

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-503892

(P2013-503892A)

(43) 公表日 平成25年2月4日(2013.2.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 51/367 (2006.01)</b>	C07C 51/367	4G169
<b>C07C 65/21 (2006.01)</b>	C07C 65/21 A	4H006
<b>B01J 31/22 (2006.01)</b>	B01J 31/22 Z	4H039
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-528035 (P2012-528035)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成22年9月2日 (2010.9.2)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成24年4月4日 (2012.4.4)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/047632		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02011/028872		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成23年3月10日 (2011.3.10)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	61/239, 102		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成21年9月2日 (2009.9.2)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族酸のフッ素化エーテルを合成する方法

## (57) 【要約】

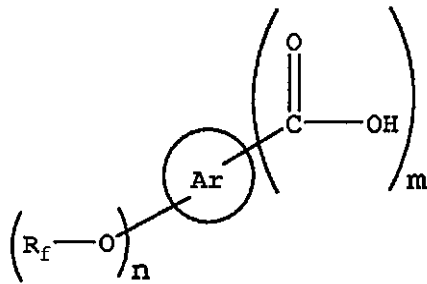
芳香族酸のフッ素化エーテルは、銅(I)源または銅(II)源と銅に配位結合するジアミン配位子を含有する反応混合物中のハロゲン化芳香族酸から製造される。本明細書において記載された方法を用いて製造された芳香族酸のフッ素化エーテルは、防汚性、耐水性および耐油性を付与するために、例えば、繊維、ヤーン、カーペット、衣料品、フィルム、成形品、紙および厚紙、石およびタイルに塗布することが可能である。芳香族酸のフッ素化エーテルまたはそのジエステルをポリマー主鎖に導入することにより、改善された難燃性のみでなく、より耐久力のある防汚性、耐水性および耐油性を達成することが可能である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の式 I

## 【化 1】



I

10

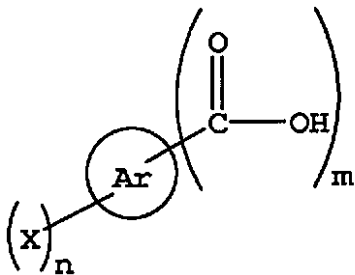
(式中、Arは、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>単環式または多環式の芳香族核であり、nおよびmは、それぞれ独立して非零値であり、n+mは8またはそれ以下であり、R<sub>f</sub>は、R<sub>f</sub>がCF<sub>2</sub>基またはCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>基を介して式I中のエーテル酸素に結合されていないことを条件として、1個またはそれ以上のエーテル結合-O-を場合により含むフッ素化されたアルキル基、アルカール基、アラルキル基またはアリール基である)

20

の構造によって表される、芳香族酸のフッ素化エーテルを製造する方法であって、

(a) 以下の式 I I

## 【化 2】



II

30

(式中、各Xは独立してCl、BrまたはIであり、Ar、nおよびmは前述した通りである)

の構造によって表されるハロゲン化芳香族酸を

(i) 溶媒として極性非プロトン性溶媒中の、またはR<sub>f</sub>OH中の、ハロゲン化芳香族酸の当量当たり合計で約n+m当量~約n+m+1当量のアルコラートR<sub>f</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>(式中、MはNaまたはKである)、

(ii) 銅(I)源または銅(II)源、および

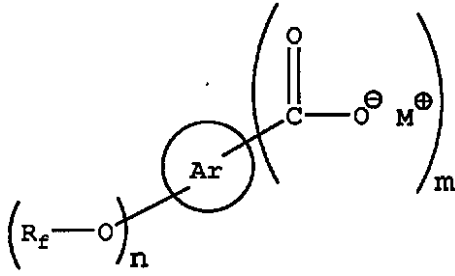
40

(iii) 銅に配位結合するジアミン配位子

に接触させて、反応混合物を生成させ、

(b) 前記反応混合物を加熱して、以下の式 I I I

## 【化 3】



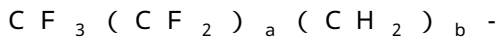
III

10

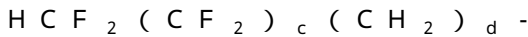
の構造によって表されるような、工程 (a) の生成物の  $m$  - 塩基性塩を生成させ、  
 (c) 場合により、式 III  $m$  - 塩基性塩を生成させる前記反応混合物から前記式 III  $m$  - 塩基性塩を分離し、  
 (d) 前記式 III  $m$  - 塩基性塩を酸に接触させて、芳香族酸のフッ素化エーテルを前記式 III  $m$  - 塩基性塩から生成させることを含む方法。

## 【請求項 2】

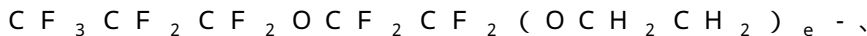
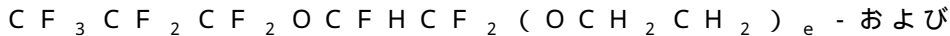
$R_f$  が、



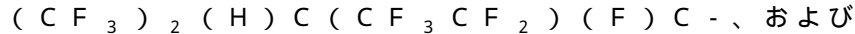
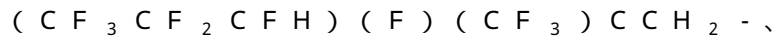
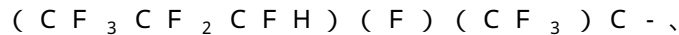
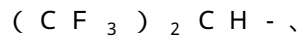
(式中、 $a = 0 \sim 15$  の整数、および、 $b = 1, 3$  または  $4$ ) ;



(式中、 $c = 0 \sim 15$  の整数、および、 $d = 1, 3$  または  $4$ ) ;



(式中、 $e = 1 \sim 12$  の整数) ;



ペンタフルオロフェニル

からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ハロゲン化芳香族酸が、2 - プロモ安息香酸、2, 5 - ジプロモ安息香酸、2 - プロモ - 5 - ニトロ安息香酸、2 - プロモ - 5 - メチル安息香酸、2 - クロロ安息香酸、2, 5 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 3, 5 - ジニトロ安息香酸、2 - クロロ - 5 - メチル安息香酸、2 - プロモ - 5 - メトキシ安息香酸、5 - プロモ - 2 - クロロ安息香酸、2, 3 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 4 - ニトロ安息香酸、2, 5 - ジクロロテレフタル酸、2 - クロロ - 5 - ニトロ安息香酸、2, 5 - ジプロモテレフタル酸および 2, 5 - ジクロロテレフタル酸からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

工程 (a) において、前記ハロゲン化芳香族酸の当量当たり合計で約  $n + m \sim n + m + 1$  規定当量の  $R_fO^-M^+$  が前記反応混合物に添加される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記銅源が、 $Cu(I)$  塩、 $Cu(II)$  塩またはそれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記銅源が、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $Cu(NO_3)_2$  およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 に記載の方法。

40

## 【請求項 7】

前記配位子がシクロヘキシルジアミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記配位子が N, N' - 置換ジアミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記配位子が、N, N' - ジ - n - アルキルエチレンジアミンまたは N, N' - ジ - n - アルキルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンを含む、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記配位子が、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - ジブチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンおよび N, N' - ジブチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンからなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

10

## 【請求項 11】

前記銅源と前記配位子とを、前記反応混合物に添加する前に化合させる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記銅源が CuBr または CuBr<sub>2</sub> を含む、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 13】

銅が、ハロゲン化芳香族酸のモルを基準にして約 0.1 モル% ~ 約 5 モル% の量で提供される、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 14】

