식에서, q는 임의의 이중 결합이고, s는 0 또는 1이며, t는 0 또는 1이고, 단, q가 존재할 경우, s 및 t는 0이고, q가 부재일 경우, s 및 t는 1이다.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제17항에 있어서,

R¹ 및 R²는 독립적으로 C₅-C₁₂ 아릴, 모노-, 디- 및 트리-저급 알킬-치환된 C₅-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알카릴, 및 모노-, 디- 및 트리-저급 알킬-치환된 C₆-C₁₂ 알카릴로부터 선택되고;

m 및 n은 0이고;

R³ 및 R⁴는 수소인 것인 방법.

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항에 있어서, E¹ 및 E²는 독립적으로 N 또는 NR^E이고, 카르벤이 N-복소환 카르벤이 되도록 결합되지 않은 것인 방법.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항에 있어서, E¹은 NR^E인 것인 방법.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

R^E는 알콧시, 치환된 알콧시, 아틸옥시, 치환된 아틸옥시, 아랄콧시 또는 치환된 아랄콧시이고;

E²는 N이고;

x는 0이고;

y는 1이고;

E¹ 및 E²는 치환된 또는 비치환된 저급 알킬렌 또는 저급 알케닐렌 결합을 통해 결합된 것인 방법.

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제21항에 있어서,

R^E는 저급 알콧시 또는 단환식 아틸-치환된 저급 알콧시이고;

E¹ 및 E²는 부분 -CR³R⁴-CR⁵R⁶- 또는 -CR³=CR⁵- (여기서, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 수소, 할로겐 및 C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택됨)를 통해 결합되고;

n은 1이고;

L²는 저급 알킬렌이고;

R²는 단환식 아틸 또는 치환된 단환식 아틸인 것인 방법.

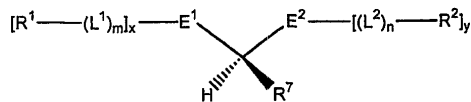
청구항 23

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 24

제23항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PI의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PI



상기 화학식에서,

E¹ 및 E²는 독립적으로 N, NR^E, O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아틸이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E¹ 및 E² 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E¹ 및 E²가 O 또는 S가 아닐 경우, E¹ 및 E²는, E¹ 및 E²가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R¹ 및 R²는 독립적으로 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분

지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌로부터 선택되고;

L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n 은 독립적으로 0 또는 1이고;

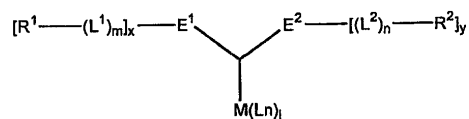
R^7 은 하나 이상의 전자-끌기 치환체로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아탈킬 또는 헤테로아탈킬로부터 선택되고,

또한 여기서 상기 접촉은 염기의 존재하에서 수행된다.

청구항 25

제23항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PII의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PII



상기 화학식에서,

E^1 및 E^2 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y 는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 및 E^2 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^2 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^2 는, E^1 및 E^2 가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌로부터 선택되고;

L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n 은 독립적으로 0 또는 1이고;

M은 금속이고;

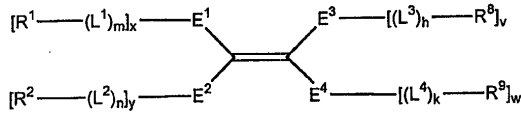
Ln 은 중성 또는 음이온성 리간드이고;

j 는 M에 결합된 리간드의 수이고, 여기서 j 가 1 초과인 경우, Ln 은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

청구항 26

제23항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PIII의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PIII



상기 화학식에서,

E^1 , E^2 , E^4 및 E^5 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴 이고, x, y, v 및 w는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 , E^2 , E^4 및 E^5 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^4 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^4 는 결합 부분을 통해 결합되어 복소환 고리를 형성할 수 있고, E^2 및 E^5 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^2 및 E^5 는 결합 부분을 통해 결합되어 복소환 고리를 형성할 수 있음),

R^1 , R^2 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌로부터 선택되고;

L^1 , L^2 , L^4 및 L^5 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드록아르빌렌, 치환된 히드록아르빌렌, 이중 원자-함유 히드록아르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드록아르빌렌으로부터 선택되고;

h, k, m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 27

친전자성 결합을 함유하는 주쇄를 갖는 중합체를 80°C 이하의 온도에서 친핵성 시약 및 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 중합체의 해중합 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 온도는 60°C 이하인 것인 방법.

청구항 29

청구항 29은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제28항에 있어서, 온도는 30°C 이하인 것인 방법.

청구항 30

청구항 30은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제27항에 있어서, 친전자성 결합은 독립적으로 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 치환된 우레탄 결합, 포스페이트 결합, 아마이드 결합, 치환된 아마이드 결합, 티오에스테르 결합, 설포네이트 에스테르 결합, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 31

청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제29항에 있어서, 중합체가 폴리에스테르가 되도록 적어도 일부의 친전자성 결합이 에스테르 결합인 것인 방법.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제31항에 있어서, 폴리에스테르가 단독중합체가 되도록 모든 친전자성 결합이 에스테르 결합인 것인 방법.

청구항 33

청구항 33은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제31항에 있어서, 폴리에스테르가 공중합체가 되도록 적어도 일부의 친전자성 결합은 에스테르 결합 이외의 것인 방법.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제30항에 있어서, 친핵성 시약은 히드록실기, 아미노기 및 설프히드릴기로부터 선택된 하나 이상의 친핵성 부분을 함유하는 화합물인 것인 방법.

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제34항에 있어서, 화합물은 하나의 친핵성 부분을 함유하는 것인 방법.

청구항 36

청구항 36은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제35항에 있어서, 친핵성 부분은 히드록실기인 것인 방법.

청구항 37

청구항 37은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제34항에 있어서, 화합물은 두개의 친핵성 부분을 함유하는 것인 방법.

청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제37항에 있어서, 친핵성 부분은 히드록실기인 것인 방법.

청구항 39

청구항 39은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제27항에 있어서, 촉매는 카르벤, 카르벤 전구체, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 40

청구항 40은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

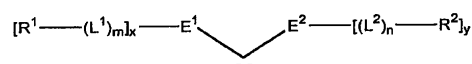
제39항에 있어서, 촉매는 카르벤인 것인 방법.

청구항 41

청구항 41은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제40항에 있어서, 카르벤은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 I



상기 화학식에서,

E^1 및 E^2 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 및 E^2 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^2 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^2 는, E^1 및 E^2 가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌로부터 선택되고;

L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드록아르빌렌, 치환된 히드록아르빌렌, 이중 원자-함유 히드록아르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드록아르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 42

청구항 42은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제41항에 있어서, E^1 및 E^2 는 N인 것인 방법.

청구항 43

청구항 43은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

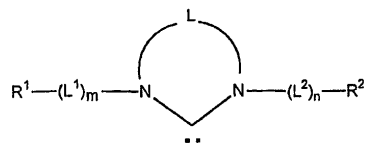
제42항에 있어서, x 및 y는 1이고, E^1 및 E^2 는 카르벤이 N-복소환 카르벤이 되도록 결합 부분을 통해 결합된 것인 방법.

청구항 44

청구항 44은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제43항에 있어서, N-복소환 카르벤은 하기 화학식 II의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 II



상기 화학식에서,

L은 결합 부분이고, 히드록아르빌렌, 치환된 히드록아르빌렌, 이중 원자-함유 히드록아르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드록아르빌렌 링커로부터 선택되며, 여기서 L내 인접한 원자 상의 둘 이상의 치환체는 결합되어 추가의 고리형 기를 형성할 수 있고;

L^1 및 L^2 는 저급 알킬렌이며;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1인 것인 방법.

청구항 45

청구항 45은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

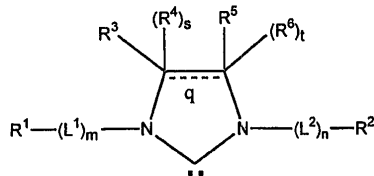
제44항에 있어서,

N-복소환 카르벤이 하기 화학식 III의 구조를 갖도록

R^1 및 R^2 는 독립적으로 2차 C₃-C₁₂ 알킬, 3차 C₄-C₁₂ 알킬, C₅-C₁₂ 아릴, 치환된 C₅-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₈ 알카릴, 치환된 C₆-C₁₈ 알카릴, C₅-C₁₂ 지환족 고리, 및 치환된 C₆-C₁₂ 지환족 고리로부터 선택되고;

L은 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 또는 $-CR^3=CR^5-$ (여기서, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂ 알킬이거나, 또는 R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 중 임의의 둘은 함께 결합하여 치환된 또는 비치환된, 포화된 또는 불포화된 고리를 형성할 수 있음)인 것인 방법:

화학식 III



상기 화학식에서, q는 임의의 이중 결합이고, s는 0 또는 1이며, t는 0 또는 1이고, 단, q가 존재할 경우, s 및 t는 0이고, q가 부재일 경우, s 및 t는 1이다.

청구항 46

청구항 46은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제45항에 있어서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 C₅-C₁₂ 아릴, 모노-, 디- 및 트리-저급 알킬-치환된 C₅-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알카릴, 및 모노-, 디- 및 트리-저급 알킬-치환된 C₆-C₁₂ 알카릴로부터 선택되고;

m 및 n은 0이고;

R^3 및 R^4 는 수소인 것인 방법.

청구항 47

청구항 47은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제46항에 있어서, E^1 및 E^2 는 독립적으로 N 또는 NR^E 이고, 카르벤이 N-복소환 카르벤이 되도록 결합되지 않은 것인 방법.

청구항 48

청구항 48은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제41항에 있어서, E^1 은 NR^E 인 것인 방법.

청구항 49

청구항 49은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제48항에 있어서,

R^E 는 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 아랄콕시 또는 치환된 아랄콕시이고;

E^2 는 N이고;

x는 0이고;

y는 1이고;

E¹ 및 E²는 치환된 또는 비치환된 저급 알킬렌 또는 저급 알케닐렌 결합을 통해 결합된 것인 방법.

청구항 50

청구항 50은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서,

R^E는 저급 알콕시 또는 단환식 아릴-치환된 저급 알콕시이고;

E¹ 및 E²는 부분 -CR³R⁴-CR⁵R⁶- 또는 -CR³=CR⁵-(여기서, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 수소, 할로겐 및 C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택됨)를 통해 결합되고;

n은 1이고;

L²는 저급 알킬렌이고;

R²는 단환식 아릴 또는 치환된 단환식 아릴인 것인 방법.

청구항 51

청구항 51은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

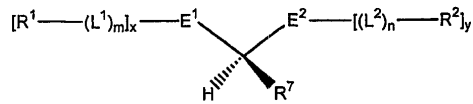
제39항에 있어서, 촉매는 카르벤 전구체인 것인 방법.

청구항 52

청구항 52은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제51항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PI의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PI



상기 화학식에서,

E¹ 및 E²는 독립적으로 N, NR^E, O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E¹ 및 E² 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E¹ 및 E²가 O 또는 S가 아닐 경우, E¹ 및 E²는, E¹ 및 E²가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R¹ 및 R²는 독립적으로 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드رو카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌로부터 선택되고;

L¹ 및 L²는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드رو카르빌렌, 치환된 히드رو카르빌렌, 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고;

R⁷은 하나 이상의 전자-끌기 치환체로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아랄킬 또는 헤테로아랄킬로

부터 선택되고,

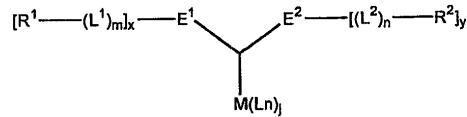
또한 여기서 상기 접촉은 염기의 존재하에서 수행된다.

