



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 33 518 T2** 2005.04.07

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 029 881 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 518.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 201 220.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.10.1993**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 65/10**

**C08G 65/26, C08G 65/32, C07D 307/08**

(30) Unionspriorität:

**964313**            **21.10.1992**    **US**

**21368**            **23.02.1993**    **US**

**93243**            **16.07.1993**    **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, GB, NL**

(72) Erfinder:

**Drysdale, Neville Everton, Newark, US; Bockrath,  
Richard Edmund, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **Depolymerisation zu zyclischen Ethern unter Verwendung der Katalysatoren aus gewählten Metallverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Depolymerisation von Polytetrahydrofuranen zu Tetrahydrofuranen, die mit Hilfe von ausgewählten Metallverbindungen katalysiert wird.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Cyclische Ether werden mit Hilfe verschiedener Maßnahmen polymerisiert, um Produkte mit weitverbreiteter Anwendbarkeit zu liefern. Beispielsweise wird Ethylenoxid zu Polyethylenoxid polymerisiert, das in den Qualitäten mit geringerer relativer Molekülmasse für keramische Werkstoffe verwendbar ist (als ein Bindemittel), für Kosmetika, Schmiermittel, Polyurethane; sowie in den Qualitäten mit höherer relativer Molekülmasse für Verpackungsfolien, Gebisshaftmittel, Schmiermittel, für Flockulation und für andere Artikel und Produkte. Tetrahydrofuran (THF) wird zu Poly(tetramethylenether)glykol polymerisiert, das für die Herstellung von Spandex-Fasern verwendbar ist; zu Polyurethanharzen, die in elastomeren Bauteilen verwendbar sind; sowie zu thermoplastischen Elastomeren, die zum Formpressen verschiedener mechanischer Bauteile verwendbar sind. Daher sucht man nach verbesserten Verfahren zur Herstellung dieser Polymere. Ebenfalls anwendbar sind Verfahren zum Depolymerisieren der Polyether zu nützlichen Produkten, wie beispielsweise cyclischen Ethern, aus denen sie ursprünglich hergestellt worden sind. Derartige Depolymerisationen ermöglichen die Rückführung von Polyethern, die nicht den technischen Anforderungen entsprechen oder gebraucht worden sind, zu nützlichen Produkten, wie beispielsweise Polyether, wodurch Abfälle verringert werden.

**[0003]** Die US-P-3842019 beschreibt die Polymerisation von Oxiranen und anderen kleinen Ringverbindungen vermutlich mit Hilfe eines kationischen Mechanismus unter Verwendung der Zersetzungsprodukte von Metall-Perfluoralkylsulfonaten als Katalysator. Diese Katalysatoren werden als "latent" beschrieben, d.h. es tritt keine Reaktion auf, bis das Metallsalz zersetzt ist. Die Reaktionen werden selbst bei erhöhten Temperaturen als relativ langsam beschrieben.

**[0004]** Die US-P-5084586 und 5124417 beschreiben die kationische Polymerisation verschiedener Monomere, einschließlich cyclischer Ether, unter Verwendung von Onium-Kationen, deren entsprechende Anionen Fluoralkylsulfatometallate sind. Durch Onium-Ion katalysierte kationische Polymerisationen sind gut bekannt, wobei es in diesen Patentschriften keine Erwähnung der Verwendung von Metallsalzen, die keine Onium-Ionen enthalten, wie beispielsweise Metalltriflate, als Katalysatoren für die Polymerisation cyclischer Ether gibt.

**[0005]** Die JP-A-51-82397 beschreibt die Polymerisation von Tetrahydrofuran unter Verwendung einer Kombination von Fluorsulfonsäure und einer Carbonsäure als Katalysatoren. Es gibt keine Erwähnung von Metallsalzen, wie beispielsweise Metalltriflate, als Katalysatoren.

**[0006]** J. S. Hrkach, et al., *Macromolecules*, Bd. 23, S. 4042–4046 (1990) beschreiben die Polymerisation von Tetrahydrofuran unter Verwendung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat als Initiator. Es gibt keine Erwähnung irgendwelcher anderer Triflate als Katalysatoren für diese Polymerisation.

**[0007]** Die DE-A-2459163 beschreibt die Polymerisation von THF unter Verwendung einer Kombination von Eisen(III)-chlorid und Carbonsäureanhydrid als Katalysatoren.

**[0008]** G. A. Olah, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 45, 1355–1360 (1992), beschreiben die Verwendung von Bor-, Aluminium- und Galliumtriflat zum Katalysieren der Polymerisation von THF.

**[0009]** S. L. Borkowsky, et al., *Organometal.*, Bd. 10, S. 1268–1274 (1991), berichten, dass bestimmte Zirkonium-Komplexe die Polymerisation von Tetrahydrofuran beginnen können. Es gibt keine Erwähnung von Zirkoniumperfluoralkylsulfonaten oder von Copolymeren.

**[0010]** T. Misaki, et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, S. 168–174 (1973), berichten über die Polymerisation von THF unter Verwendung einer Kombination von Metallacetylacetonaten und Acetylchlorid.

**[0011]** Keine der hierin als Katalysatoren offenbarten Metallverbindungen werden in den vorgenannten Fundstellen erwähnt.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die vorliegende Erfindung umfasst ein Verfahren für die Depolymerisation eines Polyethers zu einem Tetrahydrofuran, umfassend das Kontaktieren bei einer Temperatur von etwa 100° bis etwa 250°C eines Polymers, weitgehend bestehend aus einer oder mehreren repetierenden Einheiten der Formel



mit einer Verbindung der Formel  $\text{MZ}_s\text{.Q}_t$ , worin sind:

jedes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig Wasserstoff oder Hydrocarbyl, enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome;  
 M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt, Vanadium, Niob, Wolfram, Strontium, Barium, Scandium, Yttrium, Thulium und die anderen Seltenerdmetallen, Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Tantalum, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Gold, Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Mischmetall, Indium, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Bismut;  
 mindestens eines von Z ist ein Anion der Formel  $\text{OS}_2\text{R}^5$ , worin  $\text{R}^5$  Perfluoralkyl ist und 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder ein Teil eines fluorierten Polymers ist, worin die Kohlenstoffatome alpha und beta zu der Sulfonat-Gruppe gemeinsam an mindestens vier Fluoratomen gebunden sind, oder Tetraphenylborat; und der Rest von Z ist Oxo oder ein oder mehrere einwertige Anionen;

