

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6800920号
(P6800920)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月27日(2020.11.27)

| | | |
|-------------------|------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| CO8G 75/20 | (2016.01) | CO8G 75/20 |
| CO7C 323/20 | (2006.01) | CO7C 323/20 |
| CO7C 315/02 | (2006.01) | CO7C 315/02 |
| CO7C 317/22 | (2006.01) | CO7C 317/22 |
| CO7C 319/14 | (2006.01) | CO7C 319/14 |

請求項の数 10 外国語出願 (全 44 頁)

| | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2018-142980 (P2018-142980) | (73) 特許権者 | 390023582 |
| (22) 出願日 | 平成30年7月30日 (2018.7.30) | | 財団法人工業技術研究院 |
| (65) 公開番号 | 特開2019-48798 (P2019-48798A) | | INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE |
| (43) 公開日 | 平成31年3月28日 (2019.3.28) | | 台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號 |
| 審査請求日 | 平成30年7月30日 (2018.7.30) | | No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu, Taiwan 31040 |
| (31) 優先権主張番号 | 62/539, 681 | (74) 代理人 | 110001494 |
| (32) 優先日 | 平成29年8月1日 (2017.8.1) | | 前田・鈴木国際特許業務法人 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US) | (72) 発明者 | 何 柏賢 |
| (31) 優先権主張番号 | 106145978 | | 台湾台北市北投區稻香里8鄰新興路64巷1號2樓 |
| (32) 優先日 | 平成29年12月27日 (2017.12.27) | | |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 台湾 (TW) | | |

最終頁に続く

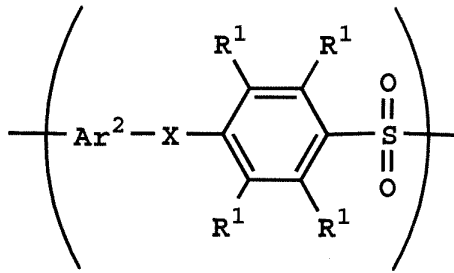
(54) 【発明の名称】 化合物の作製方法およびそれを用いるポリマーの作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される構造を有する化合物と式(III)で表される構造を有する化合物とを、式(II)で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式(IV)で表される構造を有する化合物を得る工程を含み、
前記式(IV)で表される構造を有する化合物と化合物(A)とを反応させて、式(V)で表される構造を有する化合物を得る工程をさらに含み、
前記式(V)で表される構造を有する化合物と式(VI)で表される構造を有する化合物とを反応させて、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含み、
求核剤と前記式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーとを反応させて、式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含み、
前記式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素とを反応させて、式(X)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含むポリエテルスルホンの作製方法。

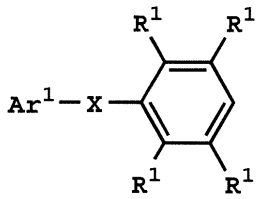
【化 1】

化 1

10

式 (X)

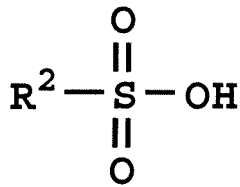
【化 2】

化 2

20

式 (I)

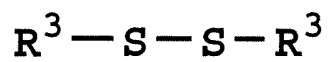
【化 3】

化 3

30

式 (II)

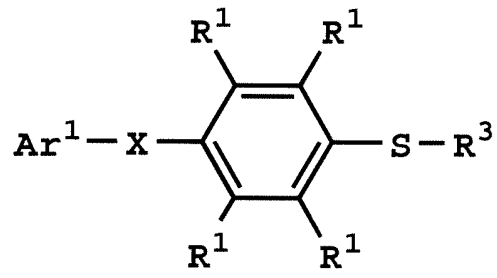
【化 4】

化 4

40

式 (III)

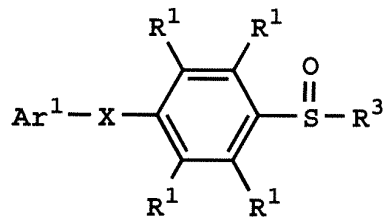
【化5】

化5

式 (IV)

10

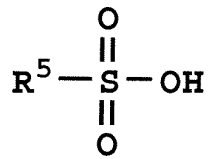
【化6】

化6

式 (V)

20

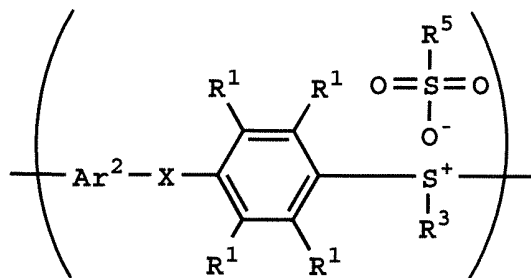
【化7】

化7

式 (VI)

30

【化8】

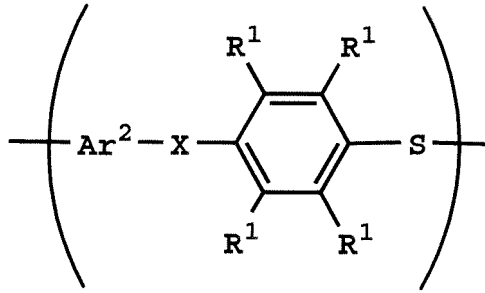
化8

式 (VII)

40

【化9】

化9



10

式(VIII)

(式中、 Ar^1 は置換または非置換のフェニル基、ビフェニル基、または、ナフチル基であり、 X は $-O-$ であり、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^2 は C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基であり、または C_{2-6} アルコキシアルキル基であり、前記化合物(A)は硝酸、硫酸、酢酸、過酸化水素、またはこれらの組み合わせであり、 R^5 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 Ar^2 は置換または非置換のフェニレン基、ビフェニレン基、または、ナフチレン基である。)

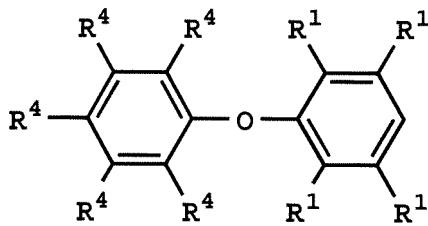
20

【請求項2】

前記式(I)の構造を有する化合物が、

【化10】

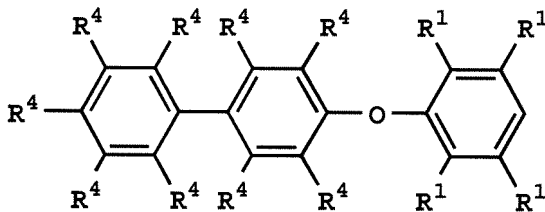
化10



30

【化11】

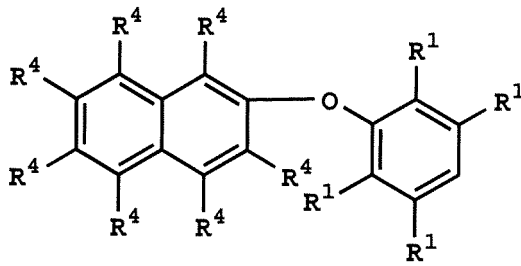
化11



40

、または

【化 1 2】

化 1 2

10

である（式中、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^4 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基である。）、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記式（II）の構造を有する化合物が、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

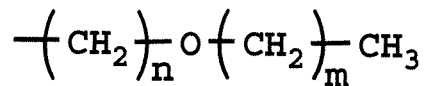
R^1 が独立に、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

R^3 が独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、または

【化 1 3】

化 1 3

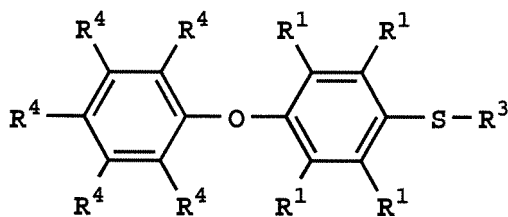
30

（ただし、 $1 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、かつ $1 \leq n + m \leq 5$ である。）である、請求項 1 および 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記式（IV）の構造を有する化合物が、

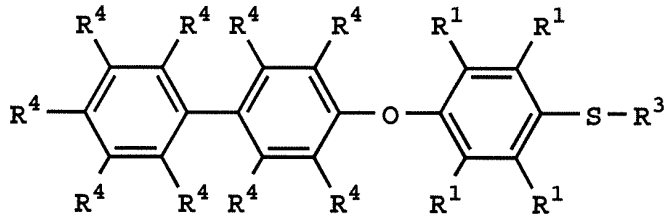
【化 1 4】

化 1 4

40

【化15】

化15

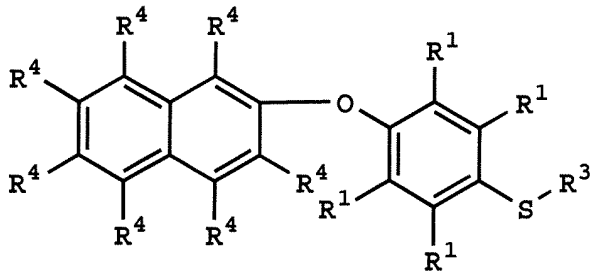


10

、または

【化16】

化16



20

である（式中、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^4 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、または C_{2-6} アルコキシアルキル基である。）、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

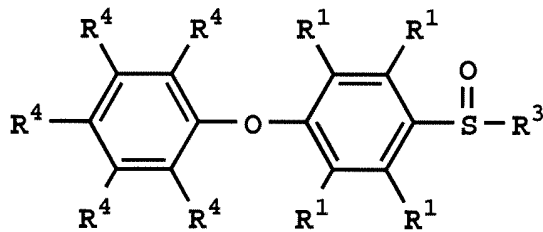
【請求項7】

前記式 (V) の構造を有する化合物が、

【化17】

30

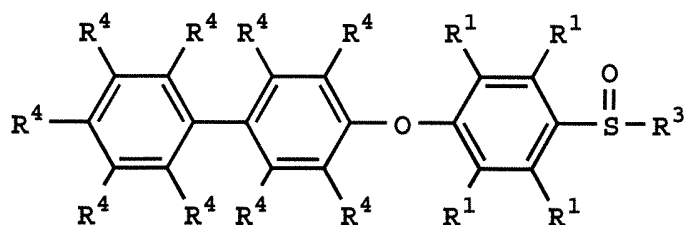
化17



40

【化18】

化18

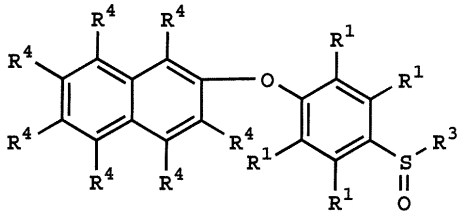


50

、または

【化 1 9】

化 1 9



10

である（式中、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^4 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、または C_{2-6} アルコキシアルキル基である。）、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記式（VI）の構造を有する化合物が、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記求核剤が、ピリジン、4-メチルピリジン、トリエチルアミン、塩化カリウム、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の方法。

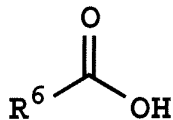
20

【請求項 10】

式（VII）で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素とを式（IX）で表される構造を有する化合物の存在下で反応させる、請求項 1 に記載の方法。

【化 2 0】

化 2 0



30

式（IX）

（式中、 R^6 は C_{1-6} アルキル基である。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術分野は、化合物の作製方法およびポリマーの作製方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

ポリアリーレンスルフィド（polyarylene sulfide, PAS）（またはポリチオエーテルスルホン（polythioether sulfone, PTE S））は、耐熱性、耐薬品性、耐炎性、無毒性、および電気絶縁特性のような優れた物性を持つ材料である。よって、ポリアリーレンスルフィド（PAS）（またはポリチオエーテルスルホン（PTE S））は、腐蝕性薬品に接触する部品のコーティングとして、および耐薬品性を有する工業用繊維として、コンピュータ付属品および自動車用アクセサリに用いられ得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