청구항 53

청구항 53은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제51항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PII의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PII



상기 화학식에서,

E^1 및 E^2 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 및 E^2 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^2 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^2 는, E^1 및 E^2 가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드록아르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드록아르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드록아르빌로부터 선택되고;

L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드록아르빌렌, 치환된 히드록아르빌렌, 이중 원자-함유 히드록아르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드록아르빌렌으로부터 선택되고;

m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고;

M은 금속이고;

L_n 은 중성 또는 음이온성 리간드이고;

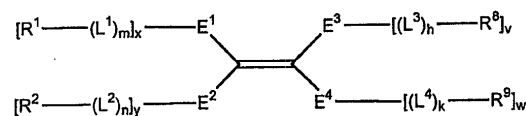
j는 M에 결합된 리간드의 수이고, 여기서 j가 1 초과인 경우, L_n 은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제51항에 있어서, 카르벤 전구체는 하기 화학식 PIII의 구조를 갖는 것인 방법:

화학식 PIII



상기 화학식에서,

E^1 , E^2 , E^4 및 E^5 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x, y, v 및 w는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 , E^2 , E^4 및 E^5 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^4 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^4 는 결합 부분을 통해 결합되어 복소환 고리를 형성할 수

있고, E^2 및 E^5 가 0 또는 S가 아닐 경우, E^2 및 E^5 는 결합 부분을 통해 결합되어 복소환 고리를 형성할 수 있음),

R^1 , R^2 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 분지쇄형 C_3 - C_{30} 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C_3 - C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4 - C_{30} 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4 - C_{30} 히드로카르빌, 고리형 C_5 - C_{30} 히드로카르빌, 치환된 고리형 C_5 - C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1 - C_{30} 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1 - C_{30} 히드로카르빌로부터 선택되고;

L^1 , L^2 , L^4 및 L^5 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

h , k , m 및 n 은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

명세서

<1> **정부 지원의 승인**

<2> 본 발명은 부분적으로 국립 과학 재단(협동 합의 번호 DMR-980677)로부터의 승인 하에서 정부 지원으로 수행되었다. 따라서, 정부는 본 발명에 대해 특정 권리를 가질 수 있다.

<3> **기술 분야**

<4> 본 발명은 일반적으로 중합체의 해중합, 및 더욱 상세하게는 친핵성 시약을 이용하여 중합체를 해중합하기 위한 유기촉매 방법에 관한 것이다. 본 발명은 간단하면서 편리한 중합체의 분해 방법을 필요로 하는 화학 및 화학 폐기물 처리, 플라스틱 재활용 및 제조 공정을 비롯한 수많은 분야에 적용 가능하다.

<5> **배경기술**

<6> 모든 분야의 기술 발전은 많은 복잡한 생태학적 이슈를 계속하여 제공하고 있다. 결과적으로, 폐기물 처리 및 공해 방지는 21세기의 가장 중요한 두개의 과제이다. 넘쳐나는 양의 플라스틱 쓰레기는 많은 공동체가 직면한 매립 공간의 극단적인 부족에 크게 기여해왔다. 예컨대, 카페트, 의류, 타이어 코드, 탄산음료 병 및 기타 용기, 필름, 자동차용품, 전자제품, 디스플레이 등에 널리 사용되는 공학 열가소성 수지인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(폴리(옥시-1,2-에탄디일-옥시카르보닐-1,4-디페닐렌카르보닐), 즉 PET는 2002년에만 매립지에 1조 파운드 이상의 쓰레기를 제공할 것이다. PET의 세계적 생산량은 매년 10%의 비율로 증가하고 있고, 전자제품 및 자동차용품에의 사용이 증가하고 있으며, 이 비율은 매년 15%씩 크게 증가할 것으로 예상된다. 흥미롭게도 전구체 단량체는 단지 약 2%의 석유 스트림을 나타낸다. 더욱이, PET 및 기타 폴리에스테르와 같은 일용 중합체를 재활용하는 수요를 나타내는 유기 용매, 할로겐화 용매, 물 및 에너지 소비 사용의 급증은 환경적으로 책임감 있고, 에너지 효율이 높은 재활용 공정에 대한 수요를 생성시켰다. 문헌[Nadkarni (1999) *International Fiber Journal* 14(3)] 참조.

<7> PET의 재활용 전략의 연구에 상당한 노력이 투자되었고, 이들 노력은 세계의 상업적 선택안을 제공하였다; 기계적, 화학적 및 에너지 재활용. 에너지 재활용은 단지 발열 함량에 대해 플라스틱을 연소시킨다. 가장 널리 퍼진 접근법인 기계적 재활용은 중합체를 분말로 분쇄한 후, "미사용" PET와 혼합하는 단계를 포함한다. 문헌[Mancini et al. (1999) *Materials Research* 2(1): 33-38] 참조. 많은 화학 회사들은 공장당 약 50,000톤/년의 비율로 PET를 재활용하기 위해 이 공정을 이용한다. 유럽에서는 2002년도의 모든 새로운 포장 재료는 15%의 재활용 물질을 함유해야 한다. 그러나, 성공적인 재활용 단계는 상당한 중합체 분해를 일으키고, 차례로 소정의 기계적 특성의 손실을 일으킴이 증명되었다. 화학 분해를 이용한 재활용은 중합체를 출발 물질 또는 적어도 비교적 짧은 올리고머 성분으로 해중합하는 공정을 포함한다. 명백하게, 이 공정이 가장 바람직하나, 강염기로 이루어진 촉매, 또는 유기 티탄과 같은 유기금속 착체와 함께 고온 및 고압이 요구되기 때문에, 이는 가장 제어하기 어려운 공정이다. 문헌[Sako et al. (1997) *Proc. Of the 4th Int'l Symposium on Supercritical Fluids*, pp. 107-110] 참조. 이러한 촉매를 사용하면 상당한 양의 원하지 않는 부산물이 생성되고, 따라서 이들 방법에 의해 처리된 물질은 일반적으로 의학 물질 또는 음식물 포장에 사용하기에 부적절하므로, 용도에 제한을 받는다. 더욱이, 해중합을 실시하기 위해 요구되는 에너지는 반드시 지속성 논쟁을 제거한다.

<8> 따라서, 개선된 해중합 방법에 대한 수요가 당업계에 존재한다. 이상적으로는, 이러한 방법은 잠재적 문제가 되

는 상당한 양의 부산물을 발생시키는 과도한 반응 조건, 금속 촉매의 사용, 또는 공정을 포함하지 않을 것이다.

<9>

발명의 개요

<10> 본 발명은 상기한 당업계의 수요에 관한 것으로, 따라서 중합체 분해로 인해 생기는 불필요한 부산물의 생성을 최소화하는 온화한 조건을 이용하는 효율적인 촉매 해중합 반응을 제공한다. 비금속 촉매가 사용되는 것이 바람직하고, 바람직한 구체예에서 해중합 생성물은 금속 오염물이 거의 없기 때문에, 반응은 80°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 본 명세서에 개시된 수많은 카르벤 촉매에 대해, 해중합 반응은 60°C 이하, 심지어는 30°C 이하, 예컨대 실온의 온도에서 수행될 수 있다.

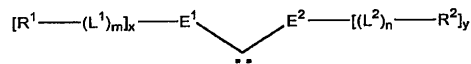
<11> 더욱 상세하게는, 본 발명의 하나의 구체예에서, 80°C 미만의 온도에서 친전자성 결합을 함유하는 주쇄를 갖는 중합체와 친핵성 시약 및 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는 중합체의 해중합 방법이 제공된다. 이 방법의 가장 중요한 용도는 (모든 친전자성 결합이 에스테르 결합인) 단독중합체 폴리에스테르 및 (일부 친전자성 결합이 에스테르 결합이고, 나머지 친전자성 결합이 에스테르 결합이 아닌) 폴리에스테르 공중합체를 포함하는 중합체의 해중합에서의 용도이다.

<12> 본 발명의 관련 구체예에서, 친전자성 결합을 함유하는 주쇄를 갖는 중합체를 친핵성 시약 및 촉매와 접촉시켜 금속 오염물이 거의 없는 해중합 생성물을 얻는 단계를 포함하는 중합체의 해중합 방법이 제공된다. 중합체는 예컨대, 상기한 바와 같은 단독중합체 형태 또는 공중합체 형태의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 또는 관련 중합체일 수 있다. 이 구체예에서, 금속 및 금속-함유 화합물에 의한 오염물이 거의 없는 반응 생성물을 제공하기 위해, 사용된 촉매는 순수하게 유기, 비금속 촉매이다. 본 명세서에서 바람직한 촉매는 친핵성 촉매로서 작용되는 카르벤 화합물 뿐 아니라, 하기에서 설명될 카르벤 화합물에 대한 전구체이다. 당업계에서 잘 알려진 바와 같이, 카르벤은 원자가 껍질에 2개의 탄소 원자와 단지 6개의 전자를 함유하는 전기적으로 중성인 화합물이다. 단지 예시적인 것으로, 카르벤은 고리형 디아미노카르벤, 이미다졸-2-일리덴(예, 1,3-디메시틸-이미다졸-2-일리덴 및 1,3-디메시틸-4,5-디히드로이미다졸-2-일리덴), 1,2,4-트리아졸-3-일리덴 및 1,3-티아졸-2-일리덴을 포함한다; 문헌[Bourissou et al. (2000) *Chem. Rev.* 100: 39-91] 참조.

<13> Arduengo[Arduengo et al. (1991) *J. Am. Chem. Soc.* 113: 361; Arduengo et al. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* 114: 5530]에 의한 안정한 카르벤의 합성, 분리 및 특성화의 초기 설명으로 인해, 이들의 화학적 반응성의 탐구는 연구의 주요 영역이 되었다. 예컨대, 문헌[Arduengo et al. (1999) *Acc. Chem. Res.* 32: 913; Bourissou et al. (2000), *supra*; 및 Brode (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 34: 1021] 참조. 카르벤이 현재 폭넓게 연구되고 있고, 사실상 수많은 합성적으로 중요한 반응에서 유용한 것으로 확인되기는 하였으나, 친핵성 해중합 반응, 즉 친전자성 결합을 함유하는 중합체가 카르벤 촉매의 존재하에서 친핵성 시약을 이용하여 해중합되는 반응에 카르벤을 촉매로서 사용하려는 개시 또는 제안은 없었다.

<14> 따라서, 본 명세서에서 사용하기에 적절한 촉매는 이중 원자-안정화 카르벤 또는 이러한 카르벤에 대한 전구체를 포함한다. 이중 원자-안정화 카르벤은 하기 화학식 I의 구조를 갖는다:

화학식 I



<15>

<16> 상기 화학식에서,

<17> E¹ 및 E²는 독립적으로 N, NR^E, O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E¹ 및 E² 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E¹ 및 E²가 O 또는 S가 아닐 경우, E¹ 및 E²는, E¹ 및 E²가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

<18> R¹ 및 R²는 독립적으로 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌로부터 선택되고;

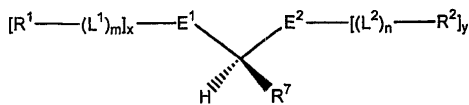
<19> L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

<20> L^1 및 L^2 가 임의의 치환체가 되도록, m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이다.

<21> 화학식 I의 임의의 카르벤 촉매는 신규한 화합물이고, 본 명세서에서 청구된 바와 같다. 이들 신규한 카르벤은 이중 원자가 E^1 및/또는 E^2 에 직접 결합되고, 단지 예시적인 것으로, 화학식 I(여기서, E^1 은 NR^E 이고, R^E 는 알콕시, 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아랄콕시, 또는 아랄킬티오 부분과 같은 헤테로알킬 또는 헤테로아릴기임)의 카르벤을 포함한다.

