

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 化合物的製備方法及包含其之聚合物製備方法

Method for preparing compound and method for preparing polymer employing the same

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種化合物的製備方法及包含其之聚合物製備方法。

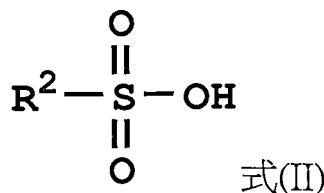
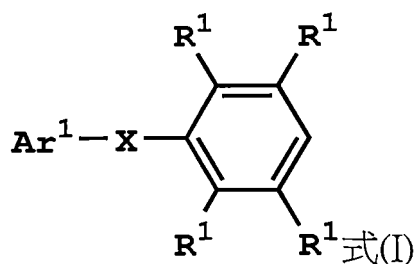
【先前技術】

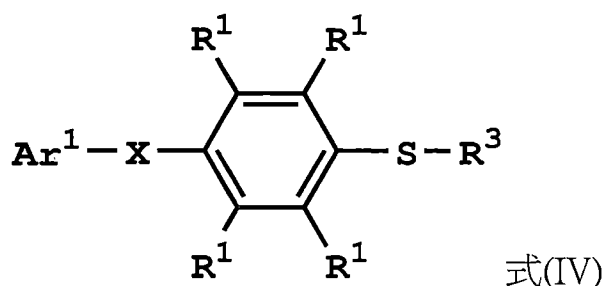
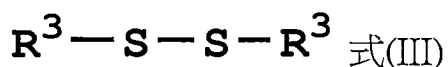
【0002】 聚醚磺(polyether sulfone、PES)或聚硫醚磺(polythioether sulfone、PTES)具有出色的物理特性，例如耐熱性、耐化學性、耐火性、無毒性、及電絕緣特性，因此廣泛用於電腦零組件、汽車零組件、食品容器、以及具有耐化學性的工業纖維。

【0003】 然而，由於傳統聚醚磺、聚硫醚磺、或其單體的製備方法主要係以鹵製程為主，除了低的產率外，還會產生無法回收的含鹵副產物，造成環境汙染。

【發明內容】

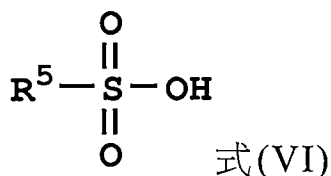
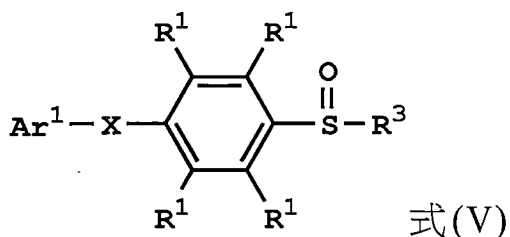
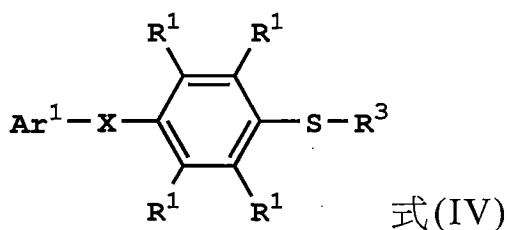
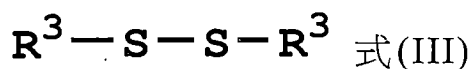
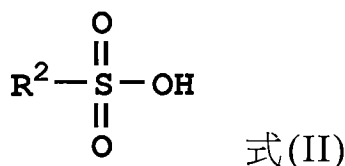
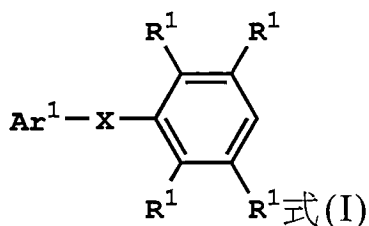
【0004】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種化合物的製備方法，包含：將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物

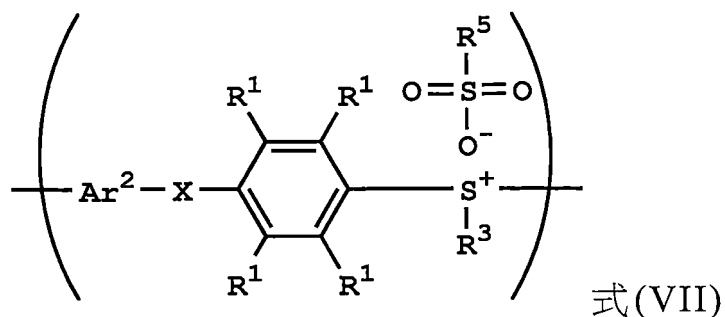




，其中 Ar^1 為取代或未取代芳香基； X 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或 $-\text{NH}-$ ； R^1 係獨立為氫、或 C_{1-6} 烷基； R^2 為羥基、 C_{1-6} 烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及， R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

【0005】根據本揭露實施例，本揭露亦提供一種聚合物的製備方法，包含將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物；將式(IV)所示結構的化合物與一化合物A反應，得到式(V)所示結構的化合物，其中該化合物A為硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合；以及，將式(V)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物反應，得到一具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物





，其中 Ar^1 為取代或未取代芳香基； X 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或 $-\text{NH}-$ ； R^1 係獨立為氫、或 C_{1-6} 烷基； R^2 為羥基、 C_{1-6} 烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)； R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)； R^5 為羥基、 C_{1-6} 烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及， Ar^2 為取代或未取代二價芳香基。

【圖式簡單說明】

【0006】

無。

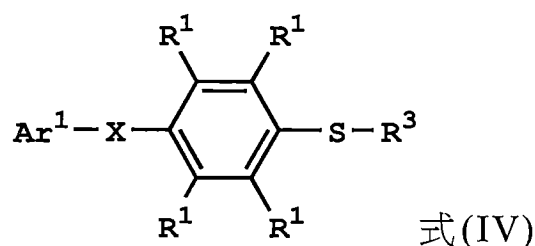
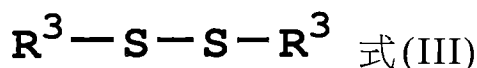
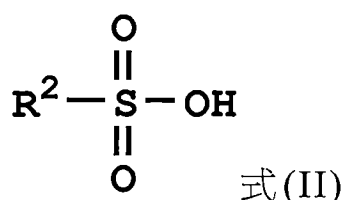
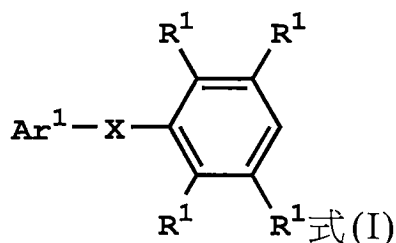
【實施方式】

【0007】 本揭露實施例提供一種化合物的製備方法，該化合物製備方法所使用的反應起始物或是催化劑皆不含鹵素，除了可避免產生含鹵副產物，還可避免殘留含鹵化合物於所得化合物中。因此，本揭露所述化合物的製備方法無需使用額外步驟來去除含鹵副產物或殘留的鹵化合物，可降低生產成本並增加製程產率，得到可用於後續聚合製程的無鹵單體。

【0008】 此外，本揭露實施例亦提供一種聚合物(例如聚醚磺(polyether sulfone、PES)或聚硫醚磺(polythioether sulfone、PTES))的製備方法，該聚合物的單體之製備方法及該聚合物的製備方法所使用的反應起始物不含鹵素，除了可避免產生含鹵副產物，還可避免殘留

含鹵化合物於所得化合物中。因此，本揭露所述聚合物的製備方法無需使用額外步驟來去除含鹵副產物或殘留的鹵化合物，可降低生產成本並增加製程產率，得到無鹵聚合物。此外，本揭露所述聚合物的製備方法，係在酸性環境下對反應單體進行親電聚合反應，並搭配聚合後氧化技術，可大幅提昇所得聚合物的分子量，且所得之聚合物具有較低的分子量分佈值(polydispersity index、PDI)。

【0009】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種化合物的製備方法，該化合物可作為一後續聚合製程(例如聚醚磺(polyether sulfone、PES)或聚硫醚磺(polythioether sulfone、PTES)的聚合製程)的反應單體。該化合物的製備方法包含：將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物



，其中Ar¹可為取代或未取代芳香基；X可為-O-、-S-、或-NH-；R¹可獨立為氫或C₁₋₆烷基；R²可為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，R³可獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)。在此，本揭露所述取代之芳香基係指該芳香基之至少一者碳上的氫被C₁₋₆烷基所取代。

【0010】 根據本揭露實施例，其中 Ar^1 可為取代或未取代之苯基 (phenyl group)、聯苯基 (biphenyl group)、萘基 (naphthyl group)、噻吩基 (thienyl group)、吲哚基 (indolyl)、菲基 (phenanthrenyl)、茛基 (indenyl)、蔥基 (anthracenyl)、或芴基 (fluorenylene)。其中，取代之苯基 (phenyl group)、聯苯基 (biphenyl group)、萘基 (naphthyl group)、噻吩基 (thienyl group)、吲哚基 (indolyl)、菲基 (phenanthrenyl)、茛基 (indenyl)、蔥基 (anthracenyl)、或芴基 (fluorenylene) 係指該等芳香基團之至少一者碳上的氫被 C_{1-6} 烷基所取代。

【0011】 根據本揭露實施例， C_{1-6} 烷基可為直鏈或分支 (linear or branched) 鏈的烷基，例如甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、叔丁基 (t-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、戊基 (pentyl)、或己基 (hexyl)。

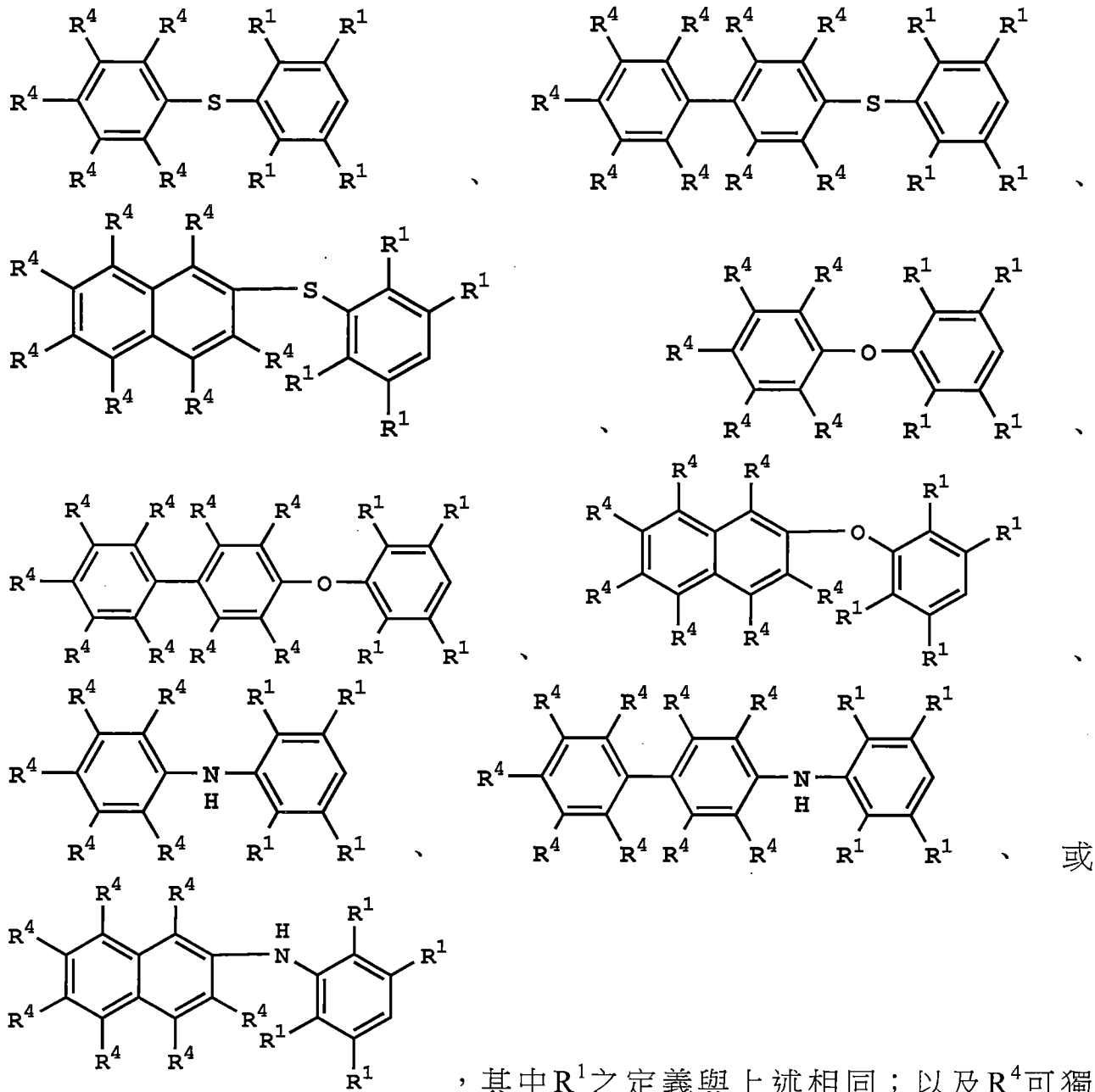
【0012】 根據本揭露實施例， R^1 可獨立為氫、甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、叔丁基 (t-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、戊基 (pentyl)、或己基 (hexyl)。

【0013】 根據本揭露實施例， R^2 可為羥基、甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、叔丁基 (t-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、苯基、或甲苯基 (tolyl)。

【0014】 根據本揭露實施例， R^3 可獨立為甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、叔丁基 (t-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、戊基 (pentyl)、己基

(hexyl)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、或 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ ，
其中 $1 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、且 $1 \leq n+m \leq 5$ 。

【0015】 根據本揭露實施例，式(I)所示結構的化合物可為

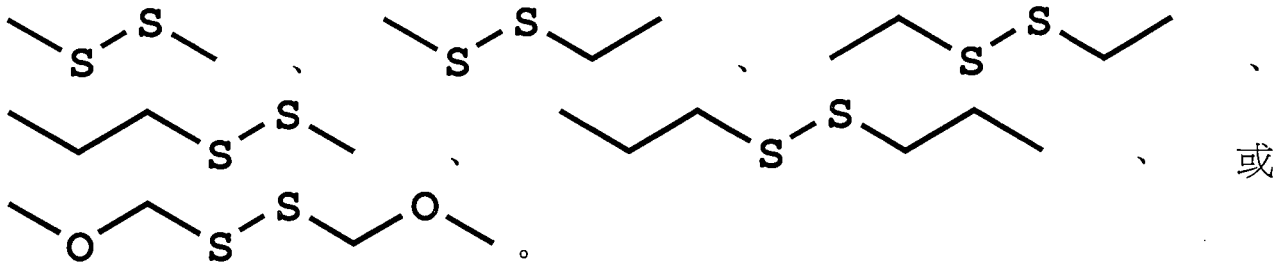


【0016】 根據本揭露實施例， R^4 可獨立為氫、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、或