50

【特許文献1】米国特許出願公開第20030004302号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ポリアリーレンスルフィド(PAS)、ポリチオエーテルスルホン(PTES)、またはそれらのモノマーを作製する従来の方法は、原則として、低収率という結果をもたらし、かつ環境汚染を引き起こし得るリサイクル不可能なハロゲン含有副産物を生成するハロゲン含有プロセスである。

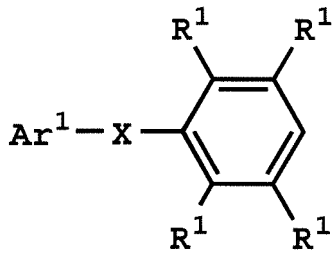
【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の実施形態によれば、本開示は、化合物の作製方法を提供する。該方法は次のステップを含む。式(I)で表される構造を有する化合物と式(III)で表される構造を有する化合物とを、式(II)で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式(IV)で表される構造を有する化合物を得る。

【0006】

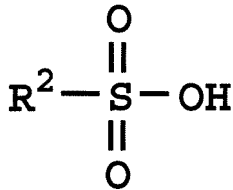
【化1】



式(I)

【0007】

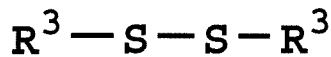
【化2】



式(II)

【0008】

【化3】



式(III)

【0009】

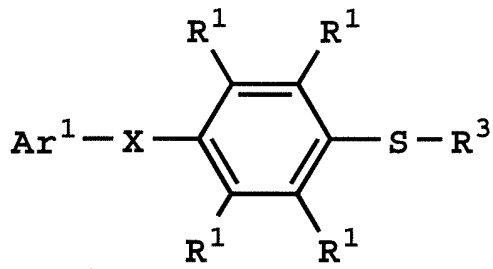
10

20

30

40

【化4】



式 (IV)

10

【0010】

式中、 Ar^1 は置換または非置換のアリール基であり、 X は $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NH-$ であり、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^2 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、または C_{2-6} アルコキシアルキル基である。

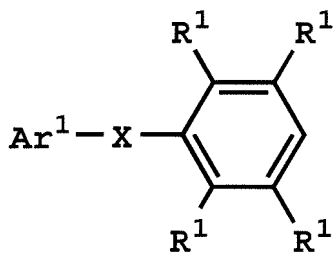
【0011】

本開示の実施形態によれば、本開示はポリマーの作製方法も提供する。該方法は次のステップを含む。式 (I) で表される構造を有する化合物と、式 (III) で表される構造を有する化合物とを、式 (II) で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式 (IV) で表される構造を有する化合物を得る。式 (IV) で表される構造を有する化合物と化合物 (A) とを反応させて、式 (V) で表される構造を有する化合物を得る。化合物 (A) は硝酸、硫酸、酢酸、過酸化水素、またはこれらの組み合わせである。式 (V) で表される構造を有する化合物と、式 (VI) で表される構造を有する化合物とを反応させて、式 (VII) で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る。

20

【0012】

【化5】



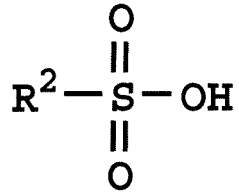
式 (I)

30

【0013】

40

【化6】

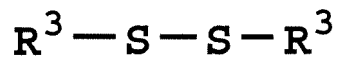


式 (I I)

10

【0014】

【化7】

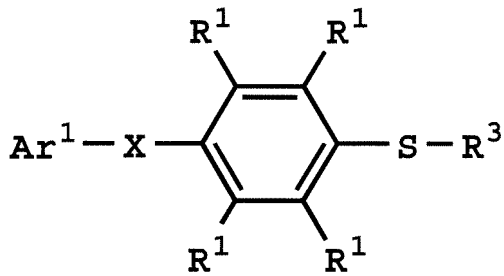


式 (I I I)

【0015】

【化8】

20

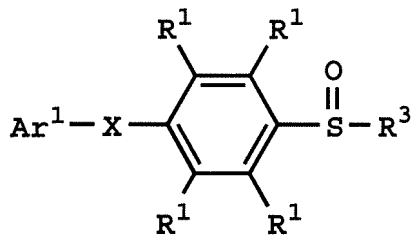


式 (I V)

30

【0016】

【化9】

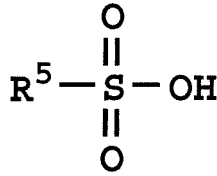


式 (V)

40

【0017】

【化10】

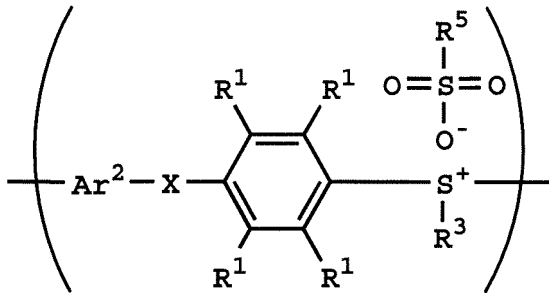


式(VI)

10

【0018】

【化11】



20

式(VII)

【0019】

式中、 Ar^1 は置換または非置換のアリール基であり、 X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{NH}-$ であり、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であり、 R^2 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、または C_{2-6} アルコシアルキル基であり、 R^5 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 Ar^2 は置換または非置換のアリールジラジカル (aryl diradical) である。

30

【発明の効果】

【0020】

ハロゲン含有副生成物が形成されない。さらに、得られる結果物中にハロゲン含有化合物が残留しない。本開示の化合物の作製方法は、ハロゲン含有副生成物または残留ハロゲン含有化合物を除去するための追加のステップを含まないため、作製コストが減少し、かつ製造収率が高まる。よって、後続の重合において用いることのできるハロゲンフリーのモノマーが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

添付の図面を参照にしながら、以下の実施形態において詳細に説明する。

40

【0022】

本開示は化合物の作製方法を提供し、このうち、当該化合物の作製方法の出発物質または触媒は、ハロゲンフリー化合物である。

【0023】

さらに、本開示は、ポリマー(例えばポリエーテルスルホン(PE S)またはポリチオエーテルスルホン(PTES))の作製方法も提供する。当該ポリマーのモノマーの作製方法およびポリマーの作製方法の出発物質は、ハロゲンフリー化合物である。よって、ハロゲン含有副生成物が形成されない。加えて、得られる結果物中にハロゲン含有化合物が残留しない。本開示のポリマーの作製方法は、ハロゲン含有副生成物または残留ハロゲン

50

含有化合物を除去するための追加のステップを含まないため、作製コストが減少し、かつ製造収率が高まる。よって、ハロゲンフリーポリマーが得られる。また、本開示のポリマーの作製方法は、モノマーに対して求電子重合 (electrophilic polymerization) を行ってから、重合後に酸化を行う工程を含む。よって、得られたポリマーは、分子量が高まり、かつ多分散指数 (polydispersity index, PDI) が減少する。

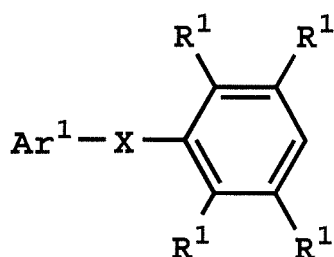
【0024】

本開示の実施形態によれば、本開示は化合物の作製方法を提供し、このうち該化合物は、後続の重合 (例えばポリエーテルスルホン (PES) の重合またはポリチオエーテルスルホン (PTES) の重合) に用いるモノマーとなり得る。この化合物の作製方法は、式 (I) で表される構造を有する化合物と式 (III) で表される構造を有する化合物とを、式 (II) で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式 (IV) で表される構造を有する化合物を得る工程を含む。

10

【0025】

【化12】

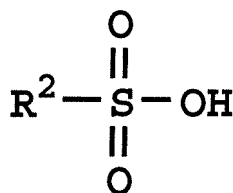


20

式 (I)

【0026】

【化13】

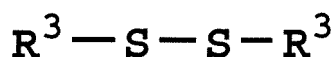


30

式 (II)

【0027】

【化14】

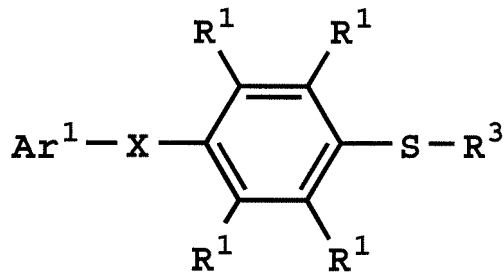


40

式 (III)

【0028】

【化15】



10

【0029】

式中、 Ar^1 は置換または非置換のアリール基であってよく、 X は $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NH-$ であってよく、 R^1 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であってよく、 R^2 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であってよく、 R^3 は独立に C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、または C_{2-6} アルコキシアルキル基であってよい。ここで、本開示の置換アリール基とは、アリール基の炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子が、 C_{1-6} アルキル基で置換可能であることを意味する。

【0030】

本開示の実施形態によれば、 Ar^1 は、置換または非置換のフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、チエニル基、インドリル基、フェナントレニル基、インデニル基、アントラセニル基、またはフルオレニレン基であってよい。詳細には、置換フェニル基、置換ビフェニル基、置換ナフチル基、置換チエニル基、置換インドリル基、置換フェナントレニル基、置換インデニル基、置換アントラセニル基、または置換フルオレニレン基とは、上述した基の炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子が、 C_{1-6} アルキル基で置換可能であることを意味する。

20

【0031】

本開示の実施形態によれば、 C_{1-6} アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、もしくはヘキシル基のような直鎖または分岐アルキル基であり得る。

30

【0032】

本開示の実施形態によれば、 R^1 は独立に、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基であり得る。

【0033】

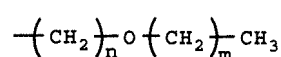
本開示の実施形態によれば、 R^2 は水酸基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、またはトリル基であり得る。

【0034】

本開示の実施形態によれば、 R^3 は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、または

40

【化16】



(ただし $1 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、かつ $1 \leq n+m \leq 5$ である。) であってよい。