前記配位子が、銅のモル当たり約 1 モル当量 ~ 約 2 モル当量の量で提供される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記ハロゲン化芳香族ヒドロキシ酸が 2, 5 - ジブロモテレフタル酸または 2, 5 - ジクロロテレフタル酸を含み、前記銅源が CuBr、CuBr<sub>2</sub> または CuBr と CuBr<sub>2</sub> の混合物を含み、前記銅源がハロゲン化芳香族酸のモルを基準にして約 0.1 モル% ~ 約 5 モル% の量で提供され、前記配位子が、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - ジブチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジブチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンからなる群から選択され、前記配位子が銅のモル当たり約 1 モル当量 ~ 約 2 モル当量の量で提供される、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 16】

前記芳香族酸の前記エーテルを反応に供して、前記芳香族酸の前記エーテルから化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーを製造する工程を更にも含む、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 17】

製造されたポリマーが、ピリドビスイミダゾール部分、ピリドビスチアゾール部分、ピリドビスオキサゾール部分、ベンゾビスイミダゾール部分、ベンゾビスチアゾール部分およびベンゾビスオキサゾール部分からなる群の少なくとも 1 つのメンバーを含む、請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

製造されたポリマーが、フッ素化ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) ポリマーまたはフッ素化ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアレーンオキシ - p - フェニレン) ポリマーを含む、請求項 17 に記載の方法。

50

## 【請求項 19】

請求項 1 に記載の方法によって製造された組成物を含む物品。

## 【請求項 20】

請求項 16 に記載の方法によって製造された組成物を含む物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願は、その全体がすべての目的のために本明細書の一部として援用される、2009年9月2日出願の米国仮特許出願第61/239,102号明細書からの米国特許法§119(e)に基づく優先権を主張し、その利益を主張するものである。

10

## 【0002】

本発明は、界面活性剤、中間体として、またはポリマーを製造するためのモノマーとしての用途などの多様な目的のために価値のあるヒドロキシ芳香族酸のフッ素化エーテルの製造に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

フッ素化有機化合物は、多様な用途において、例えば、表面処理において、例えば、医薬品の合成における中間体として、および非常に貴重な特性を有するポリマーの合成におけるモノマーとして、用いられてきた。特に、化合物として、またはポリマーの成分として、フッ素化有機化合物は、特に繊維関連産業における材料に防汚性、耐水性および耐油性ならびに改善された難燃性を付与するために用いられる。一般に、フッ素化化合物は局所治療として塗布されるが、フッ素化化合物の有効性は、磨耗および洗浄から生じる材料損失のゆえに経時的に減少する。

20

## 【0004】

従って、改善された、より耐久性の防汚性および耐油性を有する高分子材料を提供することが必要とされ続けている。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

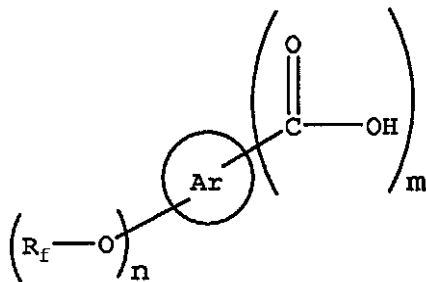
本明細書における開示は、芳香族酸の新規フッ素化エーテル、芳香族酸のフッ素化エーテルを調製する方法、こうしたフッ素化エーテルを転化できる生産物を調製する方法、こうした方法の使用、およびこうした方法によって得られ且つ得ることができる生産物を含む。

30

## 【0006】

本明細書の方法の一実施形態は、以下の式 I

## 【化 1】



I

40

(式中、Arは、 $C_6 \sim C_{20}$  単環式または多環式の芳香族核であり、nおよびmは、それぞれ独立して非零値であり、 $n+m$ は8以下であり、 $R_f$ は、 $R_f$ が $CF_2$ 基または $CF_2CH_2CH_2$ 基を介して式I中のエーテル酸素に結合されていないことを条件として、1個以上のエーテル連結-O-を場合により含むフッ素化されたアルキル基、アルカリ

50

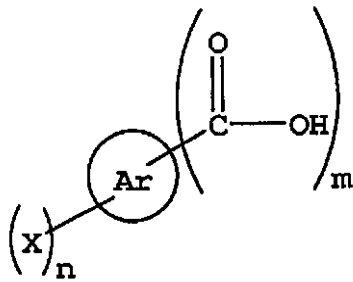
ール基、アラルキル基またはアリール基である)

の構造によって表される、芳香族酸のフッ素化エーテルを調製する方法であって、

【0007】

(a) 以下の式 I I

【化 2】



II

10

(式中、各 X は独立して Cl、Br または I であり、Ar、n および m は、前述した通りである)

の構造によって表されるハロゲン化芳香族酸を

(i) 溶媒として極性非プロトン性溶媒中の、または  $R_fOH$  中の、ハロゲン化芳香族酸の当量当たり合計で約  $n + m$  当量 ~ 約  $n + m + 1$  当量のアルコラート  $R_fO^-M^+$  (式中、M は Na または K である)、

20

(ii) 銅(I)源または銅(II)源および

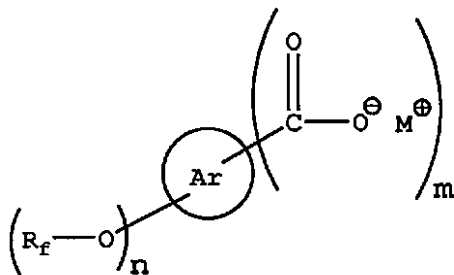
(iii) 銅に配位結合するジアミン配位子

に接触させて、反応混合物を生成させ、

【0008】

(b) 反応混合物を加熱して、以下の式 I I I

【化 3】



III

30

の構造によって表されるような、工程 (a) の生成物の m - 塩基性塩を生成させ、

(c) 場合により、式 I I I m - 塩基性塩を生成させる反応混合物から式 I I I m - 塩基性塩を分離し、

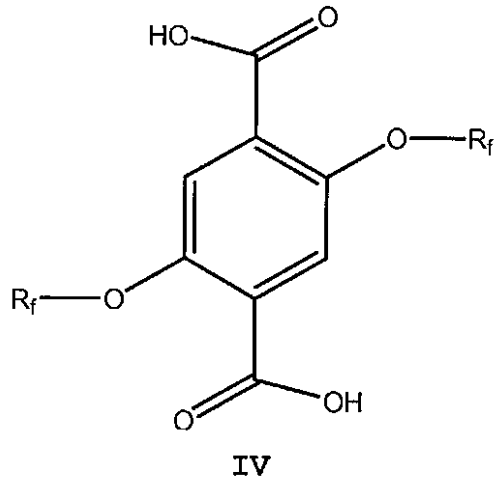
40

(d) 式 I I I m - 塩基性塩を酸に接触させて、芳香族酸のフッ素化エーテルを式 I I I m - 塩基性塩から生成させることを含む方法を提供する。

【0009】

本発明の第 2 の実施形態において、以下の式 I V

## 【化 4】



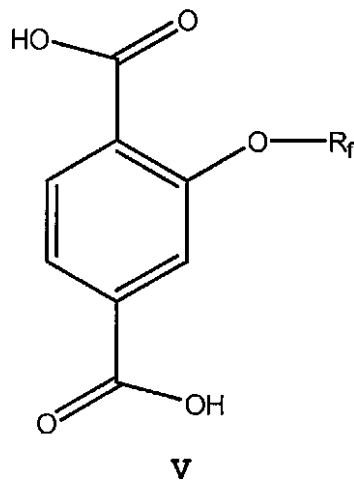
10

の構造によって表されるような新規化合物または組成物およびそのジエステルが提供される。

## 【 0 0 1 0】

本発明の第 3 の実施形態において、式 V

## 【化 5】



20

30

の新規化合物または組成物およびそれらのジエステルが提供される。

## 【 0 0 1 1】

本発明の別の実施形態は、式 I の構造によって表現される芳香族酸のフッ素化エーテルを調製し、その後、こうして製造されたエーテルを（多工程反応を含む）反応に供して、エーテルから化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーを調製することによって化合物、モノマー、オリゴマーまたはポリマーを調製する方法を提供する。