S 2, wenn M Kupfer, Strontium, Barium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Chrom, Zink, Cadmium oder Quecksilber ist;

S 3, wenn M Scandium, Yttrium, Thulium oder anderes Seltenerdmetall, Arsen, Antimon, Bismut, Gold, Eisen, Ruthenium, Osmium, Indium oder Mischmetall ist;

S 4, wenn M Titan, Zirkonium, Hafnium, Molybdän, Silicium, Germanium, Zinn oder Blei ist;

S 5, wenn M Rhenium, Vanadium, Niob oder Tantal ist;

S 6, wenn M Wolfram ist;

Q ein neutraler Ligand ist;

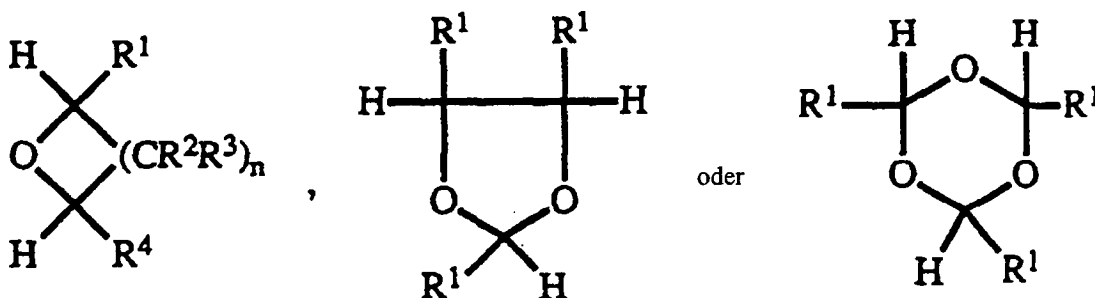
T Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist;

und vorausgesetzt, dass jede vorhandene Oxo-Gruppe für zwei s zählt.

## EINZELHEITEN DER ERFINDUNG

**[0013]** In dem in der Hauptanmeldung EP-A-0665859 (veröffentlicht als WO-A-94/09055) beschriebenen Verfahren zur Polymerisation werden ein oder mehrere cyclische Ether, Oxirane, Oxetane, 1,3-Dioxolane, 1,3,5-Trioxane oder Tetrahydrofurane unter Erzeugung eines Polyethers polymerisiert. Oxiran (häufiger bezeichnet als "Epoxid") hat hierin seine gewöhnliche Struktur, nämlich ein gesättigter, dreigliedriger Ring, der zwei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom enthält. Oxetan erhält hierin seine übliche Bedeutung, nämlich ein gesättigter, viergliedriger Ring, der drei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom enthält. Der Begriff "Oxepan" bedeutet ein gesättigter, siebengliedriger Ring, der sechs Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom enthält. Der Begriff 1,3-Dioxolan bedeutet einen gesättigten 5-gliedrigen Ring, der 2 Sauerstoffatome enthält, die durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind. Der Begriff 1,3,5-Trioxan bedeutet einen 6-gliedrigen Ring, der drei Sauerstoffatome enthält, wobei die Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome alternieren. Alle diese Begriffe schließen Verbindungen ein, die derartige Ringsysteme enthalten, die mit Hydrocarbyl- oder Hydrocarbylen-Gruppen substituiert sind, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten. Die Hydrocarbylen-Gruppen können carbocyclische Ringe bilden, worin bicyclische, tricyclische, usw. Systeme einbezogen sind. Unter einer "Hydrocarbylen-Gruppe" wird hierin ein zweiwertiger Rest verstanden, das Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, die Bestandteil eines carbocyclischen Ringes sind.

## BEVORZUGTE CYCLISCHE ETHER HABEN DIE FORMELN



worin n 2 oder 4 ist und jedes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig Wasserstoff oder Hydrocarbyl sind, die 1 bis 20

Kohlenstoffatome enthalten. Einige dieser cyclischen Ether polymerisieren zu repetierenden Einheiten der Formel  $-\text{CHR}^1(\text{CR}^2\text{R}^3)_n\text{CHR}^4\text{O}-$ . In einem mehr bevorzugten cyclischen Ether sind sämtliche  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  Wasserstoff. In einem anderen mehr bevorzugten cyclischen Ether, worin  $n=2$  ist, sind  $\text{R}^1$ , eines von  $\text{R}^2$ , beide  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  Wasserstoff, und das verbleibende  $\text{R}^2$  ist Alkyl, das 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, besonders bevorzugt ist das verbleibende  $\text{R}^2$  Methyl. Unter "Hydrocarbyl" wird hierin ein einwertiger Rest verstanden, das Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

**[0014]** Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Beschleunigers gefahren. Geeignete Beschleuniger sind Carbonsäureanhydride, Acylhalogenide und Carbonsäuren mit einem  $\text{pK}_a$  von weniger als etwa 6 in Wasser.

**[0015]** Unter einem "Carbonsäureanhydrid" wird eine Verbindung verstanden, welche die Gruppierung  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{C}-$  enthält, worin die freien Valenzen an andere Kohlenstoffatome gehen. Ein bevorzugtes Carbonsäureanhydrid ist ein Anhydrid einer Alkylcarbonsäure oder einer mit Halogen substituierten Alkylcarbonsäure, und besonders bevorzugte Anhydride sind Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäureanhydrid.

**[0016]** Unter einem "Acylhalogenid" wird eine Verbindung verstanden, die die Gruppierung  $-\text{C}(\text{O})\text{X}$  enthält, worin X Chlor oder Brom ist und die drei freien Valenzen an ein anderes Kohlenstoffatom gehen. In bevorzugten Acylhalogeniden ist X Chlor. Bevorzugte Acylhalogenide sind Alkylacylhalogenide und besonders bevorzugt sind Acetylhalogenide, mehr bevorzugt Acetylchlorid.