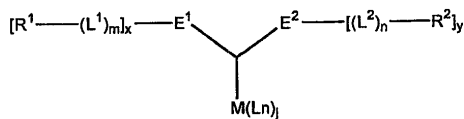
<22> 본 명세서에서 촉매로서 적절한 카르벤 전구체는 하기 화학식 PI의 구조를 갖는 3 치환된 메탄, 하기 화학식 PII의 구조를 갖는 금속 첨가 생성물, 및 하기 화학식 PIII의 구조를 갖는 4 치환된 올레핀을 포함한다:

화학식 PI



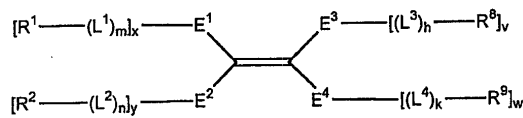
<23>

화학식 PII



<24>

화학식 PIII



<25>

<26> 화학식 PI 및 PII에서,

<27> E^1 및 E^2 는 독립적으로 N, NR^E , O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E 는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E^1 및 E^2 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택되며(여기서, E^1 및 E^2 가 O 또는 S가 아닐 경우, E^1 및 E^2 는, E^1 및 E^2 가 이중 원자로서 혼입된 복소환 고리를 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있음),

<28> R^1 및 R^2 는 독립적으로 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 분지쇄형 C_3-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C_4-C_{30} 히드로카르빌, 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 치환된 고리형 C_5-C_{30} 히드로카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C_1-C_{30} 히드로카르빌로부터 선택되고;

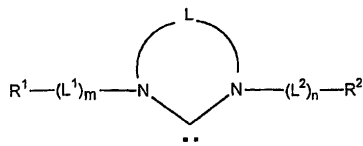
<29> L^1 및 L^2 는 1~6개의 스페이서 원자를 함유하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌으로부터 선택되고;

<30> m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고;

<31> R^7 은 하나 이상의 전자-끌기 치환체로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아랄킬 또는 헤테로아랄킬로부터 선택되고,

- <32> M은 금속이고;
- <33> Ln은 리간드이고;
- <34> j는 M에 결합된 리간드의 수이다.
- <35> 화학식 PIII의 화합물에서, 치환체는 하기와 같다:
- <36> E³ 및 E⁴는 E¹ 및 E²에 대해 정의된 바와 같고;
- <37> v 및 w는 x 및 y에 대해 정의된 바와 같고;
- <38> R⁸ 및 R⁹는 R¹ 및 R²에 대해 정의된 바와 같고;
- <39> L³ 및 L⁴는 L¹ 및 L²에 대해 정의된 바와 같고;
- <40> h 및 k는 m 및 n에 대해 정의된 바와 같다.
- <41> 카르벤 전구체는 염의 형태일 수 있는데, 이 경우 전구체는 양으로 하전되고, 할라이드 이온(I, Br, Cl), 헥사플루오로포스페이트 음이온 등의 음이온 반대이온과 관련되어 있다.
- <42> 본 명세서에서 신규한 카르벤 전구체는 화학식 PI의 화합물, 이중 원자가 E¹ 및/또는 E²에 직접 결합된 화학식 PII의 화합물, 이중 원자가 E¹, E², E³ 및 E⁴중 하나에 직접 결합되고, 상기한 바와 같은 염의 형태로 존재할 수 있는 화학식 PIII의 화합물을 포함한다.
- <43> 본 발명의 해중합과 관련되어 사용된 카르벤 촉매는 하기 화학식 II의 구조를 갖는 N-복소환 카르벤인 것이 이상적이다:

화학식 II



- <44>
- <45> 상기 화학식에서,
- <46> R¹, R², L¹, L, m, 및 n은 상기에서 정의된 바와 같고;
- <47> L은 히드로카르빌렌, 치환된 히드로카르빌렌, 이중 원자-함유 히드로카르빌렌, 또는 치환된 이중 원자-함유 히드로카르빌렌 링커이고, 여기서 L내 인접한 원자 상의 둘 이상의 치환체는 결합되어 추가의 고리형 기를 형성할 수 있다.
- <48> 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 하나의 중요한 용도는 PET; 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT); 폴리(알킬렌 아디페이트) 및 이들의 공중합체; 및 폴리(ε-카프로락톤)을 비롯한 폴리에스테르의 재활용에 있으나, 이는 예시적인 것일 뿐 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 방법론은 과도한 반응 조건 또는 금속 촉매를 필요로 하지 않고 이러한 중합체를 이들의 성분 단량체 및/또는 비교적 짧은 올리고머 조각으로 분해하는 효율적인 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- <49>
- <50> 도 1은, 실시예 7에서 측정된 바의, N-복소환 카르벤 촉매를 이용한, 과량의 메탄올의 존재하의 PET의 유기촉매 해중합을 도시한다.
- <51> 도 2는 실시예 6에서 측정된 바의, N-복소환 카르벤 촉매를 이용한, 에틸렌 글리콜의 존재하의 PET의 유기촉매 해중합을 도시한다.

발명의 상세한 설명

- <52>
- <53> 특별히 명시하지 않는 한, 본 발명은 특정 중합체, 카르벤 촉매, 친핵성 시약 또는 해중합 조건에 한정되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 구체예만을 설명하기 위한 것일 뿐, 한정을 목적으로 하는 것은 아니

다.

- <54> 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용된 바의 단수 형태의 용어는 명세서가 명확하게 지시하지 않는 한, 복수 대 상도 포함한다. 따라서, 예컨대, "폴리머"라는 용어는 단독 중합체 뿐 아니라, 상이한 중합체의 조합 또는 혼합 물을 포함하고, "촉매"라는 용어는 단독 촉매 뿐 아니라, 조합되어 사용되는 둘 이상의 촉매 등을 포함한다.
- <55> 본 명세서 및 이하의 청구의 범위에서, 하기 의미를 갖는 것으로 정의될 다수의 용어에 대해 설명할 것이다.
- <56> 본 명세서에서 사용된 바의 "화합식을 갖는" 또는 "구조를 갖는"이라는 용어는 한정을 목적으로 하는 것은 아니며, "포함한다"라는 용어가 일반적으로 사용되는 것과 동일한 방식으로 사용된다.
- <57> 본 명세서에 사용된 바의 "알킬"이라는 용어는 통상적으로 반드시 그런 것은 아니나, C₁-약 C₂₀, 바람직하게는 C₁-약 C₁₂ 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 포화 탄화수소기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실 등, 시클로알킬기, 예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함한다. 일반적으로, 반드시 그런 것은 아니나, 본 명세서에서 알킬기는 1~약 12개의 탄소 원자를 함유한다. "저급 알킬"이라는 용어는 C₁-C₆의 알킬기를 지칭하며, "시클로알킬"라는 특정 용어는 통상적으로 C₄-C₈, 바람직하게는 C₅-C₇의 고리형 알킬기를 지칭한다. "치환된 알킬"이라는 용어는 하나 이상의 치환기로 치환된 알킬을 지칭하며, "이중 원자-함유 알킬" 및 "헤테로알킬"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자가 이중 원자로 치환된 알킬을 지칭한다. 특별히 명시하지 않는 한, "알킬" 및 "저급 알킬"이라는 용어는 각각 직쇄형, 분지쇄형, 고리형, 비치환된, 치환된, 및/또는 이중 원자-함유 알킬 및 저급 알킬을 지칭한다.
- <58> 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬렌"이라는 용어는 "알킬"이 상기 정의된 바와 같은, 이작용성의 직쇄형, 분지쇄형, 또는 고리형 알킬기를 지칭한다.
- <59> 본 명세서에서 사용된 바의 "알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 C₂-약 C₂₀의 직쇄형, 분지쇄형, 또는 고리형 탄화수소기, 예컨대 에테닐, n-프로페닐, 이소프로페닐, n-부테닐, 이소부테닐, 옥테닐, 데세닐, 테트라데세닐, 헥사데세닐, 에이코세닐, 테트라코세닐 등을 지칭한다. 본 명세서에서 바람직한 알케닐기는 1~약 12개의 탄소 원자를 함유한다. "저급 알케닐"이라는 용어는 C₂-C₆의 알케닐기를 지칭하고, "시클로알케닐"이라는 특정 용어는 고리형 알케닐기, 바람직하게는 C₅-C₈의 고리형 알케닐을 지칭한다. "치환된 알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 치환기로 치환된 알케닐을 지칭하고, "이중 원자-함유 알케닐" 및 "헤테로알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자가 이중 원자로 치환된 알케닐을 지칭한다. 특별히 명시하지 않는 한, "알케닐" 및 "저급 알케닐"이라는 용어는 각각 직쇄형, 분지쇄형, 고리형, 비치환된, 치환된, 및/또는 이중 원자-함유 알케닐 및 저급 알케닐을 지칭한다.
- <60> 본 명세서에서 사용된 바의 "알케닐렌"이라는 용어는 "알케닐"이 상기에서 정의된 바와 같은, 이작용성의 직쇄형, 분지쇄형, 또는 고리형 알케닐기를 지칭한다.
- <61> 본 명세서에 사용된 바의 "알콕시"라는 용어는 "알킬"이 상기에서 정의된 바와 같은 -O-알킬기를 지칭하고, 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬티오"라는 용어는 "알킬"이 상기에서 정의된 바와 같은 -S-알킬기를 지칭한다.
- <62> 본 명세서에서 사용된 바의 "아릴"이라는 용어는 특별히 명시하지 않는 한, (상이한 방향족 환이 메틸렌 또는 에틸렌 부분과 같은 일반 기에 결합되도록)함께 융합되거나, 직접 결합되거나 간접 결합된 단일 방향족 환 또는 다수 방향족 환을 함유하는 방향족 치환체를 지칭한다. 바람직한 아릴기는 5~20개의 탄소 원자, 및 하나의 방향족 환 또는 2~4개의 융합 또는 결합된 방향족 환(예, 페닐, 나프틸, 비페닐 등)을 함유하고, 더욱 바람직한 아릴기는 1~3개의 방향족 환을 함유하고, 특히 바람직한 아릴기는 1~2개의 방향족 환 및 5~14개의 탄소 원자를 함유한다. "치환된 아릴"이라는 용어는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴 부분을 지칭하고, "이중 원자-함유 아릴" 및 "헤테로아릴"이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자가 이중 원자로 치환된 아릴을 지칭한다. 특별히 명시하지 않는 한, "방향족", "아릴" 및 "아릴렌"이라는 용어는 복소환, 치환된 방향족 및 치환된 복소환 종류를 포함한다.
- <63> "아릴옥시"라는 용어는 "아릴"이 상기에서 정의된 바와 같은 -O-아릴기를 지칭한다.
- <64> "알카릴"이라는 용어는 하나 이상, 및 통상적으로는 1~6개의 알킬, 바람직하게는 1~3개의 알킬 치환체를 갖는 아릴기를 지칭하고, "아라킬"이라는 용어는 "아릴" 및 "알킬"이 상기에서 정의된 바와 같은 아릴 치환체를 갖는 알킬기를 지칭한다. 알카릴기는 예컨대, p-메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐 등을 포함한다. "아

알킬"이라는 용어는 "알킬" 및 "아릴"이 상기에서 정의된 바와 같은 아릴 부분으로 치환된 알킬기를 지칭한다.