40

## 【 0 0 1 2】

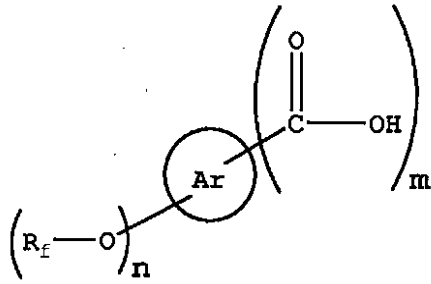
フッ素化芳香族ジエステルをポリマー主鎖に導入することにより、改善された難燃性のみでなく、より耐久力のある防汚性、耐水性および耐油性を達成することが可能であることが見出された。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 3】

本開示は、以下の式 I

【化6】



I

10

(式中、Arは、 $C_6 \sim C_{20}$  単環式または多環式の芳香族核であり、nおよびmは、それぞれ独立して非零値であり、 $n+m$ は8以下であり、 $R_f$ は、 $R_f$ が $CF_2$ 基または $CF_2CH_2CH_2$ 基を介して式I中のエーテル酸素に結合されていないことを条件として、1個以上のエーテル連結-O-を場合により含むフッ素化されたアルキル基、アルカール基、アラルキル基またはアリール基である)

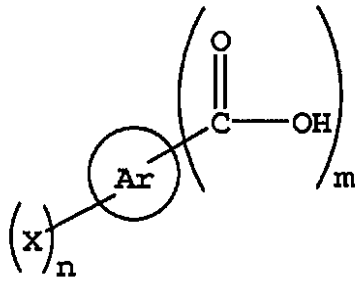
の構造によって表される、芳香族酸のフッ素化エーテルを調製する方法であって、

【0014】

(a) 以下の式II

【化7】

20



II

30

(式中、各Xは独立してCl、BrまたはIであり、Ar、nおよびmは、前述した通りである)

の構造によって表されるハロゲン化芳香族酸を

(i) 溶媒として極性非プロトン性溶媒中の、または $R_fOH$ 中の、ハロゲン化芳香族酸の当量当たり合計で約 $n+m$ 当量~約 $n+m+1$ 当量のアルコラート $R_fO^-M^+$ (式中、MはNaまたはKである)、

(ii) 銅(I)源または銅(II)源および

(iii) 銅に配位結合するジアミン配位子

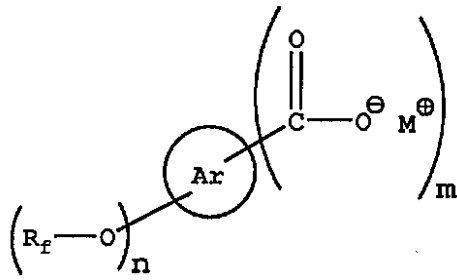
に接触させて、反応混合物を生成させ、

【0015】

40

(b) 反応混合物を加熱して、以下の式III

【化 8】



III

10

の構造によって表されるような、工程 ( a ) の生成物の m - 塩基性塩を生成させ、  
 ( c ) 場合により、式 I I I m - 塩基性塩を生成させる反応混合物から式 I I I m - 塩基性塩を分離し、  
 ( d ) 式 I I I m - 塩基性塩を酸に接触させて、芳香族酸のフッ素化エーテルを式 I I I m - 塩基性塩から生成させることを含む方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本明細書において用いられる「アルキル」という用語は、いずれかの炭素原子から水素原子を除去することによりアルカンから誘導される一価基を表す。 - C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>、式中、x ≥ 1

20

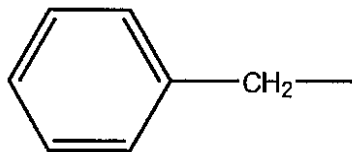
【 0 0 1 7 】

本明細書において用いられる「アリール」という用語は、その自由原子価が芳香族環の炭素原子に対して一価の基を表す。

【 0 0 1 8 】

本明細書において用いられる「アラルキル」という用語は、アリール基を有するアルキル基を表す。 1つのこうした例は、ベンジル基、すなわち、基

【化 9】



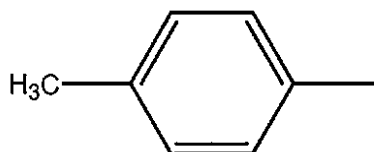
30

である。

【 0 0 1 9 】

本明細書において用いられる「アルカリール」という用語は、アルキル基を有するアリール基を表す。 幾つかの例は、4 - メチルフェニル基、

【化 1 0】



40

メシチル基 (すなわち、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基) および 2, 6 - ジイソプロピルフェニル基 (すなわち、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> - 基) である。

【 0 0 2 0 】

R<sub>f</sub> の例は、

C F<sub>3</sub> ( C F<sub>2</sub> )<sub>a</sub> ( C H<sub>2</sub> )<sub>b</sub> - ( 式中、 a = 0 ~ 1 5 の整数および b = 1、3 または 4 )

50

$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d$  - (式中、 $c = 0 \sim 15$ の整数および $d = 1, 3$ または $4$ )

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e$  - および  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e$  -、(式中、 $e = 1 \sim 12$ の整数)

$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$  -、  
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{C}$  -、  
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{CCH}_2$  -、  
 $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{C}$  -、および  
 $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{CCH}_2$  -、ならびに  
 ペンタフルオロフェニルを含むがこれらに限定されない。

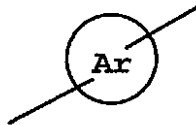
10

## 【0021】

式I、IIおよびIIIにおいて、Arは、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 単環式または多環式の芳香族核であり、 $n$ および $m$ は、それぞれ独立して非零値であり、 $n + m$ は8以下である。式IIにおいて、各Xは独立してCl、BrまたはIである。

## 【0022】

## 【化11】



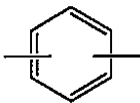
20

によって表される基は、芳香族環上の、または構造が多環式である時に芳香族環上の異なる炭素原子から $n + m$ 個の水素を除去することにより形成された $n + m$ 個の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 単環式または多環式の芳香族核である。基「Ar」は、置換または非置換であってもよい。非置換である時、基「Ar」は、炭素および水素のみを含む。

## 【0023】

適するAr基の一例は、以下に示したようなフェニレンである。ここで、 $n = m = 1$

## 【化12】

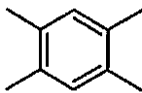


30

## 【0024】

好ましいAr基を以下に示す。ここで、 $n = m = 2$ である。

## 【化13】



40

## 【0025】

用語として本明細書において用いられるような「 $m$ -塩基性塩」は、置換可能な水素原子を有する $m$ 個の酸基を各分子中に含む酸から形成された塩である。

## 【0026】

本発明の方法において出発材料として用いられるべき種々のハロゲン化芳香族酸は市販されている。例えば、2-プロモ安息香酸は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) から入手できる。しかし、それは、Sassonら、Journal of Organic Chemistry (1986年)、51(15)、2880~2883において記載された通りプロモメチルベンゼンの酸化によって合成することができる。使用できる他のハロゲン化芳香族酸は、2

