



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201127809 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129603

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C65/21 (2006.01)

C07C69/92 (2006.01)

C08G63/682 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,107

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：瑞特 賈金 C RITTER, JOACHIM C. (DE)；莫洛伊 肯尼斯 吉尼 MOLOY, KENNETH GENE (US)；卓斯戴爾 奈維爾 艾佛頓 DRYSDALE, NEVILLE EVERTON (US)；波里諾 喬 M POLLINO, JOEL M. (US)；馬哈將 索拜 MAHAJAN, SURBHI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 34 頁

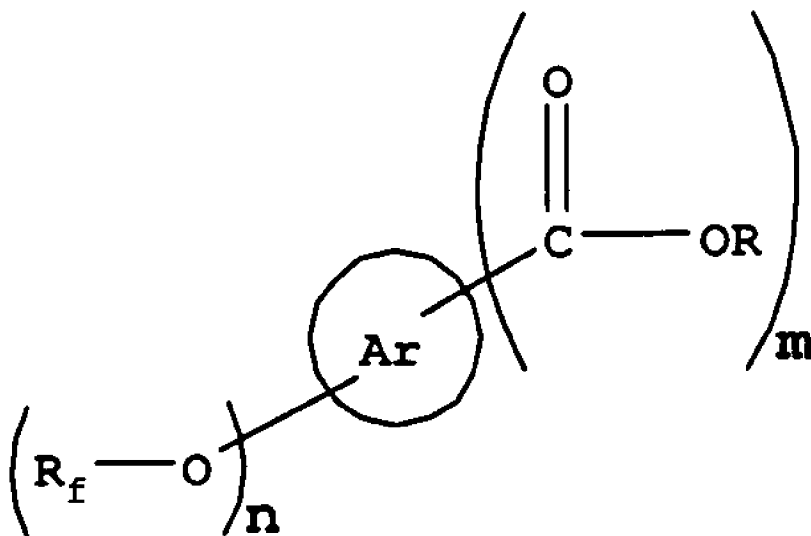
(54)名稱

合成芳族酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF AROMATIC ACIDS

(57)摘要

所揭露者為新的芳香酸之氟化醚與二醚。這些組成物係可應用至如纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件(molded parts)、紙張與紙板、石材以及瓷磚以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。



I



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201127809 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129603

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. :

C07C65/21 (2006.01)

C07C69/92 (2006.01)

C08G63/682 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02

美國

61/239,107

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：瑞特 賈金 C RITTER, JOACHIM C. (DE)；莫洛伊 肯尼斯 吉尼 MOLOY, KENNETH GENE (US)；卓斯戴爾 奈維爾 艾佛頓 DRYSDALE, NEVILLE EVERTON (US)；波里諾 喬 M POLLINO, JOEL M. (US)；馬哈將 索拜 MAHAJAN, SURBHI (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 34 頁

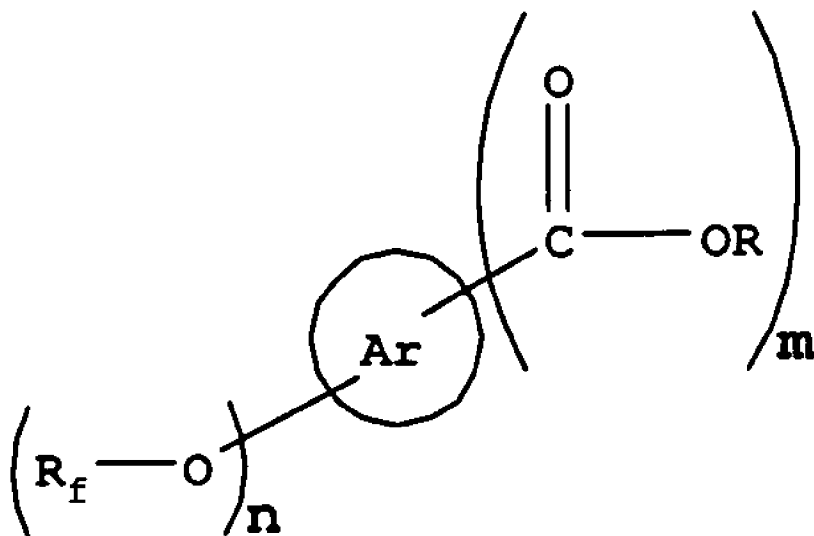
(54)名稱

合成芳族酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF AROMATIC ACIDS

(57)摘要

所揭露者為新的芳香酸之氟化醚與二醚。這些組成物係可應用至如纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件(molded parts)、紙張與紙板、石材以及瓷磚以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。



I

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於芳香酸或羥基芳香酸之氟化醚的製造，上述化合物在各種用途上是非常有價值的，諸如應用為介面活性劑、中間體或製造聚合物的單體。

本申請案主張根據35 U.S.C. §119(e)所得享有之優先權，並主張根據於2009年9月2日申請之美國臨時申請案第61/239,107號所得享有之利益，該案之內容基於所有目的全部併入本文為參考。

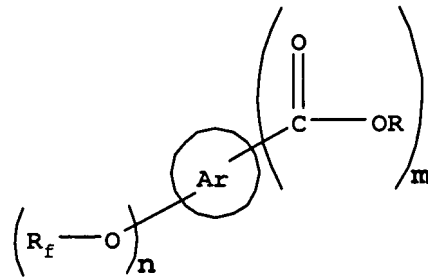
【先前技術】

氟化有機化合物已被廣泛地應用，像是用於表面處理、作為合成例如醫藥品之化合物的中間體以及作為合成具有高價值特性聚合物之單體。特別是，作為化合物或作為聚合物之成分，其係用於使材料具抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性，特別是在纖維相關產業中。一般來說，氟化化合物係用於局部處理，但由於材料會因為磨損與清洗而損耗，故其有效性隨著時間減弱。

因此，仍存在一種提供具有改良與更持久之抗污及抗油性之聚合材料的需求。

【發明內容】

此處所提供者為以如下式I結構所示的新組成物或化合物：



I

其中：

Ar為C₆~C₂₀之單環或多環芳香核，

n與m係各為獨立之非零數值，

n+m係小於或等於8，

R_f為選擇性包含一個或多個醚鍵聯-O-的一氟化烷基、
烷芳基、芳烷基或芳基；以及

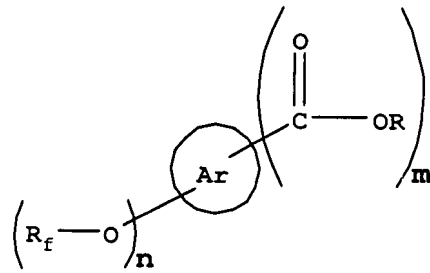
R為H或支鏈或直鏈C₁至10烷基。

本發明之另一實施例提供一種製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物之方法，其係藉由製備式I結構所示之芳香酸之氟化醚，之後並使所製得之醚進行一反應(包括一多步驟反應)以由其製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物。