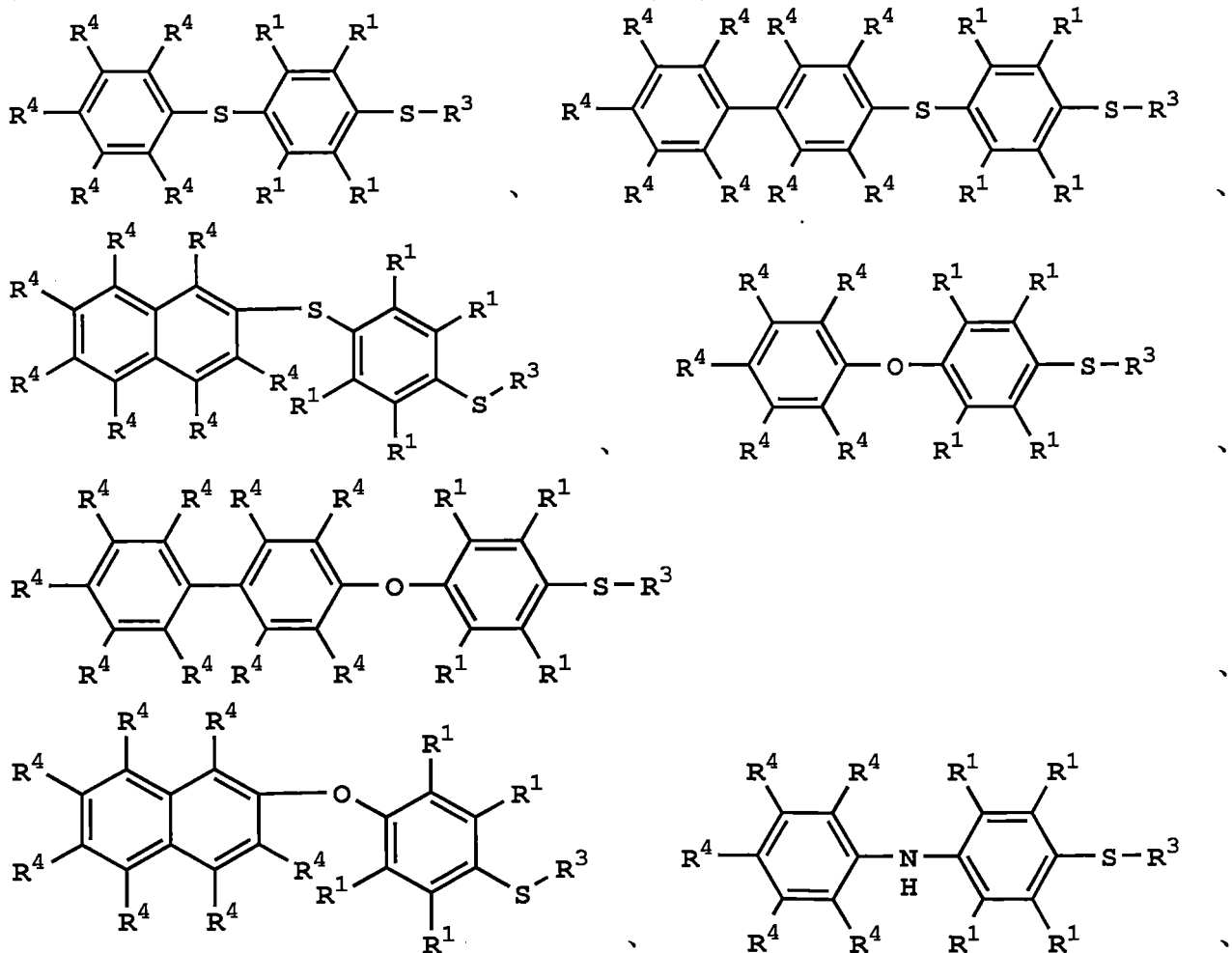
己基(hexyl)。

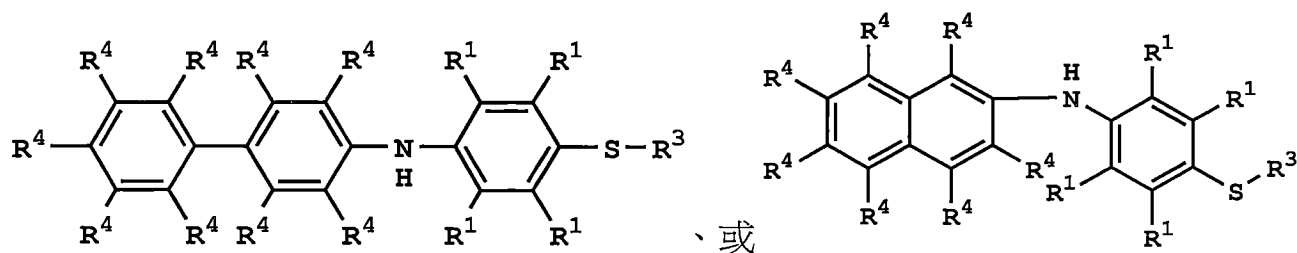
【0017】 根據本揭露實施例，式(II)所示結構的化合物可為硫酸(sulfuric acid)、甲基磺酸(methanesulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)、或上述之組合。

【0018】 根據本揭露實施例，式(III)所示結構的化合物可為



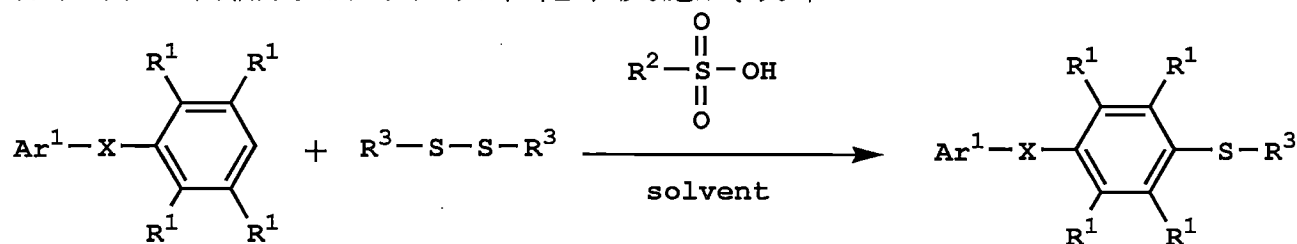
【0019】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種式(IV)所示結構的化合物之製備方法，其中式(IV)所示結構的化合物可為





，其中 R^1 、 R^3 、以及 R^4 的定義與上述相同。

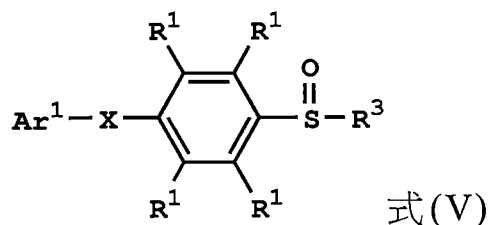
【0020】 根據本揭露實施例，本揭露所述式(IV)所示結構的化合物之製備方法，可包含將式(I)所示結構的化合物及式(II)所示結構的化合物溶於一溶劑中，得到一混合物。接著，將式(III)所示結構的化合物加入該混合物中，經反應後得到式(IV)所示結構的化合物。上述化合物之製備方法可以以下化學反應式表示：



，其中 Ar^1 、 X 、 R^1 、 R^2 、以及 R^3 的定義與上述相同。在此，所使用的溶劑可為任何可用來溶解式(I)所示結構的化合物及式(II)所示結構的化合物的溶劑(例如不含鹵素的有機溶劑)。此外，易於在反應完畢後移除且不會參與反應的含鹵素有機溶劑亦可考慮使用。根據本揭露實施例，該溶劑可為非質子溶劑，包括：乙腈、直鏈或環狀的烷類(例如丙烷、丁烷、環己烷)、鹵烷類(二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷)、或者不添加溶劑。

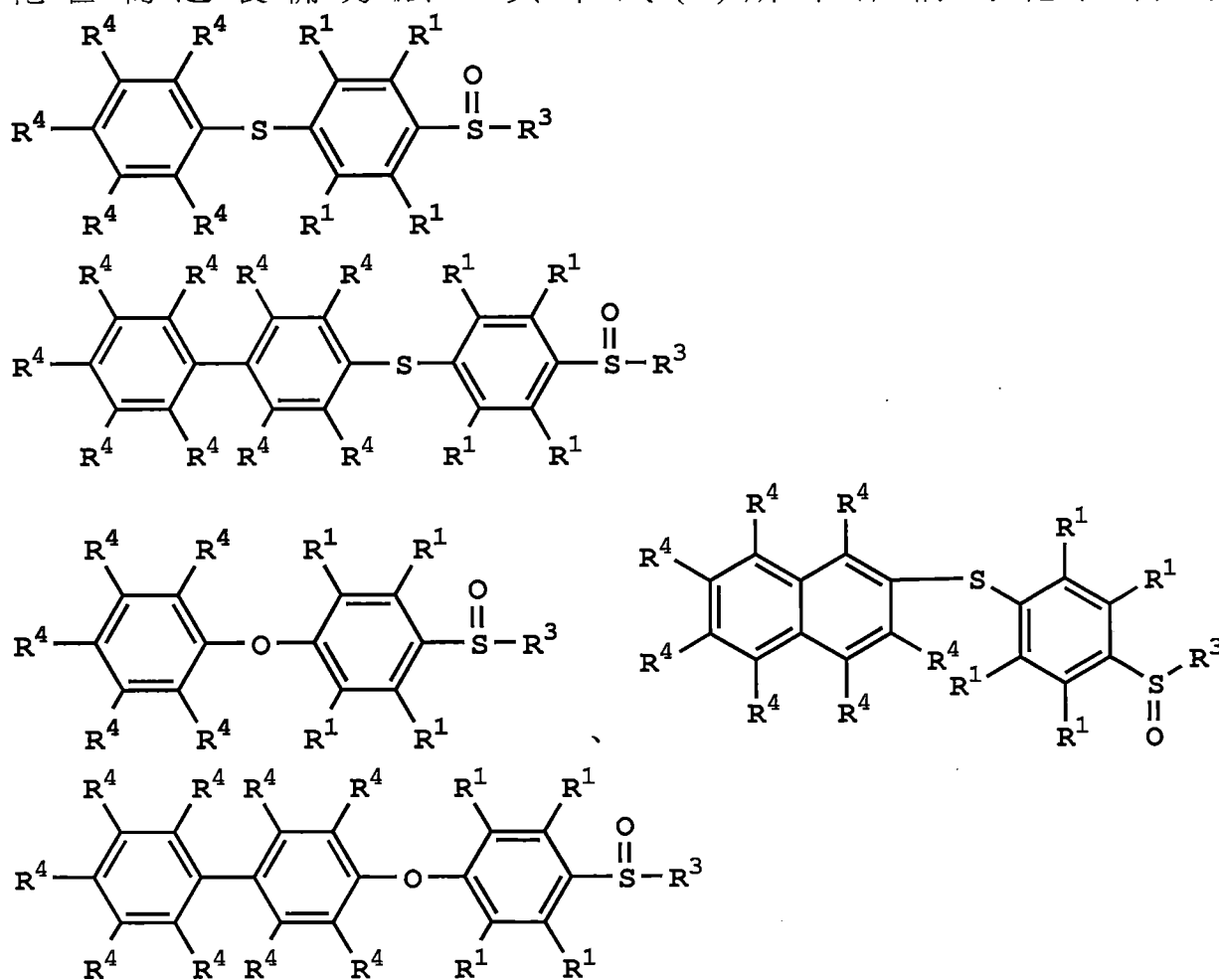
【0021】 根據本揭露實施例，在本揭露所述的化合物之製備方法中，式(II)所示結構的化合物與式(I)所示結構的化合物之莫耳比可約為0.5至5；此外，在本揭露所述的化合物之製備方法中，式(I)所示結構的化合物與式(III)所示結構的化合物之莫耳比可約為1至20，例如可約為1至3、或可約為1至10。

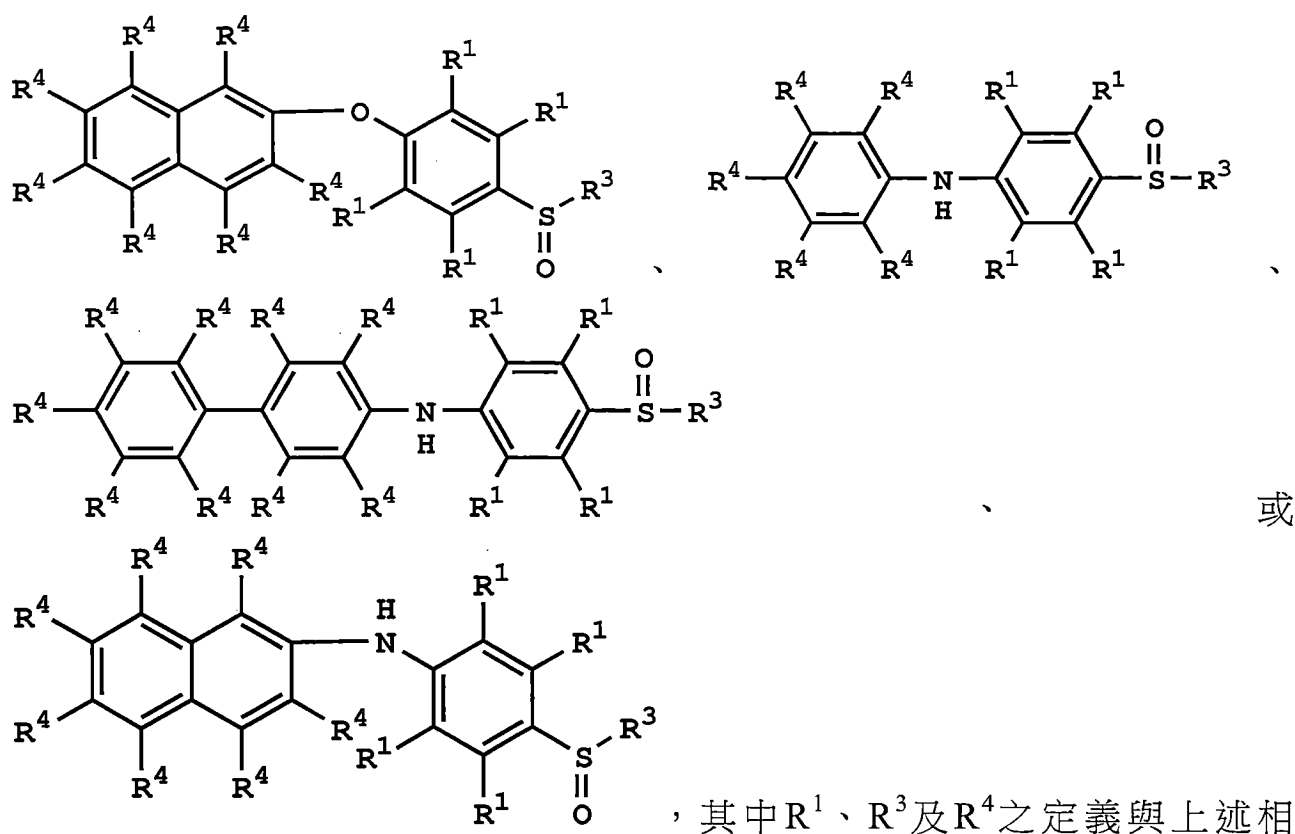
【0022】 根據本揭露某些實施例，該化合物的製備方法，在製備式(IV)所示結構的化合物後，更包含將式(IV)所示結構的化合物與一化合物A反應，得到式(V)所示結構的化合物



，其中該化合物A可為硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合；以及，Ar¹、X、以及R³之定義與上述相同。

【0023】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種式(V)所示結構的化合物之製備方法，其中式(V)所示結構的化合物可為

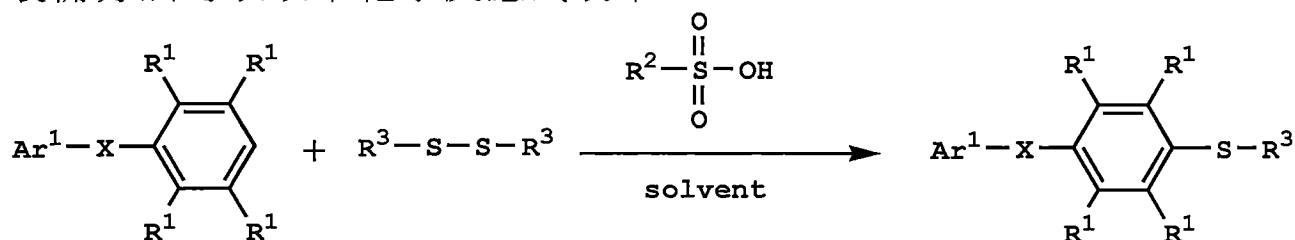


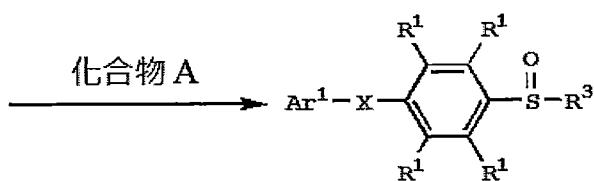


或

，其中R¹、R³及R⁴之定義與上述相同。

【0024】 根據本揭露實施例，本揭露所述式(V)所示結構的化合物之製備方法，可包含將式(I)所示結構的化合物及式(II)所示結構的化合物溶於一第一溶劑中，得到一混合物。接著，將式(III)所示結構的化合物加入該混合物中，經反應後得到式(IV)所示結構的化合物。接著，將式(IV)所示結構的化合物溶於一第二溶劑中，並加入化合物A (compound A)，反應後得到式(V)所示結構的化合物。上述化合物之製備方法可以以下化學反應式表示：

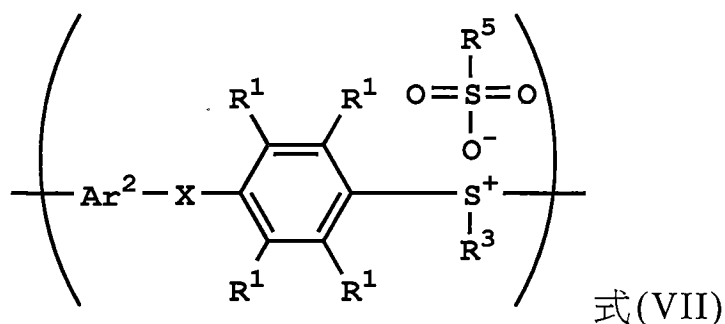
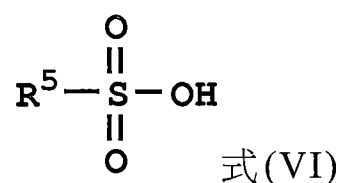
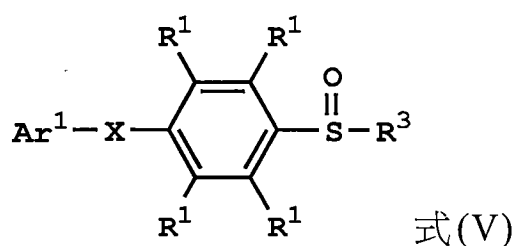
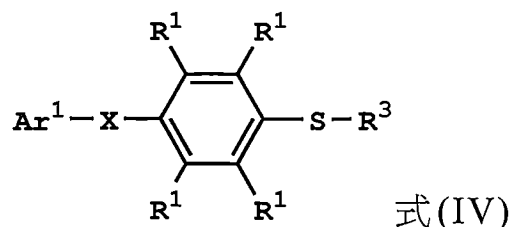
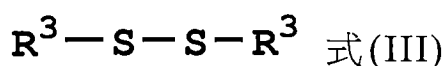
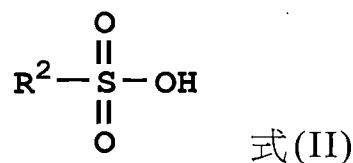
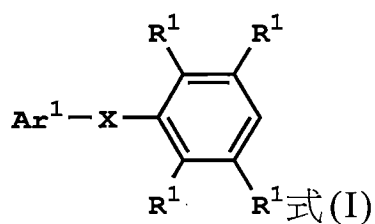