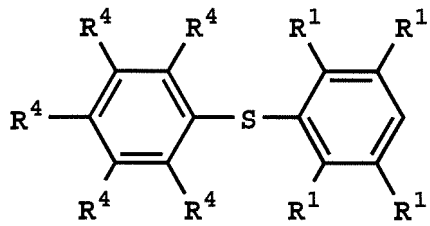
50

【 0 0 3 5 】

本開示の実施形態によれば、式 (I) の構造を有する化合物は、

【 0 0 3 6 】

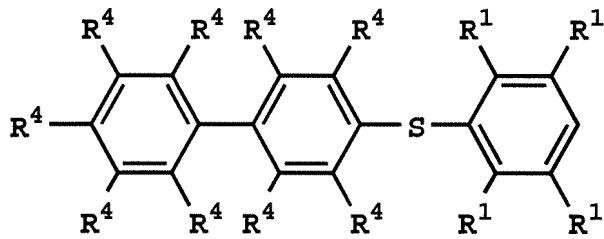
【 化 1 7 】



10

【 0 0 3 7 】

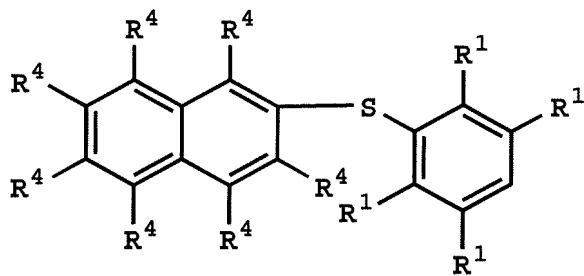
【 化 1 8 】



20

【 0 0 3 8 】

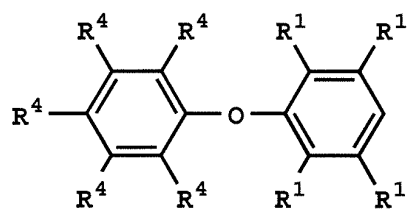
【 化 1 9 】



30

【 0 0 3 9 】

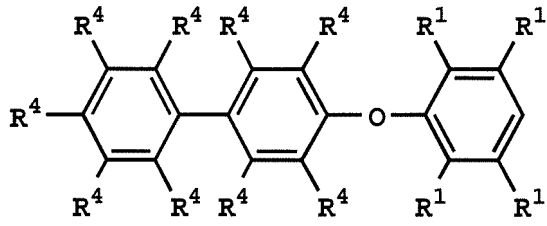
【 化 2 0 】



40

【 0 0 4 0 】

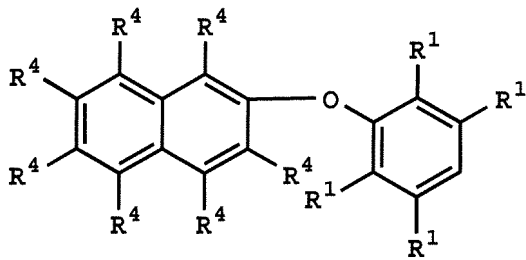
【化 2 1】



10

【 0 0 4 1】

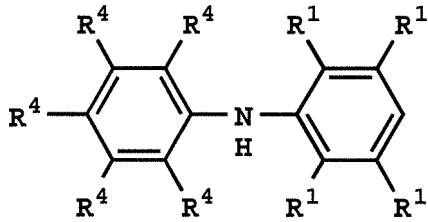
【化 2 2】



20

【 0 0 4 2】

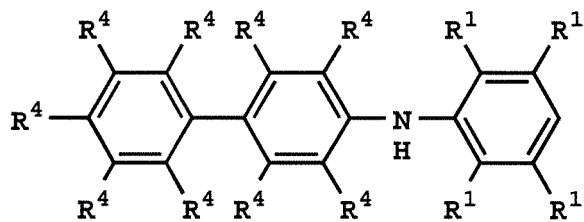
【化 2 3】



30

【 0 0 4 3】

【化 2 4】

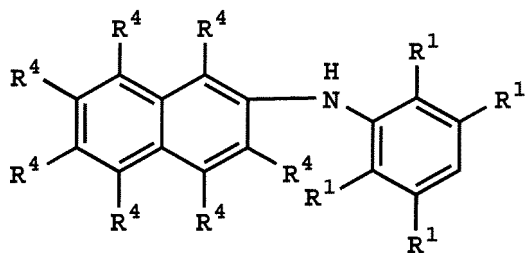


40

、または

【 0 0 4 4】

【化25】



【0045】

であってよく、式中、 R^1 は上記と同じ定義を有し、 R^4 は独立に水素または C_{1-6} アルキル基であってよい。

【0046】

本開示の実施形態によれば、 R^4 は独立に水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基であってよい。

【0047】

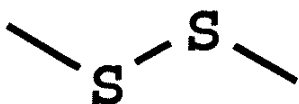
本開示の実施形態によれば、式(II)の構造を有する化合物は、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、またはこれらの組み合わせであってよい。

【0048】

本開示の実施形態によれば、式(III)の構造を有する化合物は、

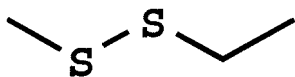
【0049】

【化26】



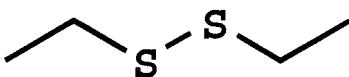
【0050】

【化27】



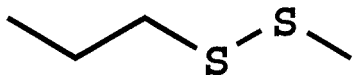
【0051】

【化28】



【0052】

【化29】



10

20

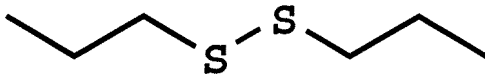
30

40

50

、
【 0 0 5 3 】

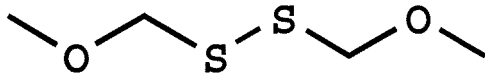
【 化 3 0 】



、または

【 0 0 5 4 】

【 化 3 1 】



10

【 0 0 5 5 】

であってよい。

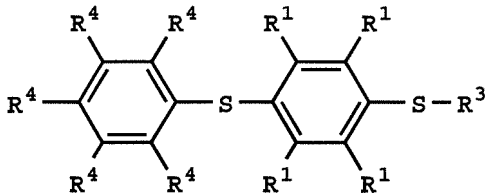
【 0 0 5 6 】

本開示の実施形態によれば、本開示は、式 (I V) の構造を有する化合物の作製方法を提供し、このうち、式 (I V) の構造を有する化合物は、

【 0 0 5 7 】

【 化 3 2 】

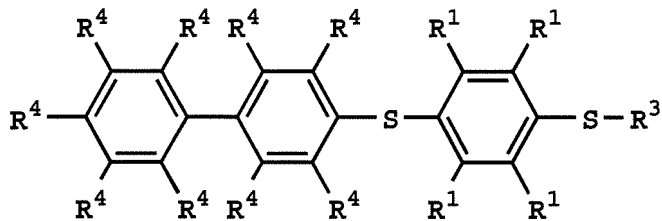
20



30

、
【 0 0 5 8 】

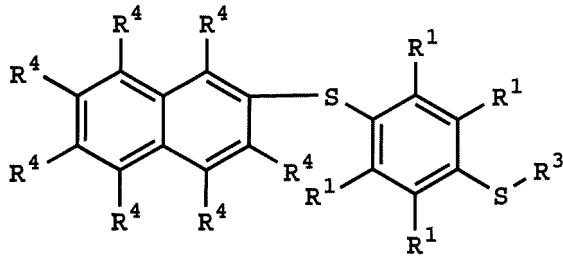
【 化 3 3 】



40

、
【 0 0 5 9 】

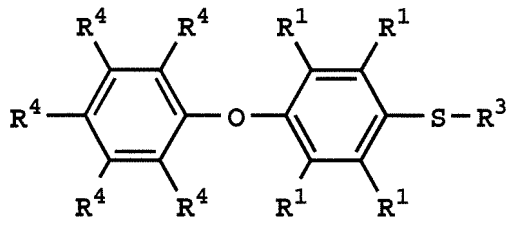
【化34】



10

【0060】

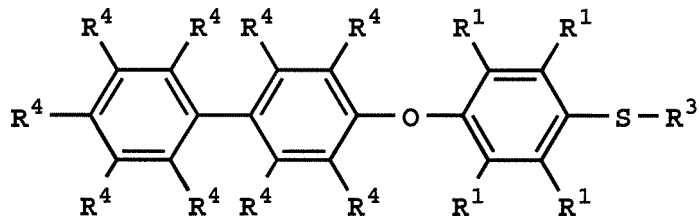
【化35】



20

【0061】

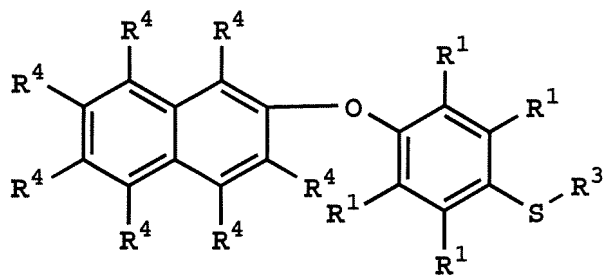
【化36】



30

【0062】

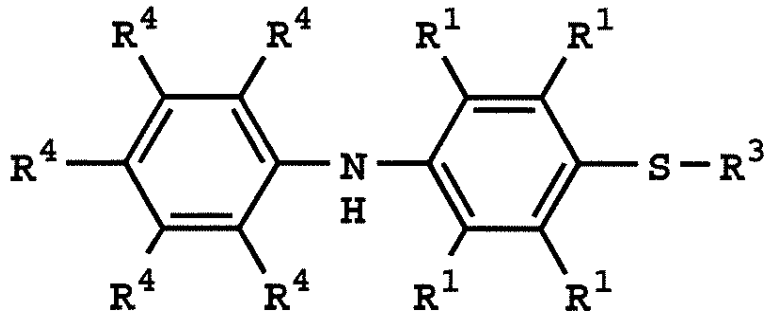
【化37】



40

【0063】

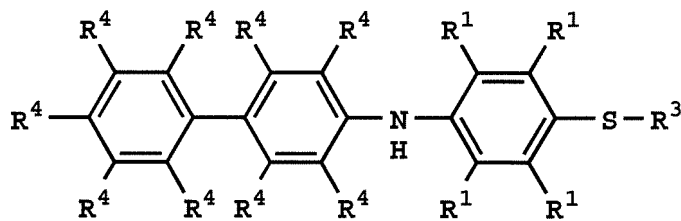
【化38】



10

【0064】

【化39】

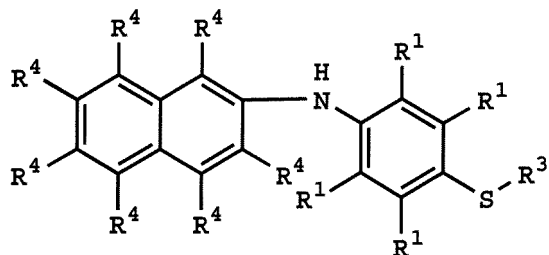


20

、または

【0065】

【化40】



30

【0066】

であってよく、式中、 R^1 、 R^3 、および R^4 は上記と同じ定義を有する。

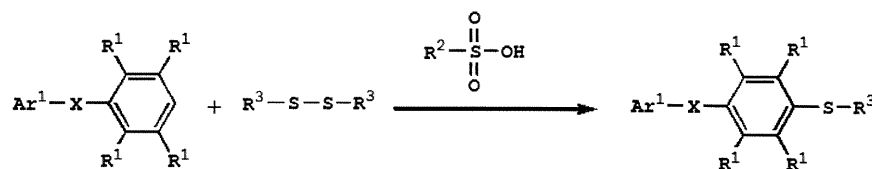
【0067】

本開示の実施形態によれば、本開示の式(IV)の構造を有する化合物の作製方法は、式(I)の構造を有する化合物と式(II)の構造を有する化合物とを溶媒中に溶解して混合物を得る工程を含んでよい。次に、式(III)の構造を有する化合物をその混合物に加えて反応させ、式(IV)で表される構造を有する化合物を得る。上記反応の合成経路は次の通りである。

40

【0068】

【化41】



50

【0069】

式中、 Ar^1 、 X 、 R^1 、 R^2 、および R^3 は上記と同じ定義を有する。ここで、溶媒は、式(I)の構造を有する化合物および式(II)の構造を有する化合物を溶解させるのに用いることができる任意の溶媒(例えばハロゲンフリー有機溶媒)であってよい。また、反応が完了した後に容易に除去され、かつ、所望の反応に関与しないハロゲン含有有機溶媒も、上記反応の溶媒となり得る。本開示の実施形態によれば、溶媒は非プロトン性溶媒であってよい。溶媒には、例えばアセトニトリル、直鎖または環状アルカン(例えばプロパン、ブタン、もしくはシクロヘキサン)、ハロアルカン(ジクロロメタン、トリクロロメタン、もしくはジクロロエタン)が含まれ得る。また、反応は溶媒無しで行われてもよい。

10

【0070】

本開示の実施形態によれば、本開示の化合物の作製方法において、式(II)の構造を有する化合物の式(I)の構造を有する化合物に対するモル比は約0.5から5とすることができる。また、本開示の化合物の作製方法において、式(I)の構造を有する化合物の式(III)の構造を有する化合物に対するモル比は約1から20、例えば約1から3、または約1から10とすることができる。

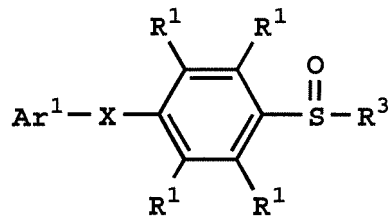
【0071】

本開示のいくつかの実施形態によれば、本開示の化合物の作製方法は、式(IV)の構造を有する化合物を作製した後、式(IV)で表される構造を有する化合物と化合物(A)とを反応させて、式(V)で表される構造を有する化合物を得る工程をさらに含む。

20

【0072】

【化42】



30

式(V)