經發現，藉由將氟化芳香二酯引入聚合物骨幹中，可讓由此製成的纖維相關產品達成更持久的抗污、抗水及抗油性以及改良之阻燃性。

【實施方式】

此處所揭露者提供一種由下式I之結構表示的新組成物或化合物：



其中：

Ar為C₆~C₂₀之單環或多環芳香核，

n與m係各為獨立之非零數值，

n+m係小於或等於8，

R_f為選擇性包含一個或多個醚鍵聯-O-的一氟化烷基、
烷芳基、芳烷基或芳基；以及

R為H或支鏈或直鏈C_{1至10}烷基。

上述式I中所使用的R_f基團之實例包含但不限於：

CF₃(CF₂)_a(CH₂)_b-其中a=從0到15的一整數，而b=1、3或
4；

HCF₂(CF₂)_c(CH₂)_d-其中c=從0到15之一整數，且d=1、3
或4；

CF₃CF₂CF₂OCFHCF₂(OCH₂CH₂)_e-以及CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂(OCH₂CH₂)_e-
，其中e=從1到12的一整數；

(CF₃)₂CH-、

(CF₃CF₂CFH)(F)(CF₃)C-、

(CF₃CF₂CFH)(F)(CF₃)CCH₂-、

(CF₃)₂(H)C(CF₃CF₂)(F)C-、

(CF₃)₂(H)C(CF₃CF₂)(F)CCH₂-、

五氟苯基、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_f(\text{CH}_2)_2$ -其中 f =從 0 到 15 的一整數、

$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h$ -其中 g =從 0 到約 15 的一整數，且 $h=0$ 或 2、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2$ -、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ -、

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、

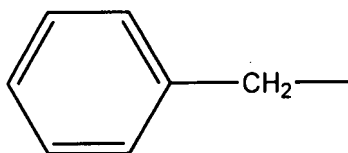
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2$ -，其中 i =從 1 到 6 的一整數；以及

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2$ -。

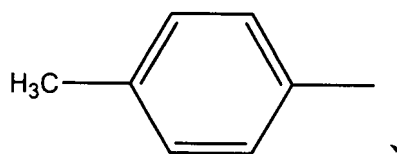
於本文中，術語「烷基」表示由烷類之任一碳原子移除一氫原子所衍生的單價基團： $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 其中 $x \geq 1$ 。

於本文中，術語「芳基」表示自由價係在芳香環之碳原子的單價基團。

於本文中，術語「芳烷基」表示具有芳基之烷基。一個類似實例為苯甲基，亦即原子團，

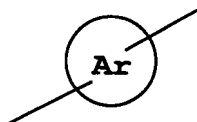


於本文所用之術語「烷芳基」表示具有烷基之芳基。數實例為 4-甲苯基原子團、



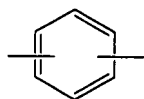
菜基 (mesityl group) (亦即 2,4,6-三甲苯基) 與 2,6-二異丙苯基 (亦即 $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -原子團)。

如下所示之原子團

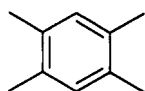


係為 $n+m$ 價 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 之單環或多環芳香核，其係藉由從一個芳香環 (若該結構為多環者，則為多個芳香環) 上不同的碳原子移除 $n+m$ 個氫所形成。原子團「Ar」可為經取代或未取代的；當為未取代的，其僅包含碳與氫。

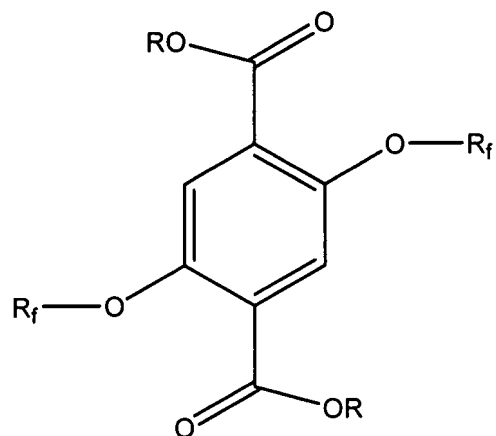
適合的 Ar 基團之一實例為伸苯基，如下所示，其中 $n=m=1$ 。



較佳之 Ar 基團係如下所示，其中 $n=m=2$ 。

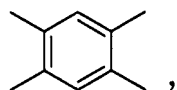


在本發明一實施例中，提供如以下式 II 結構所示的新組成物或化合物。



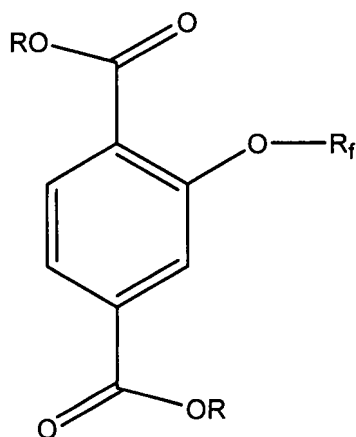
II

在此化合物中，Ar為



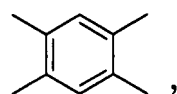
$n=m=2$ 。

在本發明一另實施例中，提供如以下式III結構所示的新組成物或化合物。



III

在此化合物中，Ar為

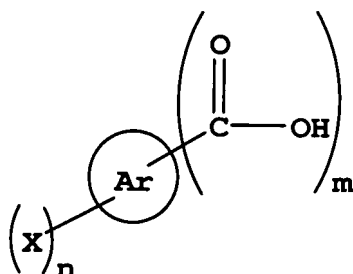


$n=1$ ，且 $m=2$ 。

當R為H且R_f係非透過CF₂基團或CF₂CH₂CH₂基團而連接

至式I中的醚之氧時，則式I的組成物係可利用以下銅催化製程加以製造：

(a) 將式IV結構所示的鹵化芳香酸



IV

其中各X為獨立的Cl、Br或I，而Ar、n與m如前述設定，與如後所列者接觸

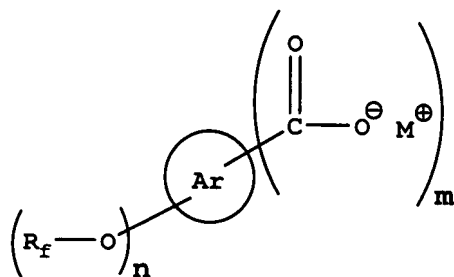
(i) 於一極性非質子性溶劑中或於一作為溶劑之 R_fOH 中，相對於每當量之鹵化芳香酸，一總量為從約 $n+m$ 至約 $n+m+1$ 當量之醇鹽 $R_fO^-M^+$ (其中M為Na或K)；