，其中Ar¹、X、R¹、R²、以及R³的定義與上述相同。在此，當X為S時，由於與R³鍵結的S之立體障礙較小，且具有較適合被氧化的氧化電位，因此與X相比可選擇性被氧化。

【0025】 根據本揭露實施例，所使用的第一溶劑可為任何可用來溶解式(I)所示結構的化合物及式(II)所示結構的化合物的溶劑，所使用的第二溶劑可為任何可用來溶解式(IV)所示結構的化合物。根據本揭露實施例，可使用不含鹵素的有機溶劑作為第一溶劑或第二溶劑。此外，易於在反應完畢後移除且不會參與反應的含鹵素有機溶劑亦可考慮使用。根據本揭露實施例，該第一溶劑或第二溶劑可為非質子溶劑，包括：乙腈、直鏈或環狀的烷類(例如丙烷、丁烷、環己烷)、鹵烷類(二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷)、或者不添加溶劑。根據本揭露實施例，式(IV)所示結構的化合物與化合物A之莫耳比可約為0.8至30。

【0026】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種聚合物的製備方法。該聚合物的製備方法包含：將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物；將式(IV)所示結構的化合物與一化合物A反應，得到式(V)所示結構的化合物，其中該化合物A為硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合；以及，將式(V)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物反應，得到一具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物



，其中Ar¹、X、R¹、R²、以及R³之定義與上述相同；R⁵為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，Ar²為取代或未取代二價芳香基。本揭露所述聚合物的製備方法可用來製備數目平均分子量大於等於1,000的聚合物。值得注意的是，本揭露所述聚合物的製備方法非常適合用來製備具有較大數目平均分子量(例如數目平均分子量大於等於80,000)以及較窄分子量分佈值(polydispersity index、PDI)(例如小於等於2)的聚合物。根據本揭露實施例，本揭露所述聚合物的製備方法非常適合用來製備具有數目平均分子量介於80,000至500,000且具有一分子量分佈值介於1至2的聚合物。根據本揭露某些實施例，本揭露

所述聚合物的製備方法非常適合用來製備具有數目平均分子量介於80,000至200,000且具有一分子量分佈值介於1.4至2的聚合物。

【0027】 根據本揭露實施例， R^5 可為羥基、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、苯基、或甲苯基(tolyl)。

【0028】 根據本揭露實施例，本揭露所述取代之二價芳香基係指該二價芳香基之至少一者碳上的氫被 C_{1-6} 烷基所取代。

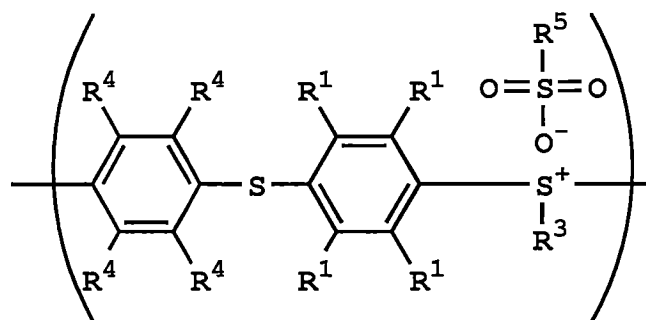
【0029】 根據本揭露實施例， Ar^2 可為取代或未取代伸苯基(phenylene group)、聯苯伸基(biphenylene group)、伸萘基(naphthylene group)、伸噻吩基(thienylene group)、伸吲哚基(indolylene)、伸菲基(phenanthrenylene)、伸茛基(indenylene)、伸蔥基(anthracenylene)、或伸芴基(fluorenylene)，其中取代之伸苯基(phenylene group)、聯苯伸基(biphenylene group)、伸萘基(naphthylene group)、伸噻吩基(thienylene group)、伸吲哚基(indolylene)、伸菲基(phenanthrenylene)、伸茛基(indenylene)、伸蔥基(anthracenylene)、或伸芴基(fluorenylene)係指該等二價芳香基團之至少一者碳上的氫被 C_{1-6} 烷基所取代。

【0030】 根據本揭露實施例，在本揭露所述的聚合物之製備方法中，式(II)所示結構的化合物與式(I)所示結構的化合物之莫耳比可約為0.5至5；此外，在本揭露所述的化合物之製備方法中，式(I)所示結構的化合物與式(III)所示結構的化合物之莫耳比可約為1至20，例如可約為1至3、或可約為1至10。式(IV)所示結構的化合物與化合物A(硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合)之莫耳比可約為0.8至30；以及，式(V)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物之莫耳比可

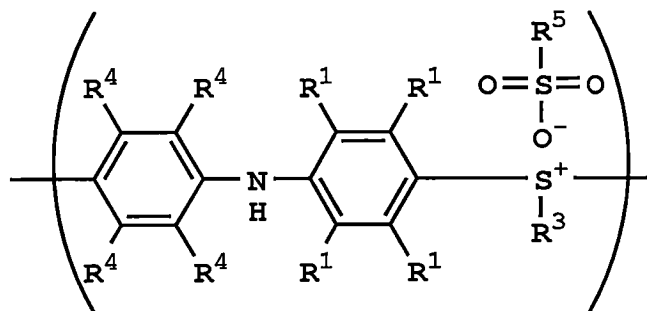
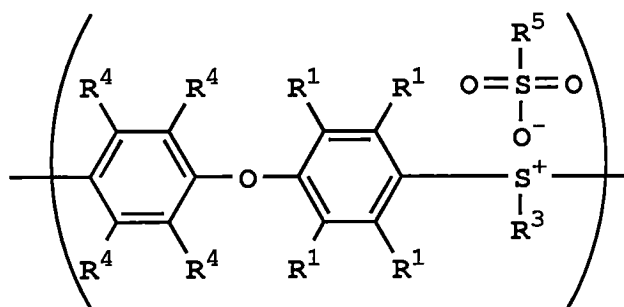
約為0.8至20，例如可約為1.2至5。此外，上述式(VI)所示結構的化合物除了與式(V)所示結構的化合物反應外，亦可添加過量以作為溶劑。

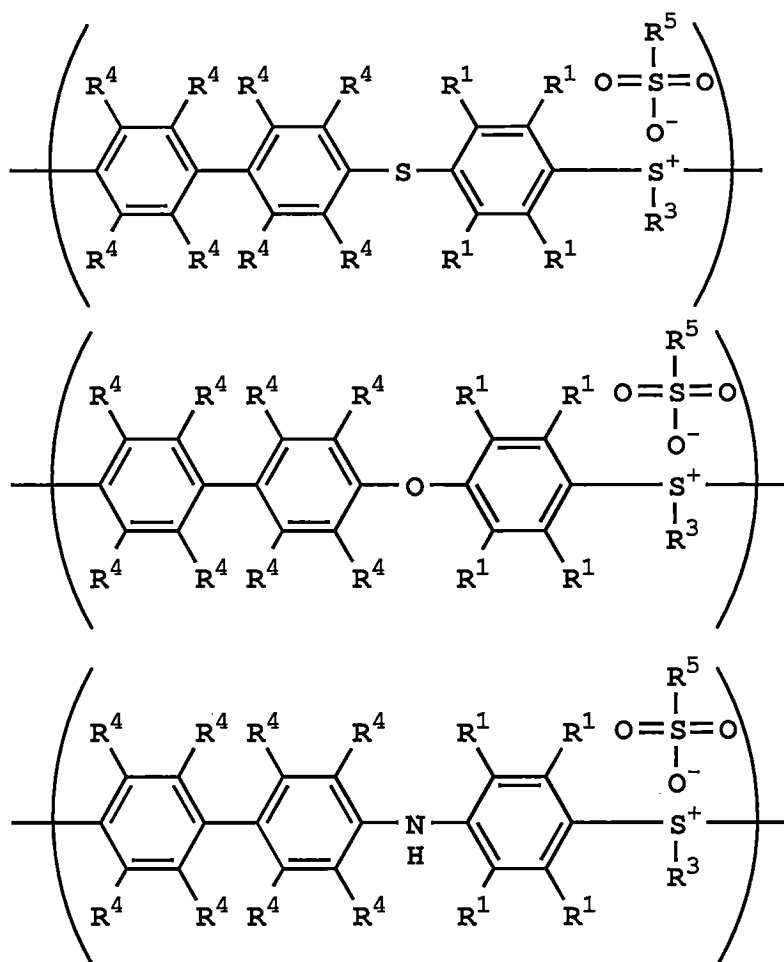
【0031】 根據本揭露實施例，式(VI)所示結構的化合物可為硫酸(sulfuric acid)、甲基磺酸(methanesulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)、三氟甲磺酸(trifluoromethanesulfonic acid)或上述之組合。此外，根據本揭露實施例，式(II)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物可為相同或不同之化合物。

【0032】 根據本揭露實施例，本揭露所述的聚合物製備方法，可用來製備具有式(VII)所示結構重複單元的聚合物。舉例來說，式(VII)



所示結構重複單元可為

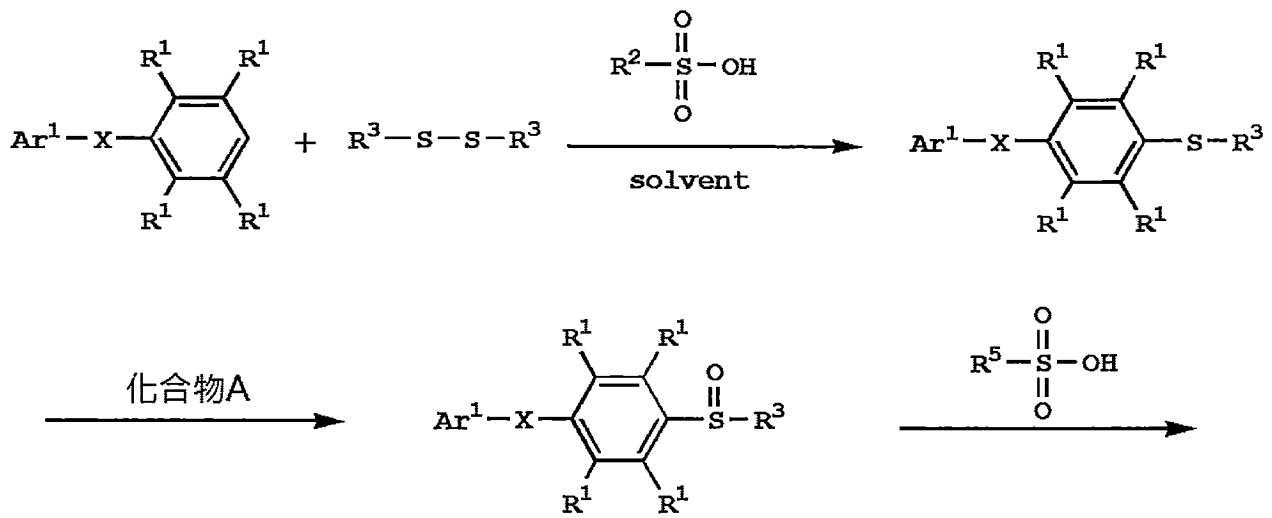




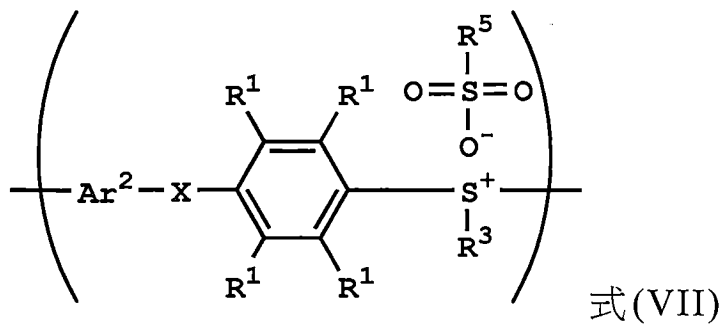
或

，其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、以及 R^5 之定義與上述相同。

【0033】 根據本揭露實施例，本揭露所述具有式(VII)所示結構重複單元的聚合物之製備方法，可包含將式(I)所示結構的化合物及式(II)所示結構的化合物溶於一第一溶劑中，得到一混合物。接著，將式(III)所示結構的化合物加入該混合物中，經反應後得到式(IV)所示結構的化合物。接著，將式(IV)所示結構的化合物溶於一第二溶劑中，並加入化合物A，反應後得到式(V)所示結構的化合物。接著，將式(V)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物反應，得到一具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物。上述聚合物之製備方法可以以下化學反應式表示：

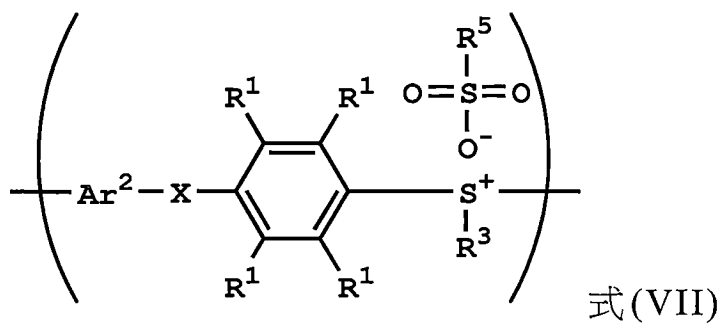


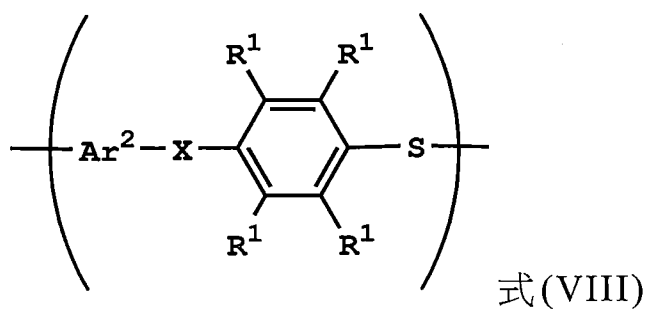
具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物



，其中 Ar^1 、 Ar^2 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、以及 R^5 的定義與上述相同。

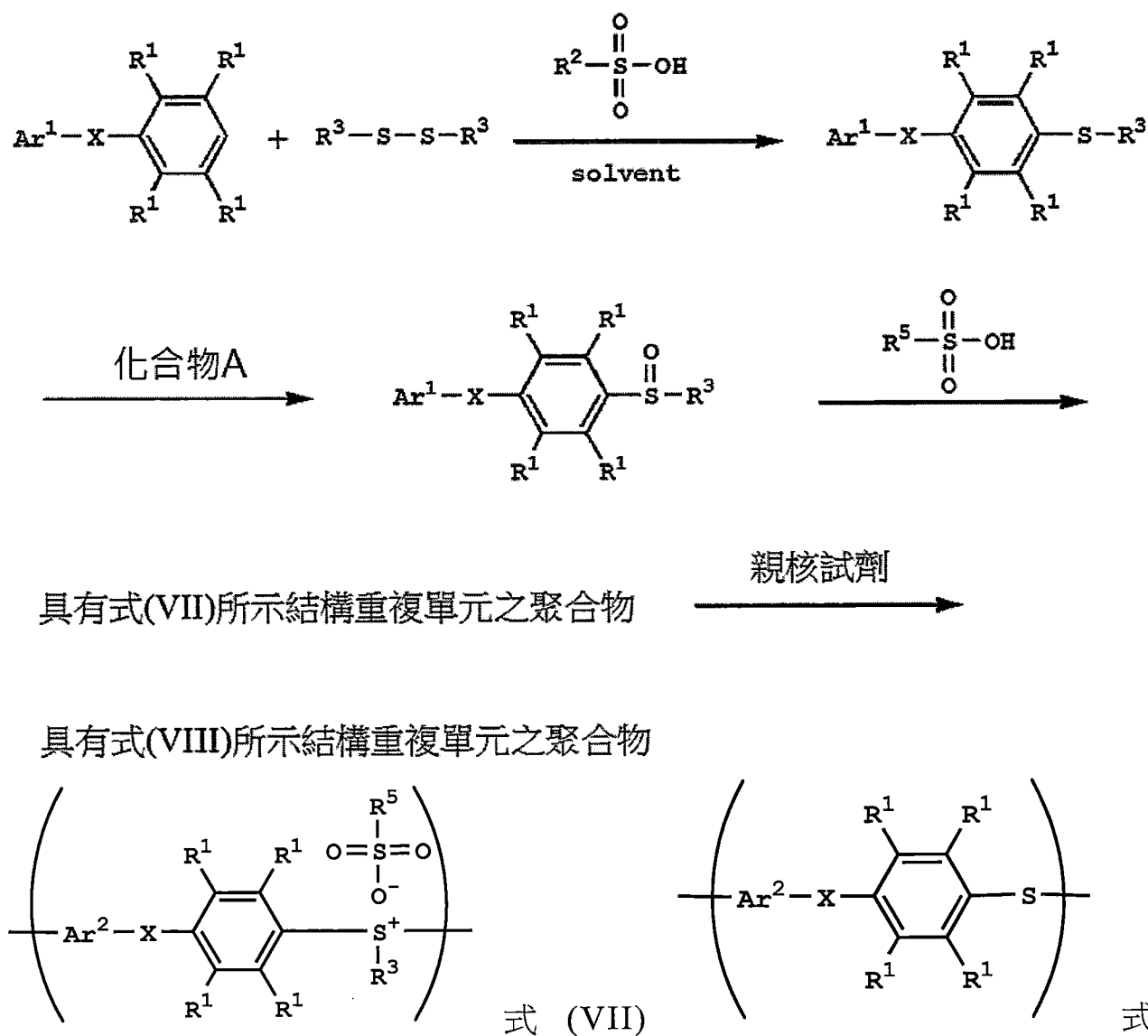
【0034】 根據本揭露實施例，在製備具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物後，該聚合物的製備方法更包含將一親核試劑與該具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物反應，得到具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物