- <65> "알카릴옥시"라는 용어는 R이 알카릴인 -O-R기를 지칭하고, "알카릴티오"라는 용어는 R이 알카릴인 -S-R기를 지칭하며, "아랄콕시"라는 용어는 R이 아랄킬인 -O-R기를 지칭하고, "아랄킬티오"라는 용어는 R이 아랄킬인 -S-R기를 지칭한다.
- <66> "할로", "할라이드" 및 "할로겐"이라는 용어는 클로로, 브로모, 플루오로 또는 요오드 치환체를 지칭하는 통상적인 의미로 사용된다. "할로알킬", "할로알케닐" 및 "할로알키닐"(또는 "할로겐화 알킬", "할로겐화 알케닐" 및 "할로겐화 알키닐")이라는 용어는 기내의 하나 이상의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 각각 알킬, 알케닐 또는 알키닐기를 지칭한다.
- <67> "히드로카르빌"이라는 용어는 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알카릴기 등과 같은 직쇄형, 분지쇄형, 고리형, 포화된 또는 불포화된 종류를 비롯하여, C₁-약 C₃₀, 바람직하게는 C₁-약 C₂₀, 더욱 바람직하게는 C₁-약 C₁₂의 1개의 히드로카르빌 라디칼을 지칭한다. "저급 히드로카르빌"이라는 용어는 C₁₋₆의 히드로카르빌기를 지칭하고, "히드로카르빌렌"이라는 용어는 직쇄형, 분지쇄형, 고리형, 포화된 또는 불포화된 종류를 비롯하여, C₁-약 C₃₀, 바람직하게는 C₁-약 C₂₀, 더욱 바람직하게는 C₁-약 C₁₂의 2개의 히드로카르빌 부분을 지칭한다. "저급 히드로카르빌렌"이라는 용어는 C₁₋₆의 히드로카르빌렌기를 지칭한다. 특별히 명시하지 않는 한, "히드로카르빌" 및 "히드로카르빌렌"이라는 용어는 각각 치환된 및/또는 이중 원자-함유 히드로카르빌 및 히드로카르빌렌 부분을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <68> "이중 원자-함유 알킬기"("헤테로알킬"이라고도 지칭됨)라는 용어중 "이중 원자-함유" 또는 "이중 원자-함유 아릴기"("헤테로아릴"이라고도 지칭됨)라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자가, 탄소가 아닌 원자(예, 질소, 산소, 황, 인 또는 규소, 통상적으로 질소, 산소 또는 황)으로 치환된 분자, 결합 또는 치환체를 지칭한다. 유사하게, "헤테로알킬"이라는 용어는 이중 원자를 함유하는 알킬 치환체를 지칭하고, "복소환"이라는 용어는 이중 원자를 함유하는 고리형 치환체를 지칭하고, "헤테로아릴" 및 "헤테로방향족"이라는 용어는 각각 이중 원자를 함유하는 "아릴" 및 "방향족" 치환체를 지칭한다. 헤테로알킬기의 예로는 알콕시아릴, 알킬설파닐-치환된 알킬, n-알킬화 아미노 알킬 등을 들 수 있다. 헤테로아릴 치환체의 예로는 피롤릴, 피롤리디닐, 피리디닐, 퀴놀리닐, 인돌릴, 피리미디닐, 이미다졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 테트라졸릴 등을 들 수 있고, 이중 원자-함유 방향족 고리기의 예로는 피롤리디노, 몰폴리노, 피페라지노, 피페리디노 등을 들 수 있다. "복소환"기 또는 화합물은 방향족일 수도 있고, 아닐 수도 있다는 것, 그리고 또한 "복소환"은 "아릴"이라는 용어에 대해 상기에서 정의된 바와 같이 단환식, 이환식 또는 다환식일 수도 있다는 것을 이해해야 한다.
- <69> 상기 정의의 일부에서 시사된 바와 같이, "치환된 히드로카르빌", "치환된 알킬", "치환된 아릴" 등에서 사용된 "치환된"이라는 용어는 히드로카르빌, 알킬, 아릴 또는 다른 부분에서, 탄소(또는 다른) 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 수소가 아닌 치환체로 치환된 것을 의미한다. 이러한 치환체의 예로는 할라이드, 히드록실, 설프히드릴, C₁-C₂₀ 알콕시, C₅-C₂₀ 아릴옥시, C₂-C₂₀ 아실(C₂-C₂₀ 알킬카르보닐(-CO-알킬) 및 C₆-C₂₀ 아릴카르보닐(-CO-아릴)을 포함함), 아실옥시(-O-아실), C₂-C₂₀ 알콕시카르보닐(-(CO)-알킬), C₆-C₂₀ 아릴옥시카르보닐(-(CO)-O-아릴), 할로카르보닐[(-CO)-X(여기서, X는 할로임)], C₂-C₂₀ 알킬-카르보나토(-O-(CO)-O-알킬), C₆-C₂₀ 아릴카르보네이토(-O-(CO)-O-아릴), 카르복시(-COOH), 카르복실라토(-COO⁻), 카르바모일(-(CO)-NH₂), 모노-(C₁-C₂₀ 알킬)-치환된 카르바모일(-(CO)-NH(C₁-C₂₀ 알킬)), 디-(C₁-C₂₀ 알킬)-치환된 카르바모일(-(CO)-N(C₁-C₂₀ 알킬)₂), 모노-치환된 아릴카르바모일(-(CO)-NH-아릴), 티오카르바모일(-(CS)-NH₂), 카르바미도(-(NH-(CO)-NH₂), 시아노(-C≡N), 시아나토(-O-C≡N), 포르밀(-(CO)-H), 티오포르밀(-(CS)-H), 아미노(-NH₂), 모노- 및 디-(C₁-C₂₀ 알킬)-치환된 아미노, 모노- 또는 디-(C₅-C₂₀ 아릴)-치환된 아미노, C₂-C₂₀ 알킬아미도(-NH-(CO)-알킬), C₆-C₂₀ 아릴아미도(-NH-(CO)-아릴), 이미노[-CR=NH(여기서, R=수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₅-C₂₀ 아릴, C₆-C₂₄ 알카릴, C₆-C₂₄ 아랄킬 등임), 알킬이미노[-CR=N(알킬)(여기서, R=수소, 알킬, 아릴, 알카릴 등임), 아릴이미노[-CR=N(아릴)(여기서, R=수소, 알킬, 아릴, 알카릴 등임), 니트로(-NO₂), 니트로소(-NO), 설프(-SO₂-OH), 설프나토(-SO₂-O⁻), C₁-C₂₀ 알킬설파닐(-S-알킬; "알킬티오"라고도 지칭됨), 아릴설파닐(-S-아릴; "아릴티오"라고도 지칭됨), C₁-C₂₀ 알킬설피닐(-(SO)-알킬), C₅-C₂₀ 아릴설피닐(-(SO)-아릴), C₁-C₂₀ 알킬설포닐(-SO₂-알킬), C₅-C₂₀ 아릴설포닐(-SO₂-아릴),

및 티오카르보닐(=S); 및 히드로카르빌 부분 C₁-C₂₀ 알킬(바람직하게는 C₁-C₁₈ 알킬, 더욱 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬, 가장 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬), C₂-C₂₀ 알케닐(바람직하게는 C₂-C₁₈ 알케닐, 더욱 바람직하게는 C₂-C₁₂ 알케닐, 가장 바람직하게는 C₂-C₆ 알케닐), C₂-C₂₀ 알키닐(바람직하게는 C₂-C₁₈ 알키닐, 더욱 바람직하게는 C₂-C₁₂ 알키닐, 가장 바람직하게는 C₂-C₆ 알키닐), C₅-C₂₀ 아릴(바람직하게는 C₅-C₁₄ 아릴), C₆-C₂₄ 알카릴(바람직하게는 C₆-C₁₈ 알카릴), 및 C₆-C₂₄ 아랄킬(바람직하게는 C₆-C₁₈ 아랄킬)과 같은 작용기를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- <70> 또한, 상기한 작용기는 특정기가 허용하는 경우, 하나 이상의 추가의 작용기 또는 상기에 특정 열거한 것들과 같은 하나 이상의 히드로카르빌 부분으로 추가로 치환될 수 있다. 유사하게, 상기한 히드로카르빌 부분은 하나 이상의 작용기 또는 상기에 특정 열거한 것들과 같은 추가의 히드로카르빌 부분으로 치환될 수 있다.
- <71> 특정 형태의 화합물이 "실질적으로 없는"이라는 용어는, 조성물 또는 생성물이 그 화합물의 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1% 미만, 및 가장 바람직하게는 0.1 중량% 미만을 함유하는 것을 의미한다. 예컨대, 본 명세서에서 해중합 생성물은 "금속, 즉, 금속 염, 금속 착체, 금속 합금 및 유기금속 화합물을 비롯한 금속 오염물이 "실질적으로 없는" 것이다.
- <72> "임의의"라는 용어는 이어서 설명되는 환경이 발생할 수도 있고, 발생하지 않을 수도 있어서, 이러한 기체는 환경이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함하는 것을 의미한다. 예컨대, "임의로 치환된"이라는 용어는 비수소 치환체가 주어진 원자 상에 존재할 수 있거나, 또는 존재하지 않을 수 있고, 따라서, 설명은 비수소 치환체가 존재할 수 있는 구조, 및 비수소 치환체가 존재하지 않는 구조를 포함한다.
- <73> 따라서, 본 발명은 친전자성 결합을 함유하는 주쇄를 갖는 중합체의 해중합 방법을 특징으로 한다. 친전자성 결합으로는 예컨대, 에스테르 결합(-CO-O-), 카보네이트 결합(-O(CO)-O-), 우레탄 결합(-O(CO)-NH), 치환된 우레탄 결합[-O(CO)-NR-(여기서, R은 알킬, 아릴, 알카릴 등과 같은 비수소 치환체임), 아마이드 결합(-CO)-NH-), 치환된 아마이드 결합[-(CO)-NR-, 여기서 R은 상기에서 정의된 바와 같음), 티오에스테르 결합(-(CO)-S-), 술폰산 에스테르 결합(-S(O)₂-O-) 등을 들 수 있다. 친핵성 시약을 사용하여 분해될 수 있는 다른 친전자성 결합은 유기 화학 및 중합체 과학의 당업자에게 공지일 것이고, 및/또는 적절한 문서 및 문헌을 참조하여 용이하게 찾을 수 있다. 해중합을 거치는 중합체는 직쇄형 또는 분지쇄형일 수 있고, 동중 중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 다블록 공중합체 및 교대 공중합체, 삼원 혼성 중합체 등을 포함한다. 본 발명의 방법론을 이용하여 해중합될 수 있는 중합체의 예로는 다음을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다:
- <74> 섬유급 PET(모노에틸렌 글리콜 및 테레프탈산으로부터 제조된 동중 중합체), 보틀급 PET(모노에틸렌 글리콜, 테레프탈산, 및 기타 단량체, 예컨대, 이소프탈산, 시클로헥산 디메탄올 등을 주성분으로 하는 공중합체), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT), 및 폴리(헥사메틸렌 테레프탈레이트)와 같은 폴리(알킬렌 테레프탈레이트);
- <75> 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트), 및 폴리(헥사메틸렌 아디페이트)와 같은 폴리(알킬렌 아디페이트);
- <76> 폴리(에틸렌 수버레이트)와 같은 폴리(알킬렌 수버레이트);
- <77> 폴리(에틸렌 세바케이트)와 같은 폴리(알킬렌 세바케이트);
- <78> 폴리(ε-카프로락톤) 및 폴리(β-프로피오락톤);
- <79> 폴리(에틸렌 이소프탈레이트)와 같은 폴리(알킬렌 이소프탈레이트);
- <80> 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌-디카르복실레이트)와 같은 폴리(알킬렌 2,6-나프탈렌-디카르복실레이트);
- <81> 폴리(에틸렌 설포닐-4,4'-디벤조에이트)와 같은 폴리(알킬렌 설포닐-4,4'-디벤조에이트);
- <82> 폴리(p-페닐렌 에틸렌 디카르복실레이트)와 같은 폴리(p-페닐렌 알킬렌 디카르복실레이트);
- <83> 폴리(트랜스-1,4-시클로헥산디일 에틸렌 디카르복실레이트)와 같은 폴리(트랜스-1,4-시클로헥산디일 알킬렌 디카르복실레이트);
- <84> 폴리(1,4-시클로헥산-디메틸렌 에틸렌 디카르복실레이트)와 같은 폴리(1,4-시클로헥산-디메틸렌 알킬렌 디카르복실레이트);

- <85> 폴리([2.2.2]-비시클로옥탄-1,4-디메틸렌 에틸렌 디카르복실레이트)와 같은 폴리([2.2.2]-비시클로옥탄-1,4-디메틸렌 알킬렌 디카르복실레이트);
- <86> (S)-폴리락타이드, (R,S)-폴리락타이드, 폴리(테트라메틸글리콜라이드), 및 폴리(락타이드-코-글리콜라이드)와 같은 젯산 중합체 및 공중합체;
- <87> 비스페놀 A의 폴리카보네이트, 3,3'-디메틸비스페놀 A, 3,3', 5,5'-테트라클로로비스페놀 A, 3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A;
- <88> 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)(Kevlar)(등록상표)와 같은 폴리아미드;
- <89> 폴리(프로필렌 카보네이트)와 같은 폴리(알킬렌 카보네이트);
- <90> 베이어 코포레이션으로부터의 상표명 Baytec(등록상표) 및 Bayfil(등록상표)하에서 구입 가능한 것과 같은 폴리우레탄; 및
- <91> 베이어 코포레이션으로부터의 상표명 Badar(등록상표) 하에서 구입 가능한 것과 같은 폴리우레탄/폴리에스테르 공중합체.
- <92> 중합체의 해중합은 상기에 기재한 바와 같이, 친핵성 시약 및 촉매의 존재 하에서 수행된다. 당업자가 이해하는 바와 같이, 친핵성 시약의 예로서는 1차 알콜, 디올, 폴리올, 티올, 1차 아민 등을 들 수 있고, 단일 친핵성 부분 또는 둘 이상의 친핵성 부분, 예컨대, 히드록실, 설프히드릴 및/또는 아미노기를 함유할 수 있다. 친핵성 시약은 친전자성 결합에서 친핵성 공격으로 인해 결합의 분해가 일어나도록, 중합체 주쇄내 특정 친전자성 결합에 해당하도록 선택된다. 예컨대, 폴리에스테르는 알콜, 바람직하게는 1차 알콜, 더욱 바람직하게는 C₂-C₄ 1차 알콜 (예, 에탄올, 이소프로판올 및 t-부틸 알콜)을 이용하여 중합체 주쇄내 에스테르 결합에서 분해될 수 있다. 이러한 반응은 하기에 설명되는 바와 같이 에스테르 교환 반응을 통해 에스테르 결합을 분해하는 것으로 여겨진다.
- <93> 해중합 반응을 위한 바람직한 촉매는 카르벤 및 카르벤 전구체이다. 카르벤은 예를 들면, 디아릴카르벤, 고리형 디아미노카르벤, 이미다졸-2-일리덴, 1,2,4-트리아졸-3-일리덴, 1,3-티아졸-2-일리덴, 비환식 디아미노카르벤, 비환식 아미노옥시카르벤, 비환식 아미노티오카르벤, 고리형 디보릴카르벤, 비환식 디보릴카르벤, 포스피노실릴 카르벤, 포스피노포스포니오카르벤, 설페닐-트리플루오로메틸카르벤, 및 설페닐-펜타플루오로티오카르벤을 들 수 있다. 문헌[Bourissou et al. (2000), supra] 참조. 바람직한 카르벤은 이중 원자-안정화 카르벤이고, 바람직한 카르벤 전구체는 이중 원자-안정화 카르벤에 대한 전구체이다. 질소-함유 카르벤이 바람직하며, N-복소환 카르벤이 가장 바람직하다.
- <94> 하나의 구체예에서, 본 명세서에서 해중합 촉매로서 적절한 이중 원자-안정화 카르벤은 하기 화학식 I의 구조를 갖는다:
- <95> 화학식 I
- <96>
$$R^1-(L^1)_{m,k}-E^1 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \cdot\cdot \end{array} E^2-[(L^2)_n-R^2]_y$$
- <97> 상기 화학식에서, 여러 치환체들은 하기와 같다:
- <98> E¹ 및 E²는 독립적으로 N, NR^E, O, P, PR^E 및 S로부터 선택되고, R^E는 수소, 헤테로알킬 또는 헤테로아릴이고, x 및 y는 독립적으로 0, 1 또는 2이고, E¹ 및 E² 각각의 원자가 상태에 해당하도록 선택된다. E¹ 및 E²가 O 또는 S가 아닐 경우, E¹ 및 E²는, E¹ 및 E²가 이중 원자로서 혼입된 복소환을 제공하는 결합 부분을 통해 결합될 수 있다. 후자의 경우, 복소환 고리는 지방족 또는 방향족일 수 있고, 치환체 및/또는 이중 원자를 함유할 수 있다. 일반적으로, 이러한 고리형 기는 5~6개의 고리 원자를 함유할 수 있다.
- <99> 예컨대, 화학식 I의 대표적인 화합물은
- <100> (1) E¹은 O 또는 S이고, x는 1인 것;
- <101> (2) E¹은 N이고, x는 1이고, E¹은 E²에 결합된 것;