**[0017]** Unter einer Carbonsäure wird eine Verbindung verstanden, die die Gruppierung  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  enthält, worin die freie Valenz an ein anderes Kohlenstoffatom geht. Bevorzugte Carbonsäuren haben einen  $\text{pK}_a$ -Wert von weniger als 5 in Wasser. Verwendbare Carbonsäuren schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Essigsäure, Trifluoressigsäure, Chloressigsäure, Benzoesäure, Trichloressigsäure, p-Nitrobenzoesäure, Butansäure, Ameisensäure, Cyanoessigsäure, Nitropropansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Naphthoesäure, N-Acetylgluzin und N-Acetyltryptophan. Bevorzugte Carbonsäuren sind Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Cyanoessigsäure, Nitropropansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Acetylgluzin und N-Acetyltryptophan.

**[0018]** Wenn Carbonsäureanhydrid vorliegt, sind die Hälfte oder mehr der Endgruppen Carbonsäureester. Wie für den Fachmann bekannt ist, können diese zu Hydroxyl-Gruppen durch Reaktion mit Wasser hydrolysiert werden, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise einer starken Säure (Schwefelsäure z.B.) oder einer starken Base (NaOH z.B.). Der Anteil der Acetat-Enden erhöht sich, wenn man die Polymerisation über längere Zeit ablaufen läßt. Obgleich das polymere Diol oftmals das angestrebte Produkt ist (es läßt sich zur Herstellung anderer Polymere verwenden, wie beispielsweise Polyurethane und Polyester), ist auch der Halbester oder Diester ebenfalls verwendbar, wie beispielsweise in relativ niedermolaren Polymeren, die als Lösemittel verwendet werden können.

**[0019]** Wenn ein Acylhalogenid als Beschleuniger verwendet wird, so sind die Endgruppen in der Regel Ester auf der einen Seite und das Halogenid, X, auf der anderen. Damit könnte die vollständige Formel für ein derartiges Polymer  $\text{X}-[\text{CHR}^1(\text{CR}^2\text{R}^3)_n\text{CHR}^4\text{O}]-\text{C}(\text{O})\text{Y}$  lauten, worin Y die Gruppe ist, an der die Acyl-Gruppe des Acylhalogenids gebunden war. Derartige Polymere sind als Intermediate für die Herstellung von Polymeren verwendbar, die unterschiedliche funktionale Gruppen enthalten. Beispielsweise kann der Ester zu einer Hydroxyl-Gruppe hydrolysiert werden, und das Halogenid kann umgesetzt werden, um eine andere funktionelle Gruppe zu bilden, wie beispielsweise Nitril. Wenn ein Bis(acylhalogenid),  $\text{X}(\text{O})\text{CYC}(\text{O})\text{X}$ , als der Beschleuniger verwendet wird, so wird das Polymerisationsprodukt ein Polyether mit dem Halogenid (X) in Endgruppen sein, die zwei interne Ester-Gruppen enthalten, und kann die Formel haben  $\text{X}-[\text{CHR}^1(\text{CR}^2\text{R}^3)_n\text{CHR}^4\text{O}]-\text{C}(\text{O})\text{YC}(\text{O})-[\text{OCHR}^1(\text{CR}-\text{R}^3)_n\text{CHR}^4]-\text{X}$ . Verwendbare Bis(acylhalogenide) schließen ein: Adipoylchlorid, Terephthaloylchlorid und Diglykolychlorid  $[\text{Cl}(\text{O})\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$ .

**[0020]** Wenn eine Carbonsäure als Beschleuniger verwendet wird, sind gewöhnlich beide Endgruppen zu meist Ester. Damit könnte die vollständige Formel für ein derartiges Polymer lauten:  $\text{YO}-[\text{CHR}^1(\text{CR}^2\text{R}^3)_n\text{CHR}^4\text{O}]-\text{C}(\text{O})\text{Y}$ , worin Y die Gruppe ist, an der die Acyl-Gruppe der Carbonsäure gebunden war.

**[0021]** Ein wichtiges Merkmal bei der Herstellung von Polyethern ist die zahlengemittelte relative Molekülmasse ( $M_n$ ) des Polyethers und seine Molmassenverteilung. Wenn der Polyether als ein Monomer in der Herstellung eines anderen Polymers (gewöhnlich in der Diol-Form) verwendet werden soll, wird oftmals ein Wert für  $M_n$  des Polyethers im Bereich von etwa 400 bis etwa 20.000 bevorzugt, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5.000.

**[0022]** Der Katalysator kann eine Yttrium- oder Seltenerdmetall-Verbindung der Formel  $MZ_3$  sein, worin M ein dreiwertiges Ion des Yttriums oder eines der Seltenerdmetalle, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium ist.

**[0023]** Bevorzugte Metalle, M, sind Strontium, Scandium, Yttrium, die Seltenerdmetalle, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Palladium, Gold, Zink, Zinn und Bismut. Mehr bevorzugte Metalle sind Yttrium, die Seltenerdmetalle und Scandium. Besonders bevorzugte Metalle sind Yttrium, Ytterbium, Dysprosium, Erbium, Neodym, Lanthan und Scandium. Ein anderes bevorzugtes Metall ist "Mischmetall" (gelegentlich auch bezeichnet als "Didymium"), bei dem es sich um eine Mischung von Seltenerdmetallen handelt, die aus dem Erz erhalten werden.

**[0024]** Es wird angenommen, dass einwertige Anionen, die relativ "non-nucleophil" sind, als Z verwendbar sind. Beispiele für derartige Anionen sind Tetraphenylborat,  $^{-}OSO_2R^5$ , worin  $R^5$  Perfluoralkyl ist, oder worin  $R^5$  ein Teil eines fluorierten Polymers ist, worin die Kohlenstoffatome alpha und beta zu einer Sulfonat-Gruppe gemeinsam mit mindestens 4 Fluoratomen verbunden sind (wie in  $-CF_2CF_2OSO_2^{-}$ ).

**[0025]** Vorzugsweise ist  $R^5$  Perfluoralkyl. Besonders bevorzugt ist  $R^5$  Trifluormethyl, und das Anion wird hierin bezeichnet als "Triflat".

**[0026]** Allgemein läßt sich sagen, dass jede beliebige Metallverbindung, in der das korrekte Metall in der korrekten Oxidationsstufe vorliegt (siehe vorstehend) und mit einem Triflat oder ähnlichem Anion gebunden ist, ein Katalysator ist. Eine solche Verbindung muss natürlich während der Polymerisation (oder Depolymerisation, siehe nachfolgend) verhältnismäßig stabil sein oder sich zu einer anderen Verbindung zersetzen, bei der es sich noch um eine Triflat-Verbindung (oder ein ähnliches Anion) des Metalls in der korrekten Oxidationsstufe handelt. Es ist festgestellt worden, dass je größer im allgemeinen die Zahl der Triflat-Gruppen ist, die an dem Metallkation gebunden ist, um so aktiver die Metallverbindung als Katalysator sein wird. Vorzugsweise ist die Hälfte der Anionen (Z) oder mehr, die an jedem Metallkation gebunden ist, Triflat oder ein ähnliches Anion.