，其中Ar²、X、R¹、以及R³的定義與上述相同。

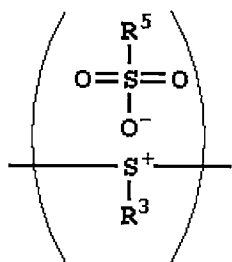
【0035】 上述具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物的製備方法可以以下化學反應式表示：



(VIII)

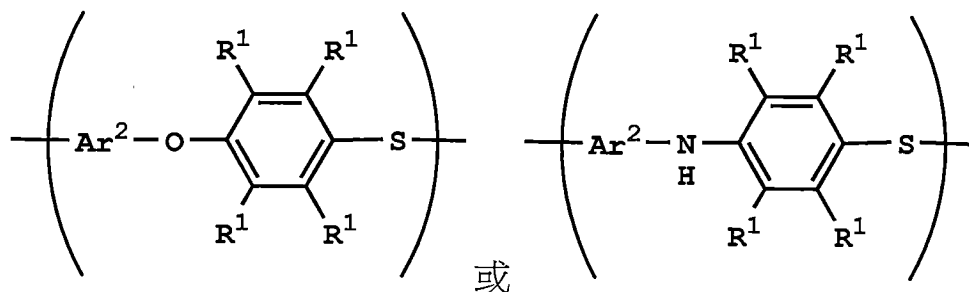
，其中Ar¹、Ar²、X、R¹、R²、R³、以及R⁵的定義與上述相同。

【0036】 根據本揭露實施例，該親核試劑(nucleophile)可為具有取代/非取代基的吡啶或其衍生物(例如：吡啶、4-甲基吡啶)、胺類(如：三乙胺)、鹵化鹽類(例如：氯化鉀)、醇類(例如：甲醇、乙醇)、醯胺類(例如：二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮)、或上述之組合。該親核試劑與具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物之

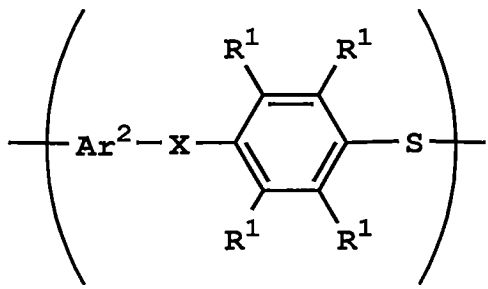


基團的當量數比可為1至10。根據本揭露實施例，該親核試劑與該具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物可視需要先溶解於一有機溶劑中，再進行反應。

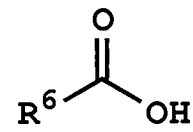
【0037】 根據本揭露實施例，當具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物之X為-O-或-NH-時(即該式(VIII)所示結構重複單元為



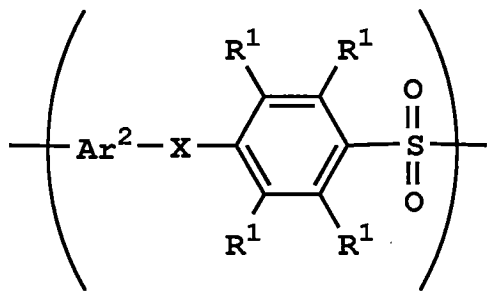
，其中Ar²、以及R¹的定義與上述相同)，在製備具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物後，該聚合物的製備方法可更包含：將具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物與過氧化氫反應，得到具有式(X)所示結構重複單元之聚合物。或者，將具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物在式(IX)所示的化合物存在下與過氧化氫(H₂O₂)反應，得到具有式(X)所示結構重複單元之聚合物



式 (VIII)

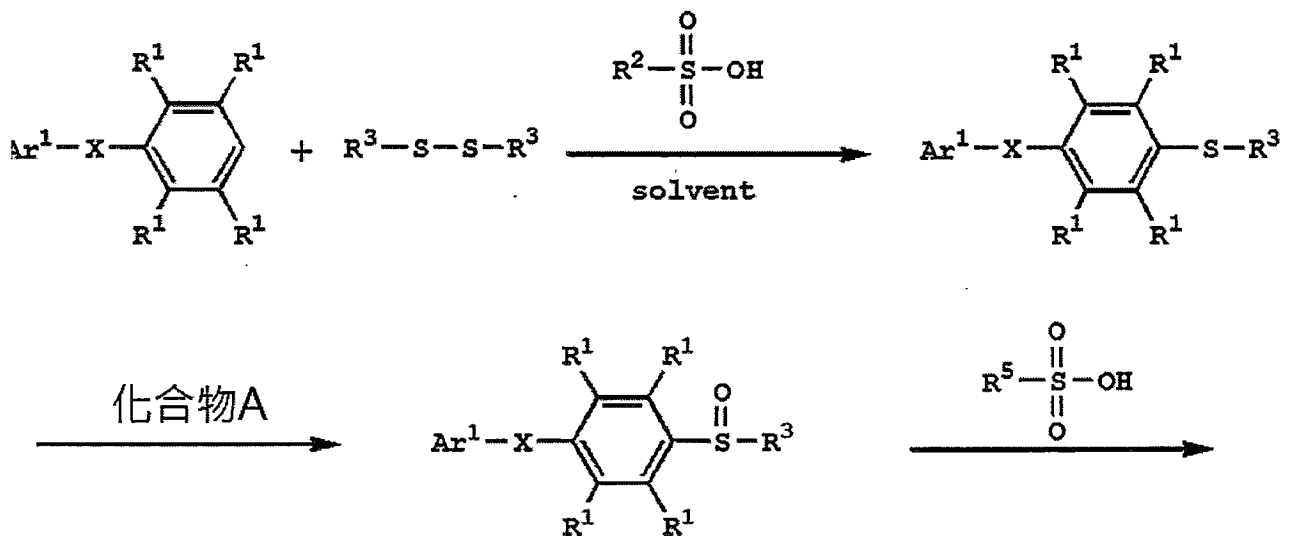


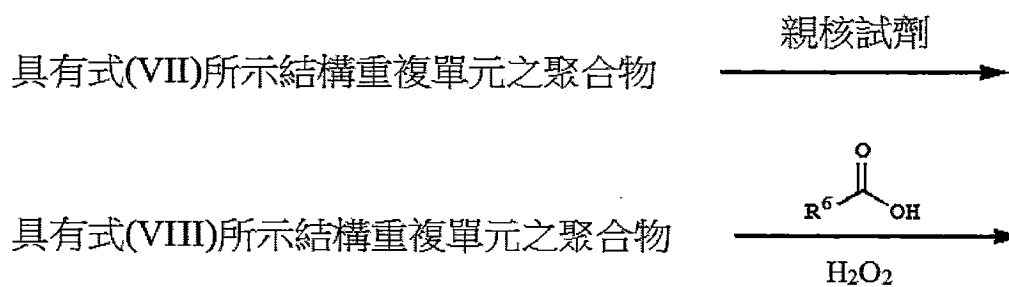
式 (IX)



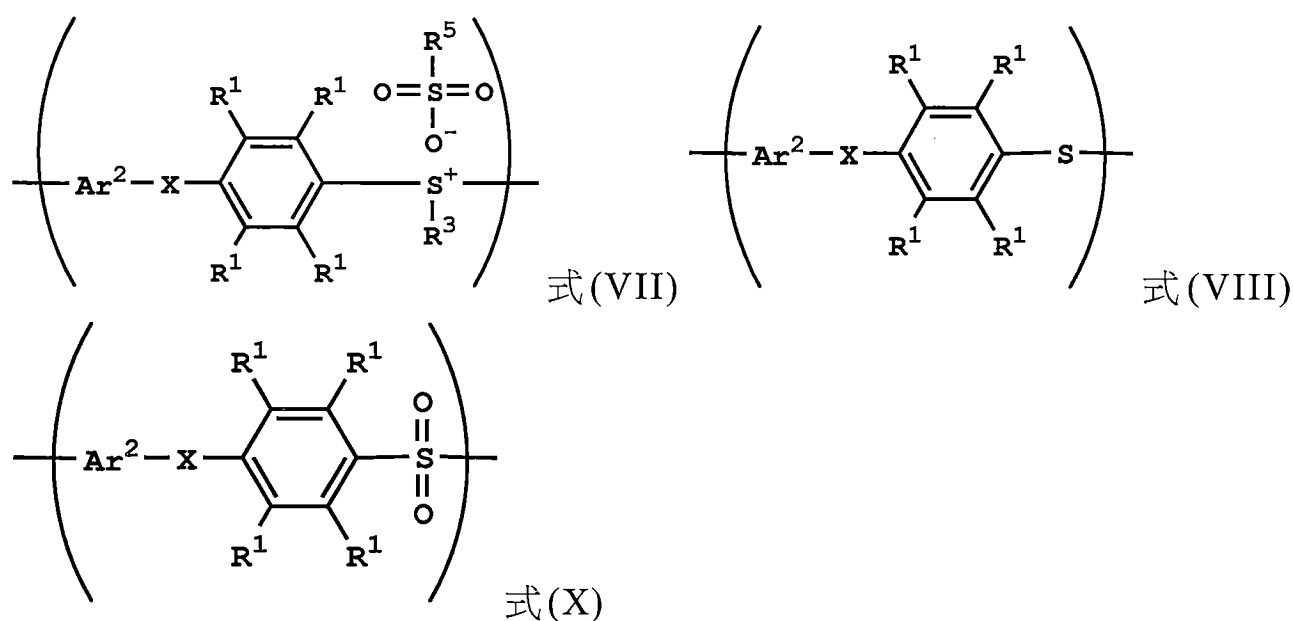
式(X)

，其中X為-O-或-NH-；R⁶係C₁₋₆烷基；以及，Ar²以及R¹的定義與上述相同。上述具有式(X)所示結構重複單元之聚合物的製備方法可以以下化學反應式表示：





具有式(X)所示結構重複單元之聚合物

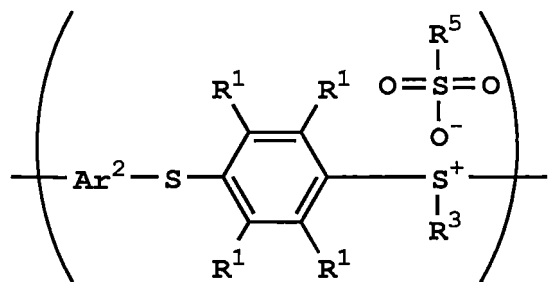


，其中X為-O-或-NH-；以及Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵以及R⁶的定義與上述相同。

【0038】 根據本揭露其他實施例，本揭露具有式(X)所示結構重複單元之聚合物的製備方法，可將具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物、式(IX)所示的化合物、與過氧化氫反應先與一溶劑混合，再進行反應。舉例來說，該溶劑可例如為醯胺類溶劑或砜類溶劑。

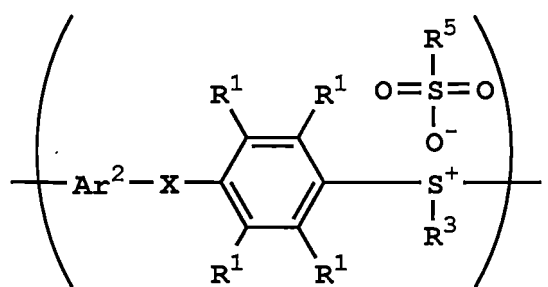
【0039】 根據本揭露實施例，R⁶可獨立為氫、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、或己基(hexyl)。

【0040】 根據本揭露實施例，當具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物之X為-S-時(即該式(VII)所示結構重複單元為

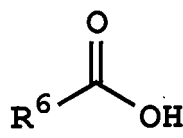


，其中 Ar^2 、 R^1 、以及 R^3 的定義與上述相同

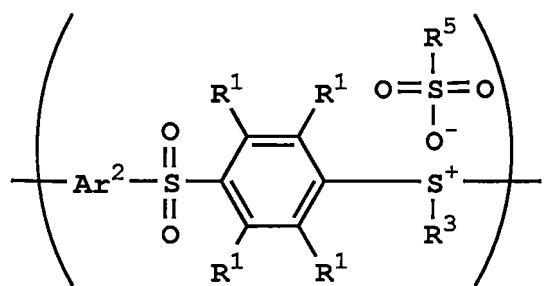
同)，在製備具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物後，該聚合物的製備方法可更包含：將具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物與過氧化氫反應，得到具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物。或者，將具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物在式(IX)所示的化合物存在下與過氧化氫反應，得到具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物。



式(VII)

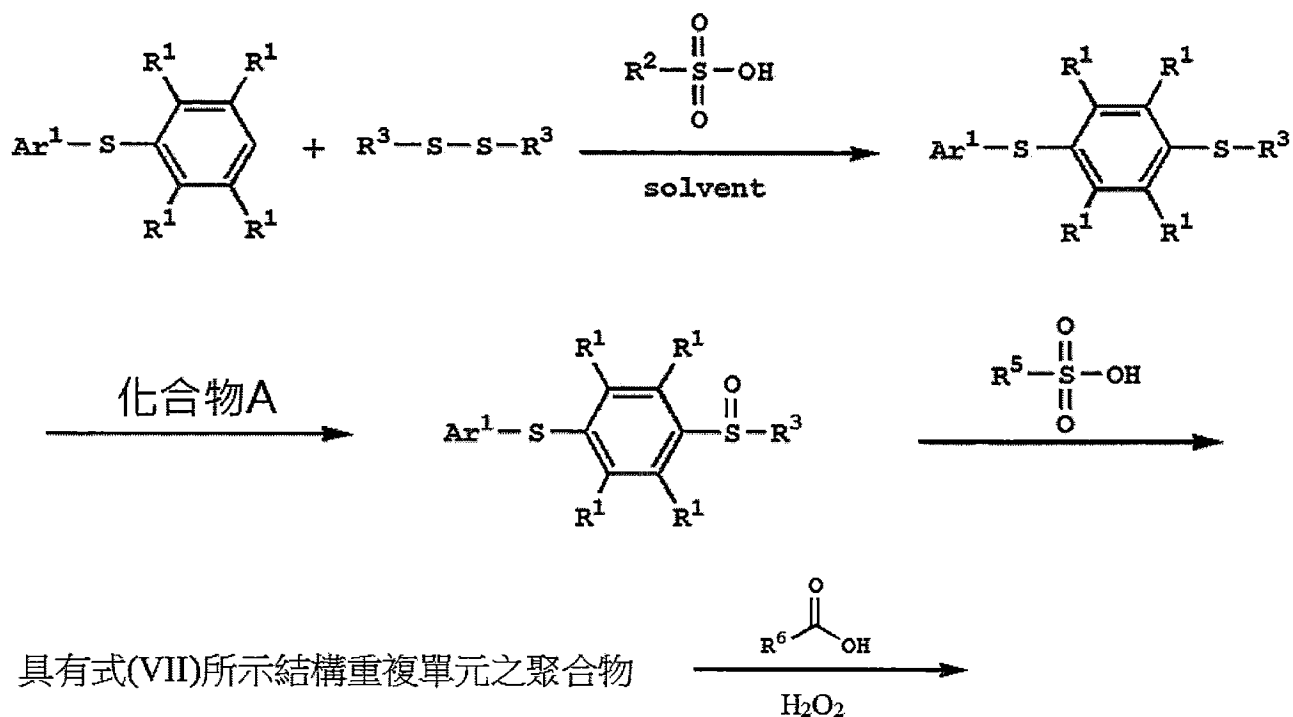


式(IX)