50

, 5 - ジブromo安息香酸、2 - ブromo - 5 - ニtro安息香酸、2 - ブromo - 5 - メチル安息香酸、2 - クロロ安息香酸、2, 5 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 3, 5 - ジニtro安息香酸、2 - クロロ - 5 - メチル安息香酸、2 - ブromo - 5 - メトキシ安息香酸、5 - ブromo - 2 - クロロ安息香酸、2, 3 - ジクロロ安息香酸、2 - クロロ - 4 - ニtro安息香酸、2, 5 - ジクロロテレフタル酸、2 - クロロ - 5 - ニtro安息香酸、2, 5 - ジブromoテレフタル酸および2, 5 - ジクロロテレフタル酸を、これらに限定することなく含み、それらのすべては市販されている。好ましくは、ハロゲン化芳香族酸は、2, 5 - ジブromoテレフタル酸または2, 5 - ジクロロテレフタル酸である。

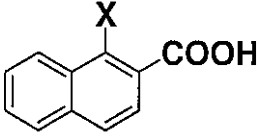
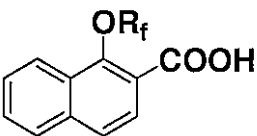
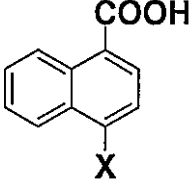
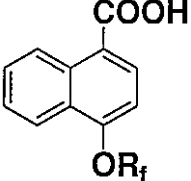
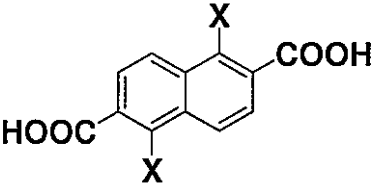
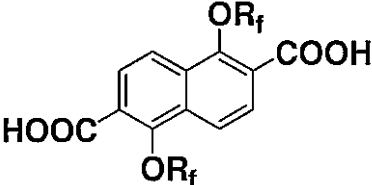
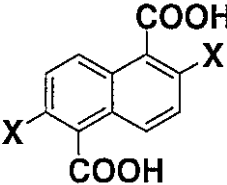
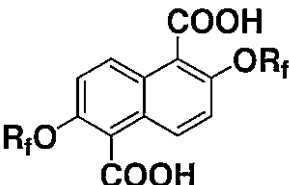
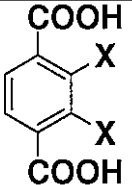
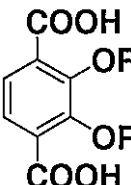
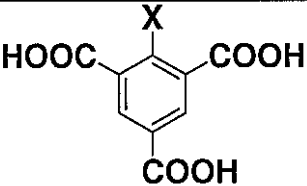
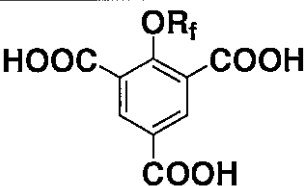
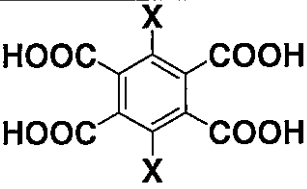
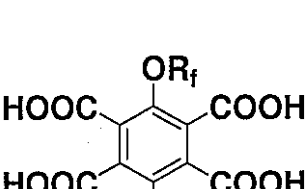
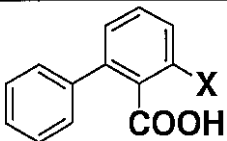
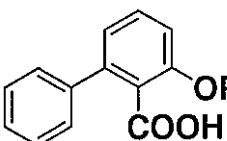
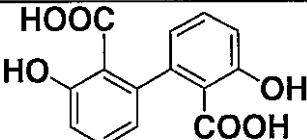
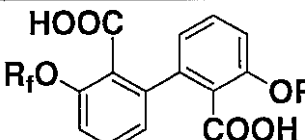
【0027】

本発明の方法における出発材料として有用な他のハロゲン化芳香族酸は、以下の表（表において、X = Cl、BrまたはI、本発明の方法によってこれらのハロゲン化芳香族酸から製造される芳香族酸の対応するエーテルを右欄において示している）の左欄において示されたハロゲン化芳香族酸を含む。

10

【0028】

【化 1 4】

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

10

20

30

40

【 0 0 2 9】

50

工程 ( a ) において、ハロゲン化芳香族酸を、溶媒として極性非プロトン性溶媒中の、または  $R_f OH$  中のアルコラート  $R_f O^- M^+$  ( 式中、 $R_f$  は上で定義された通りであり、 $M$  は  $Na$  または  $K$  である )、銅 ( I ) 源または銅 ( II ) 源および銅に配位結合するジアミン配位子に接触させる。

【 0 0 3 0 】

アルコールは  $R_f OH$  であってもよく、それが好ましく、またはアルコールは  $R_f OH$  より酸性ではないアルコールであってもよい。適するアルコールの例は、 $R_f OH$  より酸性ではないことを条件として、メタノール、エタノール、*i*-プロパノール、*i*-ブタノールおよびフェノールを含むがこれらに限定されない。

【 0 0 3 1 】

溶媒は、極性プロトン性溶媒または極性非プロトン性溶媒もしくはプロトン性溶媒または極性非プロトン性溶媒の混合物であってもよい。本明細書において用いられる極性溶媒は、その成分分子が非零の双極子モーメントを示す溶媒である。本明細書において用いられる極性プロトン性溶媒は、その成分分子が  $O-H$  結合または  $N-H$  結合を含む極性溶媒である。本明細書において用いられる極性非プロトン性溶媒は、その成分分子が  $O-H$  結合または  $N-H$  結合を含まない極性溶媒である。本明細書において用いるために適するアルコール以外の極性溶媒の非限定的な例は、テトラヒドロフラン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドを含む。

【 0 0 3 2 】

工程 ( a ) において、好ましくは、ハロゲン化芳香族酸の当量当たり合計で約  $n + m$  当量  $\sim n + m + 1$  当量のアルコラート  $RO^- M^+$  にハロゲン化芳香族酸を接触させる。 $m$  当量  $\sim m + 1$  当量の間が  $m$ -塩基性塩を形成するために用いられ、 $n$  当量  $\sim n + 1$  当量の間が、置換反応のために用いられる。アルコラートの全量が  $m + n + 1$  を超えないことが好ましい。アルコラートの全量が、還元反応を回避するために  $m + n$  未満でないことも好ましい。この文脈において用いられるような 1「当量」は、1モルの水素イオンと反応するアルコラート  $RO^- M^+$  のモル数であり、酸に関して、1当量は、1モルの水素イオンを供給する酸のモル数である。

【 0 0 3 3 】

上述した通り、工程 ( a ) において、銅に配位結合するジアミン配位子の存在下で銅 ( I ) 源または銅 ( II ) 源にもハロゲン化芳香族酸を接触させる。銅源および配位子は、反応混合物に逐次に添加してもよいが、または ( 例えば、水の溶液またはアセトニトリルの溶液中で ) 別個に組み合わせ、一緒に添加してもよい。

【 0 0 3 4 】

銅源は、銅 ( I ) 塩、銅 ( II ) 塩またはそれらの混合物である。例は、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$  および  $Cu(NO_3)_2$  を含むがこれらに限定されない。銅源の選択は、用いられるハロゲン化芳香族酸の種類に対して行ってもよい。例えば、出発ハロゲン化芳香族酸がプロモ安息香酸である場合、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$  および  $Cu(NO_3)_2$  が有用な選択の中に含まれる。出発ハロゲン化芳香族酸がクロロ安息香酸である場合、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $CuBr_2$  および  $CuI_2$  が有用な選択の中に含まれる。場合により、工程 ( a ) の前に、測定された量 ( 約  $0.25$  モル  $O_2 / CuI$  モル ) をジアミン / アルコール溶液に  $CuI$  を溶解させるために添加してもよい。 $CuBr$  および  $CuBr_2$  は、殆どの系に対して一般に好ましい選択である。用いられる銅の量は、ハロゲン化芳香族酸のモルを基準として典型的には約  $0.1 \sim 約 5$  モル % である。