**[0027]** Die Metallkatalysatoren können wahlweise einen oder mehrere neutrale Liganden erhalten, die mit dem Metall koordinativ gebunden sind. Unter einem neutralen Liganden wird, eine neutrale Verbindung verstanden, die mit den Katalysatoren eine koordinative Bindung eingehen kann, in der Regel das Metallkation. Neutrale Liganden schließen Wasser ein sowie Ether, wie beispielsweise Dimethylether und Tetrahydrofuran. Verwendbare Verbindungen, die neutrale Liganden enthalten, schließen ein: Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-tetrahydrofuran-bis(trifluormethansulfonato)-Zirkonium und Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-tetrahydrofuran-bis(trifluormethansulfonato)-hafnium.

**[0028]** Die Metallkatalysatoren können andere Anionen als Triflat und ähnliche Anionen enthalten sowie Tetrafluorborat, obgleich mindestens ein Triflat- oder Tetrafluorborat-Anion vorhanden sein muss. Einige andere verwendbare Anionen sind Alkoxid, speziell niederes Alkoxid mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Acetylacetonat, Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, tert-Butylacetylacetonat und -halogenid. Vorzugsweise sind sämtliche Anionen Triflat.

**[0029]** Im Allgemeinen wird das Molverhältnis von Metallverbindung zu cyclischem Ether-Monomer, das ursprünglich vorhanden ist, um so größer sein, je niedriger die relative Molekülmasse des resultierenden Polyethers sein wird. Ähnlich wird das Verhältnis von Beschleuniger (sofern vorhanden) zu Monomer, die ursprünglich vorhanden sind, um so höher sein, je niedriger die relative Molekülmasse des Polyethers sein wird. Es wird angenommen, dass die Einflüsse dieser zwei Verhältnisse kumulativ sind. Zu diesen Einflüssen siehe in den Beispielen 7 und 8.

**[0030]** Die Polymerisation kann bei einer Temperatur von etwa  $-80^{\circ}C$  bis etwa  $130^{\circ}C$  gefahren werden. Sofern diese Temperatur oberhalb des Siedepunkts des cyclischen Ether-Monomers liegt, kann ein Druckbehälter verwendet werden. Eine bevorzugte Temperatur ist die Umgebungstemperatur bis zum Siedepunkt des Monomers oder  $110^{\circ}C$ , je nachdem welche niedriger ist. Ein inertes Lösemittel, wie beispielsweise Di-n-butylether, Diethylether oder Toluol kann zur Anwendung gelangen, jedoch gilt als bevorzugt, wenn Lösemittel nicht vorhanden sind. Protische Verbindungen wie Wasser, Methanol und Ethanol, sollten vorzugsweise nicht vorhanden sein, wobei diese mühelos ausgeschlossen werden, indem die Ausgangsmaterialien getrocknet werden und der Prozess unter einem inerten Trockengas geführt wird, wie beispielsweise Stickstoff. Wie in den meisten chemischen Prozessen sollten die Inhaltsstoffe zumindestens zu Anfang gemischt werden. Eine kontinuierliche Bewegung wird bevorzugt, um sicher zu stellen, dass die Prozessmaterialien gut gemischt bleiben und

ein Überhitzen vermieden wird. Die Polymerisation läuft mäßig exotherm ab. Wenn die Polymerisationstemperatur merklich ansteigt, so kann ein Refluxieren des Monomers zur Anwendung gelangen, um ein Kühlen des Prozesses zu unterstützen.

**[0031]** Die erzeugten Polymere haben oftmals einen Polydispersitätsindex von kleiner als 2, was möglicherweise kennzeichnend für eine "Living-Polymerisation" ist. Ebenfalls kennzeichnend dafür ist die Tatsache, dass mit Ablauf der Polymerisation die relative Molekülmasse und speziell die zahlengemittelte, relative Molekülmasse zunimmt.

**[0032]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Depolymerisation eines Polymers, im Wesentlichen bestehend aus der repetierenden Einheit  $-\text{CHR}^1\text{CR}^2\text{R}^3\text{CR}^2\text{R}^3\text{CHR}^4\text{O}-$ , worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  wie vorstehend festgelegt sind und bevorzugte Kombinationen, wie sie vorstehend für den Polymerisationsprozess gegeben wurden, wenn  $n=2$  beträgt. Es gelangt ein als  $\text{MZ}_s\text{.Q}_t$  bezeichneter Katalysator zur Anwendung, worin M, S, Q, t und Z und deren bevorzugte Ausführungsformen wie vorstehend gegeben sind.

**[0033]** Das Verfahren zur Depolymerisation wird bei etwa  $100^\circ$  bis etwa  $250^\circ\text{C}$  und bevorzugt etwa  $130^\circ$  bis etwa  $200^\circ\text{C}$  ausgeführt. Obgleich Luft zur Abschirmung des Prozesses verwendet werden kann, ist die Verwendung einer inerten Atmosphäre bevorzugt, wie beispielsweise Stickstoff, um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden. Das Polytetrahydrofuran muss vor der Verwendung nicht getrocknet werden. Es kann ein Lösemittel verwendet werden, wobei jedoch die Ausführung des Prozesses ohne Lösemittel bevorzugt ist.

**[0034]** Die Menge des im Vergleich zum Polyether vorhandenen Katalysators ist nicht entscheidend, jedoch sind 0,1% bis 15 Gew.% Katalysator verwendbar, bevorzugt jedoch etwa 1% bis 3 Gew.%.

**[0035]** Das Depolymerisationsverfahren kann durch bloßes Erhitzen des Polyethers in Gegenwart des Katalysators ausgeführt werden. Um ein Abkochen der oftmals flüchtigen Tetrahydrofurane zu vermeiden, kann ein Druckkessel erforderlich werden. Bevorzugt wird die Depolymerisation jedoch ausgeführt, während Tetrahydrofuran (substituiert) ständig abdestilliert wird, während es gebildet wird. Es wird angenommen, dass dadurch die Verschiebung dieses Prozesses zur Erzeugung des monomeren Tetrahydrofurans gewährleistet ist. Das gewonnene monomere Tetrahydrofuran kann in der Polymerisation zur Erzeugung von Polytetrahydrofuran verwendet werden.