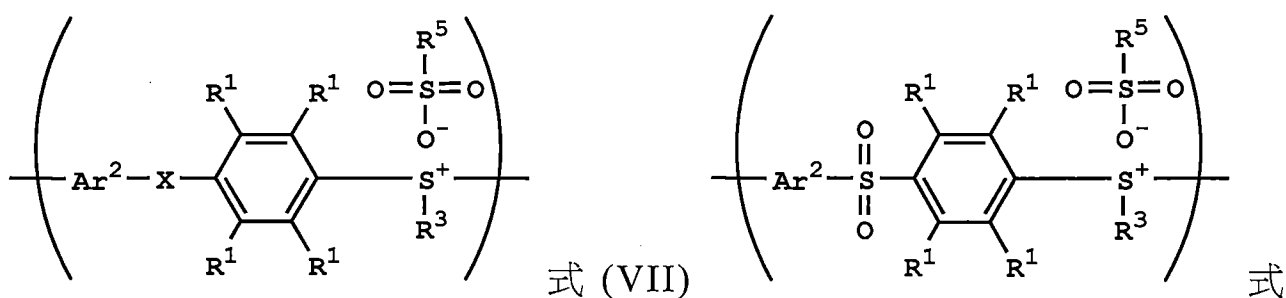


式(XI)

，其中X為-S-；以及， Ar^2 、 R^1 、 R^3 、 R^5 、以及 R^6 的定義與上述相同。上述具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物的製備方法可以以下化學反應式表示：



具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物

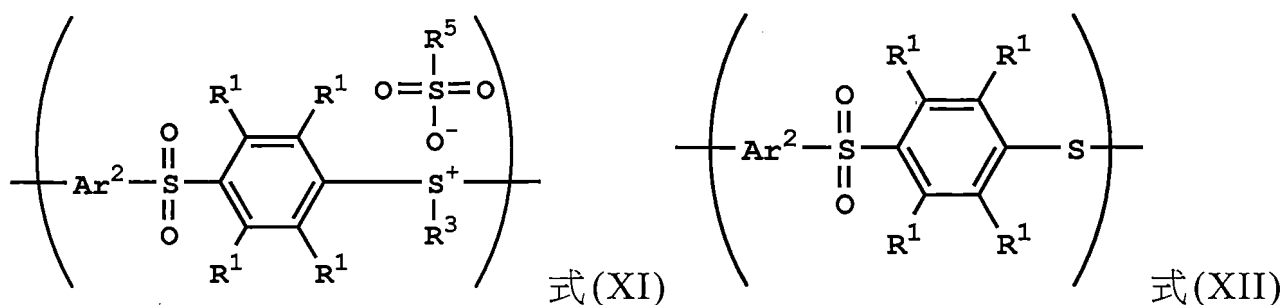


(XI)

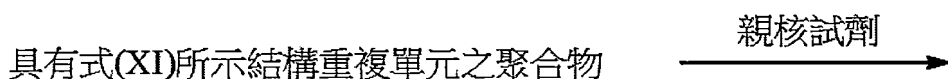
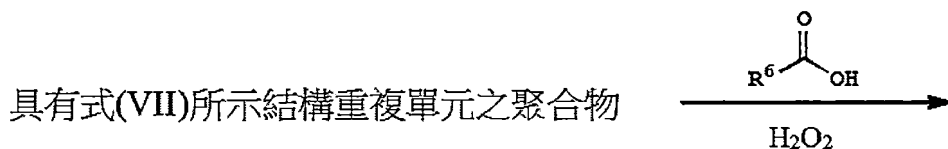
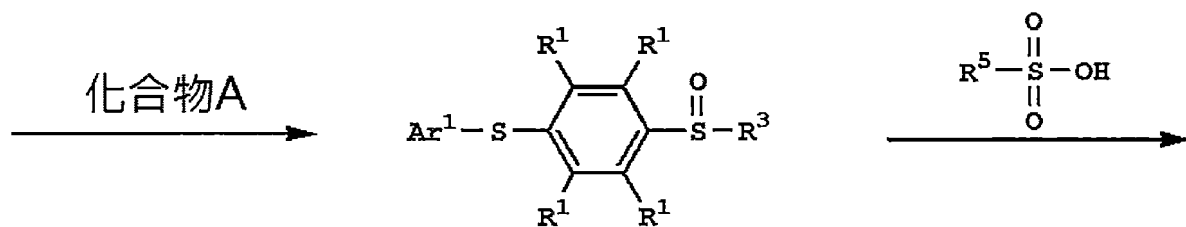
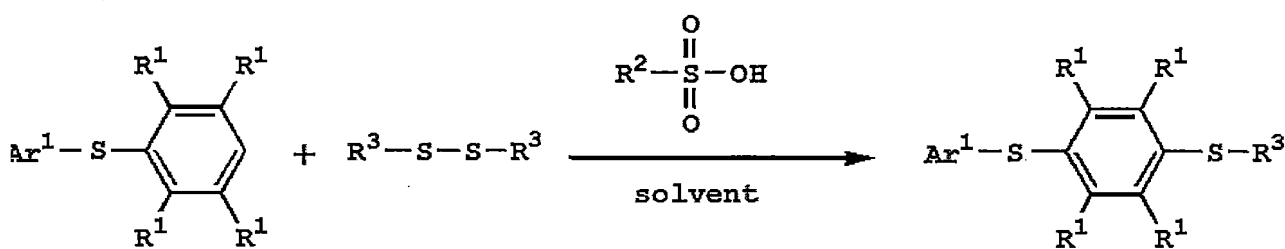
，其中X為-S-；以及，Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵、以及R⁶的定義與上述相同。

【0041】 根據本揭露其他實施例，本揭露具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物的製備方法，可將具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物與過氧化氫反應先與一溶劑混合，再進行反應。舉例來說，該溶劑可例如為腈類、醯胺類或砜類溶劑。此外，該具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物可在式(IX)所示的化合物與過氧化氫反應先與一溶劑混合，再進行反應。

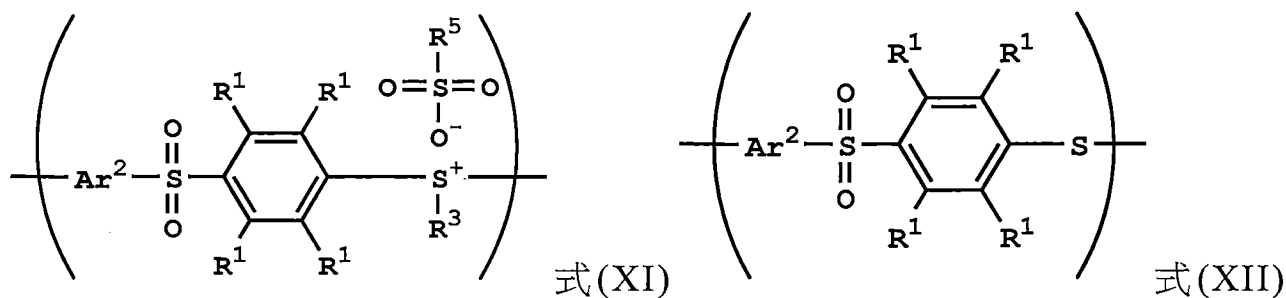
【0042】 根據本揭露實施例，在製備具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物後，該聚合物的製備方法可更包含：將一親核試劑與該具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物反應，得到具有式(XII)所示結構重複單元之聚合物



，其中Ar²、R¹、R³、以及R⁵的定義與上述相同。上述具有式(XII)所示結構重複單元之聚合物的製備方法可以以下化學反應式表示：

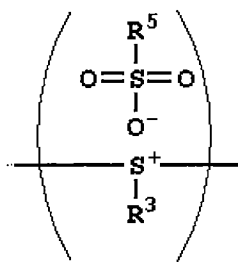


具有式(XII)所示結構重複單元之聚合物



，其中X為-S-；以及，Ar¹、Ar²、R¹、R²、R³、R⁵、以及R⁶的定義與上述相同。

【0043】 根據本揭露實施例，該親核試劑(nucleophile)可為具有取代/非取代基的吡啶或其衍生物(例如：吡啶、4-甲基吡啶)、胺類(如：三乙胺)、鹵化鹽類(例如：氯化鉀)、醇類(例如：甲醇、乙醇)、醯胺類(例如：二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮)、或上述之組合。該親核試劑與具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物之



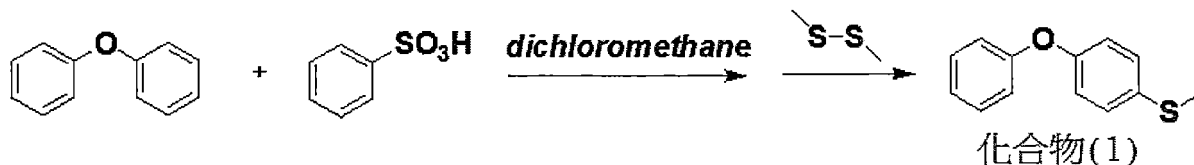
基團的當量數比可為1至10。根據本揭露實施例，該親核試劑與該具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物可視需要先溶解於一有機溶劑中，再進行反應。

【0044】 為了讓本揭露之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例及比較實施例，作詳細說明如下：

【0045】 實施例1：

【0046】 取5克之二苯醚(diphenyl ether)、11.7克之苯磺酸(benzenesulfonic acid)與50毫升之二氯甲烷(dichloromethane)，在氮氣下加入一反應瓶中，並降溫至15°C。接著，緩慢加入5.54克之二甲基二硫(1,2-dimethyldisulfane)於該反應瓶中。在15°C下反應20小時後，

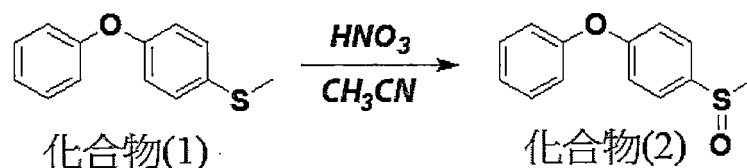
將產物倒入50毫升氫氧化鈉水溶液(氫氧化鈉與水的重量比為1:10)中。攪拌0.5小時後，以二氯甲烷與去離子水進行萃取三次。取有機層抽乾及除水後，得到化合物(1)。上述反應之反應式如下所示：



【0047】 利用核磁共振光譜分析化合物(1)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (400MHz, ppm, CDCl₃): 2.50 (-CH₃, 3H, s), 7.00 (phenyl, 4H, m), 7.14 (phenyl, 1H, t), 7.32-7.41 (phenyl, 4H, m)。

【0048】 實施例2：

【0049】 將0.73克之化合物(1)、12毫升硝酸水溶液(濃度為20%)、及4毫升的氰基甲烷(acetonitrile)加入一反應瓶中。在室溫下攪拌4小時後，將10毫升的氫氧化鈉水溶液(濃度為3%)加入反應瓶中。接著，在反應完全後，將所得物抽乾及除水，得到化合物(2)(橘色粉末)。上述反應之反應式如下所示：

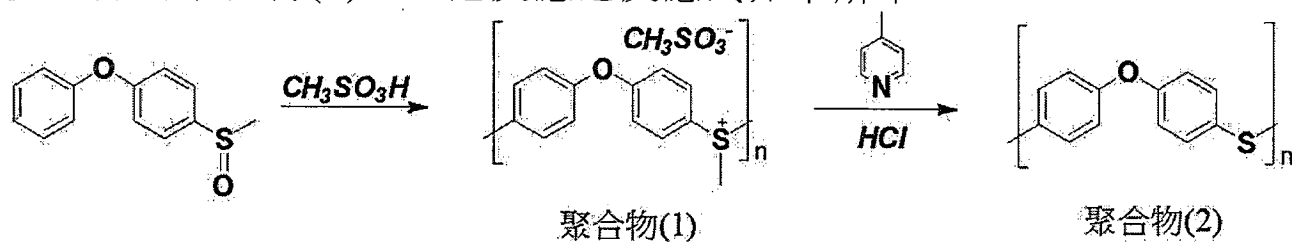


【0050】 利用核磁共振光譜分析化合物(2)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (400MHz, ppm, CD₃CO): 2.71 (-CH₃, 3H, s), 7.10-7.25 (phenyl, 5H, m), 7.44-7.48 (phenyl, 2H, t), 7.70-7.72 (phenyl, 2H, d)。

【0051】 實施例3：

【0052】 取0.65克之化合物(2)置於一反應瓶中。接著，在冰浴下將3毫升的甲基磺酸(CH₃SO₃H)加入反應瓶中。反應1小時後，將反應瓶昇溫至室溫，並在室溫下繼續反應20小時，得到包含聚合物(1)的溶

液。接著，將包含聚合物(1)的溶液滴入100毫升的乙醚(ethyl ether)中並攪拌30分鐘。接著，在氮氣環境下加入6毫升的4-甲基吡啶(4-methylpyridine)並在100°C下攪拌4-6小時。反應結束後，將產物滴入100毫升的鹽酸水溶液中(濃度為10%)，並攪拌10分鐘。過濾抽乾後，得到聚合物(2)。上述反應之反應式如下所示：

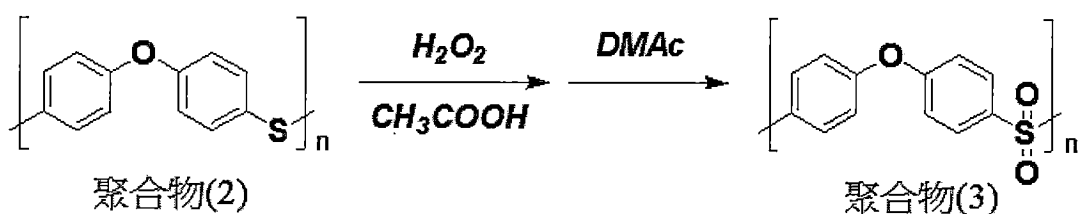


(n>1)

【0053】 利用核磁共振光譜分析聚合物(2)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (400MHz, ppm, (CD₃)SO): 7.04 (phenyl, d), 7.36 (phenyl, d)。

【0054】 實施例4：

【0055】 將0.2克之的聚合物(2)、10毫升的醋酸、0.9克之雙氧水水溶液(濃度為30%)及2毫升二甲基乙醯胺(dimethylacetamide、DMAc)加入一反應瓶中，並在80°C下攪拌6小時。接著，將產物過濾抽乾後，得到聚合物(3)。上述反應之反應式如下所示：



(n>1)

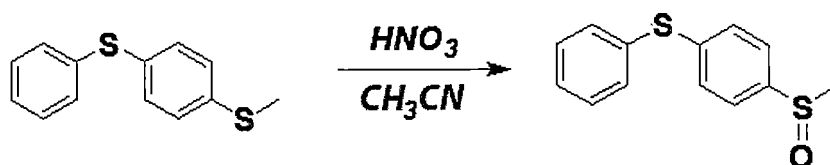
【0056】 利用核磁共振光譜分析聚合物(3)，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (400MHz, ppm, (CD₃)SO): 7.28 (phenyl, d), 7.99 (phenyl, d)。接著，以紅外線光譜儀(FT-IR)量測聚合物(3)結果如下：1483⁻¹(苯

環振動訊號)、 1575cm^{-1} (苯環振動訊號)、 1295cm^{-1} (S=O不對稱振動)、 1318cm^{-1} (S=O不對稱振動)、 1145cm^{-1} (S=O對稱振動訊號)。使用示差掃描量熱儀(differential scanning calorimetry、DSC)量測所得聚合物(3)，得知其玻璃轉換溫度(T_g)達 210°C 。經由膠透層析儀(Gel Permeation Chromatography; GPC)分析，聚合物的(3)的重量平均分子量(M_w)約為128,287、數目平均分子量(M_n)約為85435、以及分子量分佈值(PDI)為1.50。

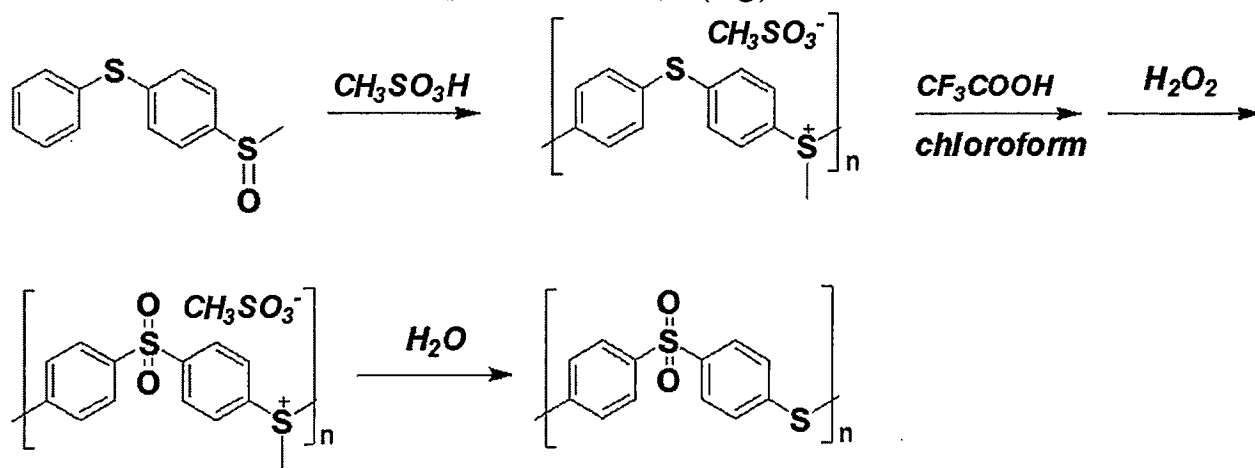
【0057】 實施例5：取5.58g之二苯硫醚與5.64g之二甲基二硫置於反應瓶中，加入50ml二氯甲烷作為溶劑，再緩慢滴入11.7g苯磺酸，在 15°C 下反應44hr，利用150ml正己烷與去離子水進行3次萃取，利用管柱層析法純化後得到產物為0.76g，產率：10.9%；利用核磁共振光譜分析產物，所得之光譜資訊如下： ^1H NMR (400MHz, ppm, CDCl_3): 2.50 (- CH_3 , 3H, s), 7.21-7.34 (phenyl, 9H, m)。