【 0 0 3 5 】

配位子は、直鎖、分枝鎖、環式、脂肪族、芳香族、置換または非置換のジアミンもしくは 2 種以上のこうした配位子の混合物であってもよい。非置換形態において、配位子は、炭素原子、窒素原子および水素原子のみを含むジアミンであってもよい。置換形態において、アミン配位子は、酸素または硫黄などのヘテロ原子を含んでもよい。種々の実施形態

10

20

30

40

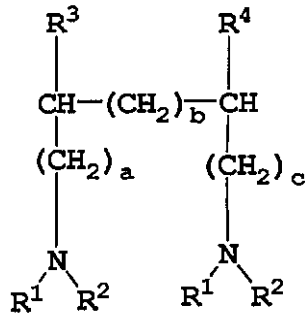
50

において、アミンは、少なくとも 1 個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を含んでもよい。

【0036】

配位子として本明細書において用いるために適する第一級ジアミンまたは第二級ジアミンは、以下の式 VI

【化15】



10

### VI

(式中、各 R<sup>1</sup> および各 R<sup>2</sup> は、独立して、

H、

C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、置換または非置換のヒドロカルビル基、

C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub> の環式脂肪族の飽和または不飽和、置換または非置換のヒドロカルビル基もしくは

C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> の芳香族の置換または非置換ヒドロカルビル基であり、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、それぞれ独立して、

H、

C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、置換または非置換のヒドロカルビル基、

C<sub>3</sub> ~ C<sub>12</sub> の環式脂肪族の飽和または不飽和、置換または非置換のヒドロカルビル基もしくは

C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> の芳香族の置換または非置換ヒドロカルビル基であるか、もしくは R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は合して、

C<sub>4</sub> ~ C<sub>12</sub> の脂肪族の飽和または不飽和、置換または非置換のヒドロカルビル環構造もしくは

C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> の芳香族の置換または非置換ヒドロカルビル環構造である環構造を形成し、

a、b、c は、それぞれ独立して 0 ~ 4 である)

によって一般に表現されるジアミンを含む。

【0037】

幾つかの実施形態において、R<sup>1</sup> の 1 方または両方は H である。他の実施形態において、R<sup>2</sup> の 1 方または両方も H である。他の実施形態において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ以上は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたはフェニル基であってもよい。

【0038】

種々の特定の実施形態において、a、b および c は、すべて 0 に等しくてもよく、R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H であるか、または R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は合して、脂肪族環構造を形成する、のいずれかである。特に b = 0 である時、脂肪族環構造は、以下で示すような二価基 - C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>

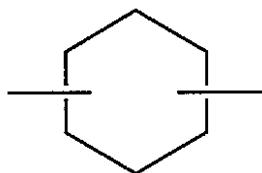
0 -

20

30

40

【化 1 6】



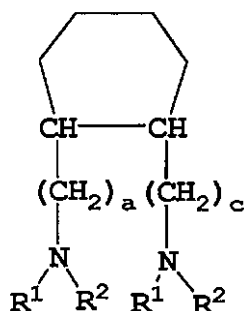
であるシクロヘキシレン基であってもよく、従ってシクロヘキシルジアミンを提供する。

【0039】

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> からのシクロヘキシレン基の形成は、以下の構造 (VII)

10

【化 1 7】



20

## VII

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、a および c は上述した通りである)

によって一般に例示してもよい。

しかし、代替実施形態において、1つのアミノ基、または1つのアミノ基が上に位置するアルキル基は、他のアミノ基を基準にしてシクロアルキル環または芳香族環上のメタ位またはパラ位にあってもよい。

【0040】

特に適する脂肪族ジアミンは、N, N' - ジ - n - アルキルエチレンジアミンおよび N, N' - ジ - n - アルキルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンを含む。特定の例は、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - ジブチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンおよび N, N' - ジブチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンを含むがこれらに限定されない。適する芳香族ジアミンの例は、1, 2 - フェニレンジアミン、および N, N' - ジメチル - 1, 2 - フェニレンジアミンおよび N, N' - ジエチル - 1, 2 - フェニレンジアミンなどの N, N' - ジアルキルフェニレンジアミン、ならびにベンジジンを含むがこれらに限定されない。

30

40

【0041】

本明細書において用いるために適する配位子の記述において上で言及された「ヒドロカルビル」基は、非置換である時、炭素および水素のみを含む1価基である。同様に、非置換アミンは、窒素原子、炭素原子および水素原子のみを構造中に含む化合物である。

【0042】

特定の汎用性の配位子は、R<sup>5</sup> NH - (CHR<sup>6</sup>CHR<sup>7</sup>) - NHR<sup>8</sup> (式中、R<sup>5</sup> および R<sup>8</sup> はそれぞれ独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 第一級アルキル基の群から選択され、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> はそれぞれ独立して H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基の群から選択され、および / または R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は合して、環構造を形成してもよい) として表現してもよいジアミンを含む、第二級アミン、特に N, N' - 置換 1, 2 - ジアミンを含む。

50

## 【 0 0 4 3 】

式 V I I において、 $R^3$  および  $R^4$  が合して芳香族環構造を形成する時、および / または環式アミン配位子が 1 個以上の芳香族環構造を含む時、より厳しい反応条件（例えば、より高い温度または、より大量の銅および / または配位子）が、反応において高い転化率、選択性、収率および / または純度を達成するために必要な場合がある。

## 【 0 0 4 4 】

本明細書において用いるために適する配位子は、上の名称または構造によって表現された配位子の全母集団のメンバーのいずれか 1 つ以上または全部として選択してもよい。

## 【 0 0 4 5 】

本明細書において用いるために適する種々の銅源および配位子は、当該技術分野において知られている方法によって製造してもよいが、または Alfa Aeser (Ward Hill, Massachusetts)、City Chemical (West Haven, Connecticut)、Fisher Scientific (Fair Lawn, New Jersey)、Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri) または Stanford Materials (Aliso Viejo, California) などの供給業者から市販されている。

10

## 【 0 0 4 6 】

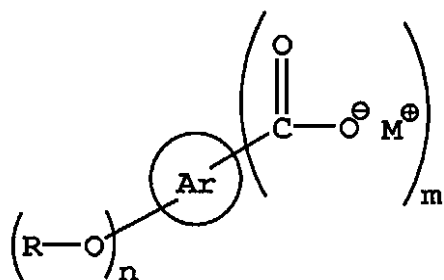
種々の実施形態において、配位子は、銅モル当たり配位子約 1 ~ 約 8 モル当量、好ましくは約 1 ~ 約 2 モル当量の量で提供してもよい。それらおよび他の実施形態において、配位子のモル当量対ハロゲン化芳香族酸のモル当量の比は、約 0.1 以下であってもよい。本明細書において用いられる「モル当量」という用語は、銅 1 モルと相互作用する配位子のモル数を示す。

20

## 【 0 0 4 7 】

工程 (b) において、反応混合物は加熱されて、以下の式 I I I

## 【 化 1 8 】



III

30

の構造によって表されるような m - 塩基性塩を形成する。

## 【 0 0 4 8 】

工程 (a) および (b) に関する反応温度は、好ましくは約 40 ~ 約 120 の間、より好ましくは約 50 ~ 約 90 の間である。典型的には、工程 (a) のために要する時間は約 0.1 時間 ~ 約 1 時間である。工程 (b) のために要する時間は、典型的には約 1 時間 ~ 約 100 時間である。最適な時間および温度は、特定の材料に応じて異なる場合がある。酸素は、反応中に望ましくは排除してもよい。溶液は、任意選択の工程 (c) の前および工程 (d) において酸性化が行われる前に、典型的には、放置して冷却する。