<102> (3) E¹은 N이고, x는 2이고, E¹ 및 E²는 결합되지 않은 것;

<103> (4) E¹은 NR^E이고, x는 1이고, E¹ 및 E²는 결합되지 않은 것; 또는

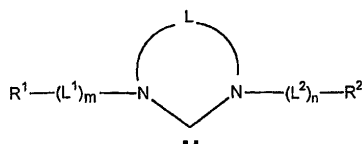
<104> (5) E¹은 NR^E이고, x는 0이고, E¹은 E²에 결합되지 않은 것.

<105> R¹ 및 R²는 독립적으로 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 분지쇄형 C₃-C₃₀ 히드رو카르빌, 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 이중 원자-함유 분지쇄형 C₄-C₃₀ 히드رو카르빌, 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 치환된 고리형 C₅-C₃₀ 히드رو카르빌, 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌, 및 치환된 이중 원자-함유 고리형 C₁-C₃₀ 히드رو카르빌로부터 선택된다. 바람직하게는 R¹ 및 R²중 하나 이상에서, 및 더욱 바람직하게는 R¹ 및 R² 모두에서 각각 거대 기, 특히 분지쇄형 알킬(치환된 및/또는 이중 원자-함유 알킬 포함), 아릴(치환된 아릴, 헤테로아릴, 및 치환된 헤테로아릴 포함), 알카릴(치환된 및/또는 이중 원자-함유 아랄킬 포함), 및 치환족 고리이다. 반응성이 높은 카르벤 중심을 보호하기 위해 이렇게 입체적으로 거대한 기를 사용하는 것은 본 명세서에서 바람직한 반응 촉매인 단일선 카르벤을 열적으로 안정화시키는 것으로 밝혀졌다. R¹ 및 R²로서 적절한 특히 입체적으로 거대한 기는 임의로 치환된 및/또는 이중 원자-함유 C₃-C₁₂ 알킬, 3차 C₄-C₁₂ 알킬, C₅-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₈ 알카릴, 및 C₅-C₁₂ 치환족 고리이고, C₅-C₁₂ 아릴 및 C₆-C₁₂ 알카릴이 특히 바람직하다. 후자의 치환체의 예로는 저급 알킬, 저급 알콕시 및 할로젠으로부터 선택된 1~3개의 치환체로 임의 치환된 페닐을 들 수 있고, 따라서, 예컨대, p-메틸페닐, 2,6-디메틸페닐 및 2,4, 6- 트리메틸페닐(메시틸)을 포함한다.

<106> L¹ 및 L²는 1~6개의 스페이서 원자를 포함하는 링커이고, 독립적으로 이중 원자, 치환된 이중 원자, 히드رو카르빌렌, 치환된 히드رو카르빌렌, 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌, 및 치환된 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌으로부터 선택되며; m 및 n은 독립적으로 0 또는 1이고, 각각의 L¹ 및 L²는 임의의 치환체를 의미한다. 예로서 L¹ 및 L² 부분은 알킬렌, 알케닐렌, 아릴렌, 아랄킬렌을 포함하는 것이 바람직하고, 이들중 임의의 것은 이중 원자-함유이고 및/또는 치환될 수 있거나, 또는 L¹ 및/또는 L²는 0 또는 S와 같은 이중 원자이거나, NH, NR(여기서, R은 알킬, 아릴, 기타 히드رو카르빌 등임)과 같은 치환된 이중 원자이거나, 또는 PR일 수 있다.

<107> 하나의 바람직한 구체예에서, E¹ 및 E²는 독립적으로 N 또는 NR^E이고, 카르벤이 N-헤테로비환식 카르벤이 되도록 결합되지 않는다. 다른 바람직한 구체예에서, E¹ 및 E²는 N이고, x 및 y는 1이며, E¹ 및 E²는 카르벤이 N-복소환 카르벤이 되도록 결합 부분을 통해 결합된다. 본 명세서에서 적절한 N-복소환 카르벤은 하기 화학식 II의 구조를 갖는 화합물을 포함하나, 이에 한정되지 않는다:

<108> 화학식 II

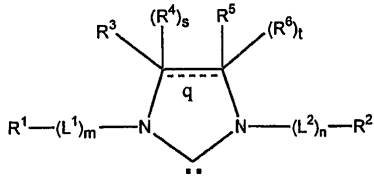


<109>

<110> 상기 화학식에서, R¹, R², L¹, L², m 및 n은 화학식 I의 카르벤에 대해 정의된 바와 같다. 화학식 II의 카르벤에서, L은 히드رو카르빌렌, 치환된 히드رو카르빌렌, 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌, 또는 치환된 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌 링커이고, 여기서 L내 인접한 원자 상의 둘 이상의 치환체는 결합되어 추가의 고리형 기를 형성할 수 있다. L은 히드رو카르빌렌, 치환된 히드رو카르빌렌, 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌, 또는 치환된 이중 원자-함유 히드رو카르빌렌 링커이고, 여기서 L내 인접한 원자 상의 둘 이상의 치환체는 결합되어 추가의 고리형 기를 형성할 수 있다. 예컨대, L은 -CR³R⁴-CR⁵R⁶- 또는 -CR³=CR⁵-(여기서, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택되거나, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶중 임의의 둘은 함께 결합되어 치환된 또는 비치환된, 포화된 또는 불포화된 고리를 형성할 수 있음)이다.

<111> 따라서, L이 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 또는 $-CR^3=CR^5-$ 인 경우, 카르벤은 하기 화학식 III의 구조를 갖는다:

화학식 III



<112>

<113> 상기 화학식에서, q는 임의의 이중 결합이고, s는 0 또는 1이고, t는 0 또는 1이며, 단, q가 존재할 경우, s 및 t는 0이고, q가 부재일 경우, s 및 t는 1이다.

<114> 임의의 카르벤은 신규한 화합물이고, 본 명세서에서 청구된 바와 같다. 이들은 이중 원자가 E¹ 및/또는 E²에 직접 결합된 화학식 I의 화합물이다. 이들 신규한 카르벤은 이중 원자가 E¹ 및/또는 E²에 직접 결합된 것들이고, 단지 예시적인 것으로, E¹ 및/또는 E²가 NR^E이고, R^E는 알콕시, 알킬티오, 아릴옥시, 아릴티오, 아랄콕시, 또는 아랄킬티오 부분과 같은 헤테로알킬 또는 헤테로아릴기인 화학식 I의 카르벤을 포함한다. 기타의 이러한 카르벤은 x 및/또는 y가 1 이상이고, L¹ 및/또는 L²가 헤테로알킬, 헤테로아릴 등이고, 여기서 L¹ 및/또는 L²내 이중 원자가 각각 E¹ 및/또는 E²에 직접 결합된 것들이다.

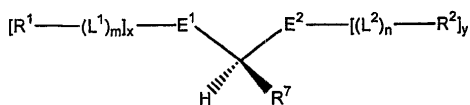
<115> 대표적인 이러한 신규한 카르벤은 E¹은 NR^E이고, R^E는 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 아랄콕시 또는 치환된 아랄콕시인 화학식 I의 화합물이다. 이러한 카르벤의 바람직한 구체에는 E²는 N이고, x는 0이고, y는 1이며, E¹ 및 E²가 치환된 또는 비치환된 저급 알킬렌 또는 저급 알케닐렌 결합을 통해 결합된 것들이다. 이러한 카르벤의 더욱 바람직한 구체에는 R^E는 저급 알콕시 또는 단환식 아릴-치환된 저급 알콕시이고, E¹ 및 E²는 부분 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 또는 $-CR^3=CR^5-$ (여기서, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 수소, 할로젠 및 C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택되고, n은 1이며, L²는 저급 알킬렌이고, R²는 단환식 아릴 또는 치환된 단환식 아릴임)를 통해 결합된 것들이다. 실시예 8~11은 이들 군내 대표적 화합물의 합성을 설명한다.

<116> 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 해중합 반응을 위한 적절한 촉매는 또한 카르벤에 대한 전구체, 바람직하게는 N-복소환 및 N-헤테로비환식 카르벤에 대한 전구체이다.

하나의 구체예에서, 전구체는 하기 화학식 PI의 구조를 갖는 3 치환된 메탄 화합물이다:

<117>

화학식 PI



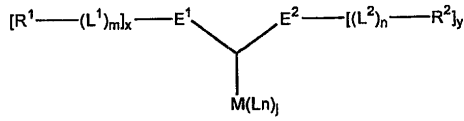
<118>

<119> 상기 화학식에서, E¹, E², x, y, R¹, R², L¹, L², m 및 n은 화학식 I의 카르벤에 대해 정의된 바와 같고, R⁷은 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아랄킬 또는 헤테로아랄킬로부터 선택되며, 플루오로, 플루오로알킬(퍼플루오로알킬 포함), 클로로, 니트로, 아시틸과 같은 하나 이상의 전자-끌기 치환체로 치환된다. 상기의 예시는 절대적인 것이 아니며, 기가 촉매와 해중합 혼합물의 다른 성분과의 원하지 않는 상호 작용을 일으키거나, 어떤 식으로든 해중합 반응에 역효과를 미치지 않는 한, 임의의 전자-끌기기는 치환체로서 작용하는 것으로 이해해야 할 것이다. 따라서, R⁷의 특정예는 p-니트로페닐, 2,4-디니트로벤질, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸, 펜타플루오로페닐 등을 포함한다.

<120> 화학식 PI의 촉매는 새로운 화학 물질이다. 이러한 화합물의 대표적 합성을 본 명세서의 실시예 13 및 14에서 설명한다. 이들 실시예로부터 추론할 수 있는 바와 같이, E¹ 및 E²가 N인 화학식 PI의 화합물은 해당 디아민 및 적절하게 치환된 알데히드로부터 합성될 수 있다.