【0058】 實施例6：取5.07g之甲硫基(對-二苯硫醚)置於反應瓶中，加入20ml乙腈作為溶劑，再緩慢滴入60ml 20%硝酸，在室溫下反應4hr，反應結束加入12g氫氧化鈉中和反應溶液，隨後利用150ml二氯甲烷對產物溶液進行3次萃取，得到產物為5.15g，產率：95%；利用核磁共振光譜分析產物，所得之光譜資訊如下： ^1H NMR (400MHz, ppm, CDCl_3): 2.73 (- CH_3 , 3H, s), 7.34-7.49 (phenyl, 9H, m)。



【0059】 實施例7：取3g甲基(對-二苯硫醚基)亞磺，置於反應瓶中，在15°C下緩慢加入10ml甲基磺酸，持續反應20hr，反應結束後利用50ml去離子水進行再沉澱，可得到白色固體；將此固體溶於46ml氯仿與46ml三氟醋酸混和溶劑中，緩慢滴入4.14g 30%雙氧水，在60°C持續反應5hr，反應結束後將產物倒入5%食鹽水或去離子水中再沉澱，可得到白色固體產物2.91g，產率：97%；利用核磁共振光譜分析產物，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (400MHz, ppm, d⁶-DMSO): 7.56 (Phenyl, 4H, s), 7.93 (phenyl, 4H, s)；使用示差掃描量熱儀(differential scanning calorimetry、DSC)量測所得產物，得知其玻璃轉換溫度(T_g)達222°C。



【0060】 基於上述，本揭露實施例提供一種化合物的製備方法，該化合物製備方法所使用的反應起始物或是催化劑皆不含鹵素，除了可避免產生含鹵副產物，還可避免殘留含鹵化合物於所得化合物中。因此，本揭露所述化合物的製備方法無需使用額外步驟來去除含鹵副產物或殘留的鹵化合物，可降低生產成本並增加製程產率，得到可用於後續聚合製程的無鹵單體。此外，本揭露實施例亦提供一種聚合物(例如聚醚磺(polyether sulfone、PES)或聚硫醚磺(polythioether sulfone、PTES))的製備方法，係在酸性環境下對反應單體進行親電聚

合反應，並搭配聚合後氧化技術，可大幅提昇所得聚合物的分子量，且所得之聚合物具有較低的分子量分佈值 (polydispersity index、PDI)。

【0061】 雖然本揭露已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何本技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0062】

無。

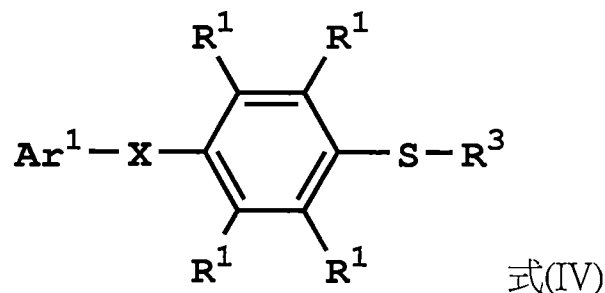
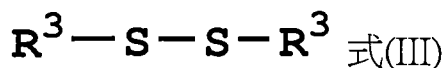
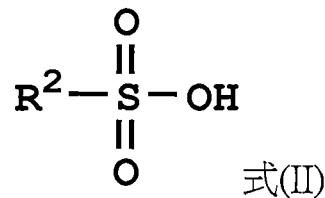
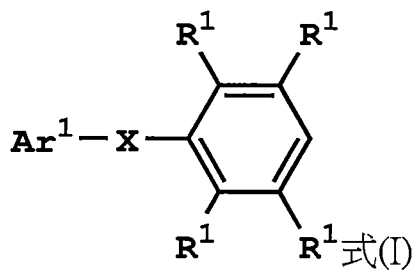
發明摘要

【發明名稱】 化合物的製備方法及包含其之聚合物製備方法

Method for preparing compound and method for preparing polymer employing the same

【中文】

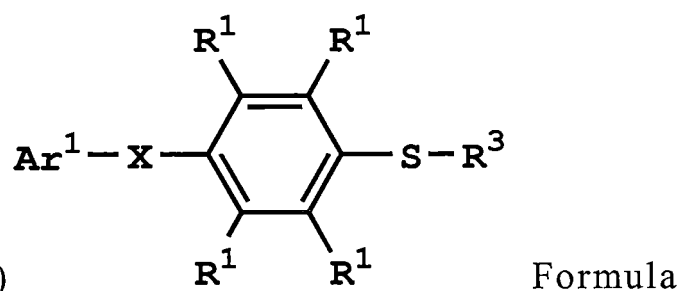
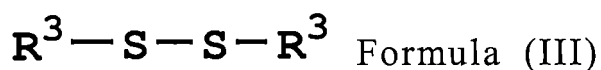
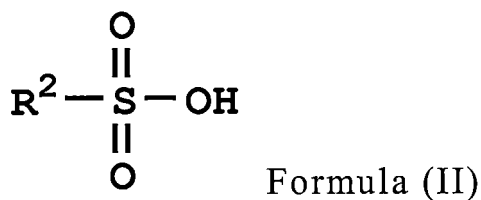
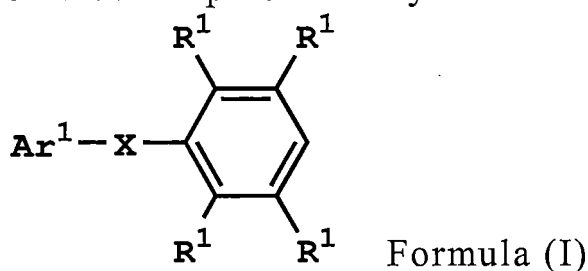
本揭露提供一種化合物的製備方法及包含其之聚合物製備方法。該化合物的製備方法包含：將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物



，其中Ar¹為取代或未取代芳香基；X為-O-、-S-、或-NH-；R¹係獨立為氫或C₁₋₆烷基；R²為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

【英文】

A method for preparing a compound and a method for preparing polymer employing the same are provided. The method for preparing a compound includes reacting a compound having a structure represented by Formula (I) with a compound having a structure represented by Formula (III) in the presence of a compound having a structure represented by Formula (II) to obtain a compound having a structure represented by Formula (IV)



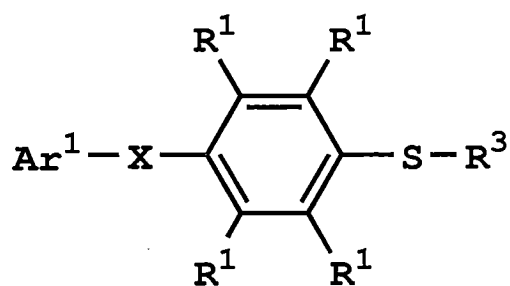
, wherein Ar¹ is substituted or unsubstituted aryl group; X is -O-, -S-, or -NH-; R¹ is independently hydrogen or C₁₋₆ alkyl group; R² is hydroxyl group, C₁₋₆ alkyl group, phenyl group, or tolyl group; and R³ is independently C₁₋₆ alkyl group, C₅₋₈ cycloalkyl group, or C₂₋₆ alkoxyalkyl group.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無。

【本代表圖之符號簡單說明】： 無。

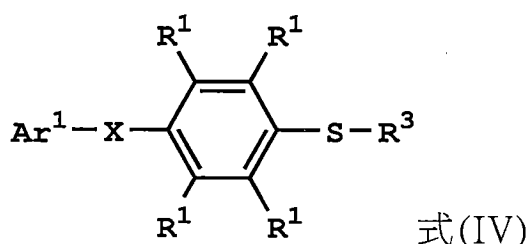
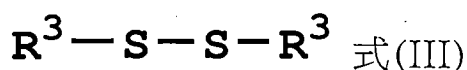
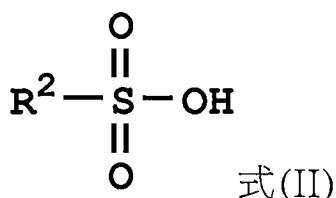
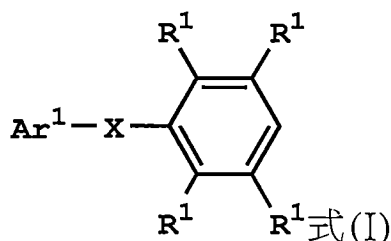
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種化合物的製備方法，包含：

將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物

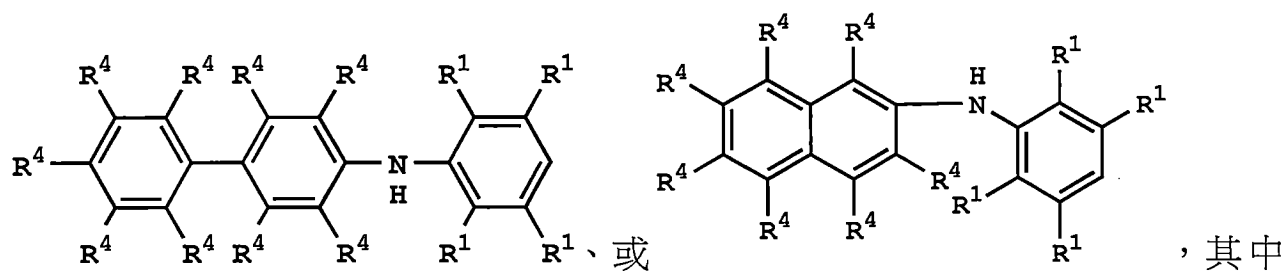
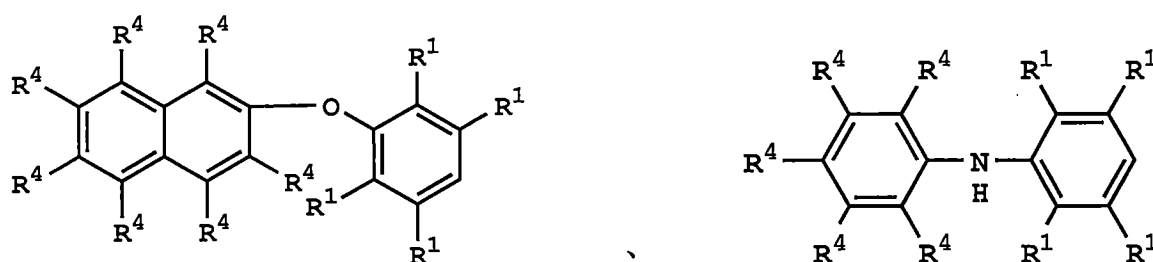
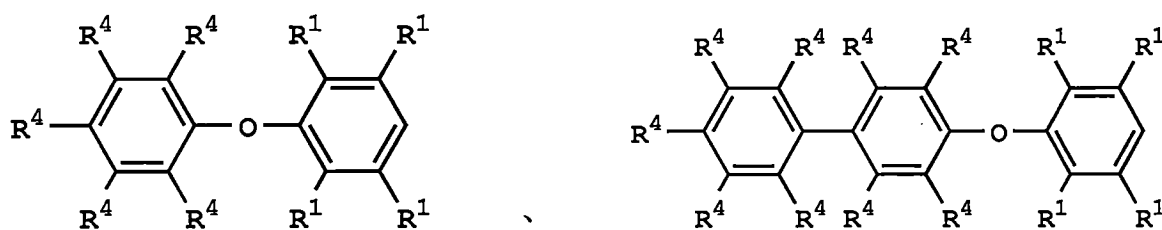
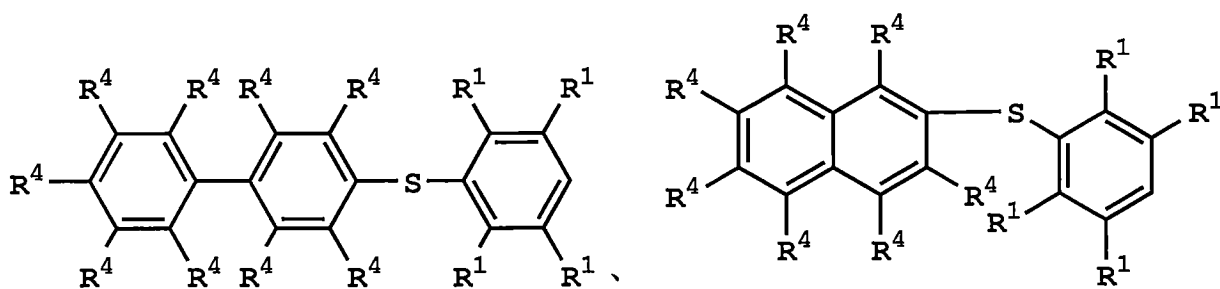
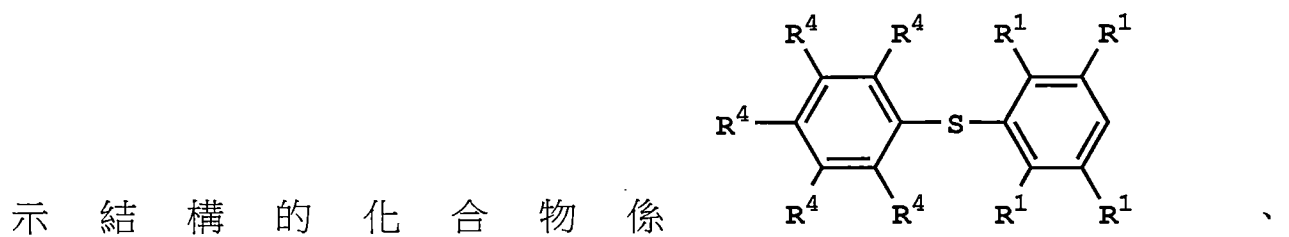


，其中Ar¹為取代或未取代芳香基；X為-O-、-S-、或-NH-；R¹係獨立為氫或C₁₋₆烷基；R²為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中Ar¹為取代或未取代之苯基(phenyl group)、聯苯基(biphenyl group)、萘基(naphthyl group)、噻吩基(thienyl group)、吲哚基(indolyl)、菲基(phenanthrenyl)、茛基(indenyl)、蒽基(anthracenyl)、或芴基(flourenylene)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中R¹係獨立為氫、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、或己基(hexyl)。

4. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中式(I)所



R^1 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基；以及， R^4 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基。

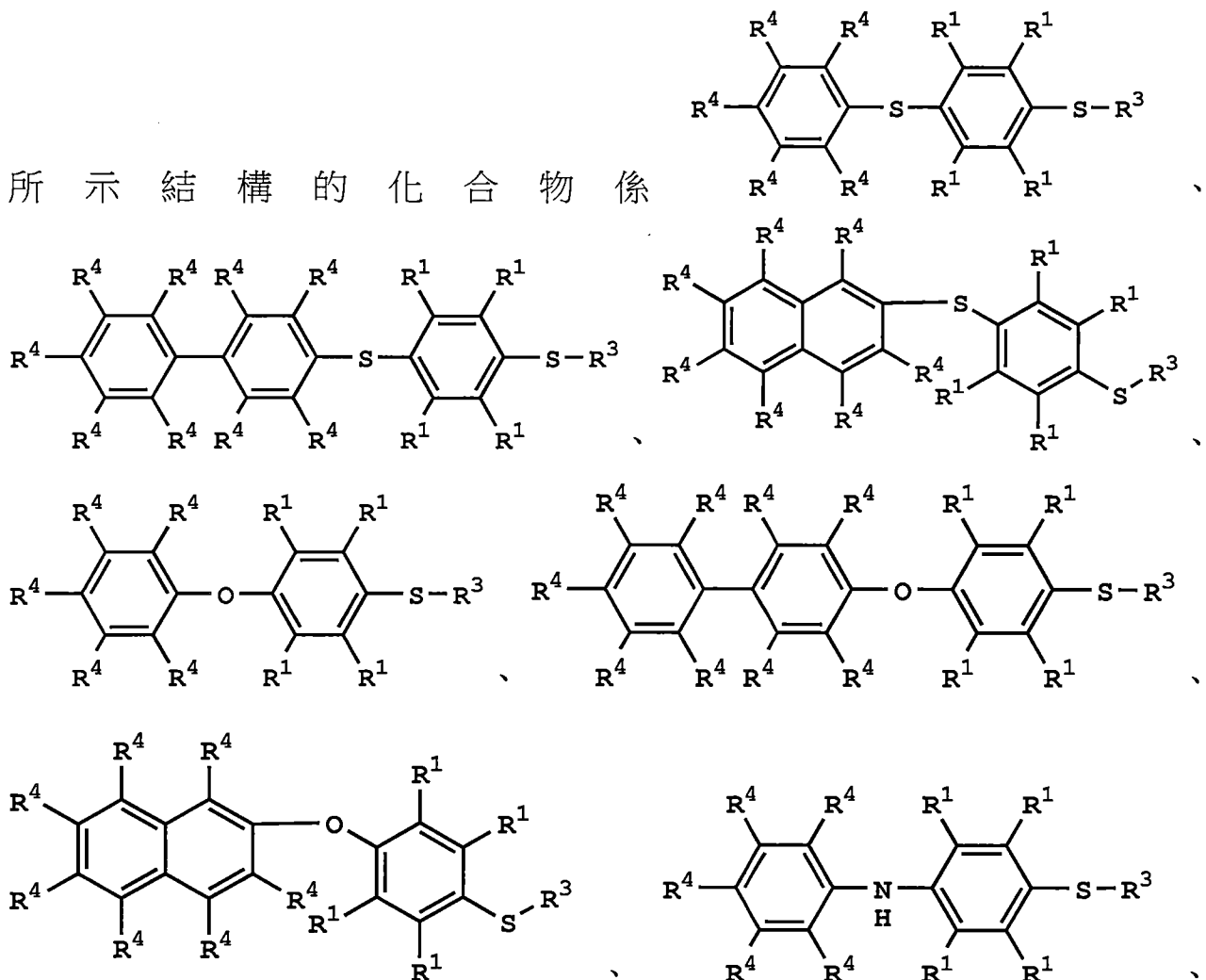
5. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中式(II)所示結構的化合物係硫酸(sulfuric acid)、甲基磺酸(methanesulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)