【0073】

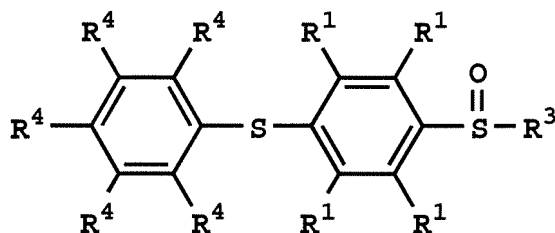
このうち、化合物(A)は硝酸、硫酸、酢酸、過酸化水素、またはこれらの組み合わせであってよく、 Ar^1 、 X 、および R^3 は上記と同じ定義を有する。

【0074】

本開示の実施形態によれば、本開示は、式(V)の構造を有する化合物の作製方法を提供し、このうち式(V)の構造を有する化合物は、

【0075】

【化43】

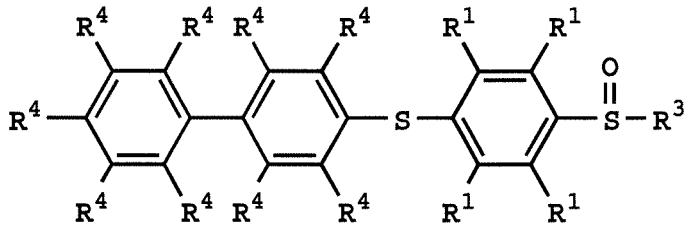


40

50

【 0 0 7 6 】

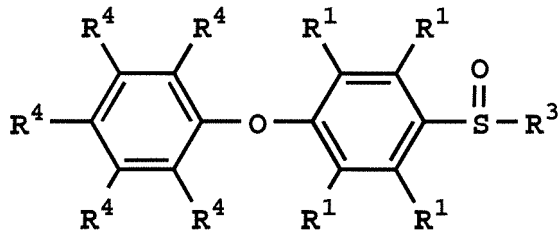
【 化 4 4 】



10

【 0 0 7 7 】

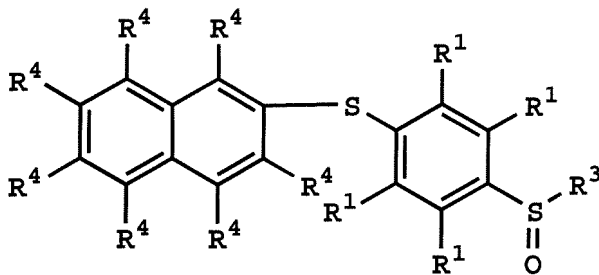
【 化 4 5 】



20

【 0 0 7 8 】

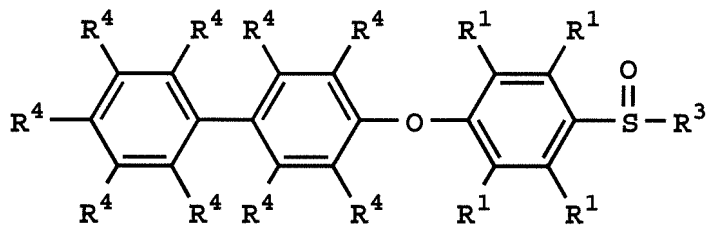
【 化 4 6 】



30

【 0 0 7 9 】

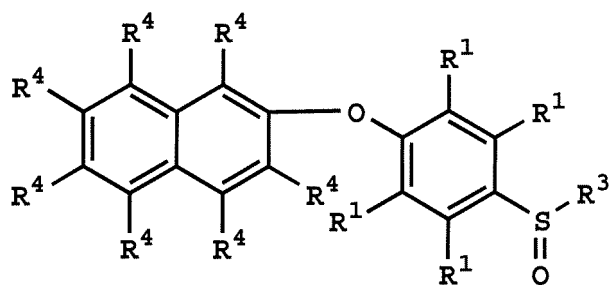
【 化 4 7 】



40

【 0 0 8 0 】

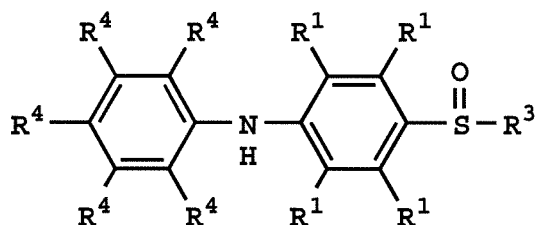
【化48】



10

【0081】

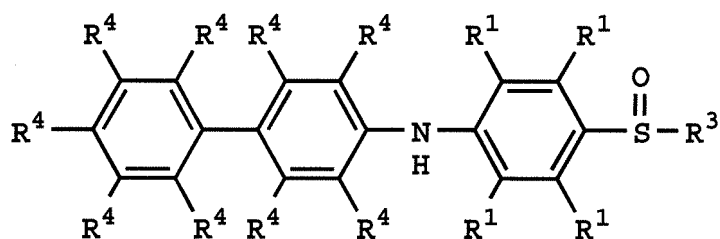
【化49】



20

【0082】

【化50】

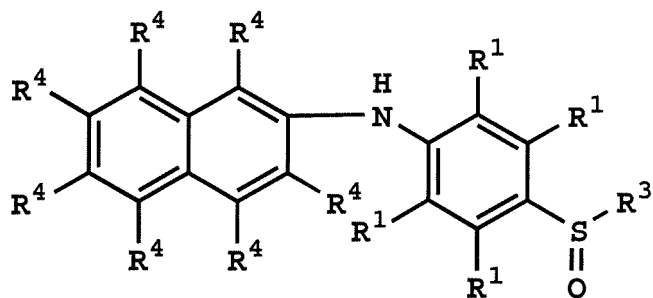


30

、または

【0083】

【化51】



40

【0084】

であってよく、式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同じ定義を有する。

【0085】

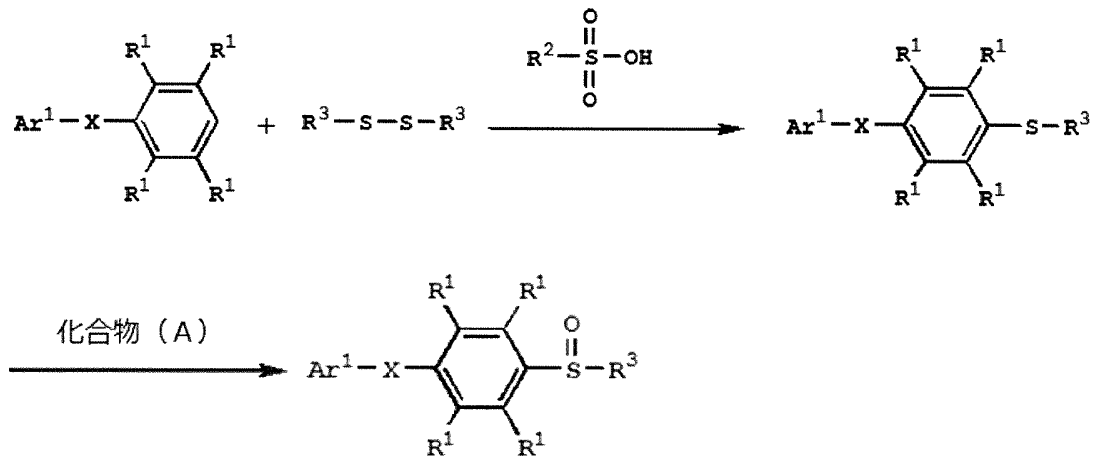
本開示の実施形態によれば、本開示の式(V)の構造を有する化合物の作製方法は、式(I)の構造を有する化合物および式(II)の構造を有する化合物を第1の溶媒に溶解

50

して混合物を得る工程を含み得る。次に、式 (I I I) の構造を有する化合物をその混合物に加えて反応させ、式 (I V) で表される構造を有する化合物を得る。次に、式 (I V) の構造を有する化合物を第 2 の溶媒に溶解すると共に、化合物 (A) を加えて反応させ、式 (V) で表される構造を有する化合物を得る。上記反応の合成経路は次の通りである。

【 0 0 8 6 】

【 化 5 2 】



【 0 0 8 7 】

式中、Ar¹、X、R¹、R²およびR³は上記と同じ定義を有する。ここで、XがSであるとき、R³基に結合したS原子は立体障害が比較的 low、かつ酸化されるのに適した酸化電位を有するため、Xと比べ、R³基に結合したS原子は、選択的に酸化され得る。

【 0 0 8 8 】

本開示の実施形態によれば、第 1 の溶媒は、式 (I) の構造を有する化合物および式 (I I) の構造を有する化合物を溶解させるのに用いることができる任意の溶媒であってよい。第 2 の溶媒は、式 (I V) の構造を有する化合物を溶解させるのに用いることができる任意の溶媒であってよい。本開示の実施形態によれば、ハロゲンフリー有機溶媒は第 1 の溶媒または第 2 の溶媒となり得る。また、反応が完了した後に容易に除去され、かつ、所望の反応に関与しないハロゲン含有有機溶媒も、上記反応の溶媒となり得る。本開示の実施形態によれば、第 1 の溶媒または第 2 の溶媒は非プロトン性溶媒であってよい。溶媒には、例えばアセトニトリル、直鎖もしくは環状アルカン (例えばプロパン、ブタン、もしくはシクロヘキサン)、またはハロアルカン (ジクロロメタン、トリクロロメタン、もしくはジクロロエタン) が含まれ得る。また、反応は溶媒無しで行われてもよい。式 (I V) の構造を有する化合物の化合物 (A) に対するモル比は約 0 . 8 から 3 0 であり得る。

【 0 0 8 9 】

本開示の実施形態によれば、本開示はポリマーの作製方法を提供する。ポリマーの作製方法は次の工程を含む。まず、式 (I) で表される構造を有する化合物と式 (I I I) で表される構造を有する化合物とを式 (I I) で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式 (I V) で表される構造を有する化合物を得る。次に、式 (I V) で表される構造を有する化合物と化合物 (A) とを反応させて、式 (V) で表される構造を有する化合物を得る。このうち、化合物 (A) は硝酸、硫酸、酢酸、過酸化水素、またはこれらの組み合わせである。次に、式 (V) で表される構造を有する化合物と式 (V I) で表される構造を有する化合物とを反応させて、式 (V I I) で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る。

【 0 0 9 0 】

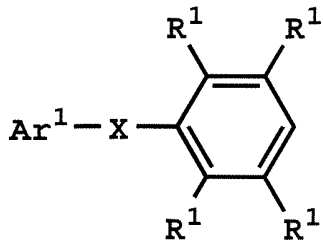
10

20

30

40

【化53】

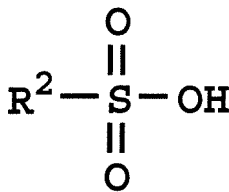


式 (I)

10

【0091】

【化54】

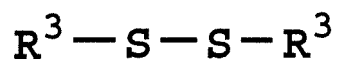


式 (I I)

20

【0092】

【化55】

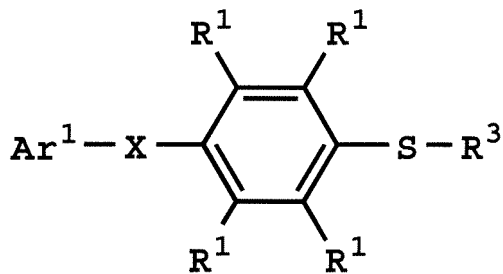


式 (I I I)

30

【0093】

【化56】

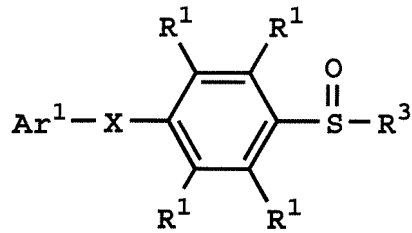


式 (I V)

40

【0094】

【化57】

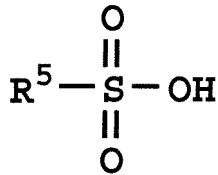


式(V)