(ii) 一一價銅或二價銅源；以及

(iii) 配位至銅的一配位子，其中該配位子為一二胺、二酮、Schiff鹼或胺基酸，

以形成一反應混合物；

(b) 加熱該反應混合物，以形成步驟(a)產物之m-鹼式鹽，如式V結構所示；



V

(c) 任意將式 V 的 m-鹼式鹽從其所形成的反應混合物內分離出來；以及

(d) 將式 V 的 m-鹼式鹽與酸接觸，以藉此形成芳香酸之氟化醚。

於本文所用之術語「m-鹼式鹽」，係指由每一分子中含有 m 個酸基，且酸基具有可置換之氫原子之酸所形成的鹽。

R_f 基團未透過 CF_2 基團或 $CF_2CH_2CH_2$ 基團而連接至式 I 中醚之氧的實例包含但不限於此：

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b$ - 其中 a=從 0 到 15 的一整數，且 b=1、3 或 4；

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d$ - 其中 c=從 0 到 15 之一整數，且 d=1、3 或 4；

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e$ - 且 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e$ -，其中 e=從 1 到 12 的一整數；

$(CF_3)_2CH-$ 、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$ 、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ 、

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ 、

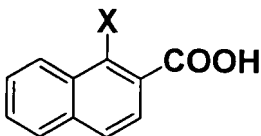
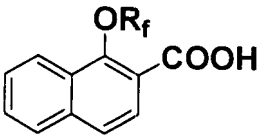
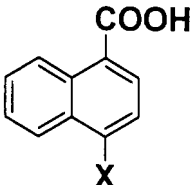
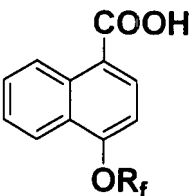
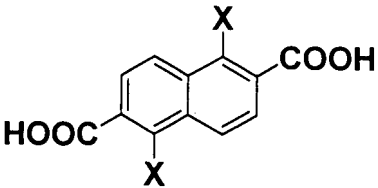
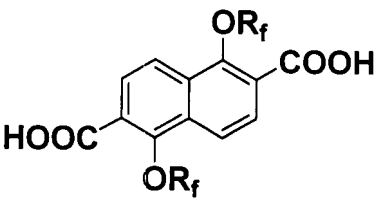
$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ ；以及

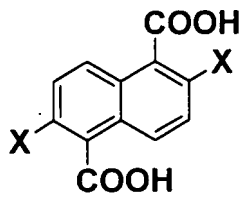
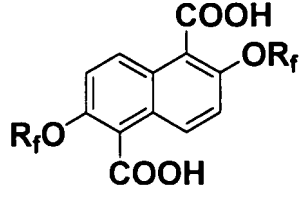
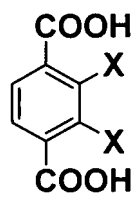
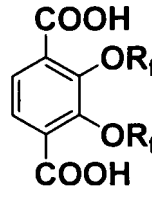
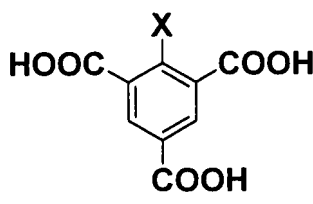
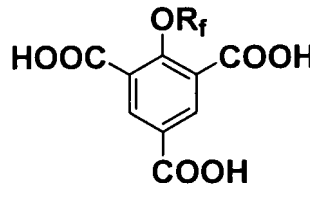
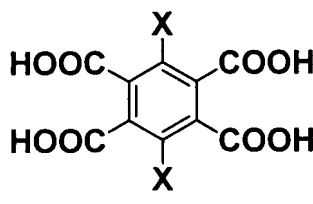
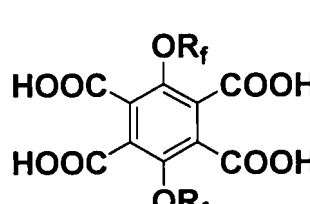
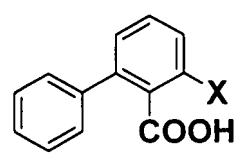
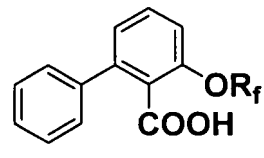
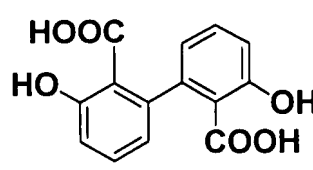
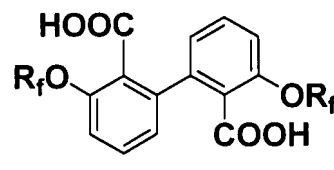
五氟苯基。

用於銅催化製程以便製造出式 I 組成物的各種鹵化芳香酸皆屬市售產品，其中 $R=H$ 且 R_f 係未經由 CF_2 基團或 $CF_2CH_2CH_2$ 基團而連接至醚之氧。舉例而言，2-溴苯甲酸

可購自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。然而，其亦可利用溴甲苯之氧化而合成，如於 Sasson *et al*, *Journal of Organic Chemistry* (1986), 51(15), 2880-2883 中所述者。其他可使用的鹵化芳香酸包括但不限於 2,5-二溴苯甲酸、2-溴-5-硝基苯甲酸、2-溴-5-甲基苯甲酸、2-氯苯甲酸、2,5-二氯苯甲酸、2-氯-3,5-二硝基苯甲酸、2-氯-5-甲基苯甲酸、2-溴-5-甲氧基苯甲酸、5-溴-2-氯苯甲酸、2,3-二氯苯甲酸、2-氯-4-硝基苯甲酸、2,5-二氯對苯二甲酸、2-氯-5-硝基苯甲酸、2,5-二溴對苯二甲酸以及 2,5-二氯對苯二甲酸，且前述物質均為商業上可購得者。鹵化芳香酸較佳係 2,5-二溴對苯二甲酸或 2,5-二氯對苯二甲酸。

其他可用作銅催化製程中的起始材料的鹵化芳香酸包括下表中左欄所示者，其中 X=Cl、Br 或 I，且其中藉由本發明方法之芳香酸製得之對應醚係表示於右欄：

$(\text{COOH})_m-\text{Ar}-(\text{X})_n$	$(\text{COOH})_m-\text{Ar}-(\text{OR}_f)_n$
	