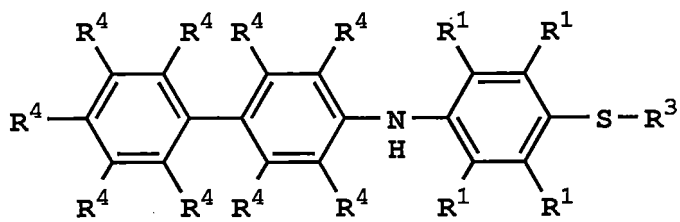
acid)、或上述之組合。

6. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中 R^3 係獨立為甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、或

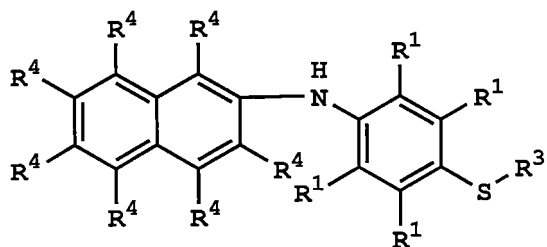
$-(CH_2)_nO(CH_2)_mCH_3$ ，其中 $1 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、且 $1 \leq n+m \leq 5$ 。

7. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，其中式(IV)





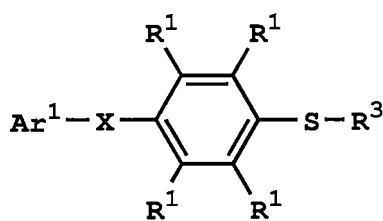
或



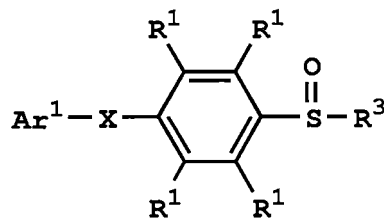
，其中 R^1 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基； R^4 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基；以及， R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

8. 如申請專利範圍第1項所述之化合物的製備方法，更包含：

將式(IV)所示結構的化合物與一化合物A反應，得到式(V)所示結構的化合物



式(IV)

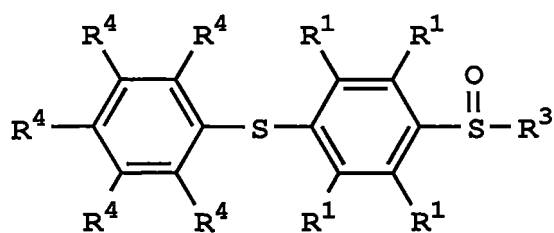


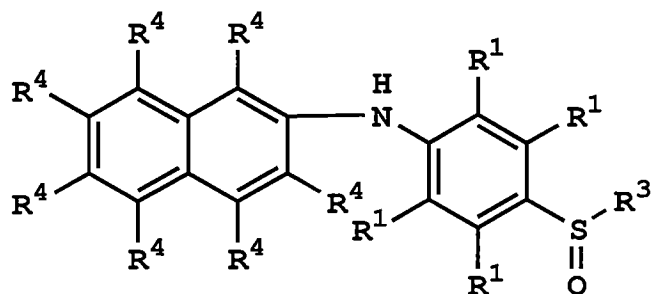
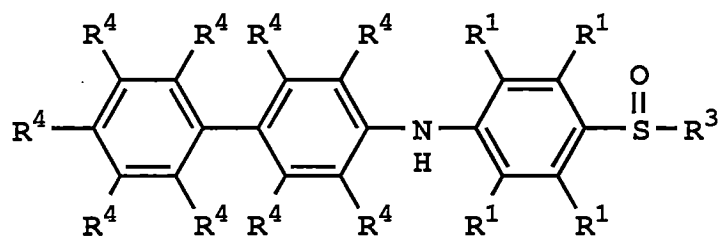
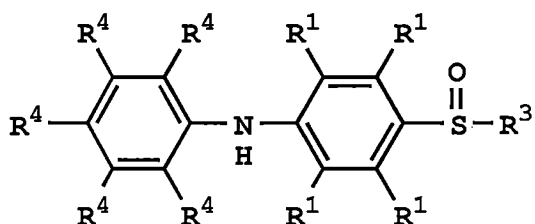
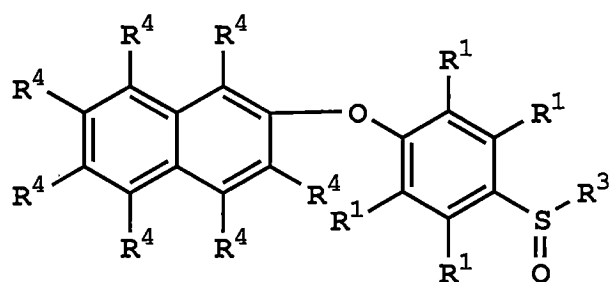
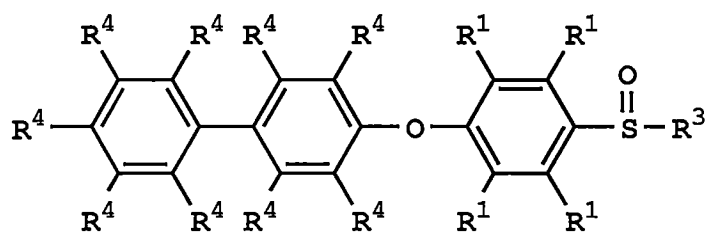
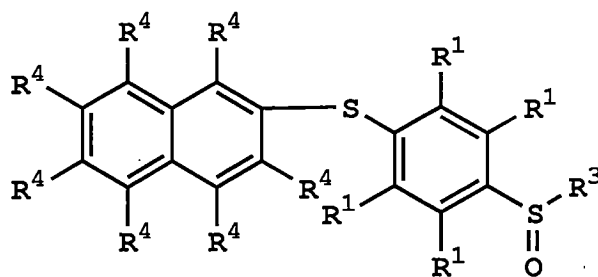
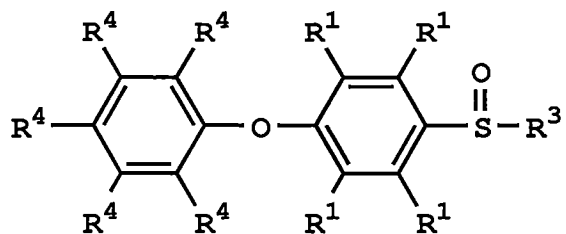
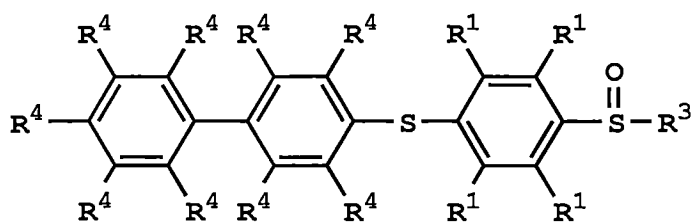
式(V)

，其中該化合物A為硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合； Ar^1 為取代或未取代芳香基；X為-O-、-S-、或-NH-； R^1 係獨立為氫、或 C_{1-6} 烷基；以及， R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

9. 如申請專利範圍第8項所述之化合物的製備方法，其中式(V)所

示結構的化合物係





或

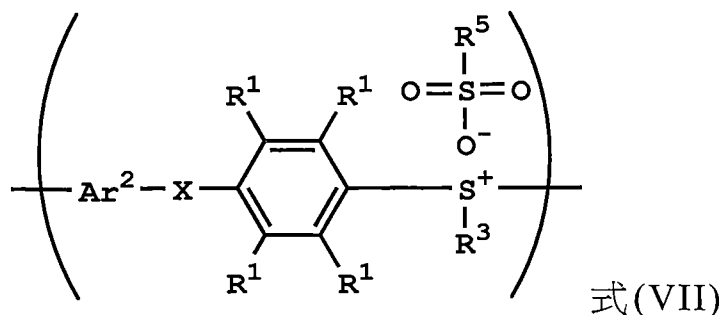
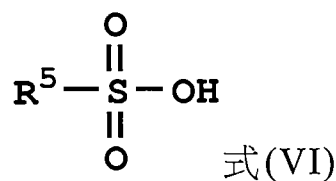
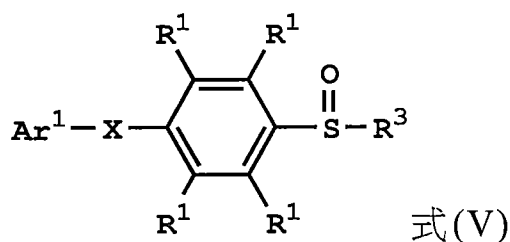
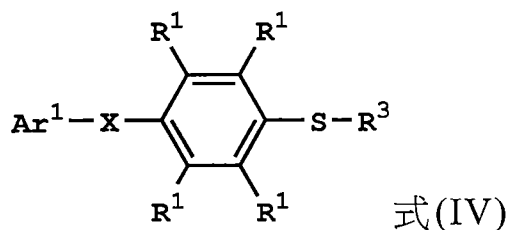
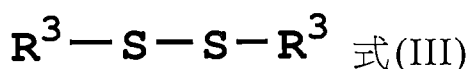
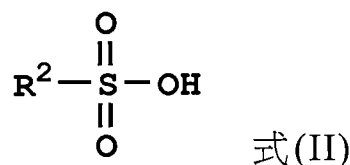
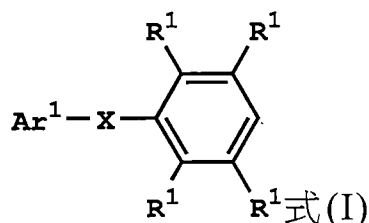
，其中 R^1 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基； R^4 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基；以及， R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

10. 一種聚合物的製備方法，包含：

將式(I)所示結構的化合物在式(II)所示結構的化合物存在下與式(III)所示結構的化合物進行反應，得到式(IV)所示結構的化合物；

將式(IV)所示結構的化合物與一化合物A反應，得到式(V)所示結構的化合物，其中該化合物A為硝酸、硫酸、醋酸、雙氧水、或上述之混合；以及

將式(V)所示結構的化合物與式(VI)所示結構的化合物反應，得到一具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物



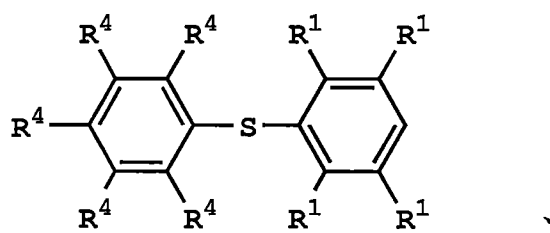
，其中Ar¹為取代或未取代芳香基；X為-O-、-S-、或-NH-；R¹係

獨立為氫、或C₁₋₆烷基；R²為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)；R⁵為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，Ar²為取代或未取代二價芳香基。

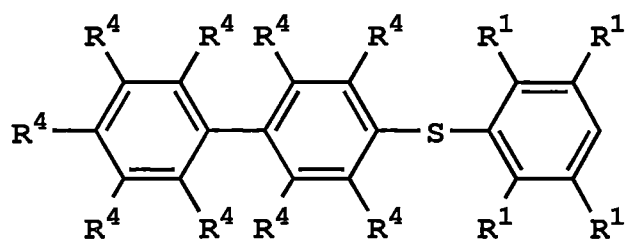
11. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中Ar¹為取代或未取代之苯基(phenyl group)、聯苯基(biphenyl group)、萘基(naphthyl group)、噻吩基(thienyl group)、吲哚基(indolyl)、菲基(phenanthrenyl)、茛基(indenyl)、蔥基(anthracenyl)、或芴基(fluorenylene)。

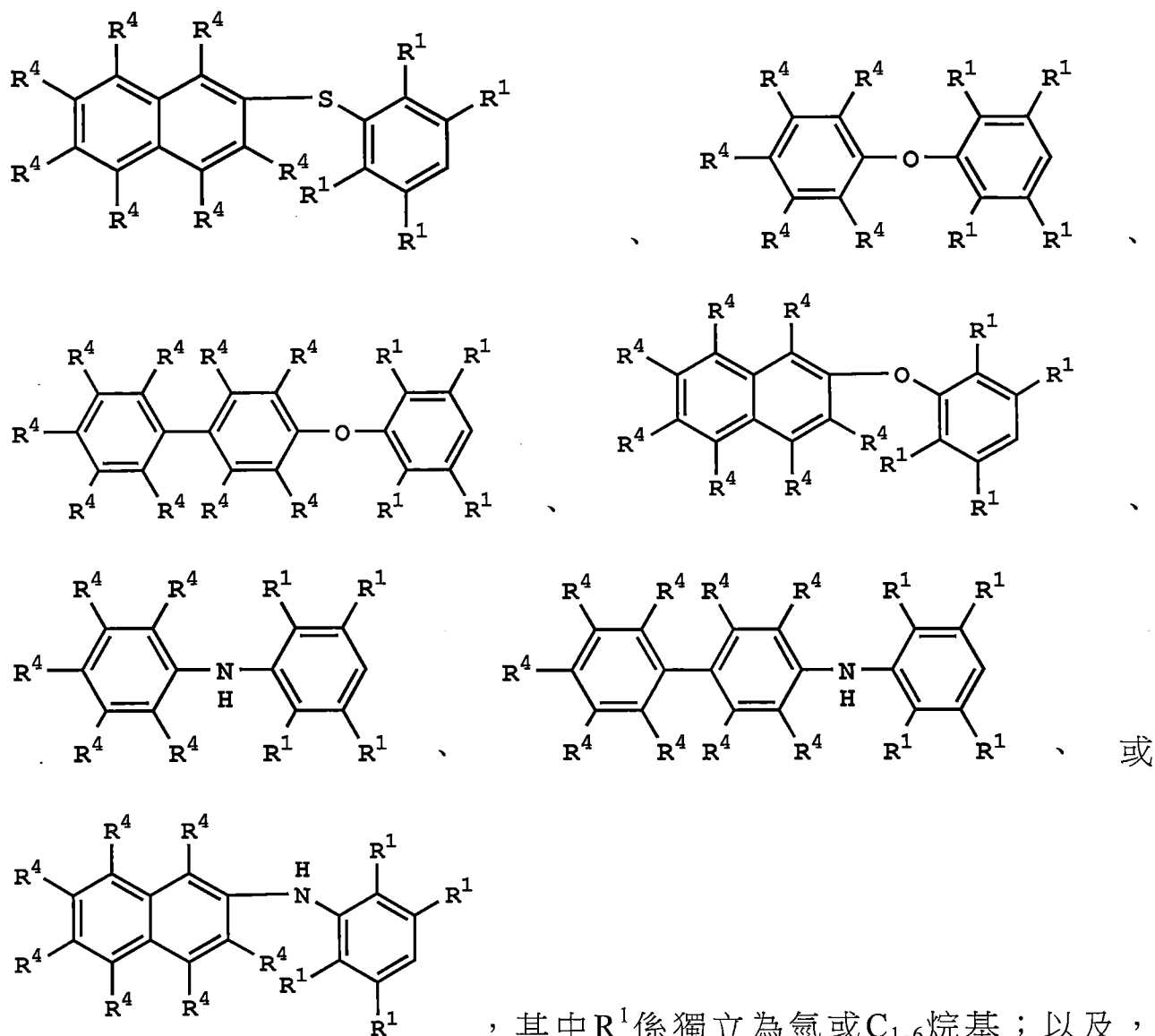
12. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中R¹係獨立為氫、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、或己基(hexyl)。

13. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中式(I)