10

【0095】

【化58】

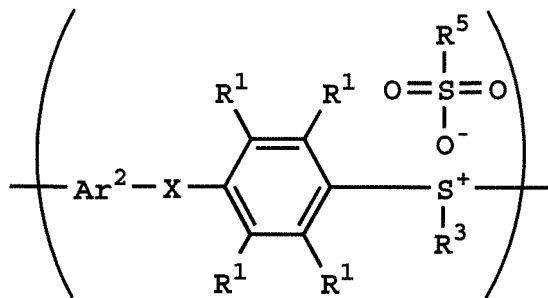


式(VI)

20

【0096】

【化59】



式(VII)

30

【0097】

式中、 Ar^1 、 X 、 R^1 、 R^2 、および R^3 は上記と同じ定義を有する。 R^5 は水酸基、 C_{1-6} アルキル基、フェニル基、またはトリル基であり、 Ar^2 は置換または非置換のアリールジラジカルである。本開示のポリマーの作製方法は、1000以上の数平均分子量を有するポリマーを作製するのに用いることができる。本開示のポリマーの作製方法は、大きい数平均分子量(例えば80000以上)および狭い多分散指数(PDI)(例えば2以下)を有するポリマーを作製するのに特に適するという点に留意すべきである。本開示の実施形態によれば、本開示のポリマーの作製方法は、80000から500000の数平均分子量、および1から2の多分散指数(PDI)を有するポリマーを作製するのに特に適している。本開示のいくつかの実施形態によれば、本開示のポリマーの作製方法は、80000から200000の数平均分子量、および1.4から2の多分散指数(PDI)を有するポリマーを作製するのに特に適している。

40

【0098】

本開示の実施形態によれば、 R^5 はヒドロキシル、メチル基、エチル基、プロピル基、

50

イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、またはトリル基であってよい。

【0099】

本開示の実施形態によれば、本開示の置換アリールジラジカルとは、アリールジラジカルの炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子がC₁₋₆アルキル基と置換可能であることを意味する。

【0100】

本開示の実施形態によれば、Ar²は、置換または非置換のフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、チエニレン基、インドリレン基(indolylene group)、フェナントレニレン基(phenanthrenylene group)、インデニレン基(indenylene group)、アントラセニレン基(anthracenylene group)、またはフルオレニレン基であってよい。特に、置換フェニレン基、置換ビフェニレン基、置換ナフチレン基、置換チエニレン基、置換インドリレン基、置換フェナントレニレン基、置換インデニレン基、置換アントラセニレン基、または置換フルオレニレン基とは、上述の基の炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子C₁₋₆アルキル基と置換可能であることを意味する。

【0101】

本開示の実施形態によれば、本開示のポリマーの作製方法において、式(II)の構造を有する化合物の式(I)の構造を有する化合物に対するモル比は約0.5から5であってよい。さらに、本開示のポリマーの作製方法において、式(I)の構造を有する化合物の式(III)の構造を有する化合物に対するモル比は約1から20、例えば約1から3、または1から10であってよい。式(IV)の構造を有する化合物の化合物(A)(例えば硝酸、硫酸、酢酸、過酸化水素、またはこれらの組み合わせ)に対するモル比は約0.8から30であってよく、かつ式(V)の構造を有する化合物の式(VI)の構造を有する化合物に対するモル比は約0.8から20、例えば約1.2から5であってよい。また、式(VI)の構造を有する化合物は、式(V)の構造を有する化合物との反応の反応物質となり得、かつ過剰の式(VI)の構造を有する化合物は反応溶媒ともなり得る。

【0102】

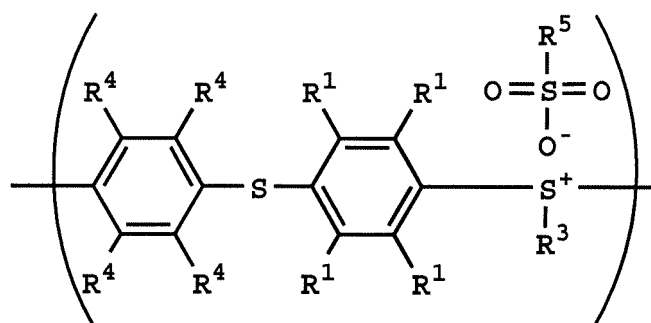
本開示の実施形態によれば、式(VI)の構造を有する化合物は、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、またはこれらの組み合わせであってよい。また、本開示の実施形態によれば、式(II)の構造を有する化合物と式(VI)の構造を有する化合物とは、同じであるかまたは異なっていてよい。

【0103】

本開示の実施形態によれば、本開示のポリマーの作製方法は、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを作製するのに用いることができる。例えば、式(VII)で表される繰り返し単位は、

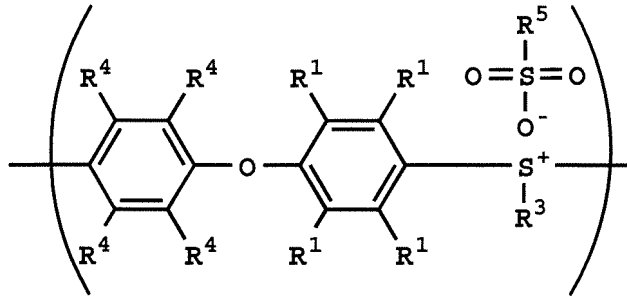
【0104】

【化60】



【0105】

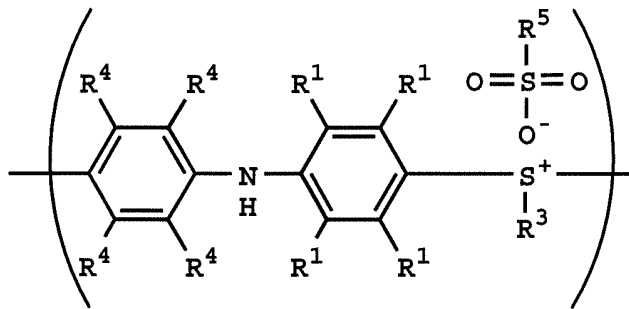
【化61】



10

【0106】

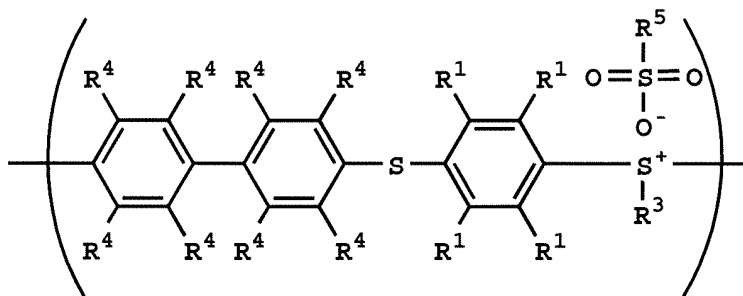
【化62】



20

【0107】

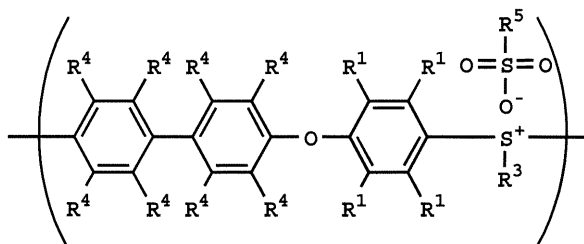
【化63】



30

【0108】

【化64】

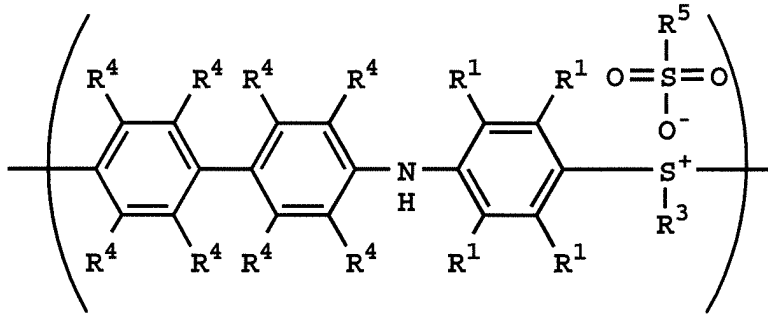


40

、または

【0109】

【化65】



10

【0110】

であってよく、式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は上記と同じ定義を有する。

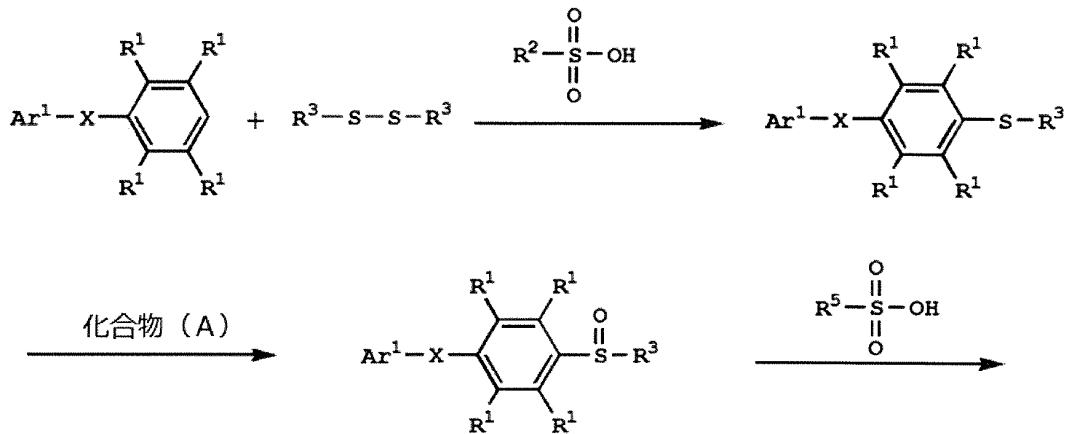
【0111】

本開示の実施形態によれば、本開示の式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法は、式(I)の構造を有する化合物および式(II)の構造を有する化合物を第1の溶媒中に溶解して、混合物を得る工程を含み得る。次に、式(III)の構造を有する化合物をその混合物に加えて反応させ、式(IV)で表される構造を有する化合物を得る。次に、式(IV)の構造を有する化合物を第2の溶媒中に溶解すると共に、化合物(A)を加えて反応させ、式(V)で表される構造を有する化合物を得る。次に、式(V)で表される構造を有する化合物と式(VI)で表される構造を有する化合物とを反応させて、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る。上記ポリマーを作製する合成経路は次のとおりである。

20

【0112】

【化66】



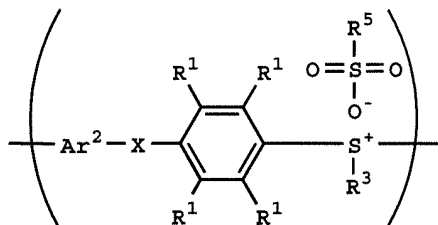
30

式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマー

【0113】

40

【化67】



式(VII)

10

【0114】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^5 は上記と同じ定義を有する。

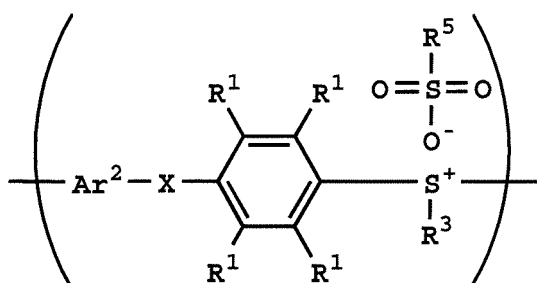
【0115】

本開示の実施形態によれば、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製後、本開示のポリマーの作製方法は、求核剤と式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーとを反応させて、式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含む。

【0116】

【化68】

20

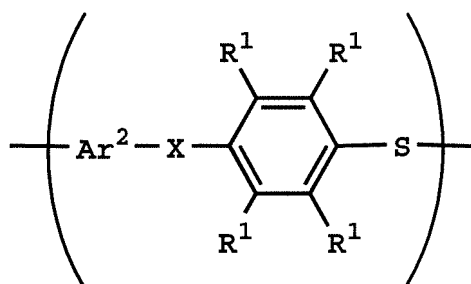


(式VII)