	
	

銅源為一價銅鹽、二價銅鹽或其混合物。實例包括但不限於 CuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄以及Cu(NO₃)₂。銅源之選擇係可相對於所使用之鹵化芳香酸之特性來進行。舉例來說，若起始鹵化芳香酸為溴苯甲酸，則可選用者包括CuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄以及Cu(NO₃)₂。若起始鹵化芳香酸為氯苯甲酸，則可選用者包

括 CuBr、CuI、CuBr₂ 以及 CuI₂。

用來製造此處化合物的銅催化製程係詳細地描述於與本案同樣於申請中之美國臨時申請案第 61/239,102、61/239,103、61/239,106 與 61/239,194 號，各案之內容基於所有目的全部併入本文為參考。

式 I 所述的組成物，其中 (1) R 並非 H，或 (2) R 為 H 且 R_f 係經由 CF₂ 基團或 CF₂CH₂CH₂ 基團而連接至式 I 的醚之氧，其係可使用上述銅催化製程以外的合成路徑加以製造。這類 R_f 基團實例包含但不限於：

CF₃(CF₂)_f(CH₂)₂- 其中 f=從 0 到 15 的一整數，

HCF₂(CF₂)_g(CH₂)_h- 其中 g=從 0 到約 15 的一整數，而 h=0 或 2，

CF₃CF₂CF₂OCFHCF₂-、

CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂-、

CF₃CF₂(CH₂CH₂CF₂CF₂)_iCH₂CH₂-、

CF₃CF₂CF₂CF₂(CH₂CH₂CF₂CF₂)_iCH₂CH₂-、

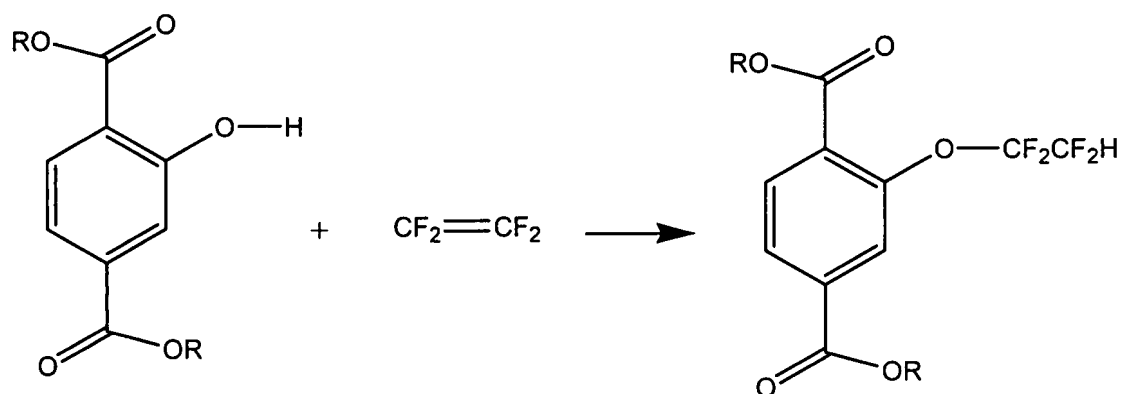
CF₃CF₂(CH₂CF₂)_iCH₂CH₂-、

CF₃CF₂CF₂CF₂(CH₂CF₂)_iCH₂CH₂-，其中 i=從 1 到 6 的一整數；以及

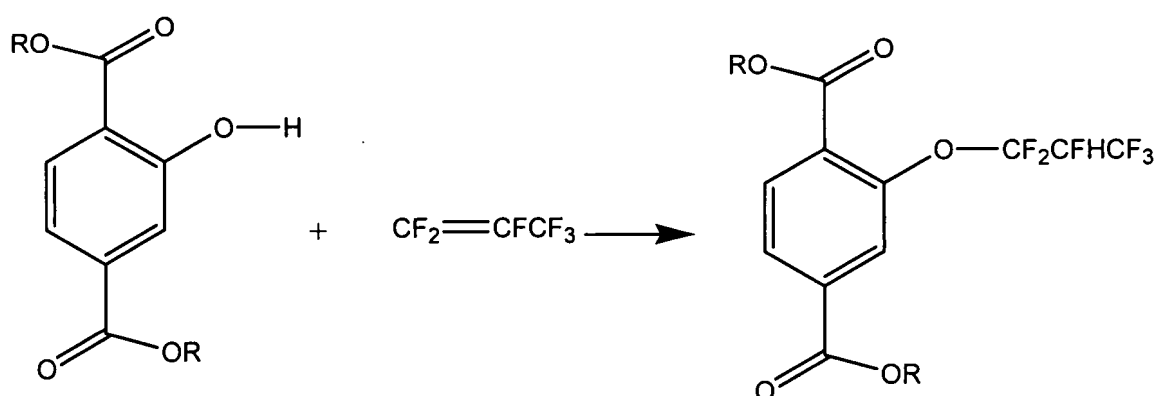
CF₃CFHCF₂-。

這類組成物係可如利用添加一苯酚到氟化烯烴而製成。這類反應係記載於如 Feiring 與 Wonchoba 於 *Journal of Organic Chemistry* (1992), 57(26), 7014-17；美國專利案第 5,198,570 號；美國專利案公開第 2005/065382 號，與 Furin

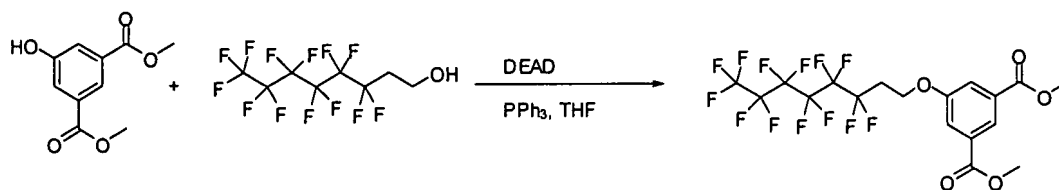
等人於 *Journal of Fluorine Chemistry* (2000), 106(1), 13-24 所述。舉例來說，為了製造由式 III 所示之組成物，其中 Rf 為 CF_2HCF_2- ，可使適當的苯酚與四氟乙烯在極性溶劑或溶劑混合物中鹼的存在下進行反應：



相似的



又，該組成物之製備係可利用三苯基磷與偶氮二甲酸二乙酯 (DEAD) 以讓醇與苯酚偶合，以便形成芳香醚。一作法係如下所示 (實例 3)：



此乃 Mitsunobu 反應的版本，如 Mundy、Bradford P. 等人，著作的 *Name Reactions and Reagents in Organic*