所示結構的化合物係



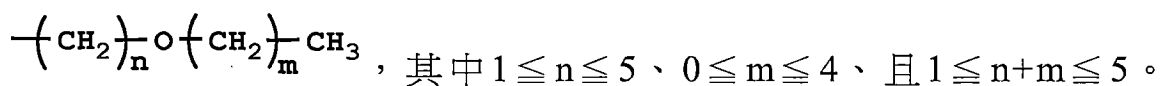


R^4 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基。

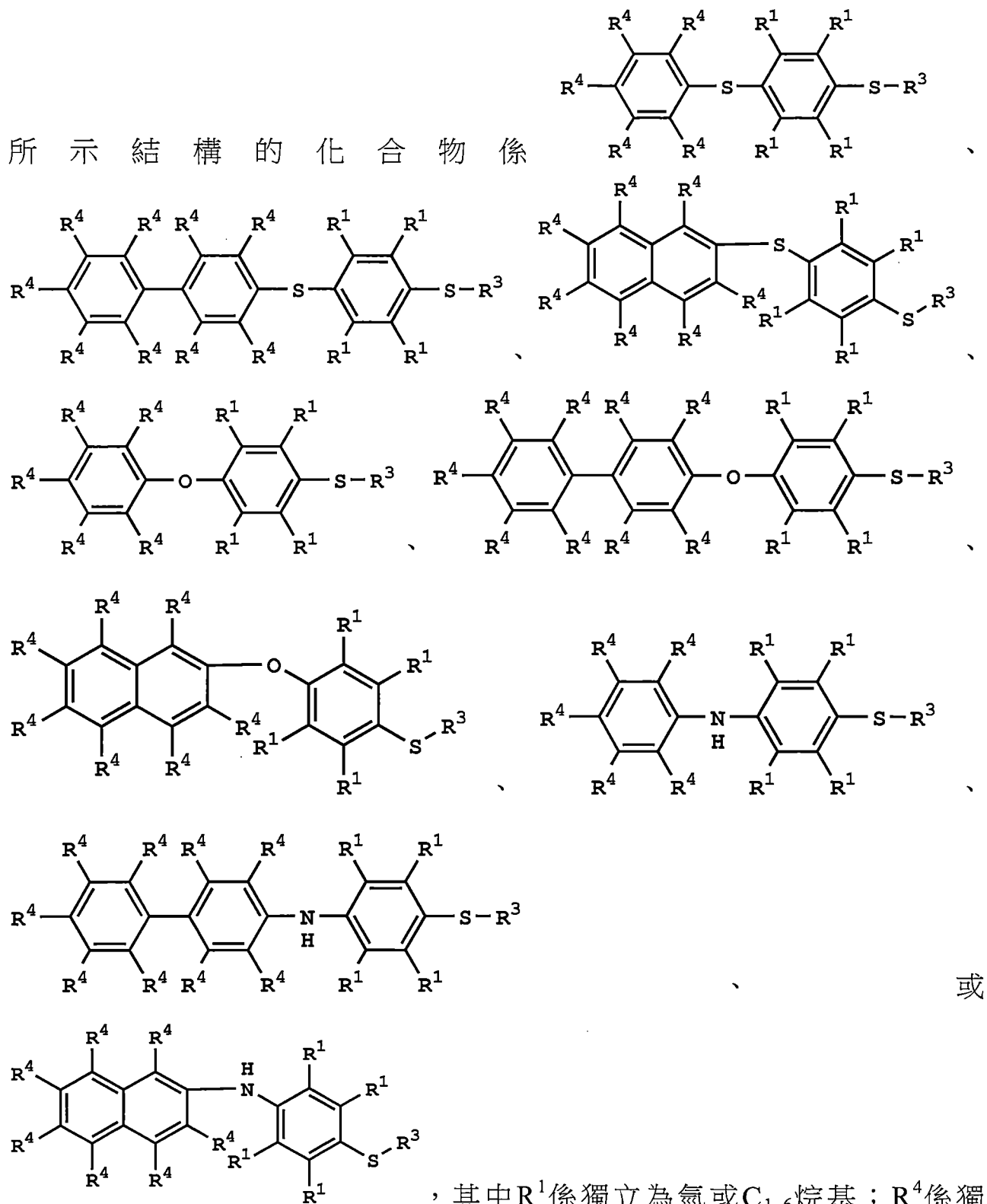
14. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中式(II)所示結構的化合物係硫酸(sulfuric acid)、甲基磺酸(methanesulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)或上述之組合。

15. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中 R^3 係獨立為甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、

戊基(pentyl)、己基(hexyl)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、或

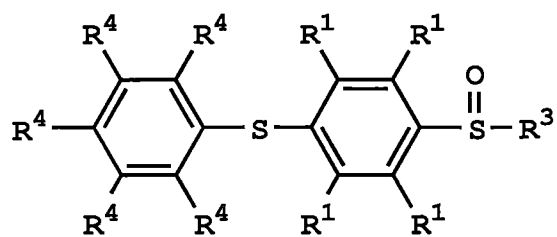


16. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法,其中式(IV)

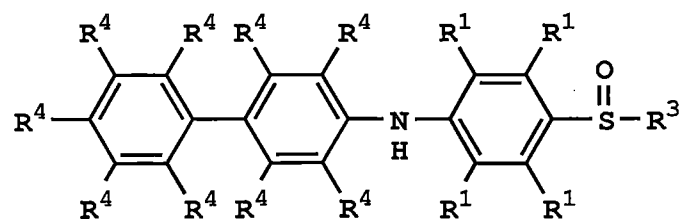
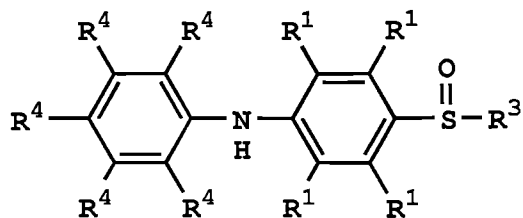
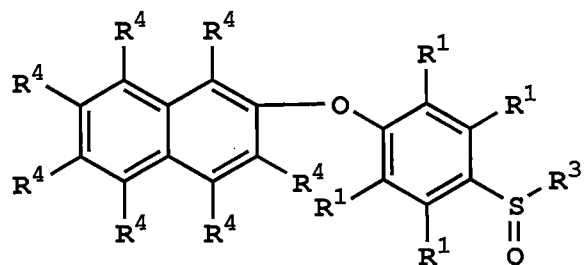
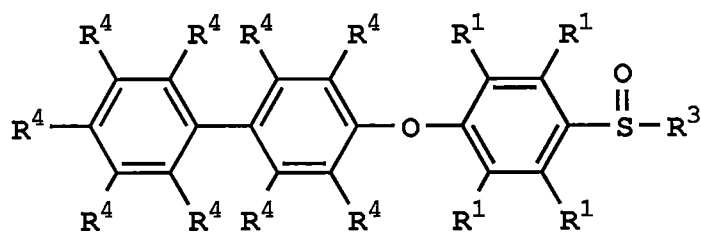
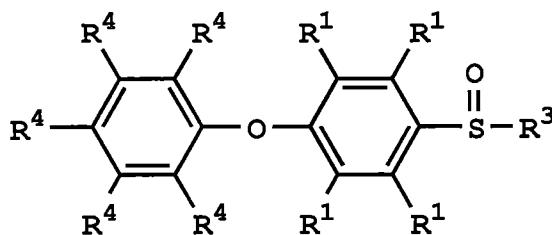
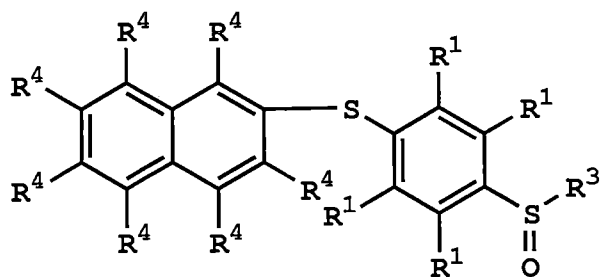
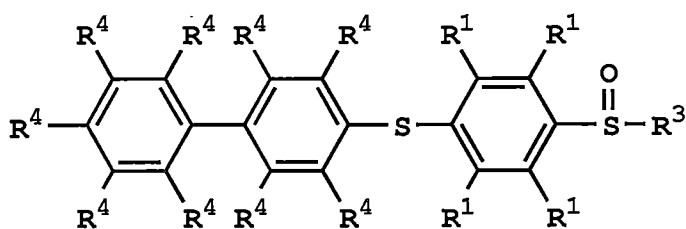


立為氫或C₁₋₆烷基；以及，R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

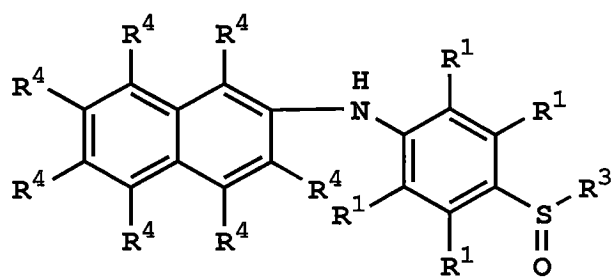
17. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中式(V)



所示結構的化合物係



或



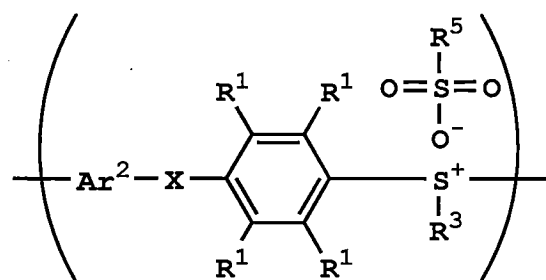
，其中 R^1 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基； R^4 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基；以及， R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)。

18. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中式(VI)所示結構的化合物係硫酸(sulfuric acid)、甲基磺酸(methanesulfonic acid)、苯磺酸(benzenesulfonic acid)、對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid)、或上述之組合。

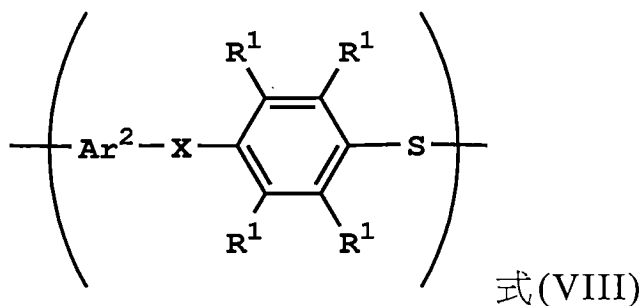
19. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中 Ar^2 為取代或未取代之伸苯基(phenylene group)、聯苯伸基(biphenylene group)、伸萘基(naphthylene group)、伸噻吩基(thienylene group)、伸吡啶基(indolylene)、伸菲基(phenanthrenylene)、伸茛基(indenylene)、伸蒽基(anthracenylene)、或伸芴基(fluorenylene)。

20. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，更包含：

將一親核試劑與該具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物反應，得到具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物



式(VII)

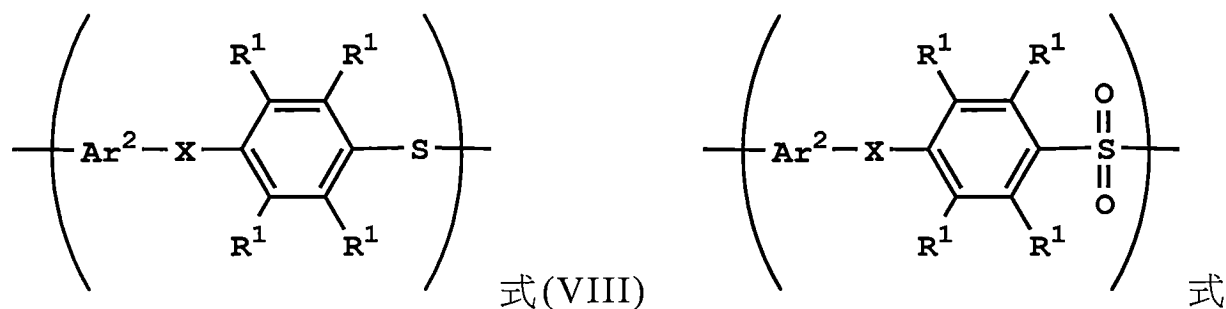


，其中X為-O-、-S-、或-NH-；R¹係獨立為氫或C₁₋₆烷基；R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)；R⁵為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，Ar²為取代或未取代二價芳香基。

21. 如申請專利範圍第20項所述之聚合物的製備方法，其中該親核試劑係吡啶、4-甲基吡啶、三乙胺、氯化鉀、甲醇、乙醇、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮、或上述之組合。

22. 如申請專利範圍第20項所述之聚合物的製備方法，當具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物其X為-O-或-NH-時，更包含：

將具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物與過氧化氫反應，得到具有式(X)所示結構重複單元之聚合物

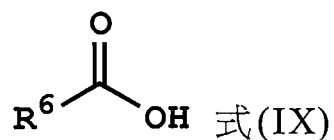


(X)

其中X為-O-或-NH-；R¹係獨立為氫或C₁₋₆烷基；以及，Ar²為取代

或未取代二價芳香基。

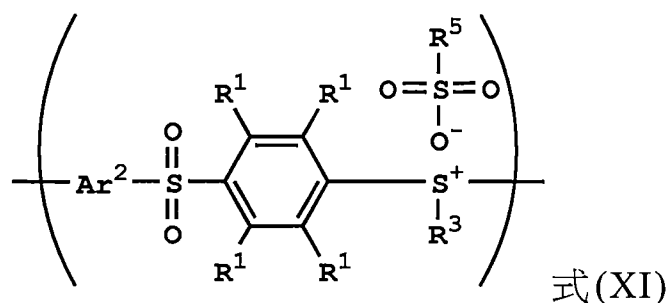
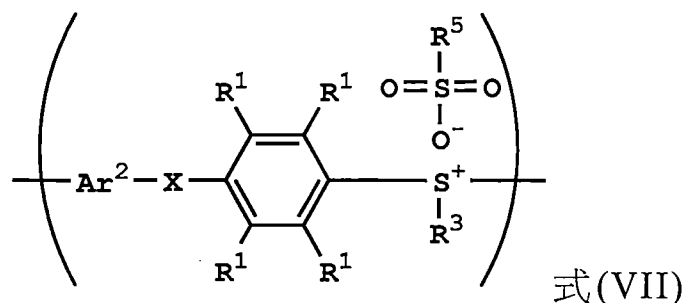
23. 如申請專利範圍第20項所述之聚合物的製備方法，其中將具有式(VIII)所示結構重複單元之聚合物在式(IX)所示的化合物存在下與過氧化氫反應



其中R⁶係C₁₋₆烷基。

24. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，當具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物其X為-S-時，更包含：

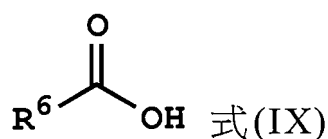
將具有式(VII)所示結構重複單元之聚合物與過氧化氫反應，得到具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物



，其中X為-S-；R¹係獨立為氫或C₁₋₆烷基；R³係獨立為C₁₋₆烷基、C₅₋₈環烷基、或C₂₋₆烷氧烷基(alkoxyalkyl)；R⁵為羥基、C₁₋₆烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及，Ar²為取代或未取代二價芳香基。

25. 如申請專利範圍第24項所述之聚合物的製備方法，其中將具

有式(VII)所示結構重複單元之聚合物在式(IX)所示的化合物存在下與過氧化氫反應

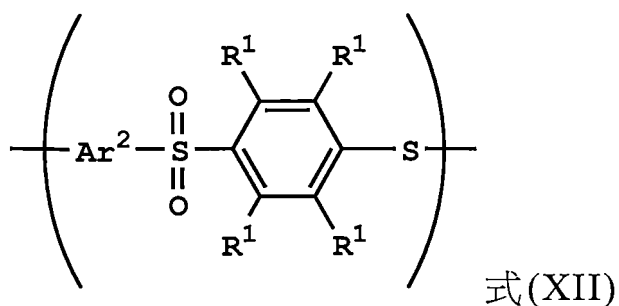
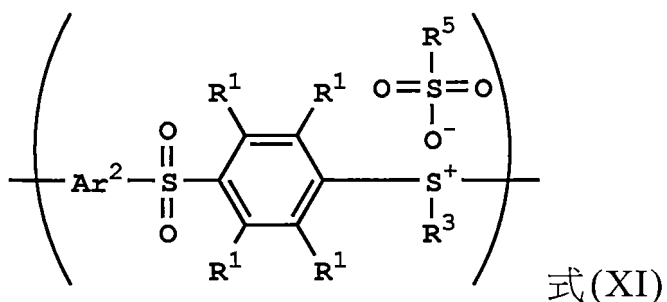


其中 R^6 係 C_{1-6} 烷基。

26. 如申請專利範圍第24項所述之聚合物的製備方法，更包含：

將一親核試劑與該具有式(XI)所示結構重複單元之聚合物反應，

得到具有式(XII)所示結構重複單元之聚合物



，其中 R^1 係獨立為氫或 C_{1-6} 烷基； R^3 係獨立為 C_{1-6} 烷基、 C_{5-8} 環烷基、或 C_{2-6} 烷氧烷基(alkoxyalkyl)； R^5 為羥基、 C_{1-6} 烷基、苯基、或甲苯基(tolyl)；以及， Ar^2 為取代或未取代二價芳香基。

27. 如申請專利範圍第26項所述之聚合物的製備方法，其中該親核試劑係吡啶、4-甲基吡啶、三乙胺、氯化鉀、甲醇、乙醇、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮、或上述之組合。