<121> 본 발명의 해중합 반응에서 촉매로서 유용한 기타 카르벤 전구체는 하기 화학식 PII의 구조를 갖는다:

<122> 화학식 PII

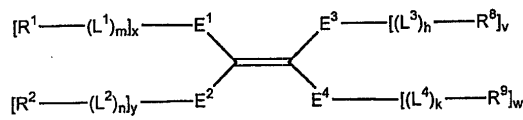


<123>

<124> 상기 화학식에서, E¹, E², x, y, R¹, R², L¹, L², m 및 n은 화학식 I의 카르벤에 대해 정의된 바와 같고, M은 금속(예, 금, 은, 기타 주족 금속) 또는 전이 금속이고, Ag, Cu, Ni, Co 및 Fe가 일반적으로 바람직하고, Ln은 리간드, 일반적으로 -E¹-(L¹)_n-R¹ 또는 -E²-(L²)_n-R²와 동일할 수도 있고, 동일하지 않을 수도 있는 음이온성 또는 중성 리간드이다. 일반적으로, 화학식 PII의 카르벤 전구체는 카르벤 염 및 산화 금속으로부터 합성될 수 있고; 예컨대, 실시예 12에 상세하게 설명된 합성을 참조한다.

<125> 본 명세서에서 해중합 촉매로서 적절한 또 다른 카르벤 전구체는 하기 화학식 PIII의 구조를 갖는 4 치환된 올레핀이다:

<126> 화학식 PIII



<127>

<128> 상기 화학식에서, E¹, E², x, y, R¹, R², L¹, L², m 및 n은 화학식 I의 카르벤에 대해 정의된 바와 같고, E³ 및 E⁴는 E¹ 및 E²에 대해 정의된 바와 같고; v 및 w는 x 및 y에 대해 정의된 바와 같고; R⁸ 및 R⁹는 R¹ 및 R²에 대해 정의된 바와 같고; L³ 및 L⁴는 L¹ 및 L²에 대해 정의된 바와 같고; h 및 k는 m 및 n에 대해 정의된 바와 같다. 이들 올레핀은 N,N-디아틸- 및 N,N-디아릴-N-보소환 카르벤 염, 및 강염기, 통상적으로 금속 알콕시드와 같은 무기 염기로부터 용이하게 형성된다.

<129> 그 자체로 카르벤에 대해, 이중 원자가 "E" 부분, 즉 E¹, E², E³ 및/또는 E⁴에 직접 결합된 화학식 PII 또는 PIII의 구조를 갖는 이들 촉매 전구체는 신규한 화학 물질이다. 바람직한 이러한 전구체는 "E" 부분이 NR^E 또는 결합된 N 원자이고, R^E내 직접 결합된 이중 원자는 산소 또는 황이다.

<130> 해중합 반응은 촉매 유효량의 선택된 촉매를 용매중에 용해시키고, 중합체와 촉매 용액을 합한 후, 친핵성 시약을 첨가함으로써 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 그러나, 특히 바람직한 구체예에서, 중합체, 친핵성 시약 및 촉매(예, 카르벤 또는 카르벤 전구체)를 합하고 적절한 용매에 용해시켜 해중합이 1 단계 반응으로 일어난다.

<131> 바람직하게는, 반응 혼합물은 혼합(예, 교반)되고, 반응의 진행은 표준 기법에 의하여 모니터할 수 있으나, 투명 반응 혼합물이 중합체가 모든 분해 산물을 용액으로 만들기 충분한 정도로 분해된다는 것을 나타내는 한, 육안 검사가 일반적으로 충분하기는 하다. 중합 반응에 사용 가능한 용매의 예로는 방향족 탄화수소, 염소화 탄화수소, 에테르, 지방족 탄화수소 또는 이의 혼합물과 같이 해중합 조건 하에서 불활성인 유기, 양성자성 또는 수성 용매를 들 수 있다. 바람직한 용매로는 톨루엔, 염화메틸렌, 테트라히드로푸란, 메틸 t-부틸 에테르, 이소파르, 휘발유 및 이의 혼합물을 들 수 있다. 초임계 유체를 하나의 이러한 용매를 대표하는 이산화탄소와 함께 용매로서 사용할 수 있다. 반응 온도는 약 0℃ ~ 약 100℃, 통상적으로 80℃ 이하, 바람직하게는 60℃ 이하, 및 가장 바람직하게는 30℃ 미만의 범위이고, 반응 시간은 일반적으로 약 12~24 시간의 범위일 수 있다. 압력은 대기 압력으로부터 통상적으로 초임계 유체와 관련하여 사용되는 압력의 범위이고, 바람직한 압력은 대기 압력이다.

<132> 본 발명을 그의 바람직한 특정 구체예와 관련하여 설명하였으나, 하기 설명 및 하기 실시예는 예시를 목적으로 한 것으로, 본 발명의 범위를 한정하지 않는다. 다른 구체예에서, 본 발명의 범위내 잇점 및 변형은 본 발명에 관련된 당업자에게 명백할 것이다.

<133> 실험:

<134> **일반 절차.** ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 Bruke-Avance(^1H 에 대해 400 MHz이고, ^{13}C 에 대해 100 MHz) 상에서 기록하였다. 모든 NMR 스펙트럼은 CDCl_3 중에서 기록하였다. **물질.** 용매는 시그마-알드리치사에서 구입하였고, 증류에 의해 정제하였다. 다른 시약은 상업적으로 구입하거나, 또는 하기와 같이 합성하였다: 시그마-알드리치사로부터 구입한 폴리(프로필렌 카보네이트), 폴리(비스페놀 A 카보네이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트), 1-에틸-3-메틸-1-*H*-이미다졸륨 클로라이드, 에틸렌 글리콜, 부탄-2,3-디온 모노옥심, 암모늄 헥사플루오로포스페이트, 펜타플루오로벤즈알데히드 및 메시틸 디아민; 문헌[Arduengo et al. (1999) *Tetrahedron* 55: 14523]의 방법에 따라 합성된 1,3-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴; 문헌[Wanzlick et al.(1961) *Angew. Chem.* 73: 493 및 Wanzlick et al. (1962) *Angew. Chem.* 74: 128, 및 Wanzlick et al. (1963) *Chem. Ber.* 96: 3024]의 방법에 따라 합성된 N,N-디페닐 이미다졸린, 염산염; 문헌[Arduengo et al. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* 114: 5530, Supra]의 방법에 따라 합성된 1,3,5-트리벤질-[1,3,5] 트리아지난.

<135> **실시예 1**

<136> **분리된 카르벤을 사용한 폴리(프로필렌 카보네이트)($M_w=50,000$)의 해중합:** 톨루엔(0.6 ml)에 용해된 7 mg(0.02 mmol)의 1,3-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴을 N_2 분위기하에서 톨루엔(10 ml)중 0.5 g의 폴리(프로필렌 카보네이트)의 교반된 혼합물에 첨가하였다. 실온에서 5 분간 교반한 후, 2 ml의 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하고, 온도를 80°C 로 하였다. 3 시간 동안 교반을 지속한 후, 용매를 진공하에서 증발시켰다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 단일 단량체인 4-메틸-[1,3]-디옥솔란-2-온의 존재를 보여주었다. 그러나, GC-MS에는 4개의 피크가 존재하였다.

<137> GC-MS:

<138> a) m/z (5%) 5.099 분 = 106 (42), 103 (5), 91 (100), 77 (8), 65 (8), 51 (8)

<139> b) m/z (5%) 5.219 분 = 106 (60), 105 (30), 103 (8), 91 (100), 77 (8), 65 (5), 51 (5)

<140> c) m/z (85%) 6.750 분 = 102 (15), 87 (40), 58 (20), 57 (100). 주생성물.

<141> d) m/z (5%) 9.030 분 = 136 (10), 135 (100), 134 (70), 120 (85), 117 (8), 103 (5), 91 (14), 77 (10), 65 (5).

<142> ^1H NMR: 1.4 (d, 3H), 3.9 (t, 1H), 4.5 (t, 1H), 4.8 (m, 1H).

<143> ^{13}C NMR: 18.96, 70.42, 73.43, 154.88

<144> **실시예 2**

<145> **분리된 카르벤을 사용한 폴리(비스페놀 A 카보네이트)($M_w = 65,000$)의 해중합:** 톨루엔(1 ml)에 용해된 7 mg(0.02 mmol)의 1,3-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴을 N_2 분위기하에서 톨루엔(10 ml)중 0.5 g의 폴리(비스페놀 A 카보네이트)의 교반된 혼합물에 첨가하였다. 실온에서 5 분간 교반한 후, 2 ml의 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 온도를 80°C 로 하고, 18 시간 동안 계속 교반한 후, 진공하에서 용매를 증발시켰다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 비스페놀 A 및 탄산 4-[1-히드록시-페닐]-1-메틸-에틸-페닐 에스테르 4-[1-(4-메톡시-페닐)-1-메틸-에틸]페닐 에스테르로 확인된 두개의 화합물의 존재를 보여주었다. 그러나, GC-MS는 4개의 피크를 나타내었다.

<146> GC-MS:

<147> a) m/z (5%) 5.107 분= 106 (40), 103 (5), 91 (100), 77 (8), 65 (8), 51(8)

<148> b) m/z (5%) 5.210 분 = 106 (60), 105 (30), 103 (8), 91 (100), 77 (8), 65 (5), 51 (5)

<149> c) m/z (60%) 14.301 분 = 228 (30), 213 (100), 119 (15), 91 (10). 주생성물

<150> d) m/z (30%) 16.016 분 = 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).

<151> ¹H NMR: 1.6-1.8 (m), 2,4 (s), 3.96 (s), 6.7-6.8 (t), 7.0-7.3 (m).

<152> **실시예 3**

<153> **분리된 카르벤을 사용한 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트)(M_w = 12,000)의 해중합:** 톨루엔(1 ml)에 용해된 0.006 g(0.02 mmol)의 1,3-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리딘을 N₂ 분위기하에서 톨루엔(10 ml)중 1.0 g의 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트)의 교반된 혼합물에 첨가하였다. 실온에서 5 분간 교반한 후, 2 ml의 메탄올을 반응 혼합물에 첨가하였다. 온도를 80℃로 하고, 6 시간 동안 교반을 계속한 후, 진공하에서 용매를 증발시켰다. ¹H 및 ¹³C NMR은 단일 생성물의 존재를 보여주었고, GC-MS는 두개의 생성물을 보여주었다.

<154> GC-MS:

<155> a) m/z (95%) 5.099분=143 (80), 142 (20), 115 (20), 114 (100), 111 (70), 101 (65), 87 (12), 83 (25), 82 (12), 74 (36), 73 (26), 69 (10), 59 (72), 55 (60). 주생성물.

<156> b) m/z (5%) 12.199 분 = 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).

<157> ¹H NMR: 1.67 (m), 2.32 (s), 4.08 (s).

<158> ¹³C NMR: 24.26, 25.18, 33.74, 63.75, 173.23

<159> **실시예 4**

<160> **제자리 카르벤을 사용한 폴리(프로필렌 카보네이트)(M_w = 50,000)의 해중합:** N₂ 분위기하에서 테트라히드로푸란(THF)중 7 mg(0.047 mmol)의 1-에틸-3-메틸-1-H-이미다졸륨 클로라이드의 혼합물에 4 mg(0.038 mmol)의 칼륨 t-부톡시드(t-BOK)를 첨가하였다. 30 분간 교반한 후, 0.1 ml의 반응 혼합물을 10 ml의 THF중 0.5 g의 폴리(프로필렌 카보네이트)로 충전된 플라스크로 옮겼다. 반응 혼합물을 실온에서 10 분간 교반한 후, 2 ml의 메탄올을 첨가하였다. 실온에서 3 시간 동안 교반을 계속하였다. 용매를 제거하자, ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 단일 생성물인 4-메틸-[1, 3]-디옥솔란-2-온의 존재를 보여주었다. 그러나, 용매를 제거하기 전, 미정제 반응 혼합물의 GC-MS는 6개의 상이한 화합물을 보여주었다.

<161> GC-MS:

<162> a) m/z (15%) 6.268분 = 119 (4), 90 (100), 75 (4), 59 (25).

<163> b) m/z (5%) 6.451 분 = 104 (40), 103 (30), 90 (5), 77 (5), 59 (100), 58 (10), 57 (10).

<164> c) m/z (70%) 6.879 분 = 102 (10), 87 (25), 58 (14), 57 (100). 주생성물.

<165> d) m/z (1%) 7.565 분 = 103 (40), 89 (5), 59 (100), 58 (5), 57 (8).

<166> e) m/z (4%) 8.502 분 = 207 (14), 133 (10), 103 (35), 90 (10), 89 (10), 59 (100), 58 (12), 57 (14).