40

## 【 0 0 4 9 】

芳香族酸のエーテルの m - 塩基性塩をその後工程 (d) において酸に接触させて、ヒドロキシ芳香族酸生成物に転化させる。m - 塩基性塩をプロトン化するのに十分な強度のいかなる酸も適する。例は、塩酸、硫酸および燐酸を含むがこれらに限定されない。

## 【 0 0 5 0 】

一実施形態において、銅 (I) 源または銅 (II) 源は、CuBr、CuBr<sub>2</sub> およびそれらの混合物からなる群から選択される。配位子は、N, N' - ジメチルエチレンジア

50

ミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - ジブチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジ - n - プロピルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンおよびN, N' - ジブチルシクロヘキサン - 1, 2 - ジアミンからなる群から選択され、銅 ( I ) 源または銅 ( II ) 源は、配位子の2モル当量と組み合わせられる。

【0051】

本明細書において記載された方法を用いて製造された芳香族酸のフッ素化エーテルは、繊維、ヤーン、カーペット、衣料品、フィルム、成形品、紙および厚紙、石およびタイルとして製作して、防汚性、耐水性および耐油性を付与することが可能である。芳香族酸のフッ素化エーテルまたはそれらのジエステルをポリマー主鎖に導入することにより、改善された難燃性のみでなく、より耐久力のある防汚性、耐水性および耐油性を達成することが可能である。

10

【0052】

上で記載された方法は、化合物、モノマー、もしくはそのオリゴマーまたはポリマーなどの芳香族酸の得られたフッ素化エーテルから製造された生成物の効果的且つ効率的な合成も見込んでいる。製造されたこれらの材料は、エステル官能性、エーテル官能性、アミド官能性、イミド官能性、イミダゾール官能性、チアゾール官能性、オキサゾール官能性、カーボネート官能性、アクリレート官能性、エポキシド官能性、ウレタン官能性、アセタール官能性または酸無水物官能性の1つ以上を有する場合がある。

20

【0053】

式 I の化合物は、望みに応じて、上述したように分離し、回収してもよい。式 I の化合物は、反応混合物から回収して、または回収せずに後続の工程に供して、式 I の化合物を別の化合物 ( 例えば、モノマー ) またはオリゴマーもしくはポリマーなどの別の生成物に転化してもよい。本明細書の方法の別の実施形態は、従って、1つ以上の反応を通して、別の化合物、またはオリゴマーもしくはポリマーに式 I の化合物を転化する方法も提供する。式 I の化合物は、上述したような方法によって製造してもよく、その後例えば重合反応に供して、エステル官能性またはアミド官能性を有するようなオリゴマーまたはポリマーもしくはピリロピスイミダゾール - 2, 6 - ジイル ( 2, 5 - ジヒドロキシ - p - フェニレン ) ポリマーを式 I の化合物から調製してもよい。

30

【0054】

本明細書において開示された方法によって製造された式 I の化合物、または化合物のジエステル、特にジメチルエステルは、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリベンズイミダゾールを含むがこれらに限定されないフッ素化縮合ポリマーを製造するために縮重合において用いることが可能である。本発明の材料、またはジエステルなどのこうした材料の誘導体が関わる代表的な反応は、例えば、( その全体がすべての目的のために本明細書の一部として援用される ) 米国特許第 3, 047, 536 号明細書において教示された方法に従い、窒素下で 1 - メチルナフタレン中で 0.1% の  $Zn_3 (BO_3)_2$  の存在下で、式 I の 1 種以上の化合物およびジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールのいずれかからポリエステルを製造することを含む。同様に、芳香族酸のフッ素化エーテルは、代表的な条件が 200 ~ 250 でブタノール中でチタニウムテトライソプロポキシドの存在下でプレポリマーを形成し、その後、0.08 mmHg の圧力で 280 で固相重合することを含む ( その全体がすべての目的のために本明細書の一部として援用される ) 米国特許第 3, 227, 680 号明細書において教示された方法に従い、熱安定化フッ素化ポリエステルを調製するための二塩基性酸およびグリコールとの共重合のために適する。

40

【0055】

式 I の化合物からポリエステルを製造するために有用な他のジオールは、発酵法から誘導されるジオールであり、本発明の別の実施形態は、従って、発酵法からこうした方法にジオールを提供する工程を更に含むオリゴマーまたはポリマーを式 I の化合物から製造す

50

る方法を含む。

【0056】

例えば、式 I の化合物とジアミンの両方のための溶媒であるとともに高分子生成物上で膨潤作用または部分保護作用を有する、反応の条件下で液体である有機化合物中の溶液中で重合が起きる方法においてジアミンとの反応によって式 I の化合物をポリアミドオリゴマーまたはポリマーに転化してもよい。反応は、中程度の温度、例えば、100 度で行ってもよく、好ましくは、選択された溶媒に可溶性でもある酸受容体の存在下で行われる。適する溶媒は、メチルエチルケトン、アセトニトリル、N, N - ジメチルアセトアミド、5 % の塩化リチウムを含有するジメチルホルムアミド、およびメチルトリ - n - ブチルアンモニウムクロリドまたはメチル - トリ - n - プロピルアンモニウムクロリドなどの第 10

【0057】

例えば、2 相の界面で重合を行うために第 1 の溶媒と混和性である第 2 の溶媒中の式 I の化合物の溶液に溶媒中のジアミンの溶液を酸受容体の存在下で接触させることができる方法においてジアミンとの反応によって式 I の化合物をポリアミドオリゴマーまたはポリマーに転化させてもよい。ジアミンは、例えば、重合中に発生した酸を中和するのに十分な量において用いられる塩基を含有する水に溶解または分散させてもよい。水酸化ナトリウムを酸受容体として用いてもよい。二酸（ハロゲン化）のための好ましい溶媒は、テトラクロロエチレン、塩化メチレン、ナフサおよびクロロホルムである。式 I の化合物のための溶媒は、アミド反応生成物に対して相対非溶媒であるべきであり、アミン溶媒中で比較的混和性であるべきである。混和性の好ましい論理限界は次の通りである。有機溶媒は多くても 0.01 重量% ~ 1.0 重量% の間でアミン溶媒に可溶性であるべきである。ジアミン、塩基および水は一緒に添加され、激しく攪拌される。スターラーの高剪断作用は重要である。酸塩化物の溶液を水性スラリーに添加する。接触は、一般に 0 ~ 60 分で例えば約 1 秒 ~ 10 分にわたり、好ましくは室温で 5 秒 ~ 5 分にわたり行われる。重合は急速に起きる。前述した方法に似た方法は、米国特許第 3, 554, 966 号明細書および米国特許第 5, 693, 227 号明細書において記載されている。 20

【0058】

芳香族酸のフッ素化エーテルは、減圧下で 100 度超 ~ 約 180 度までの緩やかな加熱下で強ポリ燐酸中での縮重合においてテトラアミノピリジンの三塩酸塩 - 一水和物と重合させることも可能であり、その後、（その全体がすべての目的のために本明細書の一部として援用される）米国特許第 5, 674, 969 号明細書において開示された通り水中に沈殿させるか、または約 50 度 ~ 約 110 度、その後オリゴマーを生成させるために 145 度の温度でモノマーを混合し、その後、国際公開第 2006/104974 号パンフレットとして公表された（その全体がすべての目的のために本明細書の一部として援用される）2005 年 3 月 28 日出願の米国仮特許出願第 60/665, 737 号明細書において開示された通り、約 160 度 ~ 約 250 度の温度でオリゴマーを反応させる。こうして製造してもよいポリマーは、ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル（2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン）ポリマーまたはポリ（1, 4 - （2, 5 - ジアレーンオキシ）フェニレン - 2, 6 - ピリド [2, 3 - d : 5, 6 - d'] ビスイミダゾール）ポリマーなどのピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル（2, 5 - ジアレーンオキシ - p - フェニレン）ポリマーであってもよい。しかし、それらのピリドビスイミダゾール部分は、ベンゾビスイミダゾール、ベンゾビスチアゾール、ベンゾビスオキサゾール、ピリドビスチアゾールおよびピリドビスオキサゾールのいずれか 1 種以上によって取り替えてもよく、それらの 2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン部分は、イソフタル酸、テレフタル酸、2 40