**[0036]** Sowohl der Polymerisationsprozess als auch der Depolymerisationsprozess können in einer Vielzahl von Möglichkeiten ausgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind. Die Polymerisation kann mit Hilfe von Chargenprozessen erfolgen, halbkontinuierlich und kontinuierlich. Kontinuierliche Prozesse schließen Rührkesselreaktor(en) mit einer oder mehreren Stufen ein und/oder Reaktionsapparaten mit Pfropfenströmung (siehe Beispiel 19). Der Depolymerisationsprozess kann auch mit Hilfe ähnlicher Methoden ausgeführt werden. In diesem Prozess könnte ein kontinuierlicher Prozess mit konstanter Zugabe von Polyether zum Reaktionsapparat erfolgen, während eine ähnliche Menge eines monomeren Tetrahydrofurans abdestilliert wird. Andere Variationen werden dem Fachmann auf dem Gebiet offensichtlich.

**[0037]** Der Katalysator kann sowohl in den hierin offenbarten Polymerisations- als auch Depolymerisationsprozessen wiedergewonnen und in beiden Prozessen wiederverwendet werden. Aus dem Polymerisationsprozess kann er wiedergewonnen werden, indem das gebildete Polymer mit Wasser extrahiert wird, während er aus dem Depolymerisationsprozess wiedergewonnen werden kann, indem der Destillationsrückstand mit Wasser extrahiert wird. In beiden Fällen kann der wiedergewonnene Katalysator nochmals in dem Polymerisationsprozess oder in dem Depolymerisationsprozess verwendet werden. In beiden Fällen lassen sich die wässrigen Waschlösungen durch Entfernung des Wassers (wie beispielsweise durch Evaporation) einengen und der feste Katalysator wiedergewinnen. Siehe Beispiele 4 und 5 für Wiederverwendung des Katalysators.

**[0038]** In den Beispielen wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

GPC – Gelpermeationschromatographie

Nafion™ – ein sulfoniertes Perfluorpolymer, hergestellt von der E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, USA

Mn – zahlengemittelte, Molekülmasse

Mw – massengemittelte, Molekülmasse

RB – Rundkolben

PD – Polydispersitätsindex (Mw/Mn)

PS – Polystyrol

SS – rostfreier Stahl

STD – Standard  
Tf – Triflat

## BEISPIEL 1

## Herstellung von Didymium (Mischmetall)-triflat

**[0039]** Es wurden Didymium (Mischmetall)-oxid (17 g) und Wasser (50 ml) zu einem 200-ml-RB-Kolben zugegeben, der mit einem Rührstab und einem Zugabetrichter und einem Rückflusskühler ausgestattet war. Die Trifluormethansulfonsäure (50 g) wurde langsam über den Zugabetrichter zu der resultierenden, gerührten Aufschlämmung zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe resultierte eine homogene Lösung, so dass weitere 2,0 g des Oxids zugesetzt wurden und die Aufschlämmung zum Refluxieren für 2 Stunden erhitzt wurde. Die gekühlte Aufschlämmung wurde filtriert, das Filtrat bei vermindertem Druck eingengt und danach unter Vakuum bei 150° bis 210°C getrocknet, was 58,4 g eines rosa Feststoffes ergab.

## BEISPIEL 2

## Herstellung von Ytterbium-Nafion®-Salz

**[0040]** In einen 300-ml-RB-Kolben wurden Ytterbiumoxid (0,75 g) und Nafion® als perfluoriertes Ionenaustauscharz in Pulverform (300 ml, 5-gewichtsprozentige Lösung in einer Mischung von niederen aliphatischen Alkoholen und 10% Wasser) gegeben. Die resultierende Mischung wurde auf 100°C erhitzt und über Nacht gerührt. Die resultierende Lösung wurde filtriert und unter Vakuum bei 150°C getrocknet, um 9,21 g eines hellbraunen Feststoffes zu ergeben.

## BEISPIEL 3

## Depolymerisation von Poly-THF mit Yttriumtriflat

**[0041]** Es wurden Polytetrahydrofuran 1000 (300 g, Aldrich) und Yttriumtriflat (9 g) in einen 500 ml-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührstab, einer Vigreux-Säule (30,5 cm) und einem fraktionierten Destillieraufsatz ausgestattet war. Sodann wurde eine Stickstoffspülung angebracht und alle anderen Öffnung mit einem Glasstopfen verschlossen. Das resultierende Gemisch wurde sodann mit Hilfe eines Ölbad erhitzt und die wasserklaren Destillatfraktionen folgendermaßen aufgenommen:

Fraktion	Ölbad Temperatur (°C)	Aufsatztemperatur (°C)	Gewicht
1	171-175	64,5	67,49
2	176	64,5	71,84
3	176	64,5	32,84
4	178	64,5	58,67
5	178	64,5	56,71

Gesamtgewicht des aufgenommenen Destillats: 287,55

<sup>1</sup>H-NMR-Analysen aller fünf Fraktionen bestätigten das Produkt als THF.

Ausbeute (Wiedergewinnung): 95,85 Prozent

## BEISPIEL 4

## Depolymerisation von Poly-THF mit Yttriumtriflat: Wiederverwendung von Katalysator

**[0042]** Zu dem von Beispiel 3 verbleibenden Rückstand wurde Polytetrahydrofuran 1000 (300 g, Aldrich) gegeben. Der Apparat wurde erneut zusammengesetzt, das resultierende Gemisch mit Hilfe eines Ölbad erhitzt und die resultierenden wasserklaren Destillationsfraktionen wie folgt aufgenommen:

Fraktion	Ölbad Temperatur (°C)	Aufsatztemperatur (°C)	Gewicht
1	170-174	63-64	43,39
2	174	64	62,68
3	175	65	66,15
4	177	65	55,15
5	177	65	32,58

Gesamtgewicht des aufgenommenen Destillats: 259,95 g

Ausbeute (Wiedergewinnung): 86,65 Prozent

Von Beginn der Aufnahme bis zum Abschluss des Beispiels vergangene Gesamtzeit: 2 Stunden, 50 Minuten.