30

【0117】

【化69】



式(VIII)

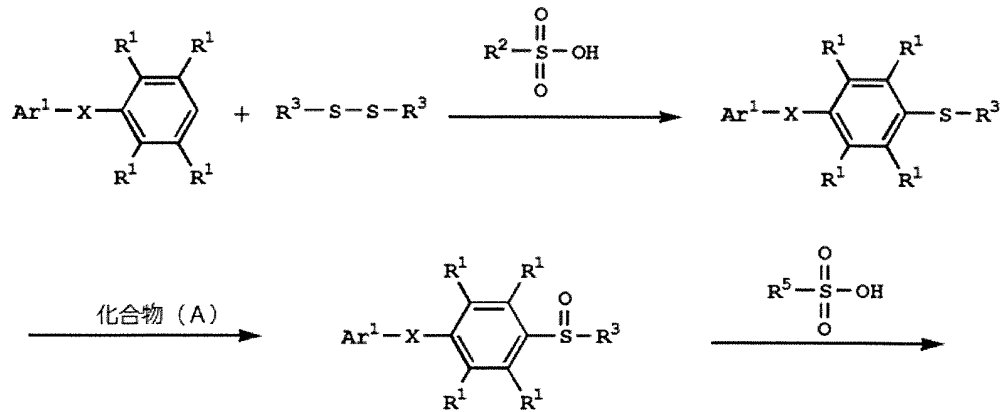
40

【0118】

式中、 Ar^2 、 X 、 R^1 、 R^3 、および R^5 は上記と同じ定義を有する。上記式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法の合成経路は次のとおりである。

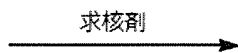
【0119】

【化70】



10

式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマー

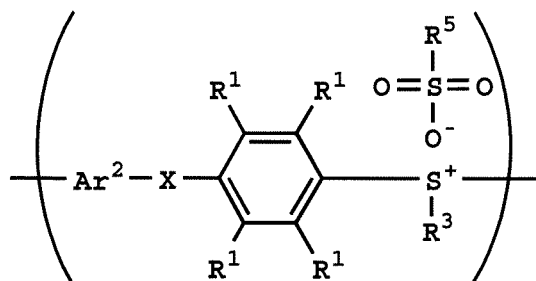


式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマー

【0120】

20

【化71】

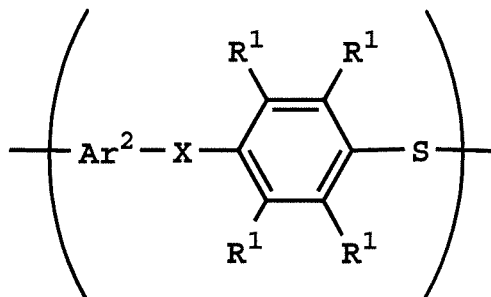


(式VII)

30

【0121】

【化72】



式(VIII)

40

【0122】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^5 は上記と同じ定義を有する。

【0123】

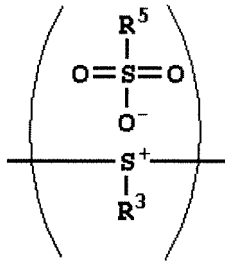
本開示の実施形態によれば、求核剤は、置換または非置換のピリジンまたはその誘導体（例えばピリジンもしくは4-メチルピリジン）、アミン（例えばトリエチルアミン）、ハロゲン化塩（例えば塩化カリウム）、アルコール（例えばメタノールもしくはエタノール）、

50

アミド（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、もしくはN - メチルピロリドン）、またはこれらの組み合わせであってよい。式（VII）で表される繰り返し単位を有するポリマーの

【0124】

【化73】



10

【0125】

で表される部分 (moiety) に対する求核剤の当量比は1から10であってよい。本開示の実施形態によれば、求核剤および式（VII）で表される繰り返し単位を有するポリマーは、任意で、反応させる前に、有機溶媒中に溶解させることができる。

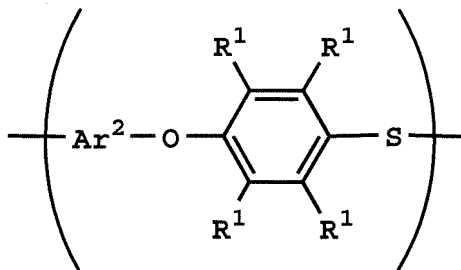
【0126】

本開示の実施形態によれば、式（VIII）で表される繰り返し単位のXが - O - または - NH - である（つまり、式（VIII）で表される繰り返し単位が、

20

【0127】

【化74】

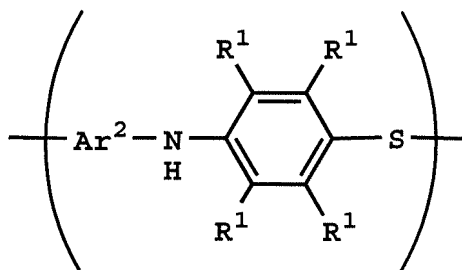


30

または

【0128】

【化75】



40

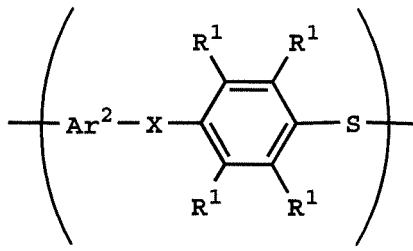
【0129】

である。式中 Ar² および R¹ は上記と同じ定義を有する。）であるとき、本開示のポリマーの作製方法は、式（VIII）で表される繰り返し単位を有するポリマーを得た後に、式（VIII）で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素（H₂O₂）とを反応させて、式（X）で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含んでいてよい。あるいは、式（VIII）で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素とを式（IX）で表される構造を有する化合物の存在下で反応させて、式（X）で表される繰り返し単位を有するポリマーを得ることもできる。

50

【 0 1 3 0 】

【 化 7 6 】

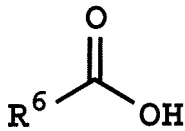


10

式 (V I I I) .

【 0 1 3 1 】

【 化 7 7 】

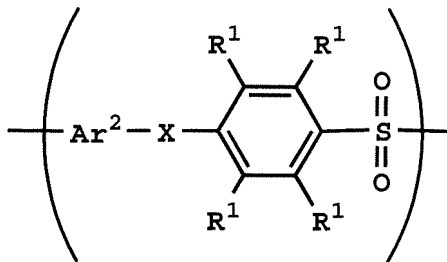


20

式 (I X)

【 0 1 3 2 】

【 化 7 8 】



30

式 (X)

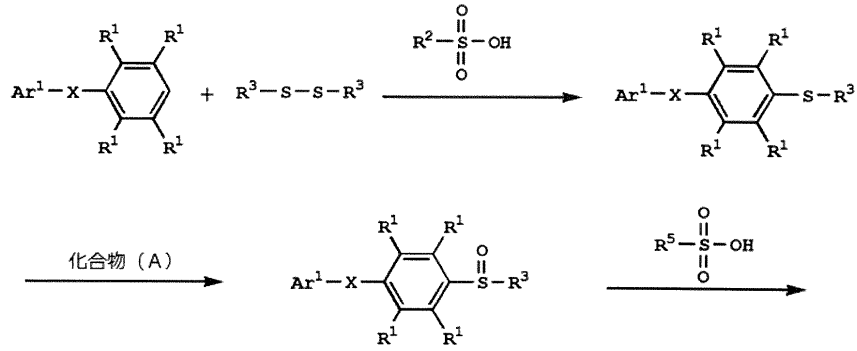
【 0 1 3 3 】

式中、Xは - O - または - NH - であってよく、R⁶はC₁ - ₆アルキル基であり、Ar²およびR¹は上記と同じ定義を有する。上記式(X)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法の合成経路は次のとおりである。

【 0 1 3 4 】

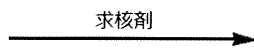
40

【化79】

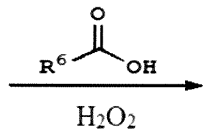


10

式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマー



式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマー

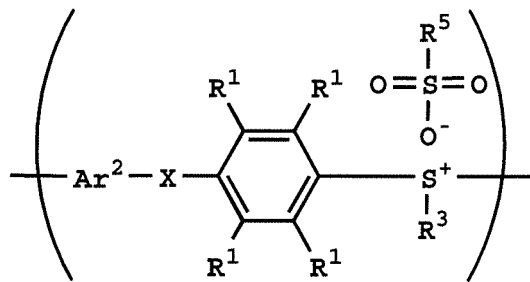


20

式(X)で表される繰り返し単位を有するポリマー

【0135】

【化80】

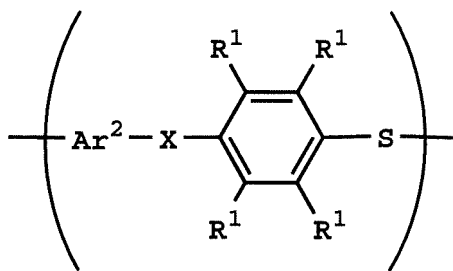


30

式(VII)

【0136】

【化81】



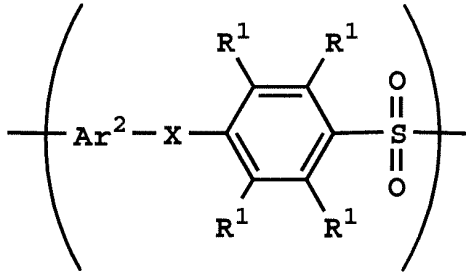
40

式(VIII)

【0137】

50

【化 8 2】



式 (X)

10

【0138】

式中、Xは-O-または-NH-であってよく、Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵およびR⁶は上記と同じ定義を有する。

【0139】

本開示の他の実施形態によれば、本開示の式(X)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法において、反応をさせる前に、式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリマー、式(IX)の構造を有する化合物、および過酸化水素を溶媒中に溶解させることができる。例えば、溶媒は、アミド型溶媒またはスルホキシド型溶媒であってよい。

20

【0140】

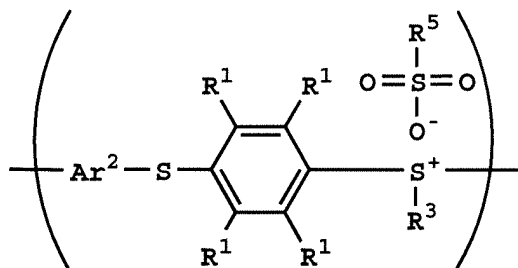
本開示の実施形態によれば、R⁶は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基であってよい。

【0141】

本開示の実施形態によれば、式(VII)で表される繰り返し単位のXが-S-である(つまり式(VII)で表される繰り返し単位が、

【0142】

【化 8 3】



30

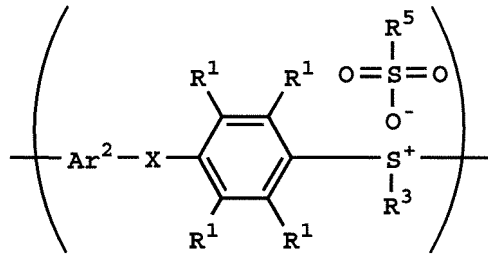
【0143】

である。式中、Ar²、R¹、R³、およびR⁵は上記と同じ定義を有する。)とき、本開示のポリマーの作製方法は、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得た後、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素とを反応させて、式(XI)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含んでよい。あるいは、式(VII)で表される繰り返し単位を有するポリマーと過酸化水素とを、式(IX)の構造を有する化合物の存在下で反応させて、式(XI)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る。

40

【0144】

【化 8 4】

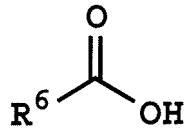


式 (V I I)

10

【 0 1 4 5】

【化 8 5】

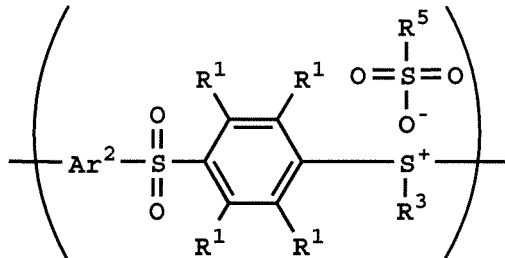


式 (I X)