<167> f) m/z (5%) 8.936 분 = 148 (8), 118 (8), 117 (15), 103 (20), 77 (60), 72 (8), 59 (100), 58 (5), 57 (5).

<168> ¹H NMR: 1.4 (d, 3H), 3.9 (t, 1H), 4.5 (t, 1H), 4.8 (m, 1H).

<169> ¹³C NMR: 18.96, 70.42, 73.43, 154.88

<170> **실시예 5**

<171> **제자리 카르벤을 사용한 폴리(비스페놀 A 카보네이트)(M_w = 65,000)의 해중합:** N₂ 분위기하에서 THF(1 ml)중 7 mg(0.047 mmol)의 1-에틸-3-메틸-1-H-이미다졸륨 클로라이드의 혼합물에 4 mg(0.038 mmol)의 t-BOK를 첨가하였다. 30 분후, 교반중인 0.1 ml의 반응 혼합물을, 10 ml의 THF중 0.5 g의 폴리(비스페놀 A 카보네이트)로 충전된 플라스크에 옮겼다. 반응 혼합물을 실온에서 10 분간 교반한 후, 2 ml의 메탄올을 첨가하였다. 실온에서 3 시간 동안 계속 교반하였다. 용매를 진공하에서 제거하자, ¹H, ¹³C NMR 및 GC-MS 스펙트럼은 주생성물이 비스페놀 A인

단량체와 올리고머의 혼합물을 보여주었다.

<172> GC-MS:

<173> a) m/z (10%) 12.754 분 = 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).

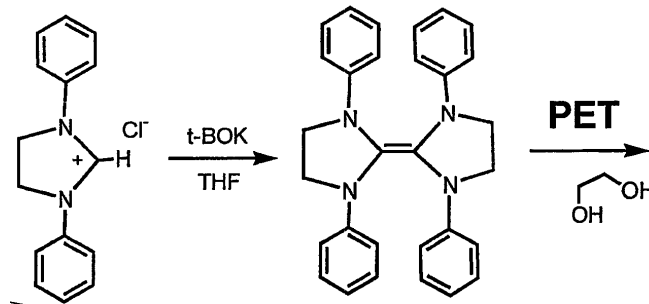
<174> b) m/z (5%) 13.674 분 = 282 (5), 281 (10), 255 (8), 229 (10), 228 (40), 214 (20), 213 (100), 208 (30), 197 (30), 191 (5), 181 (5), 179 (5), 165 (10), 152 (8), 135 (25), 134 (25), 133 (5), 120 (5), 119 (50), 115 (10), 103 (10), 99 (5), 97 (5), 96 (5), 91 (30), 79 (5), 77 (10), 65 (8).

<175> c) m/z (35%) 14.286 분 = 228 (34), 214 (20), 213 (100), 197 (5), 165 (5), 135 (5), 119 (20), 107 (5), 91 (10), 77 (5), 65 (5). 주생성물.

<176> d) m/z (35%) 15.189 분 = 286 (20), 272 (15), 271 (100), 227 (5), 212 (5), 197 (3), 183 (2), 169 (3), 133 (3), 119 (5).

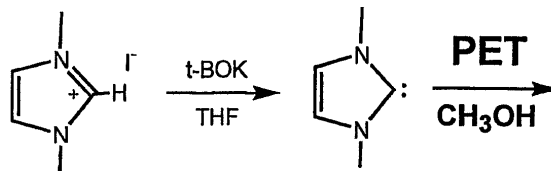
<177> e) m/z (10%) 15.983 분 = 344 (20), 330 (20), 329 (100), 285 (5), 269 (3), 226 (3), 211 (2), 183 (3), 165 (3), 153 (2), 133 (6), 121 (2), 91 (2), 77 (1), 59 (3).

실시예 6



<179> <180> 상기 반응식에 따른 PET의 해중합: 20 mg의 t-BOK 및 45 mg의 N,N-디페닐 이미다졸린, 염산염을 2 ml의 THF가 들어 있는 바이알에 넣고, 15 분간 교반하였다. 에틸렌 글리콜(2.3 g) 및 PET(0.25 g)(CHCl₃ 및 트리플루오로아세트산에 용해되고, 메탄올을 사용해 침전되어 백색 분말을 형성하는 알드리치사로부터 구입한 펠렛)를 합하여 PET 슬러리를 형성하였다. 약 5 ml의 추가의 THF와 함께 촉매를 슬러리에 첨가하였다. 2 시간 후, 용액이 점점 투명해졌는데, 이는 해중합 혼합물의 성분의 용해를 암시한다. 혼합물을 밤새 교반하여 다음 날 완전히 투명한 용액을 얻었다. THF를 제거하여 225 mg의 백색 고체를 얻었다. ¹H NMR, ¹³C NMR 및 GC-MS는 모두 일관되게 비스(히드록시 에틸렌)테레프탈레이트를 보여주었다.

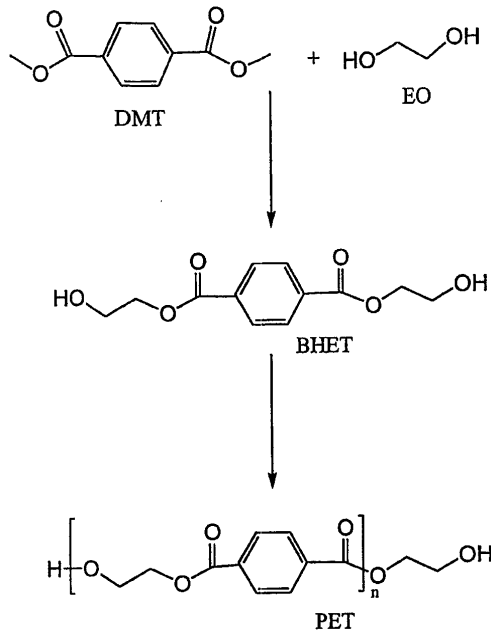
실시예 7



<182> <183> 상기 반응식에 따른 PET의 해중합: 25 mg의 1,3-디메틸 이미다졸, 요오드화물 염 및 11 mg의 t-BOK를 2 ml의 THF가 들어 있는 바이알에 넣고, 15 분간 교반하였다. 메탄올(3.11 g) 및 PET(308 mg, 실시예 6과 같음)를 5 ml의 THF와 합하여 불용성 혼합물을 형성시켰다. 촉매 혼합물을 PET/메탄올 혼합물에 여과하였다. 1 시간후, 투명도에 있어 주목할 만한 증가가 있었다. 14 시간 후, 용액은 완전히 균질하고 투명해졌다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하여 백색 결정 생성물(250 mg)을 얻었다. ¹H NMR은 디메틸 테레프탈레이트로 완전 전환되었음을 보여주었다.

<184> 실시예 6 및 7은 PET를 제조하는 데 사용된 합성 경로 및 그로부터 얻어진 가능한 해중합 생성물을 참조로 하면 더 잘 이해될 수 있을 것이다. 각각의 실시예에서 얻어진 PET는 칼슘, 아연, 망간, 티타늄 등의 금속 알카노에이트 또는 아세테이트의 존재하에서 디메틸 테레프탈레이트(DMT) 및 과량의 에틸렌 글리콜(EO)로부터의 2단계

에스테르 교환 반응 공정에 따른 합성에 의해 제조되었다. 제1 단계는 메탄올 및 과량의 EO를 제거하면서 비스(히드록시 에틸렌)테레프탈레이트(BHET)를 생성시킨다. 일반적으로 에스테르 교환 반응 촉매의 존재하에서 BHET를 가열하여 고중합체를 생성시킨다. 이 공정은 일반적으로 중축합물(EO)을 제거하고, 저점도 전구체로부터 소정의 열성형된 물질을 생성하기 위하여 배기 압출기 내에서 수행된다. 반응은 하기 반응식에 따라 일어난다:



<185>

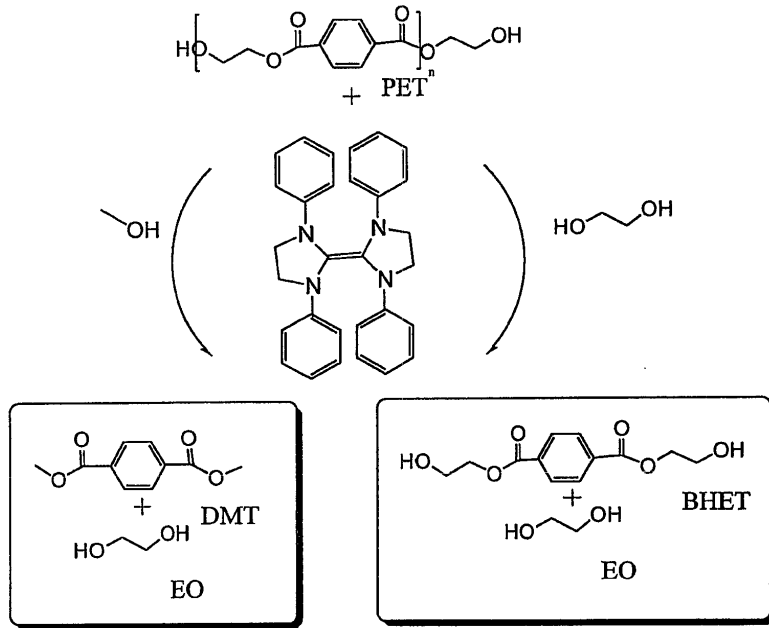
<186>

화학적 재활용을 위한 다른 선택안으로는 염기 단량체(DMT 및 EG)의 재생성, PET의 BHET로의 당분해 작용, 프로필렌 글리콜을 이용한 PET의 분해, 및 섬유 보강 복합체용 "불포화 폴리에스테르" 생성을 위한 말레산 무수물을 이용한 분해 생성물의 반응, 및 우레탄 폼 및 엘라스토머용 폴리올을 제조하기 위한 글리콜을 이용한 분해 후 디카르복실산으로의 반응이 있다.

<187>

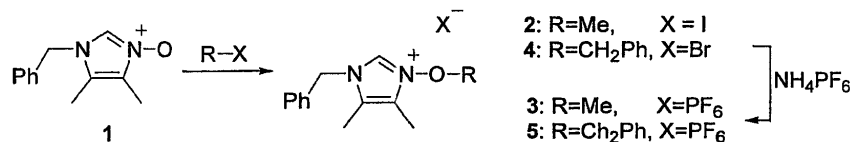
실시예 7에서, PET 분말을 THF/메탄올 용매 혼합물에 슬러리화시켰다. 제자리에서 생성된 N-복소환 카르벤(3-5 mol%)을 첨가하자, 약 3 시간 이내에 PET가 용액으로 변화하였다. 분해 생성물을 분석하자 EO 및 DMT로의 에스테르 교환 반응을 통한 PET의 정량적 소비와 분해가 나타났다. DMT는 재결정에 의해 쉽게 회수되는 데 반해, EO는 증류에 의해 회수될 수 있다(도 1). 대안적으로, 그리고 실시예 6에서 알 수 있는 바와 같이, EO가 THF 슬러리내에서 알콜로서 사용될 경우(~50 내지 200 몰% 과량), 해중합 생성물은 BHET인데, 이는 가장 바람직하며, PET에 대한 통상적인 방법을 통해 직접 재활용될 수 있다(도 2). 치환체의 성질이 상이한 기재에 대해 촉매 안정성 및 활성의 뚜렷한 효과를 가지므로, N-복소환 카르벤 촉매 플랫폼은 매우 강력하다.

<188> 실시예 6 및 7의 PET 해중합 반응을 하기에 도시적으로 예시한다.



<189>

<190> 하기 실시예 8~11은 하기 반응식에 예시된 바와 같은 새로운 카르벤 전구체의 합성을 설명한다.



<191>

<192>

실시예 8

<193>

3-벤질-1-메톡시-4,5-디메틸이미다졸륨요오드화물(2): 요오드화메틸(0.5 ml, 7.8 mmol)을 주사기를 통해 약 20 ml의 CHCl₃중 이미다졸-N-옥시드(1)(1.0 g, 4.9 mmol)[화합물 1은 문헌(Arduengo et al., (1992), *supra*)의 절차를 이용하여 1,3,5-트리벤질-[1,3,5]트리아지난 및 부탄-2,3-디온으로부터 제조됨]의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 진공하에서 휘발물을 제거하여 적절한 순도를 가진 진한 황색 오일을 미정의 수율로 얻었다.