#### BEISPIEL 5

##### Wiedergewinnung von Katalysator aus der Depolymerisation

**[0043]** Es wurde Wasser (100 ml) dem Rückstand von Beispiel 4 zugegeben, das resultierende Gemisch bei Raumtemperatur für näherungsweise 1 Stunde gerührt, die wässrige Phase separiert und bei vermindertem Druck eingengt und im Vakuum bei 180°C über Nacht getrocknet, was einen braunen Feststoff ergab. Dieser Feststoff wurde wiederum in Wasser aufgelöst, sodann filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck eingengt. Der resultierende Feststoff wurde unter Vakuum bei 180°C über Nacht getrocknet, was einen cremefarbenen Feststoff ergab: 6,48 g (72%) wiedergewonnener Katalysator.

#### BEISPIEL 6

##### Depolymerisation von Poly-THF/3-Methyl-THF-Copolymer mit Yttriumtriflat

**[0044]** Es wurden Polytetrahydrofuran/3-Methyltetrahydrofuran-Copolymer (308,6 g) mit einem Gehalt von 3.385 ppm Wasser und Yttriumtriflat (9 g) in einen 500 ml-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, mit einer Vigreux-Säule (30,5 cm), einem Thermometer und einem Aufsatz für die fraktionierte Destillation. Es wurde eine Stickstoffspülung angebracht und alle anderen Öffnungen mit einem Glasstopfen verschlossen. Das resultierende Gemisch wurde mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt und die wasserklaren Destillationsfraktionen wie folgt aufgenommen:

Fraktion	Ölbad-Temp. (°C)	Rückfluss-Temp. (°C)	Kopf-Temp. (°C)	Gewicht (g)
1	180-182	140-145	65-70	64,35
2	182-184	140	69-70	71,03
3	183-185	140-144	70	69,35
4	185	143	70	70,12
5	185	-	70	22,35

Aufgenommenes Gesamtgewicht: 297,20 g

Prozentuale Ausbeute (Gewinnung): 96,47

Gesamtdauer der Depolymerisation: 2 h, 25 min.

#### BEISPIEL 7

##### Depolymerisation von Poly-THF, Diacetat-geblockt mit Yttriumtriflat

**[0045]** Es wurden Polytetrahydrofuran, das mit Diacetat geblockt war (300 g, Mn 1850) und Yttriumtriflat (9 g) in einen 500 ml-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, mit einer Vigreux-Säule (30,5 cm), einem Thermometer und einem Aufsatz für die fraktionierte Destillation. Es wurde eine Stickstoffspülung angebracht und alle anderen Öffnungen mit einem Glasstopfen verschlossen. Das resultierende Gemisch wurde mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt und die wasserklaren Destillationsfraktionen wie folgt aufgenommen:



Fraktion	Ölbad-Temp. (°C)	Rückfluss-Temp. (°C)	Kopf-Temp. (°C)	Gewicht (g)
1	158-160	105-129	64	82,78
2	160-161	116-129	64-66	62,91
3	161	116	64-67	77,71
4	161-180	-	67-69	51,50

aufgenommenes Gesamtgewicht: 274,90 g  
 prozentuale Ausbeute (Gewinnung): 91,63  
 Gesamtdauer der Depolymerisation: 1 h, 25 min.

## BEISPIEL 8

Herstellung von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-tetrahydrofuran-bis(trifluormethansulfonato)-Hafnium

**[0046]** In einer Trockenbox wurde Hafnocendichlorid (9,93 g) in THF (300 ml) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von Silbertriflat (14,12 g) in THF (100 ml) zugegeben. Nach 10 Minuten wurde ausgefälltes Silberchlorid abfiltriert und das resultierende Filtrat auf näherungsweise die Hälfte seines Volumens bei vermindertem Druck eingeeengt. Es wurde Hexan (250 ml) zugegeben und die resultierende Mischung in einen Gefrierapparat gesetzt. Der resultierende Niederschlag wurde filtriert und danach unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,02 g.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,68 (s, 10 H), 3,76 (m, 4 H), 1,84 (m, 4 H).

## BEISPIEL 9

Herstellung von Bis(pentamethyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)-bis(trifluormethansulfonato)-Zirkonium

**[0047]** In einer Trockenbox wurde Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Zirkonumdichlorid (10,00 g) in THF (300 ml) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren einer Lösung von Silbertriflat (12,46 g) in THF (100 ml) gegeben. Nach 15 Minuten wurde das ausgefällte Silberchlorid abfiltriert und das resultierende Filtrat auf näherungsweise die Hälfte seines Volumens bei vermindertem Druck eingeeengt. Es wurde Hexan (250 ml) zugegeben und die resultierende Mischung in einen Gefrierapparat gegeben. Der resultierende gelbe Niederschlag wurde filtriert und danach unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6,02 g.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,12 (s).

## BEISPIEL 10

Herstellung von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)-bis(trifluormethansulfonato)-Vanadium

**[0048]** In einer Trockenbox wurde Vanadocendichlorid (5,00 g) in THF (300 ml) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von Silbertriflat (11,19 g) in THF (100 ml) gegeben. Nach 15 Minuten wurde das ausgefällte Silberchlorid abfiltriert und das resultierende Filtrat auf näherungsweise die Hälfte seines Volumens bei vermindertem Druck eingeeengt. Es wurde Hexan (250 ml) zugesetzt und die resultierende Mischung in einen Gefrierapparat gegeben. Der resultierende grüne Niederschlag wurde filtriert und danach unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6,99 g.

## BEISPIEL 11

Depolymerisation von Polytetrahydrofuran mit Kupfertriflat

**[0049]** Es wurden Polytetrahydrofuran-diol, Mn: etwa 1.000, und Kupfertriflat (9 g) in einen 500 ml Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, mit einer Vigreux-Säule (12") und einem Aufsatz für die fraktionierte Destillation. Es wurde eine Stickstoffspülung angebracht und alle anderen Öffnungen mit einem Glasstopfen verschlossen. Das resultierende Gemisch wurde mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt und die resultierenden wasserklaren Destillatfraktionen wie folgt aufgenommen:

Fraktion	Ölbad-Temp. (°C)	Rückfluss-Temp. (°C)	Kopf-Temp. (°C)	Gewicht (g)
1	168	135-139	64	47,85
2	168	128-135	64	57,09
3	168	118-128	66	53,67
4	168	106-128	66	57,77
5	168	106	66	76,30

aufgenommenes Destillat Gesamtgewicht: 292,68 g

prozentuale Ausbeute (Gewinnung): 97,56%

Gesamtdauer der Depolymerisation von Beginn der Aufnahme bis zur Beendigung des Versuches: 1 h, 45 min.