20

【 0 1 4 6】

【化 8 6】



式 (X I)

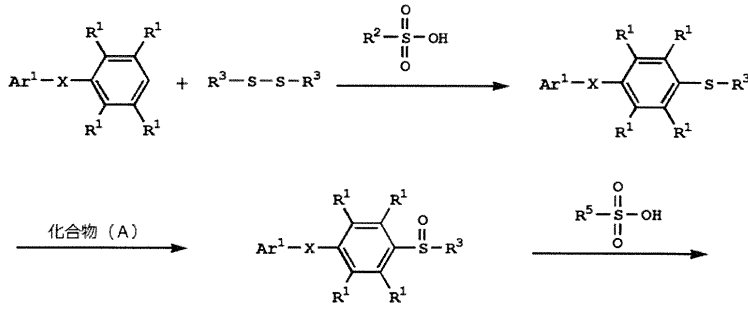
30

【 0 1 4 7】

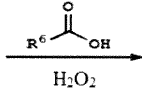
式中、Xは - S - であつてよく、Ar²、R¹、R³、R⁵およびR⁶は上記と同じ定義を有する。上述の式(X I)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法の合成経路は次のとおりである。

【 0 1 4 8】

【化 8 7】



式 (V I I) で表される繰り返し単位を有するポリマー

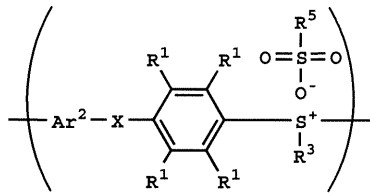


式 (X I) で表される繰り返し単位を有するポリマー

10

【 0 1 4 9】

【化 8 8】

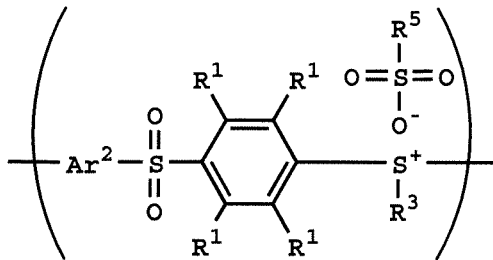


式 (V I I)

20

【 0 1 5 0】

【化 8 9】



式 (X I)

30

【 0 1 5 1】

式中、X は S - であってよく、Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵ および R⁶ は上記と同じ定義を有する。

40

【 0 1 5 2】

本開示の別の実施形態によれば、本開示の式 (X I) で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法において、式 (V I I) で表される繰り返し単位を有するポリマーおよび過酸化水素を有機溶媒中に溶解させることができ、次いでその混合物と式 (I X) で表される構造を有する化合物とを反応させて、反応を進行させる。例えば、溶媒は、ニトリル型溶媒、アミド型溶媒またはスルホキシド型溶媒であってよい。また、反応させる前に、式 (V I I) で表される繰り返し単位を有するポリマー、式 (I X) で表される構造を有する化合物、および過酸化水素を有機溶媒に溶解させることができる。

【 0 1 5 3】

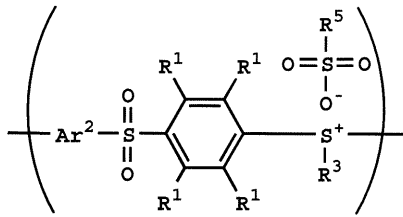
本開示の実施形態によれば、式 (X I) で表される繰り返し単位を有するポリマーを作

50

製した後、本開示のポリマーの作製方法は、求核剤と式(X I)で表される繰り返し単位を有するポリマーとを反応させて、式(X I I)で表される繰り返し単位を有するポリマーを得る工程をさらに含んでよい。

【0154】

【化90】

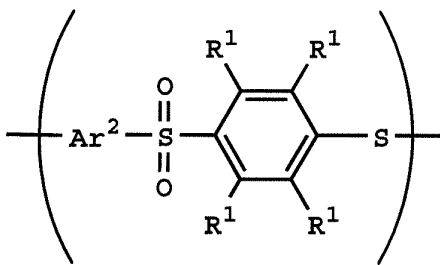


10

式(X I)

【0155】

【化91】



20

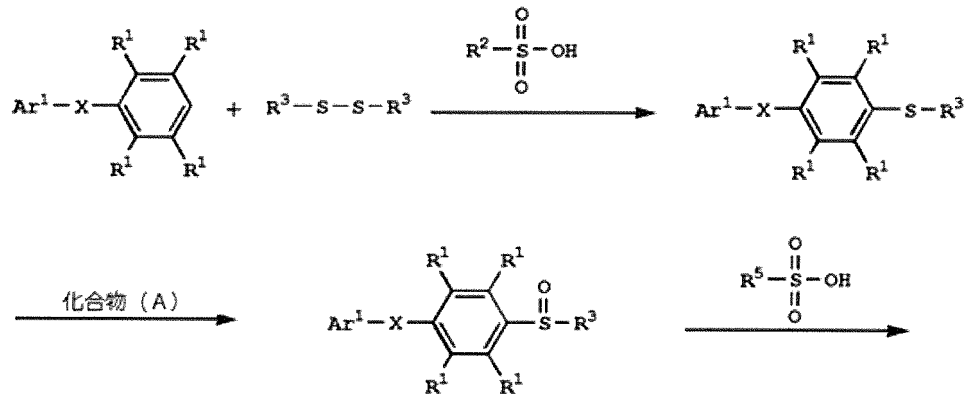
式(X I I)

【0156】

式中、Ar²、R¹、R³、およびR⁵は上記と同じ定義を有する。上述の式(X I I)で表される繰り返し単位を有するポリマーの作製方法の合成経路は次のとおりである。

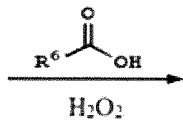
【0157】

【化 9 2】



10

式 (V I I) で表される繰り返し単位を有するポリマー



式 (X I) で表される繰り返し単位を有するポリマー

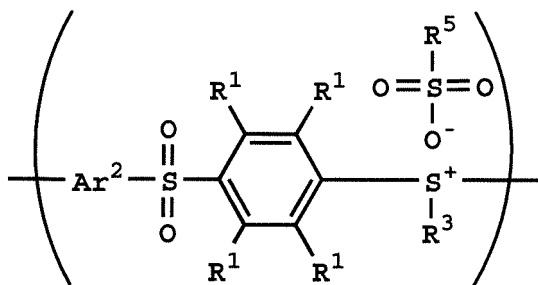


20

式 (X I I) で表される繰り返し単位を有するポリマー

【 0 1 5 8 】

【化 9 3】

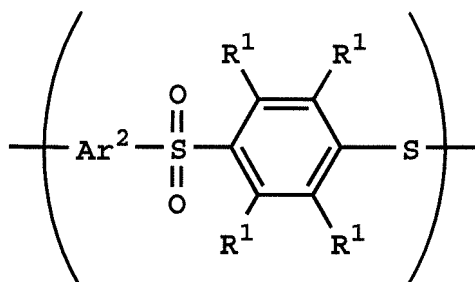


30

式 (X I)

【 0 1 5 9 】

【化 9 4】



40

式 (X I I)

50

【0160】

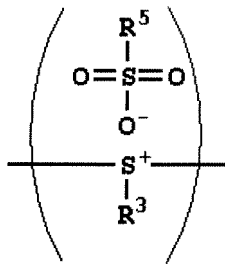
式中、Xは-S-であり、Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵、およびR⁶は上記と同じ定義を有する。

【0161】

本開示の実施形態によれば、求核剤は、置換または非置換のピリジンまたはその誘導体（例えばピリジンもしくは4-メチルピリジン）、アミン（例えばトリエチルアミン）、ハロゲン化塩（例えば塩化カリウム）、アルコール（例えばメタノールもしくはエタノール）、アミド（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、もしくはN-メチルピロリドン）、またはこれらの組み合わせであってよい。式(XI)で表される繰り返し単位を有するポリマーの

【0162】

【化95】



【0163】

で表される部分 (moiety) に対する求核剤の当量比は1から10であってよい。本開示の実施形態によれば、求核剤および式(XI)で表される繰り返し単位を有するポリマーは、任意で、反応させる前に、有機溶媒中に溶解させることができる。

【0164】

当該分野において通常の知識を有する者に容易に理解されるよう、以下に例示的な実施形態が詳細に説明される。本発明概念は、ここに記載されるこれら例示的な実施形態に限定されることなく、各種形式で具体化され得る。明確とするために、周知の部分についての記述は省かれている。

【0165】

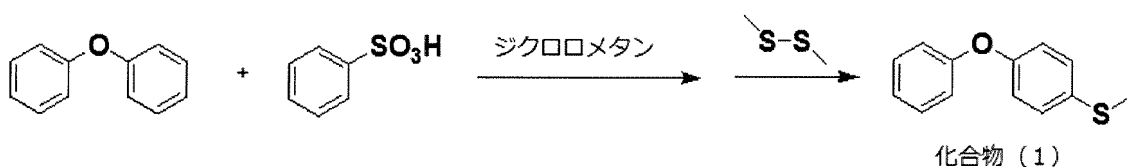
実施例1

【0166】

ジフェニルエーテル5g、ベンゼンスルホン酸11.7g、およびジクロロメタン50mlを窒素雰囲気下で反応瓶に加えてから、15℃に冷却した。次に、1,2-ジメチルジスルファン(1,2-dimethyldisulfane)5.54gをその反応瓶に加えた。15℃で20時間反応させた後、得られたものを、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウムと水との重量比は1:10）50mlと混合した。0.5時間攪拌した後、得られたものを、ジクロロメタンおよび水を抽出剤として用いて3回抽出した。次いで、有機相を分離および乾燥して、化合物(1)を得た。上記反応の合成経路は次のとおりであった。

【0167】

【化96】



【0168】

10

20

30

40

50

化合物(1)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。 ^1H NMR(400 MHz, ppm, CDCl_3): 2.50(- CH_3 , 3H, s)、7.00(phenyl, 4H, m)、7.14(phenyl, 1H, t)、7.32-7.41(phenyl, 4H, m)。

【0169】

実施例2

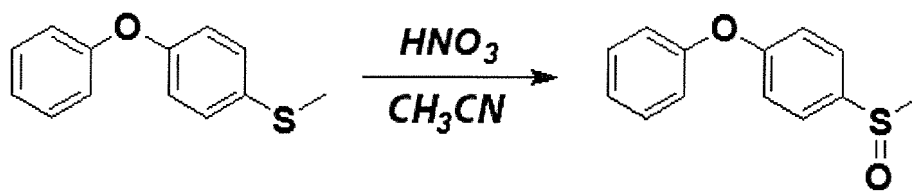
【0170】

化合物(1) 0.73 g、硝酸水溶液 12 ml(濃度 20%)、およびアセトニトリル 4 mlを反応瓶に加えた。室温で4時間攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液 10 ml(濃度 3%)をその反応瓶に加えた。次いで、反応が完了した後、得られたものを分離および乾燥し、化合物(2)(オレンジ色の粉末)を得た。上記反応の合成経路は次のとおりであった。

10

【0171】

【化97】



化合物(1)

化合物(2)

20

【0172】

化合物(2)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。 ^1H NMR(400 MHz, ppm, CD_3CO): 2.71(- CH_3 , 3H, s)、7.10-7.25(phenyl, 5H, m)、7.44-7.48(phenyl, 2H, t)、7.70-7.72(phenyl, 2H, d)。