10

20

30

40

50

、5 - ピリジンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、2, 6 - キノリンジカルボン酸および2, 6 - ビス - (4 - カルボキシフェニル)ピリドビスイミダゾールの1種以上のアルキルエーテルまたはアリールエーテルによって取り替えてもよい。ここで、こうしたフッ素化エーテルは、本明細書において開示された方法により製造される。

【0059】

こうした方式で調製されたポリマーは、例えば、1個以上の以下の単位を含む。

ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) 単位および/またはピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位、

10

ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジエトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン)、ピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびピリドビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位、

ピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) 単位および/またはピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位、

20

ピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジエトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン)、ピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびピリドビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位、

ピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) 単位および/またはピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位、

30

ピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジエトキシ - p - フェニレン)、ピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン)、ピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびピリドビスオキサゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位、

ベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) 単位および/またはベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位、

ベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジエトキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびベンゾビスイミダゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) からなる群から選択された単位、

40

ベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン) 単位および/またはベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン) 単位、

ベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジエトキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン)、ベンゾビスチアゾール - 2, 6 - ジイル (2, 5 - ジブトキシ - p - フェニレン) およびベンゾビ

50

スチアゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン ) からなる群から選択された単位、

ベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジアルコキシ - p - フェニレン ) 単位および / またはベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン ) 単位、および / または

ベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジメトキシ - p - フェニレン )、ベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジエトキシ - p - フェニレン )、ベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジプロポキシ - p - フェニレン )、ベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジブトキシ - p - フェニレン ) およびベンゾビスオキサゾール - 2 , 6 - ジイル ( 2 , 5 - ジフェノキシ - p - フェニレン ) からなる群から選択された単位、

10

【実施例】

【0060】

本明細書の方法の有利な特性および効果は、以下に記載するような実験室の実施例において見ることができる。実施例に基づくこれらの方法の実施形態は代表例にすぎず、本発明を例示するための実施形態の選択は、実施例において記載されなかった条件、設備、アプローチ、工程、技法、構成または反応物がこれらの方法を実施するために適さないことを示すものではなく、実施例において記載されなかった主題が、本発明の添付クレームおよびクレームの均等物の範囲から除外されることを示すわけではない。

【0061】

20

材料

すべての試薬は受領したままで用いた。1, 2 - ビス (メチルアミノ) シクロヘキサン (純度 97%) は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA) から得た。ナトリウム水和物 (純度 95%) は、会社 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA) から得た。2, 5 - ジブromoテレフタル酸 (純度 98+%) は、国際公開第 2008082501A1 号パンフレットにおいて記載された手順に従い調製した。銅 (II) 臭化物 (「CuBr<sub>2</sub>」) は、Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, USA) から得た。2, 2, 2 - トリフルオロエタノール (純度 99%) は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA) から得た。2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノールは、純度 99% であった。

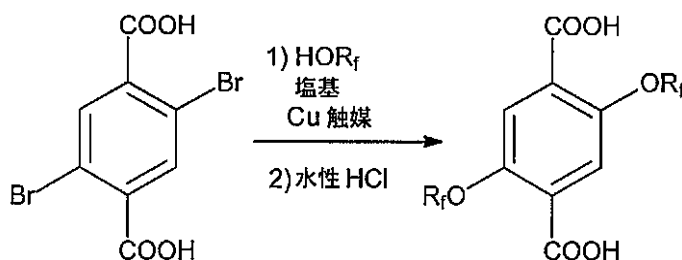
30

【0062】

略語の意味は次の通りである。「mL」はミリリットルを意味し、「g」はグラムを意味し、「mmol」はミリモルを意味し、「N」はノルマルを意味し、「NMR」は核磁気共鳴分光分析を意味し、「THF」はテトラヒドロフランを意味する。

【0063】

【化19】



実施例 1: HOR<sub>f</sub> = HOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

実施例 2: HOR<sub>f</sub> = HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H

40

【0064】

実施例 1

2, 5 - ビス ( 2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ ) テレフタル酸の調製

50

THF 15 mL 中の 8 mL の 2, 2, 2 - トリフルオロエタノール (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) の溶液にナトリウム水和物 0.19 g (7.9 ミリモル) を注意深く添加した。ガス発生が完了した時、2, 5 - ジプロモテレフタル酸 0.448 g (1.5 ミリモル) を溶液に添加し、その後、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 1.5 mL 中の CuBr<sub>2</sub> (0.092 ミリモル) および 1, 2 - ビス (メチルアミノ) シクロヘキサン (0.19 ミリモル) の溶液を添加した。得られた薄青色のスラリーを 4 日にわたり 60 で加熱した。水性 HCl (1 N) を添加して生成物を沈殿させた。生成物を水で洗浄し、その後、メタノールに溶解させ、得られた溶液を濾過した。メタノールを真空下で除去して、無色微結晶として生成物を得た。収率: 0.384 g、71%

元素分析: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub> に対する計算値: C: 39.80%、H: 2.23%、検出: C: 39.93%、2.31%

NMR 分析: <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD): 7.53 (s、2H)、4.57 (q、8.5 Hz、4H)

<sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD): 167.7、152.9、128.2、124.9 (q、277 Hz)、120.4、69.1 (q、35.4 Hz)

【0065】

#### 実施例 2

2, 5 - ビス (2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ) テレフタル酸の調製

フラスコに無水 THF 5 mL およびナトリウム水和物 8.1 ミリモルを投入した。THF 5 mL 中の 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 1.5 g (11.4 ミリモル) の溶液を滴下した。ガス発生が完了した時、2, 5 - ジプロモテレフタル酸 (1.51 ミリモル) を無色溶液に添加した。次に、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 0.5 g 中の CuBr<sub>2</sub> (0.13 ミリモル) と 1, 2 - ビス (メチルアミノ) シクロヘキサン (0.22 ミリモル) の混合物を溶液に添加した。得られた薄青色のスラリーを 2 日にわたり 60 で加熱した。冷却された反応生成物を 0.5 N の HCl で、次に水で処理し、沈殿物を水で洗浄することにより生成物を分離した。収率: 0.465 g、72%

NMR 分析: <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD): 7.56 (s、2H)、6.39 (tt、52.8 および 5.7 Hz、2H)、4.52 (tt、12.0 および 1.3 Hz、4H)