Synthesis, John Wiley Sons, Hoboken, NJ (2005)第二版中所述。Mitsunobu反應係應用於由A. V. Malkov等人於 [*Journal of Organic Chemistry* (2007), 72(4), 1315-1325] 中製造氟化芳香醚。

上述式I的組成物或化合物係可應用至如纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件(molded parts)、紙張與紙板、石材以及瓷磚以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

如此處所製成的式I組成物或化合物係可依次使用於產物合成中，如化合物、單體或寡聚物或其聚合物。此等製得之材料可具有一或多個酯官能性、醚官能性、醯胺官能性、醯亞胺官能性、咪唑官能性、噁唑官能性、呋唑官能性、碳酸酯官能性、丙烯酸酯官能性、環氧化物官能性、胺甲酸乙酯官能性、縮醛官能性或酸酐官能性。

如前所述，若有需要可將式I化合物分離及回收。不論是否從反應混合物中回收或不回收，均可使其進行後續步驟以將其轉化為另一產物，像是另一化合物(例如單體)、寡聚物或聚合物。據此，此處所述之方法的另一實施例提供一種將式I化合物透過一個或多個反應轉化成另一化合物、寡聚物或聚合物之方法。式I化合物可由前述方法製備而得，之後再使其進行例如聚合反應，以由其製備寡聚物或聚合物，像是具有酯官能性或醯胺官能性者，或是吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二羥基-對伸苯基)聚合物。

由此處所述之方法所製成的式I化合物、特別是二甲基酯，可用於縮合聚合反應以產生氟化縮合聚合物，例如包括但不限於聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺以及聚苯并咪唑。使用本發明材料或該材料之衍生物(如二酯)的代表性反應包括，舉例來說，根據美國專利第3,047,536號(基於所有目的，其內容全部併入本文為本文之一部分)所教示之方法，於氮氣環境下，在1-甲基萘中有0.1%之 $Zn_3(BO_3)_2$ 的存在下，由一個或多種式I化合物與二伸乙甘醇或三伸乙甘醇製造聚酯。相類似地，根據美國專利第3,227,680號(基於所有目的其內容係全部併入本文並作為本文之一部分)所教示之方法，芳香酸之氟化醚亦適於和二元酸與甘醇共聚合以製備經熱穩定之氟化聚酯，其中代表性條件涉及於200~250°C下，在丁醇中有四異丙氧基鈦(titanium tetraisopropoxide)的存在下形成預聚物，接著在0.08 mm Hg之壓力與280°C之溫度下進行固相聚合反應。

其他適合由式I化合物所產生之聚酯所產生之二醇為衍生自發酵製程者，故本發明另一實施例係關於一種由式I化合物製造寡聚物或聚合物之方法，其更包含一提供產自發酵製程之二醇至該方法之步驟。

於一製程中，式I化合物可與二胺反應而被轉化成聚醯胺寡聚物或聚合物，舉例而言，其中聚合反應係於有機化合物之溶液內進行。該有機化合物於反應條件下為液體；同時為式I化合物與二胺之溶劑；並且對於聚合產物具有潤脹或部分媒合(solvation)作用。該反應可於緩和之溫度

(如 100°C)下進行，較佳係於同樣可溶於所採用之溶劑中的酸受體存在下進行。適合的溶劑包括甲基乙基酮、乙腈、N,N-二甲基乙醯胺二甲基甲醯胺，其包含5%氯化鋰，以及包含氯化第四銨之N-甲基吡咯啉酮，例如甲基三正丁基氯化銨或甲基三正丙基氯化銨。反應物成分之結合會產生大量的熱，攪動也會產生熱能。因此，若冷卻對於維持適當溫度而言是必要的，則溶劑系統與其他材料於整個過程中均予以冷卻。與前述者類似之方法可見於美國專利第3,554,966號、美國專利第4,737,571號以及加拿大(CA)專利第2,355,316號。

於一製程中，式I化合物亦可與二胺反應而被轉化成聚醯胺寡聚物或聚合物，舉例來說，於製程中，在酸受體存在下，溶劑中之二胺溶液可與第二溶劑(與第一溶劑不互溶)中之式I化合物的溶液接觸，於兩相的界面處進行聚合反應。舉例而言，二胺可溶解或分散於包含鹼之水中，其中鹼之用量足以中和聚合反應中產生的酸。氫氧化鈉可作為酸受體。用於二酸(鹵化物)之較佳溶劑為四氯乙烯、二氯甲烷、石腦油及氯仿。用於式I化合物之溶劑應為醯胺反應產物之相對非溶劑，且於胺溶劑中應相對不互溶。不互溶性之較佳條件如下：有機溶劑應溶於胺溶劑中至多介於0.01重量百分比及1.0重量百分比。二胺、鹼及水係同時添加並激烈攪拌。攪拌器的高剪力作用非常重要。酸氯化物之溶液係添加至該水性漿體。通常於0°C至60°C下進行接觸，例如從1秒至10分鐘，且較佳係於室溫下從5秒至5

分鐘。聚合反應發生很快速。與前者類似的製程如美國專利案第3,554,966號與美國專利案第5,693,227號所述者。

如美國專利案第5,674,969號所揭露者(為所有目的其內容係全部併入本文並作為本文之一部分), 芳香酸之氟化醚亦可於縮合聚合反應中與四胺基吡啶之三鹽酸-單水合物聚合, 其反應條件為減壓環境下、濃聚磷酸中及緩慢加熱至超過100°C高至約180°C; 或在溫度約50°C至110°C下混合單體, 然後在145°C下形成寡聚物, 然後在約160°C至約250°C下反應寡聚物, 如2005年3月28日申請的美國臨時專利申請案第60/665,737號、公告如WO 2006/104974所揭露者(為所有目的其內容係全部併入本文並作為本文之一部分)。可如此製造的該聚合物可為吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)聚合物或吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基-對伸苯基)聚合物, 例如聚(1,4-(2,5-二芳氧基)伸苯基-2,6-吡啶并[2,3-d: 5,6-d']雙咪唑)聚合物。然而, 其吡啶并雙咪唑部分可被苯并雙咪唑、苯并雙噻唑、苯并雙喹唑、吡啶并雙噻唑及吡啶并雙喹唑之一或多者所替代; 且其2,5-二烷氧基-對伸苯基部分可被間苯二甲酸、對苯二甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,6-喹啉二羧酸以及2,6-雙(4-羧苯基)吡啶并雙咪唑之一或多者的烷基或芳基醚所替代, 其中該種氟化醚係根據此處所揭露之方法製備。