#### BEISPIEL 12

##### Herstellung von Bismuttriflat

**[0050]** BiCl<sub>3</sub> (630 mg, 2 mMol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) aufgeschlämmt. Es wurde Trifluormethansulfonsäure (900 mg, 6 mMol) tropfenweise zugesetzt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben, um 0,9 g eines weißlichen Feststoffes zu ergeben. <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ -77,3.

#### BEISPIEL 13

##### Herstellung von Zr(OSOOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·Zr(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

**[0051]** Es wurde festes Zr(OTf)<sub>4</sub> (0,5 g) und Zr(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> (0,5 g) wurden gemischt und THF (25 ml) zugesetzt. Die Mischung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 0,9 g weißlicher Feststoff aufgenommen. <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -78,3, -76,2 (Zr(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> kommt bei δ -75,8).

#### BEISPIEL 14

##### Herstellung von Goldtriflat

**[0052]** Es wurde AuBr<sub>3</sub> (0,90 g, 2,1 mMol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) aufgeschlämmt und Trifluormethansulfonsäure (0,90 g, 6,3 mMol) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 0,77 g schwarzer Feststoff aufgenommen. <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ -76,9.

#### BEISPIEL 15

##### Herstellung von Y(OSOOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl

**[0053]** Es wurde festes Y(OTf)<sub>3</sub> (540 mg, 1 mMol) und YCl<sub>3</sub> (98 mg, 0,5 mMol) gemischt und diese Mischung unter Rühren in THF (30 ml) gegossen. Die Mischung wurde mit der Auflösung des Feststoffes warm. Die Lösung wurde für 15 Minuten gerührt und das THF abgetrieben. <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ -77,3.

#### BEISPIEL 16

##### Herstellung von Y(OSOOCF<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>

**[0054]** Es wurden festes Y(OTf)<sub>3</sub> (540 mg, 1 mMol) und YCl<sub>3</sub> (390 mg, 2 mMol) gemischt und diese Mischung unter Rühren in THF (30 ml) gegossen. Die Mischung wurde mit der Auflösung des Feststoffes warm. Die Lösung wurde für 15 Minuten gerührt und das THF abgetrieben. <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ -77,2.

#### BEISPIEL 17

##### Herstellung von Ta(OSOOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**[0055]** Es wurde Ta(OEt)<sub>5</sub> (813 mg, 2 mMol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) aufgelöst. Es wurde Trifluormethansulfonsäure (1,5 g, 10 Mol) tropfenweise zugesetzt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel

wurde abgetrieben, um ein farbloses Öl zu erzeugen.  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{19}\text{F-NMR}$  zeigen eine Mischung der Verbindungen.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,85 (t), 1,9 (t), 4,1 (q), 4,15 (breit, q).

## BEISPIEL 18

## Herstellung von Eisen(III)-bis-triflat-acetylacetonat

**[0056]** Es wurde  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (1,0 g, 2,8 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) aufgelöst und Trifluormethansulfonsäure (850 mg, 5,7 mMol) tropfenweise zugesetzt. Die purpurfarbene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben, um ein dunkles Öl zu ergeben.

## BEISPIEL 19

## Herstellung von Ruthenium(III)-triflat

**[0057]** Es wurde  $\text{RuCl}_3$  (1,0 g, 4,6 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) aufgeschlämmt und Trifluormethansulfonsäure (2,0 g, 13,6 mMol) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 1,15 g schwarzer Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -76,7.

## BEISPIEL 20

## Herstellung von Palladium(II)-triflat

**[0058]** Es wurde  $\text{PdCl}_2$  (1,0 g, 5,6 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) aufgeschlämmt und Trifluormethansulfonsäure (1,7 g, 11,3 mMol) tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 0,9 g rostfarbener Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78,5.

## BEISPIEL 21

## Herstellung von Rhenium(V)-triflat

**[0059]** Es wurde  $\text{ReCl}_5$  (1,0 g, 2,75 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 ml) aufgeschlämmt und Trifluormethansulfonsäure (2,1 g, 13,7 mMol) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 0,9 g schwarzer Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -74,4, -76,3 (kleiner Peak).

## BEISPIEL 22

## Herstellung von Chrom(II)-triflat

**[0060]** Es wurde  $\text{CrCl}_2$  (0,62 g, 5 mMol) aufgeschlämmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) und Trifluormethansulfonsäure (2,3 g, 15 mMol) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 1,25 g grauer Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -76,65, -76,72.

## BEISPIEL 23

Herstellung von  $\eta$ -Cyclopentadienyl-tris(trifluormethansulfonato)-Zirkonium

**[0061]** Es wurde  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  (1,0 g, 3 nMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 ml) aufgeschlämmt. Es wurde THF (10,00 ml) zugesetzt, um den gelben Feststoff aufzulösen. Es wurde festes  $\text{AgOTf}$  (2,3 g, 9 mMol) zugesetzt und sofort ein weißer Feststoff gebildet. Die Mischung wurde 15 Minuten gerührt und eine orangefarbene Lösung filtriert. Das Lösemittel wurde abgetrieben, um ein orangefarbenes Öl zu ergeben. Das Material kristallisierte aus Ether und lieferte 1,1 g gelben Feststoff. Die  $^1\text{H-NMR}$  zeigte mehrere Peaks um 2 ppm. Koordinierte THF wurde mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$  (Nähe  $\delta$  3,5 und 1,2) beobachtet.

## BEISPIEL 24

## Herstellung von Strontiumtriflat

**[0062]**  $\text{SrCl}_2$  (790 mg, 5 mMol) wurde aufgeschlämmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) und Trifluormethansulfonsäure (1,5 g,

10 mMol) tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 1,7 g weißer Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -77,4.