【0173】

実施例3

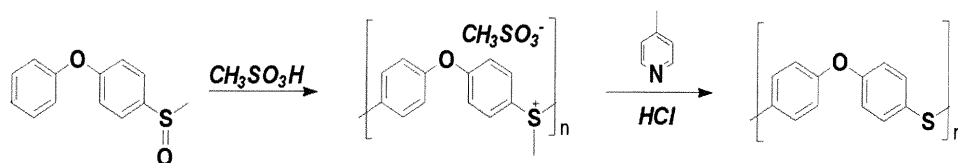
【0174】

化合物(2) 0.65 gを反応瓶に加えた。次いで、氷浴中に入れたその反応瓶に、メタンスルホン酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 3 mlを加えた。1時間反応させた後、その反応瓶を室温まで昇温し、次いで室温で20時間反応させて、ポリマー(1)を含有する溶液を得た。次に、そのポリマー(1)を含有する溶液をエチルエーテル 100 ml中に加え、30分攪拌した。次に、窒素雰囲気下で4-メチルピリジン 6 mlを加えてから、得られたものを100 で4~6時間攪拌した。反応が完了した後、得られたものを塩酸溶液 100 ml(濃度 10%)中に加え、次いで10分攪拌した。濃縮した後、ポリマー(2)を得た。上記反応の合成経路は次のとおりであった。

30

【0175】

【化98】



化合物(2)

ポリマー(1)

ポリマー(2)

(n>1)

【0176】

ポリマー(2)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。 ^1H NMR(400 MHz, ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 7.0

50

4 (p h e n y l , d)、7 . 3 6 (p h e n y l , d)。

【 0 1 7 7 】

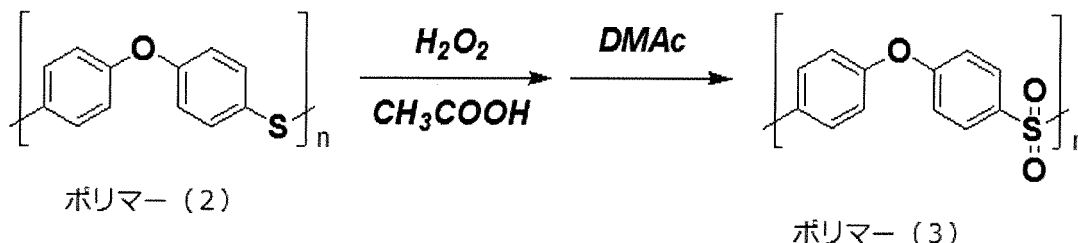
実施例 4

【 0 1 7 8 】

ポリマー (2) 0 . 2 g、酢酸 1 0 m l、過酸化水素溶液 0 . 9 g (濃度 3 0 %) およびジメチルアセトアミド (D M A c) 2 m l を反応瓶に加え、その反応瓶を 8 0 で 6 時間攪拌した。次いで、得られたものを濃縮して、ポリマー (3) を得た。上記反応の合成経路は次のとおりであった。

【 0 1 7 9 】

【 化 9 9 】



10

(n>1)

【 0 1 8 0 】

ポリマー (3) を核磁気共鳴 (N M R) スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。 ^1H N M R (4 0 0 M H z , p p m , (C D ₃) ₂ S O) : 7 . 2 8 (p h e n y l , d)、7 . 9 9 (p h e n y l , d)。次に、ポリマー (3) をフーリエ変換赤外 (F T - I R) 分光法により分析した。結果は、強い吸光ピークが 1 4 8 3 cm^{-1} (ベンゼン環の固有振動数)、1 5 7 5 cm^{-1} (ベンゼン環の固有振動数)、1 2 9 5 cm^{-1} (S = O の非対称振動数 (asymmetry vibration frequency))、1 3 1 8 cm^{-1} (S = O の非対称振動数)、および 1 1 4 5 cm^{-1} (S = O の対称振動数 (symmetry vibration frequency)) であることを示している。ポリマー (3) の特性を示差走査熱量測定 (D S C) により測定した。結果は、ポリマー (3) のガラス転移温度が (T g) 約 2 1 0 であることを示す。ポリマー (3) をゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により分析した。結果は、ポリマー (3) の重量平均分子量 (M w) が約 1 2 8 2 8 7、数平均分子量 (M n) が約 8 5 4 3 5、および多分散指数 (P D I) が約 1 . 5 であることを示す。

20

30

【 0 1 8 1 】

実施例 5

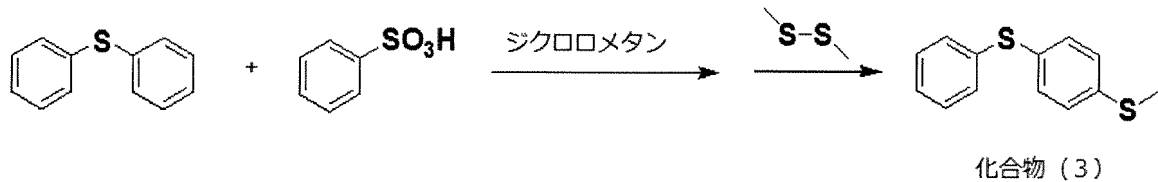
【 0 1 8 2 】

ジフェニルスルフィド 5 . 5 8 g および 1 , 2 - ジメチルジスルファン 5 . 6 4 g を反応瓶に加えてから、溶媒としてのジクロロメタン 5 0 m l をその反応瓶に加えた。次に、ベンゼンスルホン酸 1 1 . 7 g をその反応瓶に加えた。1 5 で 4 4 時間反応させた後、得られたものを、n - ヘキサンジクロロメタン 1 5 0 m l および水を抽出剤として用いて 3 回抽出した。次いで、有機相を分離、乾燥、およびし、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (3) を得た。上記反応の合成経路は次のとおりである。

40

【 0 1 8 3 】

【化100】



【0184】

化合物(3)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。¹H NMR(400MHz, ppm, CDCl₃): 2.50(-CH₃, 3H, s)、7.21-7.34(phenyl, 9H, m)。

10

【0185】

実施例6

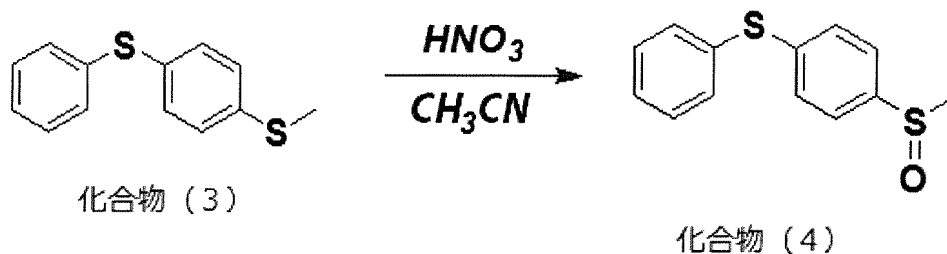
【0186】

化合物(3)5.07gを反応瓶に加えてから、溶媒としてのアセトニトリル20mlをその反応瓶に加えた。次いで、硝酸水溶液60ml(濃度20%)をその反応瓶に加えた。室温で4時間反応させた後、水酸化ナトリウム12gをその反応瓶に加え、溶液を中和した。得られたものを、ジクロロメタン150mlを抽出剤として用いて3回抽出した。次いで、有機相を分離および乾燥して、化合物(4)を得た。上記反応の合成経路は

20

【0187】

【化101】



30

【0188】

化合物(4)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。¹H NMR(400MHz, ppm, CDCl₃): 2.73(-CH₃, 3H, s)、7.34-7.49(phenyl, 9H, m)。

【0189】

実施例7

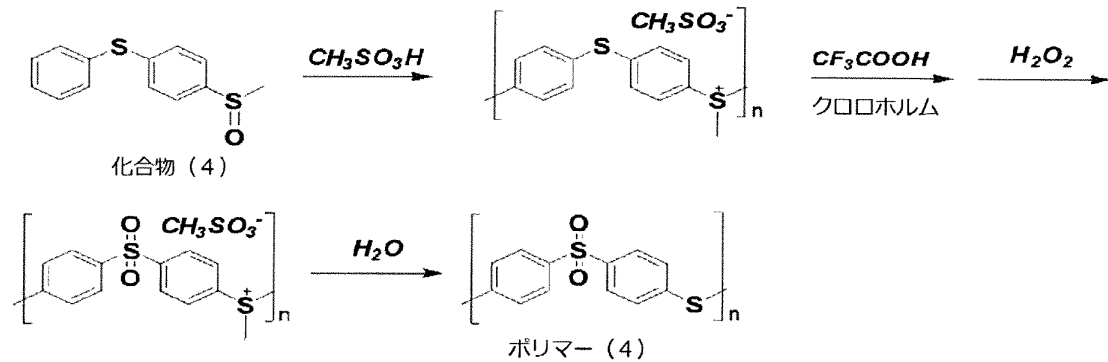
【0190】

化合物(4)3gを反応瓶に入れ、メタンスルホン酸10mlを15でその反応瓶に加えた。20時間反応させた後、水50mlをその反応瓶に加えて、沈殿を生じさせた。その沈殿を分離および乾燥して白色の固体を得た。その白色の固体を、クロロホルム46mlおよびトリフルオロ酢酸46mlを含む溶媒中に溶解させた。次に、過酸化水素水溶液4.14g(濃度30%)を加え、次いで得られたものを60で5時間反応させた。反応が完了した後、得られたものを水と混合し、沈殿を生じさせた。その沈殿を分離および乾燥してポリマー(4)を得た。上記反応の合成経路は次のとおりである。

40

【0191】

【化102】



10

【0192】

ポリマー(4)を核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法により分析した。その結果は次のとおりである。¹H NMR(400MHz, ppm, d⁶-DMSO): 7.56(phenyl, 4H, s)、7.93(phenyl, 4H, s)。ポリマー(4)の特性を示差走査熱量測定(DSC)により測定した。結果は、ポリマー(4)のガラス転移温度(T_g)約222であることを示す。

【0193】

したがって、本開示は、化合物の作製方法であって、当該化合物の作製方法の出発物質または触媒がハロゲンフリー化合物である、化合物の作製方法を提供する。故に、ハロゲン含有副生成物が形成されない。加えて、得られたものの中にハロゲン含有化合物が残留しない。本開示の化合物の作製方法は、ハロゲン含有副生成物または残留ハロゲン含有化合物を除去するための追加のステップを含まないため、作製コストが低減すると共に、製造収率が高まる。よって、後続の重合において用いることのできるハロゲンフリーモノマーが得られる。さらに、本開示は、ポリマー(例えばポリエーテルスルホン(PES)またはポリチオエーテルスルホン(PTES))の作製方法も提供する。当該ポリマーの作製方法は、酸性環境下でモノマーに対し求電子重合(electrophilic polymerization)を行ってから、重合後に酸化を行う工程を含み、得られるポリマーは、分子量が高まり、かつ多分散指数(PDI)が比較的低い。

20

30

【0194】

各種の修飾および変更を、開示された方法および物質に加え得ることは明らかであろう。本明細書および実施例は単に例示として見なされることが意図されており、本開示の真の範囲は以下の特許請求の範囲およびそれらの均等物により示さる。

フロントページの続き

- (72)発明者 林 志祥
台湾台北市松山区東光里10鄰南京東路5段59巷28弄10號1樓
- (72)発明者 蔡 豐任
台湾台北市士林區承德里9鄰後港街20巷14號4樓
- (72)発明者 范 正欣
台湾台南市安南區佃東里7鄰公學路四段122巷85弄3號七樓之2
- (72)発明者 張 義和
台湾新竹縣寶山鄉大崎村15鄰愛迪生路43號
- (72)発明者 高 信敬
台湾新竹縣寶山鄉雙溪村明湖路51巷5弄7號
- (72)発明者 陳 建明
台湾桃園市楊梅區裕成里9鄰光裕北街40號

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開平08-245558(JP,A)
特開2016-147955(JP,A)
欧州特許出願公開第03190142(EP,A1)
欧州特許出願公開第03190143(EP,A1)
特開2017-160185(JP,A)
特開2017-197713(JP,A)
特開2017-197712(JP,A)
特開2017-125014(JP,A)
特開2017-125190(JP,A)
Nongyao, 2005年, 44(8), p.361-362
Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao, 2003年, 17(2), p.180-184
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1985年, 50(10), p.2179-2190

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 75/00
C07C 315/00
C07C 317/00
C07C 319/00
C07C 323/00
CAplus/REGISTRY(STN)