舉例來說, 以該種方式製備之聚合物可包含下列單元之一或多者:

吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；以及/或

選自於由如下所列所組成之群組中的單元：苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯并雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)。

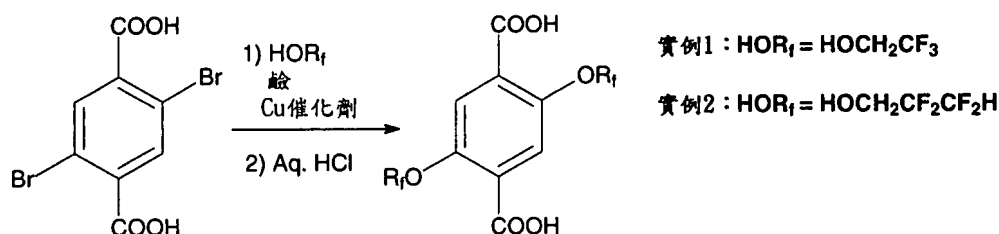
實例

此處之方法的有益特性與功效可見於下述之實驗室實例。實例所根據之此等方法之實施例僅係代表性實施例，且選擇用以說明本發明之該等實施例並不代表未描述於實例之條件、配置、作法、步驟、技術、組態或反應物係不適合用於實施本發明，亦不代表實例中未描述之標的係排除於後附之申請專利範圍及其均等範圍外。

材料。

所有試劑依照收到時狀態使用。1,2-雙(甲胺基)環己烷(97%純度)、氫化鈉(95%純度)、2,2,2-三氟乙醇(99%純度)、三苯基磷(99%純度)與偶氮二甲酸二乙酯(97+%純度)均購自於Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,5-二溴對苯二甲酸(98+%純度)係根據WO 2008/082501所述步驟而製成。溴化銅(「CuBr₂」)、5-羥基間苯二甲酸二甲酯(98%純度)與1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-全氟辛醇(97%純度)均購自於Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, USA)。購自於(Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,2,3,3-四氟丙醇為99%純度。

縮寫意義如下：「DEAD」表示偶氮二甲酸二乙酯，「eq」表示當量，「g」表示克，「GC」表示氣相層析，「mL」表示毫升，「mmol」表示毫莫耳，「N」表示正，而「NMR」表示核磁共振光譜儀，「PPh₃」表示三苯基磷，而「THF」表示四氫呋喃。



實例1. 2,5-雙(2,2,2-三氟乙氧基)對苯二甲酸之製備

將 0.19 g (7.9 mmol) 的氫化鈉小心加入溶於 15 毫升 THF 的 8 毫升 2,2,2-三氟乙醇 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 溶液中。在氣體散展完成後，將 0.488 克 (1.5 mmol) 的 2,5-二溴對苯二甲酸加入溶液中，接著再添加 CuBr_2 (0.092 mmol) 與 1,2-雙(甲胺基)環己烷 (0.19 mmol) 之溶液，其係溶於 1.5 毫升之 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中。對所形成的淡藍色漿體於 60°C 下加熱四天。加入鹽酸水溶液 (1 N) 使產物沉澱。以水沖洗產物，且將其溶解於甲醇中，並過濾所形成之溶液。於真空下移除甲醇，以獲得產物之無色微晶體。產率：0.384 克，71%。

元素分析：經計算 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_6$ ：C, 39.80%；H, 2.23%。經發現：C, 39.93%，2.31%。

NMR 分析： ^1H (CD_3OD): 7.53 (s, 2H), 4.57 (q, 8.5 Hz, 4H)
 ^{13}C (CD_3OD): 167.7, 152.9, 128.2, 124.9 (q, 277 Hz), 120.4, 69.1 (q, 35.4 Hz)。

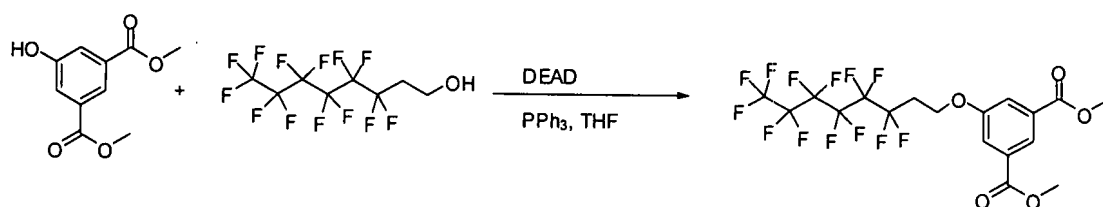
實例2. 2,5-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)對苯二甲酸之製備

於燒瓶中裝盛 5 mL 的無水 THF 以及 8.1 mmol 的氫化鈉。逐滴加入溶於 5 mL 之 THF 的 1.5 g (11.4 mmol) 之 2,2,3,3-四氟丙醇 ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 溶液。於氣體散展完畢後，將 2,5-二溴對苯二甲酸 (1.51 mmol) 加入該無色溶液中。接著，將 CuBr_2 (0.13 mmol) 與 1,2-雙(甲胺基)環己烷 (0.22 mmol) 之

混合物(溶於 0.5 g 的 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中)添加至溶液中。對所形成的淡藍色漿體於 60°C 下加熱兩天。藉著將冷卻後產物以 0.5 N 鹽酸處理，接著以水處理，然後以水沖洗沉澱物，以分離出產物。產率：0.465 g，72%。

NMR分析： ^1H (CD_3OD): 7.56 (s, 2H), 6.39 (tt, 52.8 以及 5.7 Hz, 2H), 4.52 (tt, 12.0 以及 1.3 Hz, 4H)。

實例 3. 5-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛氧基)間苯二甲酸二甲酯之製備



將 5-羥基間苯二甲酸二甲酯(1.0 克，0.0048 莫耳，1.0 當量)與乾的四氫呋喃(25 毫升)於氮氣下添加至三頸之 100 毫升圓底燒瓶中，其設有攪拌棒、加料漏斗與熱電偶。讓反應冷卻到 -5°C ，接著添加三苯基膦(1.5 克，0.0057 莫耳，1.2 當量)、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(2.1 克，0.0057 莫耳，1.2 當量)，然後逐滴添加溶於 5 mL 乾的四氫呋喃中的偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)溶液(1.0 克，0.0057 莫耳，1.2 克)。DEAD 之添加為微放熱反應(-5°C 到 5°C)。移除冷卻浴，然後在室溫下讓反應攪拌過夜。