<194>

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 10.32 (s, 1H, N-CH-N); 7.39 (m, 5H, C₆H₅); 5.56 (s, 2H, NCH₂); 4.38 (s, 3H, OCH₃); 2.27 (s, 3H, CH₃); 2.20 (s, 3H, CH₃).

<195>

실시예 9

<196>

3-벤질-1-메톡시-4,5-디메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(3) 미정제 요오드화물(2)를 탈이온(DI)수에 취하자, 소량의 질은 불용성 잔류물로부터 생성물이 분리되었다. 수용액을 제2 플라스크에 따라내고, 10 ml의 탈이온수중 암모늄 헥사플루오로포스페이트(950 mg, 약 5.8 mmol)의 용액을 부분으로 첨가하였다. 첨가하는 동안 오일이 분리되었고, 상청액을 따라내었다. 오일을 저온 상태에서(0℃) 분쇄하고, 이어서 메탄올에서 재결정화하였다. 수율: 1.3 g (화합물 1로부터 73%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃): 8.67 (s, 1H, N-CH-N); 7.39(m, 3H, C₆H₅); 7.29 (d, 2H, C₆H₅); 5.24 (s, 2H, NCH₂); 4.21 (s, 3H, OCH₃); 2.27 (s, 3H, CH₃); 2.17 (s, 3H, CH₃).

<197>

실시예 10

<198>

1-벤질옥시-3-벤질-4,5-디메틸이미다졸륨브로마이드(4): 벤질 브로마이드(1.2 ml, 약 10 mmol)를 주사기를 통해 무수 벤젠중 화합물(1)(1.0 g, 5.0 mmol)의 환류 현탁액에 첨가하였다. 6 시간 동안 환류시킨 후, 암오렌지 색 오일이 분리되었고, 실온으로 냉각하였다. 상청액을 따라내고, 잔류 오일을 진공하에서 밤새 건조하자, 생성물이 고형화되었다. 고체 덩어리를 펜탄중에서 분쇄하고, 여과한 후 진공하에서 건조하였다. 수율: 1.34 g

(63%). ¹H-NMR (δ, CDCl₃) : 11.04 (s, 1H, N-CH-N); 7.6-7.2 (ov. m, 10H, 2×C₆H₅); 5.59, 5.58 (s+s, N-CH₂, O-CH₂); 2.09, 1.94 (s, 3H, CH₃, CH₃). ¹³C-NMR (δ, CDCl₃) : 132.8 (OCH₂-ⁱC₆H₅); 132.5 (NCN); 131.5 (NCH₂-ⁱC₆H₅); 130.6, 130.3, 129.2, 129.0, 129.0, 128.9, 128.0 (^{omp}C₆H₅); 124.8; 124.1 (NCCN); 83.9 (OCH₂); 51.2 (NCH₂); 8.89 (CH₃); 7.11 (CH₃).

<199>

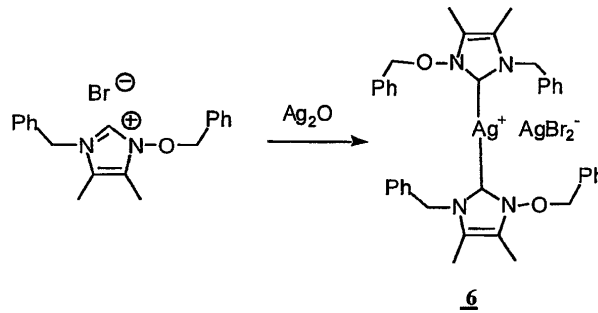
실시예 11

<200>

3-벤질-1-벤질옥시-4,5-디메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(5): 미정제 브롬화물(4) (진공하에서 건조하기 전 아직 오일 상태임)의 회분을 탈이온수에 용해하고, 헥산으로 추출하였다. 수성층을 분리하고, 암모늄 헥사플루오로포스페이트(약 1.3 당량)의 용액을 일정하게 교반하면서 적가하였다. 플라스크 벽에 침착된 황색 오일을 따뜻한 메탄올에 용해하고, 몇 방울의 헥산을 첨가하였다. 실온으로 냉각시키자 순수한 화합물 (5)의 회백색 결정이 얻어졌고, 이를 헨탄으로 세척하고, 진공하에서 건조하였다. 수율: (1로부터 82%). ¹H-NMR(δ, CDCl₃) : 8.42 (s, 1H, N-CH-N); 7.45-7.35, 7.18 (ov. m, C₆H₅); 5.31, 5.20 (s+s, N-CH₂, O-CH₂); 2.13 (s, 3H,CH₃); 2.05 (s, 3H, CH₃).

<201>

실시예 12



<202>

<203>

비스(1-벤질옥시-3-벤질-4,5-디메틸이미다졸일리엔)은(I)디브로모아르겐테이트(6). 카르벤 전구체 (6)는 다음과 같이 제조하였다: 은 산화물(128 mg, 0.55 mmol) 및 이미다졸륨 브로마이드 (4)(396 mg, 1.06 mmol)의 혼합물을 무수 CH₂Cl₂중에 취하고, 실온에서 90 분간 교반하였다. 암오렌지색 현탁액을 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 무수로 증발시켜 오렌지색 분말을 얻었다. THF로부터 결정화하여 백색 고체(2 수득물)을 얻었다. 수율: 291 mg(57%).

<204>

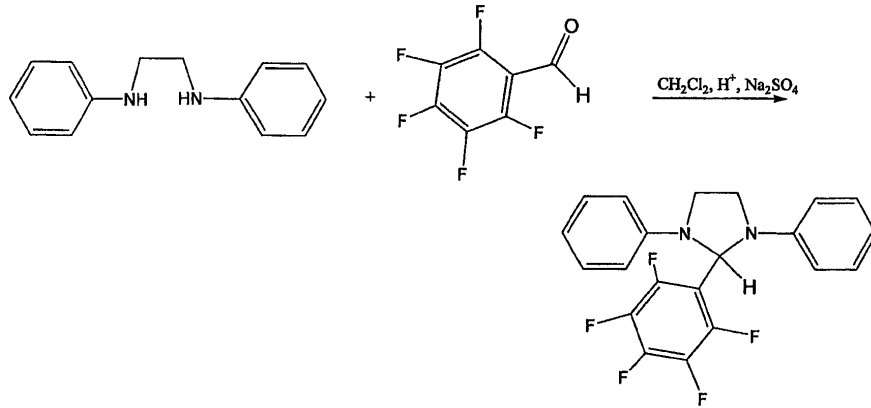
¹H-NMR(δ, CD₂Cl₂) : 7.47-7.32 (ov. m, 10H, 2×C₆H₅); 5.23,5.22 (s+s, NCH₂, OCH₂); 2.01, 1.95 (s, 3H+3H, CH₃, CH₃). ¹³C-NMR (δ, CD₂Cl₂) : 136.2 (NCN); 133.3 (OCH₂-ⁱC₆H₅); 130.8 (NCH₂-ⁱC₆H₅); 130.7, 130.0; 129.3, 129.3, 128.5, 127.1, 123.9 (^{omp}C₆H₅+NCCN); 82.6 (OCH₂); 54.0 (NCH₂); 9.4 (CH₃); 7.8 (CH₃). 분석 측정치: C, 47.56; H, 4.26; N, 5.79%. C₃₈H₄₀Ag₂Br₂N₄O₂의 계산치: C, 47.53; H, 4.20;; N, 5.83%.

<205>

실시예 13 및 14는 하기 반응식에 도시된 바와 같이 N,N-디아릴-치환된 디아민으로부터의 추가의 카르벤 전구체의 제조를 설명한다.

<206>

실시예 13



7

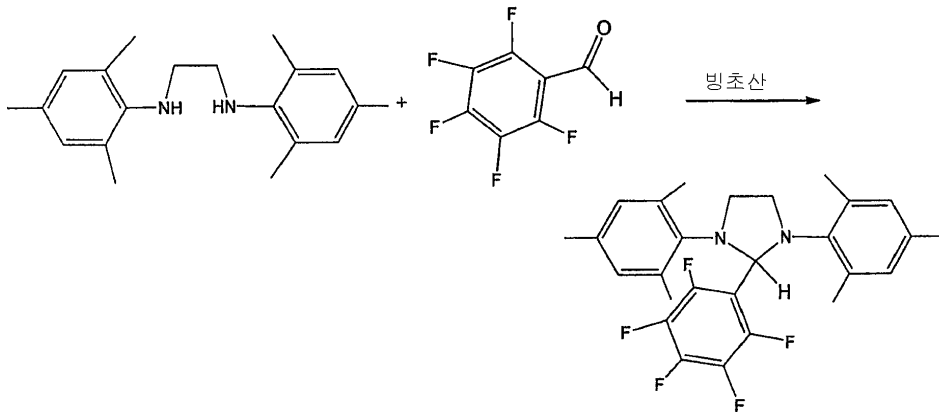
<207>

<208>

카르벤 전구체 (7)(2-펜타플루오로페닐-1,3-디페닐-이미다졸리딘)의 합성: 200 mg(0.94 mmol, FW= 212.12)의 N,N'-디페닐-에탄-1,2-디아민을 바이알에 넣고, 5 ml의 CH₂Cl₂에 용해시켰다. 촉매량의 p-톨루엔설폰산 및 50 mg의 Na₂SO₄를 첨가한 후, 230 mg(0.94 mmol, FW = 196.07)의 펜타플루오로벤즈알데히드를 첨가하였다. 혼합물을 8 시간 동안 교반하였다. Na₂SO₄를 여과하고, 용매를 감압하에서 제거하여 연갈색 분말 395 mg(FW = 436.2)을 96%의 수율로 얻었다. ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 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). ¹⁹F NMR: δ = -143.2 (s br, 2F), -153.7--153.8 (m, 1F), 161.7--161.8 (m, 2F).

<209>

실시예 14



8

<210>

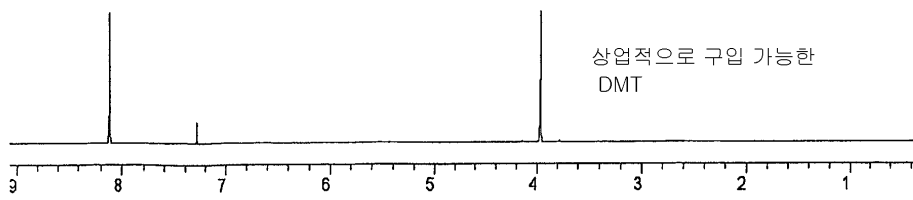
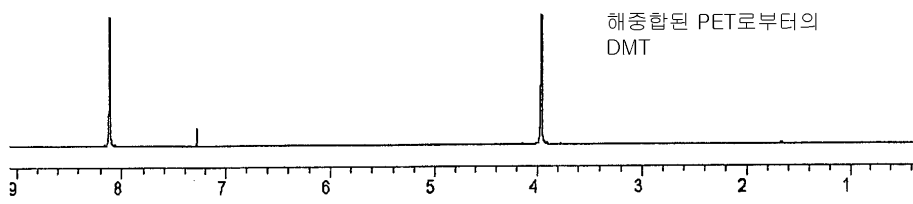
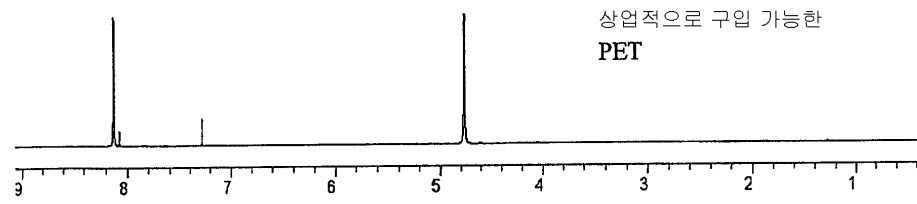
<211>

카르벤 전구체 (8)(2-펜타플루오로페닐-1,3-비스-(2,4,6-트리메틸-페닐)-이미다졸리딘)의 합성: 메시틸디아민 (512 mg, 1.7 mmol)을 펜타플루오로벤즈알데히드(340 mg, 1.7 mmol)와 함께 교반 막대기를 갖춘 바이알에 넣었다. 빙초산(5 ml)을 첨가하고, 반응물을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 아세트산을 감압하에서 제거하고, 냉메탄올로 생성물을 수회 세척하여 백색 결정 고체(543 mg, 65%)를 얻었다. ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ: 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). ¹⁹F 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).

<212>

도면

도면1



도면2