【0066】

本明細書において示された式の各々は、(1) 他の可変の基、置換基または数値係数を一定に保持しつつ、可変の基、置換基または数値係数の 1 つのために規定された範囲内から選択し、(2) 他のものを一定に保持しつつ、他の可変の基、置換基または数値係数の各々に関する規定された範囲内から同じ選択を順に実施することにより当該式において形成され得る別個の個々の化合物の各々およびすべてを表現している。範囲によって記載された群のメンバーの 1 つのみの可変の基、置換基または数値係数のいずれかのために規定された範囲内で行われる選択に加えて、複数の化合物は、基、置換基または数値係数の全群の 1 つより多いが、すべてより少ないメンバーを選択することにより記載してもよい。可変の基、置換基または数値係数のいずれかのために規定された範囲内で行われる選択が、(i) 範囲によって記載された全群のメンバーの 1 つのみ、または (ii) 全群の 1 つより多いが、すべてより少ないメンバーを含む下位群である時、選択されたメンバーは、下位群を形成するために選択されない全群のメンバーを省くことにより選択される。化合物または複数の化合物は、こうした事態において、下位群を形成するために省かれたメンバーが全群には存在しない場合を除き、当該可変の基のために規定された範囲の全群に言及する可変の基、置換基または数値係数の 1 つ以上の定義によって特徴付けられ得る。

【0067】

数値の範囲を本明細書において挙げる場合、その範囲は、その終点およびその範囲内のすべての個々の整数および端数を含み、より狭い範囲の各々が明示的に挙げられるならば、同じ程度に指定範囲内の値のより大きい群の下位群を形成するために終点、内部の整数および端数の種々の可能なすべての組み合わせによって形成されるより狭い範囲の各々も

10

20

30

40

50

範囲内に含む。指定値より大きいとして数値の範囲を本明細書において指定する場合、その範囲は、それにもかかわらず有限であり、本明細書に記載された本発明の文脈内で使用できる値によってその上限について制限される。指定値より小さいとして数値の範囲を本明細書において指定する場合、その範囲は、それにもかかわらず非零値によってその下限について制限される。

【0068】

本明細書において、明示的に別段に規定されない限り、または本明細書において挙げられた使用法、量、サイズ、範囲および他の量ならびに特徴の文脈によって逆に指示されないかぎり、特に「約」という用語によって修飾された時、「約」という用語は、正確であってもよいが、正確である必要がなく、許容差、換算係数、丸めおよび測定誤差など、ならびに本発明の文脈内で指定値に機能的なおよび/または実施可能な同等性を有する指定値外の値を指定値内に含めることを反映して、近似および/または規定より(所望に応じて)大きくても、またはより小さくてもよい。



10

【0069】

幾つの特徴を含む(*comprising*)、含む(*including*)、含有する(*containing*)、有する(*having*)、幾つの特徴から構成される(*being composed of*)、または、幾つの特徴によって構成される(*being constituted by*)として本発明の実施形態を陳述するか、または説明する場合、陳述または説明が明示的に規定しない限り、明示的に陳述または説明された本明細書の特徴に加えて1つ以上の特徴が本実施形態の中に存在してもよいことが理解されるべきである。しかしながら、本明細書の代替実施形態は、幾つの特徴から本質的になる(*consisting essentially of*)として陳述または説明されてもよく、その実施形態において、動作原理を、あるいは実施形態の際立った特徴を、著しく変更するであろう特徴はそこに存在しない。本発明の更なる代替実施形態は、幾つの特徴からなる(*consisting of*)として陳述または説明されてもよく、その実施形態において、あるいはその実体のない変形において、明確に陳述または説明された特徴のみが存在する。

20

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2010/047632</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07C 51/41(2006.01)i, C07C 41/00(2006.01)i, C07C 65/21(2006.01)i, C08G 73/06(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C 51/41; C07C 65/21; C07C 6500; C07C 51/347; C07C 63/06; C07C 51/367		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: fluorinated ether,aromatic acid, halogenated aromatic acid, alcoholate, copper, diamine, m-basic salt.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008-079218 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 03 July 2008 See claims 1 - 20	1-20
Y	US 6288271 B1 (GUTMAN; ARIE L. et al.) 11 September 2001 See claims 1 - 5, 8, 9; column 4, line 16 - 52	1-20
A	US 6849762 B2 (FABIAN KAI et al.) 01 February 2005 See claim 1; column 6, line 6 - 27	1-20
A	WO 2008-082551 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 July 2008 See claims 1 - 6, 10 - 20	1-20
A	WO 2008-082510 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 July 2008 See claims 1 - 18	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 27 JUNE 2011 (27.06.2011)		Date of mailing of the international search report <b>28 JUNE 2011 (28.06.2011)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer JEONG, Sei Joon Telephone No. 82-42-481-8270 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2010/047632**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008-079218 A1	03.07.2008	AT 477231 T	15.08.2010
		CN 101563313 A	21.10.2009
		DE 602007008477 D1	23.09.2010
		EP 2125687 A1	02.12.2009
		EP 2125687 B1	11.08.2010
		JP 2010-513503 A	30.04.2010
		JP 2010-513503 T	30.04.2010
		KR 10-2009-0101266 A	24.09.2009
		US 2010-105860 A1	29.04.2010
		WO 2008-079218 A1	03.07.2008
		US 6288271 B1	11.09.2001
EP 0977723 A1	09.02.2000		
EP 0977723 B1	16.01.2002		
EP 0996616 A1	03.05.2000		
EP 0996616 B1	12.05.2004		
ES 2172130 T3	16.09.2002		
JP 2001-521550 A	06.11.2001		
JP 2001-521550 T	06.11.2001		
US 2002-0133013 A1	19.09.2002		
US 6316627 B1	13.11.2001		
US 6538138 B1	25.03.2003		
US 6593486 B2	15.07.2003		
WO 98-47853 A1	29.10.1998		
WO 99-02498 A1	21.01.1999		
US 6849762 B2	01.02.2005	AT 315549 T	15.02.2006
		AU 2001-81785 A1	03.12.2001
		BR 0110488 A	01.04.2003
		CA 2409853 A1	22.11.2002
		DE 10025700 A1	29.11.2001
		DE 50108686 D1	06.04.2006
		EP 1309538 A2	14.05.2003
		EP 1309538 B1	11.01.2006
		JP 2003-534319 A	18.11.2003
		JP 2003-534319 T	18.11.2003
		KR 10-2003-0005394 A	17.01.2003
		PL 358691 A1	09.08.2004
		US 2003-176721 A1	18.09.2003
		WO 01-90062 A2	29.11.2001
WO 01-90062 A3	29.11.2001		
WO 2008-082551 A1	10.07.2008	CN 101568511 A	28.10.2009
		CN 101568511 A	28.10.2009
		EP 2109598 A1	21.10.2009
		JP 2010-513510 A	30.04.2010
		JP 2010-513510 T	30.04.2010
		KR 10-2009-0101264 A	24.09.2009
		US 2010-048856 A1	25.02.2010

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2010/047632**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2008-082551 A1	10.07.2008
WO 2008-082510 A1	10.07.2008	CN 101568512 A	28.10.2009
		CN 101568512 A	28.10.2009
		EP 2125688 A1	02.12.2009
		JP 2010-513504 A	30.04.2010
		JP 2010-513504 T	30.04.2010
		KR 10-2009-0101267 A	24.09.2009
		US 2010-004422 A1	07.01.2010

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヨーアヒム・ツェー・リッター

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . ブロードベントロード 1 2 1

(72)発明者 ケネス・ジー・モロイ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホッケシン . コボットドライブ 5 4 9

(72)発明者 ジョエル・エム・ポリーノ

アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 9 2 1 . エルクトン . ヘンリーウェイ 1 0

(72)発明者 サービィ・マハジャン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 1 . ニューアーク . オデッサウェイ 2 1 5

Fターム(参考) 4G169 AA06 AA09 BA21A BA21B BA27A BA27B BB08A BB08B BB10A BB12A  
BC31A BC31B BD06A BD06B BD08A BD12A BD13A BD13B BD14A BE15A  
BE15B CB25 CB71 DA02 FC04 FC08  
4H006 AA02 AC43 BA05 BA46 BB41 BB42 BC34 BJ50 BM10 BM71  
BP30 BS30  
4H039 CA61 CD20 CD30