約 16 個小時後，GC 分析顯示 5-羥基間苯二甲酸二甲酯之部分轉化(22%)以及期望產物之形成。也觀察到未反應的 PPh_3 與 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇。產物係利用快速管柱層析(矽膠凝膠 60，二氯甲烷-己烷)加以分離，其為無色油，且

依未反應之5-羥基間苯二甲酸二甲酯，產率為35%。

NMR (CDCl₃): ¹H: 8.32 (s, 1H), 2.05 (s, 2H), 4.36 (m, 2H), 3.95 (s, 6H), 2.67 (m, 2H). ¹³C(直接與氟連結的碳則省略): 166.0 (s), 158.3 (s), 132.1 (s), 123.8 (s), 119.8 (s), 60.7 (s), 52.5 (s), 31.3 (t, J_{CF} = 22 Hz). MS: M⁺ (556 amu), M-OCH₃⁺ (525 amu), M-CO₂CH₃⁺ (497 amu)。

在本說明書中，此處所揭示之式的任一者係描述任一以及所有不同且獨立之化合物，且該等化合物可藉由以下方式於該式中形成：(1)從給定的範圍中，選擇可變之原子團、取代基或數值係數之一者，其他可變之原子團、取代基或數值係數則全部保持不變，以及(2)於給定的範圍中，對其他可變之原子團、取代基或數值係數之每一者依序進行相同選擇，但其他保持不變。除了在給定的範圍中選擇該範圍所述群組中單一成員之可變之原子團、取代基或數值係數之任一者外，亦可藉由選擇整個原子團、取代基或數值係數之群組中多於一個但少於全部之成員，以描述複數化合物。若於給定的範圍中，對於可變之原子團、取代基或數值係數之任一者所進行之選擇為一次群組，且其包含(i)只有該範圍所述整個群組中的單一成員或(ii)整個群組中多於一個但少於全部之成員，則所選擇之一個或多個成員的選擇係忽略未被選擇形成該次群組之整個群組中的一個或多個成員之方式進行。於此種情形下，該一個或複數個化合物可藉由一或多個可變之原子團、取代基或數值係數之定義來描述，且該定義係指該變數給定範圍的整個

群組，但形成該次群組時被忽略之一個或多個成員為不存在整個群組中。

對本文提及之一數值範圍，該範圍包含其端點以及該範圍中的所有個別整數及分數，同時也包含該等端點與其中之整數及分數的所有各種可能組合所形成之任一個較窄範圍，以於所述之數值範圍內形成數值之較大群組的次群組，且使該等較窄範圍之任一者如同已被明確描述一般。當本文中所述及之數值範圍大於所述及之值時，該範圍仍為有限且侷限於本文所揭示之發明內容中可實施值之高端。當本文中所述及之數值範圍小於所述及之值時，該範圍仍為有限地侷限於其較低端且為非零之值。

於本說明書中，除非是此處所述之用量、數量、尺寸、範圍與其他量值和特徵的上下文有明示或相反的分析，特別是當被用語「約」所修飾時，其可為精確值但不必然是，亦可為近似於及/或大於或小於(如所期望者)所述者，以反映公差、換算因子、四捨五入、量測誤差等等，並反映於一所述數值中包含該數值以外的其他數值，此等其他數值係於本發明之上下文中具有與該所述數值均等之功能性與操作性。

若本發明一實施例係描述為包括、包含、含有或具有某些特徵，或由某些特徵所構成時，除非另有明確的相反指明或描述，否則該具體實施例亦存在除了已明確指明或描述者之外的一或多個特徵。然而，本發明一替代性實施例係可指明或描述成實質上由某些特徵所組成，其中不存在

會實質改變該實施例之運作原理或區別性特點的實施例特徵。本發明一進一步之替代性實施例可指明或描述成由某些特徵所組成，且於此實施例或其非實質之變化中，僅存在特定指明或描述的該等特徵。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/29603

※申請日：99.9.1

※IPC 分類：C07C ^{65/21} (2006.01)

^{61/p2} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G ^{63/682} (2006.01)

用於合成芳香酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF
AROMATIC ACIDS

二、中文發明摘要：

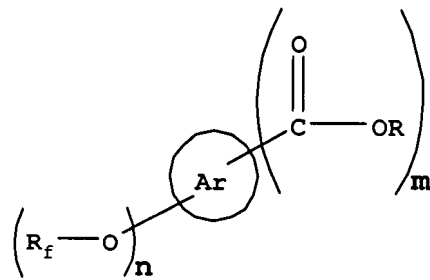
所揭露者為新的芳香酸之氟化醚與二醚。這些組成物係可應用至如纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件 (molded parts)、紙張與紙板、石材以及瓷磚以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

三、英文發明摘要：

New fluorinated ethers of aromatic acids and diesters are disclosed. These compositions can be applied to, e.g., fibers, yarns, carpets, garments, films, molded parts, paper and cardboard, stone, and tile to impart soil, water and oil resistance. By incorporating the fluorinated ethers of aromatic acids, or diesters thereof, into polymer backbones, more lasting soil, water and oil resistance, as well as improved flame retardance, can be achieved.

七、申請專利範圍：

1. 一種下式I結構所示之化合物：



I

其中：

Ar為一C₆至C₂₀單環或多環芳香核，

n與m係各為獨立之非零數值，

n+m係小於或等於8，

R_f為選擇性包含一個或多個醚鍵聯-O-的一氟化烷基、
烷芳基、芳烷基或芳基；以及

R為H或一支鏈或直鏈C_{1至10}烷基。

2. 如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中R_f係選自於由
以下列所組成之群族

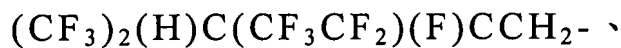
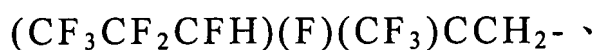
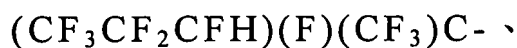
CF₃(CF₂)_a(CH₂)_b，其中a=從0到15的一整數，而b=1、
3或4；

HCF₂(CF₂)_c(CH₂)_d，其中c=從0到15之一整數，且d=1、
3或4；

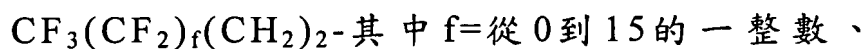
CF₃CF₂CF₂OCFHCFCF₂(OCH₂CH₂)_e-以及

CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂(OCH₂CH₂)_e-，其中e=從1到12之一
整數；

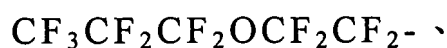
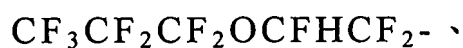
(CF₃)₂CH-



五氟苯基、



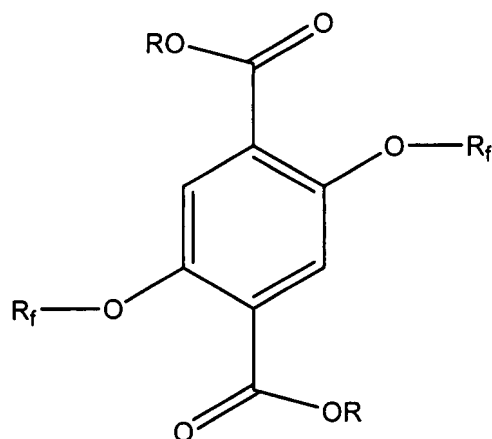
$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h-$ 其中 $g=\text{從 } 0 \text{ 到 約 } 15 \text{ 的一整數}$ ，而 $h=0$
或 2，



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中 $i=\text{從 } 1 \text{ 到 } 6 \text{ 的一}$
整數，以及



3. 一種下式 II 結構所示之化合物：



II

其中 R_f 為選擇性包含一個或多個醚鍵聯 -O- 的一氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；且 R 為 H 或一支鏈或直鏈 C_{1-10} 烷基。

4. 如申請專利範圍第3項所述之化合物，其中 R_f 係選自於由以下所列者所組成之群族：

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b-$ ，其中 a =從 0 到 15 的一整數，且 $b=1$ 、3 或 4；

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d-$ 其中 c =從 0 到 15 之一整數，且 $d=1$ 、3 或 4；

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e-$ 以及
 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$ ，其中 e =從 1 到 12 之一整數；

$(CF_3)_2CH-$ 、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$ 、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ 、

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ 、

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ 、

五氟苯基、

$CF_3(CF_2)_f(CH_2)_2-$ 其中 f =從 0 到 15 的一整數、

$HCF_2(CF_2)_g(CH_2)_h-$ 其中 g =從 0 到約 15 的一整數，且 $h=0$ 或 2，

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2-$ 、

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、

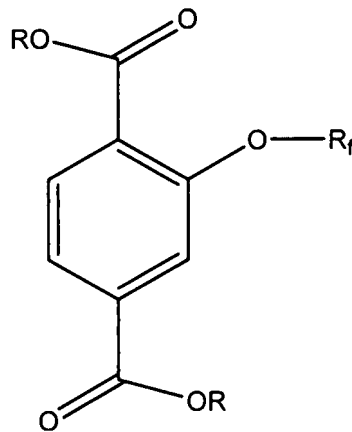
$CF_3CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ 、



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中 i =從 1 到 6 的一整數，以及



5. 一種下式 III 結構所示之化合物：



III

其中 R_f 為選擇性包含一個或多個醚鍵聯 -O- 的一氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；且 R 為 H 或一支鏈或直鏈 C_{1-10} 烷基。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之化合物，其中 R_f 係選自於由以下所列者所組成之群族：

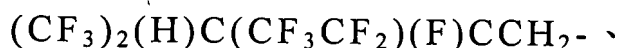
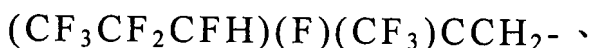
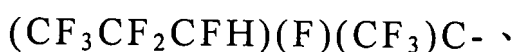
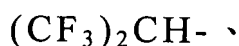
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b-$ ，其中 a =從 0 到 15 的一整數且 $b=1$ 、3 或 4；

$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d-$ 其中 c =從 0 到 15 之一整數，且 $d=1$ 、3 或 4；

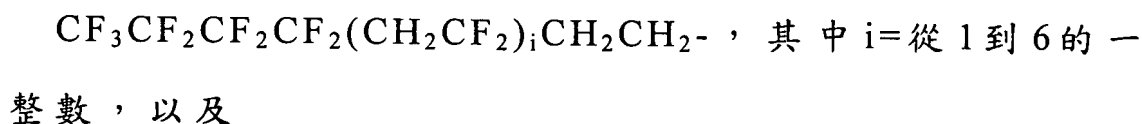
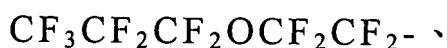
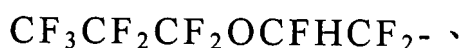
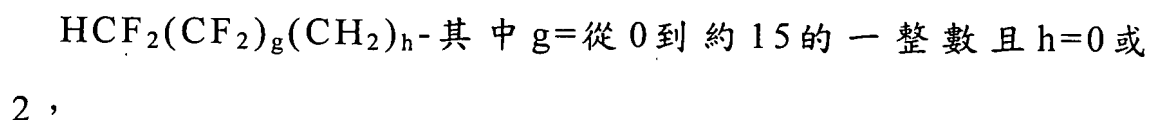
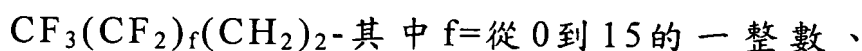
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ 以及

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ ，其中 e =從 1 到 12 之一

整數；



五氟苯基、



7. 一種單體、寡聚物或聚合物，其包含有如申請專利範圍第1項所述之一化合物。
8. 如申請專利範圍第7項所述之單體、寡聚物或聚合物，其包含一個或多個選自於由以下列所組成之群組之官能性：酯官能性、醚官能性、醯胺官能性、醯亞胺官能性、咪唑官能性、噻唑官能性、呋唑官能性、碳酸酯官

能性、丙烯酸酯官能性、環氧化物官能性、胺甲酸乙酯官能性、縮醛官能性或酸酐官能性。

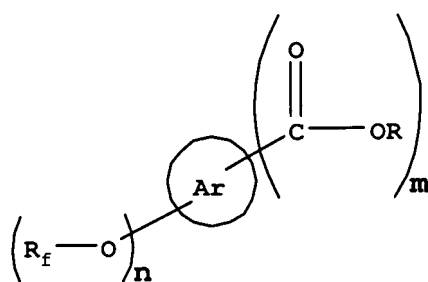
9. 一種製品，其包含有如申請專利範圍第1項所述之一化合物。
10. 一種製品，其包含有如申請專利範圍第8項所述之一單體、寡聚物或聚合物。
11. 如申請專利範圍第9項所述之製品，其係製作成纖維、絲紗、地毯、一衣物、一膜、一模製零件、紙張、紙板、石材或瓷磚。
12. 如申請專利範圍第10項所述之製品，其係製作成纖維、絲紗、地毯、一衣物、一膜、一模製零件、紙張、紙板、石材或瓷磚。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I