## BEISPIEL 25

Herstellung von  $\text{Cp}_2(\text{OTf})\text{Zr-O-Zr}(\text{OTf})\text{Cp}_2$ 

**[0063]** Es wurde  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)ZrCp}_2$  (1,3 g, 2,5 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 ml) aufgelöst und  $\text{AgOTf}$  (1,3 g, 5 mMol) zugesetzt. Die Mischung wurde über das Wochenende gerührt. Die Mischung wurde filtriert und das Lösemittel abgetrieben. Mit dem Abdampfen des Lösemittels bildete sich ein weißer Feststoff. Die Mischung wurde filtriert und der Feststoff mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Es wurden 1,4 g weißer Feststoff aufgenommen.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{Toluol-d}_8$ ):  $\delta$  6,0 (s).

## BEISPIEL 26

Herstellung von Bis-( $\eta$ -cyclopentadienyl)-bis(trifluormethansulfonato)-Molybdän

**[0064]** Es wurden festes  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  (500 mg, 1,7 mMol) und  $\text{AgOTf}$  (0,91 g, 3,5 mMol) gemischt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml). Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel abgetrieben, um 300 mg eines grünen Feststoffes zu ergeben.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,4 (s).

## BEISPIEL 27

## Herstellung von Bis(trifluormethansulfonato)-bis(acetylacetonat)-Zirkonium

**[0065]** Es wurde  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  (1,46 g, 3 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgelöst. Eine Lösung von Trifluormethansulfonsäure (0,9 g, 6 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) wurde der  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ -Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 1,79 g gelber Feststoff aufgenommen.  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78,4,  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,15 (s), 5,82 (breit).

## BEISPIEL 28

## Herstellung von Yttrium-bis(trifluormethansulfonato)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat

**[0066]** Es wurde  $(\text{tert-Buacac})_3\text{Y}$  (0,64 g, 1 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgelöst. Es wurde eine Lösung von Trifluormethansulfonsäure (0,3 g, 2 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) zugesetzt und die Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und ein weißer Feststoff aufgenommen.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,2; 1,1 (breit s),  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78,4.

## BEISPIEL 29

## Herstellung von Yttriumtrifluormethansulfonato-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)

**[0067]** Es wurde  $(\text{tert-Buacac})_3\text{Y}$  (0,64 g, 1 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgelöst. Es wurde eine Lösung von Trifluormethansulfonsäure (0,15 g, 1 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) tropfenweise zugesetzt und die Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und ein weißer Feststoff aufgenommen.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,15; 1,02,  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -78,6 (klein, breit), -76,7.

## BEISPIEL 30

Herstellung von  $\text{VO}(\text{OTf})_n(\text{OCHMe}_2)_{3-n}$ 

**[0068]**  $\text{V}(\text{O})(\text{OnPr})_3$  (1,2 g, 5 mMol) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) aufgelöst und tropfenweise Trifluormethansulfonsäure (2,2 g, 15 mMol) zugegeben, um eine dunkelrote Lösung zu erzeugen. Das Lösemittel wurde abgetrieben und ein dunkles Öl erhalten.

## Herstellung von Siliciumtriflat

**[0069]**  $\text{SiCl}_4$  (3 g, 17,6 mMol) wurde aufgelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (75 ml) und tropfenweise Trifluormethansulfonsäure (10,6 g, 70,7 mMol) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über das Wochenende gerührt. Das Lösemittel wurde abgetrieben und 4,8 g braune Flüssigkeit aufgenommen.  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  -76,4 (intensiv), kleine breite Peaks bei -77,8 und -77,95.

## Patentansprüche

1. Verfahren für die Depolymerisation eines Polyethers zu einem Tetrahydrofuran, umfassend das Kontaktieren bei einer Temperatur von etwa 100° bis etwa 250°C eines Polymers, im Wesentlichen bestehend aus einer oder mehreren repetierenden Einheiten der Formel



mit einer Verbindung der Formel  $\text{MZ}_s\cdot\text{Q}_t$ , worin sind:

jedes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig Wasserstoff oder Hydrocarbyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

M ist ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Vanadium, Niob, Wolfram, Strontium, Barium, Scandium, Yttrium, Thulium und den anderen Seltenerdmetallen, Titan, Zirconium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Tantal, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Gold, Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Mischmetalle, Indium, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Bismut; mindestens eines von Z ist ein Anion der Formel  $-\text{OSO}_2\text{R}^5$ , worin  $\text{R}^5$  Perfluoralkyl ist, das 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder ein Teil eines fluorierten Polymers, worin die Kohlenstoffatome, alpha, beta zu der Sulfo-Gruppe zusammen mindestens an 4 Fluoratomen gebunden sind, oder Tetraphenylborat und der Rest von Z Oxo ist oder eines oder mehrere einwertige Anionen;

s ist 2, wenn M Kupfer ist, Strontium, Barium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Chrom, Zink, Cadmium oder Quecksilber;

s ist 3, wenn M Scandium ist, Yttrium, Thulium oder ein Seltenerdmetall, Arsen, Antimon, Bismut, Gold, Eisen, Ruthenium, Osmium, Indium oder Mischmetall;

s ist 4, wenn M Titan ist, Zirconium, Hafnium, Molybdän, Silicium, Germanium, Zinn oder Blei;

s ist 5, wenn M Rhenium ist, Vanadium, Niob oder Tantal;

s ist 6, wenn M Wolfram ist;

Q ist ein neutraler Ligand;

t ist Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6;

und unter der Voraussetzung, dass jede Oxo-Gruppe, die als Teil von Z vorhanden ist, so genommen wird, dass sie für 2 s zählt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  Wasserstoff sind und alle  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  Wasserstoff sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  jedes Wasserstoff sind, eines von  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist, das andere  $\text{R}^2$  Methyl ist und beide  $\text{R}^3$  Wasserstoff sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin  $\text{R}^5$  Trifluormethyl ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Temperatur etwa 130° bis etwa 200°C beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Verbindung der Formel  $\text{MZ}_s\cdot\text{Q}_t$  etwa 1% bis etwa 3 Gew.% des Polyethers ausmacht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin M Strontium ist, Scandium, Yttrium, Thulium oder eines der anderen Seltenerdmetalle, Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Palladium, Kupfer, Gold, Zink, Zinn, Bismut oder Mischmetall.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin alle Z ein Anion der Formel  $-\text{OSO}_2\text{R}^5$  sind und worin  $\text{R}^5$  Trifluormethyl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen