



(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 201114732 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 01 日

---

(21)申請案號：099129605 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日  
(51)Int. Cl. : C07C41/01 (2006.01) C07C43/174 (2006.01)  
(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,194  
(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)；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：15 項 圖式數：0 共 35 頁

---

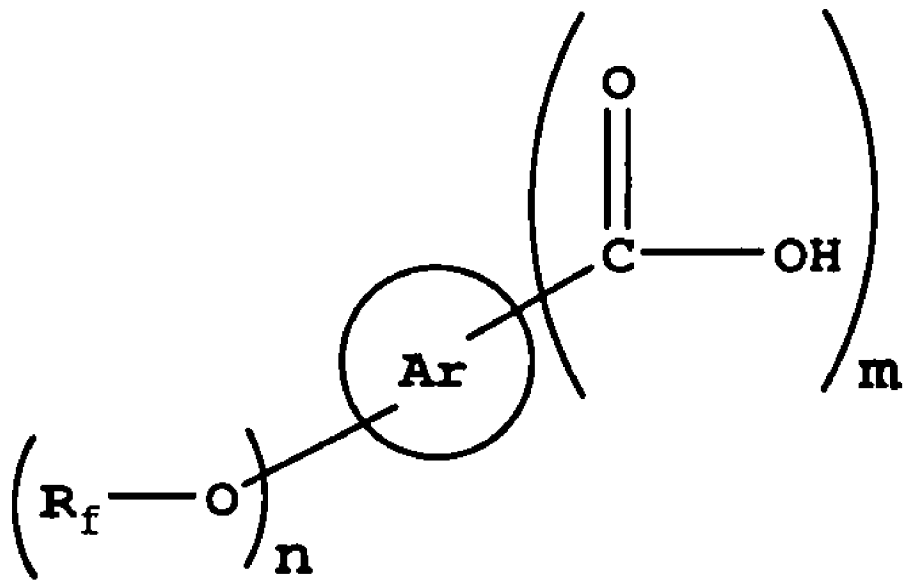
(54)名稱

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

芳香酸之氟化醚係由反應混合物中的鹵化芳香酸製成，其中該反應混合物包含一價銅或二價銅源與配位至銅的一二酮配位子。利用此處所述之方法製得之芳香酸之氟化醚可應用於，舉例而言，纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件、紙張與紙板、石材以及瓷磚，以提供抗汗、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，可達成更持久的抗汗、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 201114732 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 01 日

---

(21)申請案號：099129605 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日  
(51)Int. Cl. : C07C41/01 (2006.01) C07C43/174 (2006.01)  
(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,194  
(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)；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：15 項 圖式數：0 共 35 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

芳香酸之氟化醚係由反應混合物中的鹵化芳香酸製成，其中該反應混合物包含一價銅或二價銅源與配位至銅的一二酮配位子。利用此處所述之方法製得之芳香酸之氟化醚可應用於，舉例而言，纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件、紙張與紙板、石材以及瓷磚，以提供抗汗、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，可達成更持久的抗汗、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

## 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 61/239,194 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】

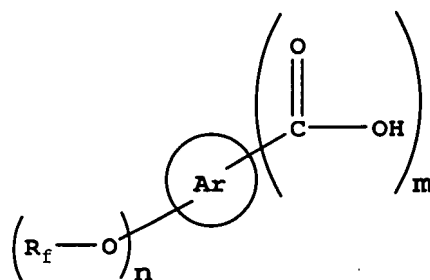
氟化有機化合物已被廣泛地應用，像是用於表面處理、作為合成例如醫藥品之中間體以及作為合成具有高價值特性聚合物之單體。特別是，作為化合物或作為聚合物之成分，其係用於使材料具抗汗、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性，特別是在纖維相關產業中。一般來說，氟化化合物係用於局部處理，但由於材料會因為磨損與清洗而損耗，故其有效性隨著時間減弱。

因此，仍存在一種提供具有改良與更持久之抗汗及抗油性之聚合材料的需求。

### 【發明內容】

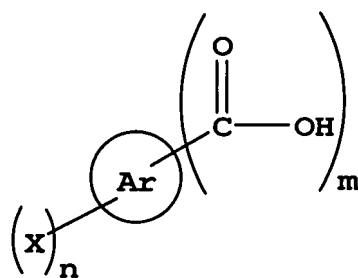
此處所揭露者包括新穎之芳香酸之氟化醚、製備芳香酸之氟化醚之方法、製備可由此類氟化醚轉化而得之產物之方法、此類方法之用途以及由此類方法獲得或可獲得之產物。

本方法之一實施例為提供一種製備芳香酸之氟化醚的方法，該醚之結構係由下式I之結構表示：



其中 Ar 為一 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 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，且其中 R<sub>f</sub> 為一氟化之烷基、烷芳基、芳烷基或芳基，其可選擇性包含一或多個醚鍵聯 -O-，惟其前提係 R<sub>f</sub> 非經由一 CF<sub>2</sub> 基或一 CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 基連接至式 I 中醚基之氧，包括：

(a) 使下式 II 之結構所表示之鹵化芳香酸：



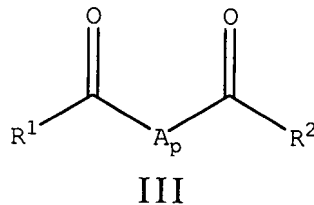
其中各 X 係獨立之 Cl、Br 或 I，以及 Ar、n 與 m 係定義如前，與下列物質接觸

(i) 每鹵化芳香酸當量中，總量從約 n+m 至約 n+m+1 當量之醇鹽 R<sub>f</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup> (其中 M 為 Na 或 K)，在極性非質子性溶劑或

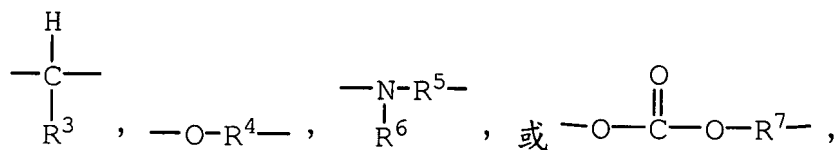
$R_fOH$ 為溶劑中；

(ii) 一價銅或二價銅源；以及

(iii) 一配位到銅的二酮配位子，例如下式III結構所示者：



其中A為



$R^1$ 與 $R^2$ 為各自獨立選自於經取代與未取代之 $C_1$ - $C_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；與經取代與未取代之 $C_6$ - $C_{30}$ 芳基與雜芳基官能基；

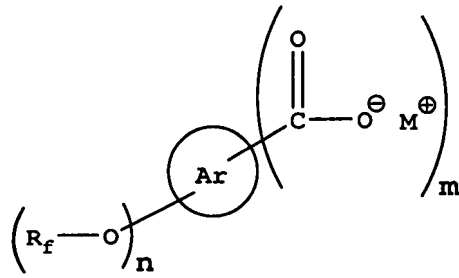
$R^3$ 為選自於H；經取代與未取代之 $C_1$ - $C_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；與經取代與未取代之 $C_6$ - $C_{30}$ 芳基與雜芳基官能基；及一鹵素；

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 為各自獨立的H或一經取代或未取代之 $C_1$ - $C_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；以及

$p=0$ 或 $1$ ；

以形成一反應混合物；

(b) 加熱該反應混合物以形成步驟(a)之產物的 $m$ -鹼式鹽，其係由下式III之結構所表示：



III

(c)任意將式III的m-鹼式鹽從其所形成的反應混合物內分離出來；以及

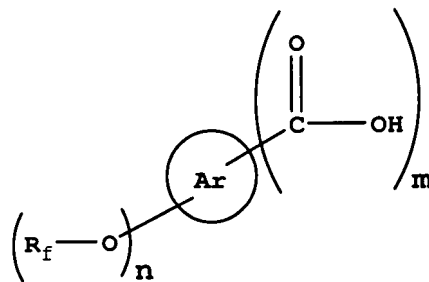
(d)將該式III之m-鹼式鹽與酸接觸以由此形成一芳香酸之一氟化醚。

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，可達成更持久的抗汙、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

### 【實施方式】

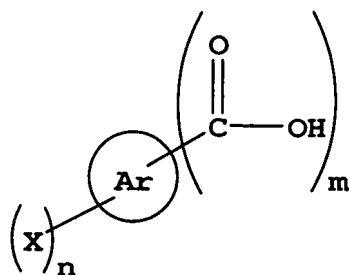
此處所揭露者提供一種製備芳香酸之氟化醚的方法，該醚係由下式I之結構表示：



I

其中 Ar 為  $C_6 \sim C_{20}$  之單環或多環芳香核，n 與 m 係為各自獨立之非零數值，n+m 係小於或等於 8，且其中  $R_f$  為一氟化之烷基、烷芳基、芳烷基或芳基，其可選擇性包含一或多個醚鍵聯 -O-，惟其前提係  $R_f$  非經由 - $CF_2$  基或 - $CF_2CH_2CH_2$  基連接至式 I 中醚基之氧，包含：

(a) 使下式 II 之結構所表示之鹵化芳香酸：



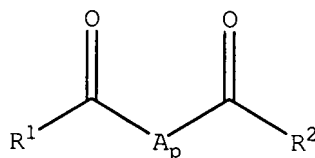
II

其中各 X 係獨立之 Cl、Br 或 I，以及 Ar、n 與 m 係定義如前，與下列物質接觸

(i) 於一極性非質子性溶劑中或一作為溶劑之  $R_fOH$  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)；

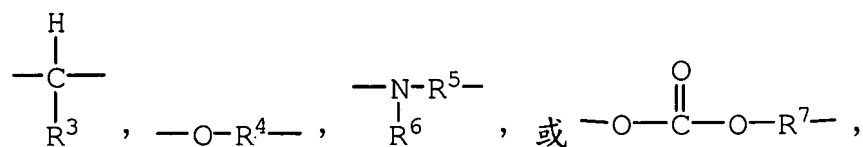
(ii) 一價銅或二價銅源；以及

(iii) 一配位到銅的二酮配位子，例如下式 III 結構所示者：



III

其中 A 為



$\text{R}^1$ 與 $\text{R}^2$ 為各自獨立選自於經取代與未取代之 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；與經取代與未取代之 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 芳基與雜芳基官能基；

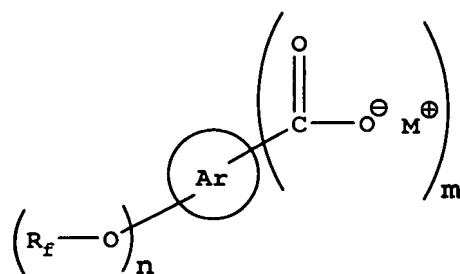
$\text{R}^3$ 為選自於H；經取代與未取代之 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；經取代與未取代之 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 芳基與雜芳基官能基；與一鹵素；

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 與 $\text{R}^7$ 為各自獨立H或一經取代或未取代之 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ 正烷基、異烷基與三級烷基官能基；以及

$p=0$ 或 $1$ ；

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，係以如下式IV之結構所示：



IV

(c)任意將式IV的 $m$ -鹼式鹽從其所形成的混合物內分離出來；以及

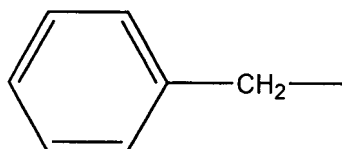
(d)將式IV的 $m$ -鹼式鹽與酸接觸，以由此形成芳香酸的氟化醚。

於本文中，用語「烷基」表示由烷類之任一碳原子移除

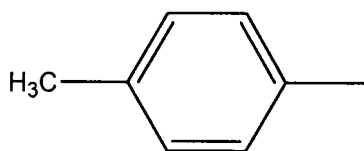
一氫原子所衍生的單價基團： $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 其中 $x \geq 1$ 。

於本文中，用語「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，用語「芳烷基」表示具有芳基之烷基。如苄基即為一實例，即原子團



於本文中，用語「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) (即 2,4,6-三甲苯基) 以及 2,6-二異丙苯基 (即  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -原子團)。

$\text{R}_f$ 之實例包括但不限於：

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b$ - 其中  $a$ =從 0 到 15 之一整數，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；

$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -、

$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{C}$ -、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ 、

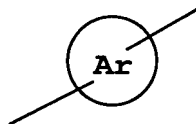
$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ ，以及

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ ；以及

五氟苯基。

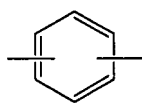
在式 I、II 與 IV 中，Ar 為一  $C_6\sim C_{20}$  單環或多環芳香核；n 與 m 為各自獨立的一非零數值，且  $n+m$  小於等於 8；且在式 II 中，各 X 為獨立的 Cl、Br 或 I。

如下所示之原子團

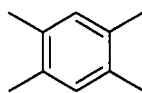


係為  $n+m$  價之  $C_6\sim C_{20}$  之單環或多環芳香核，其係藉由從一個芳香環(若該結構為多環者，則為多個芳香環)上不同的碳原子移除  $n+m$  個氫所形成。原子團「Ar」可為經取代或未取代；當為未取代，其僅包含碳與氫。

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  $n=m=2$ 。

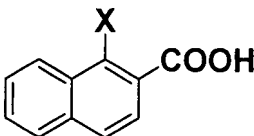
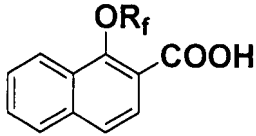
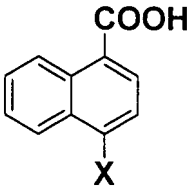
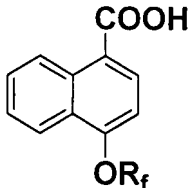
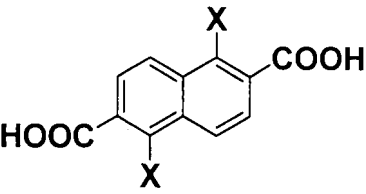
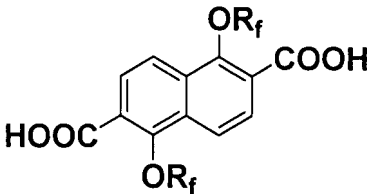


於本文中之用語「m-鹼式鹽」，係指由每一分子中含有 m 個酸基，且酸基具有可置換之氫原子之酸所形成的鹽。

用於本發明之方法中的起始材料的各種鹵化芳香酸均為商業上可購得者。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。

其他可用作本發明之方法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，其中藉由本發明之方法所製得之對應芳香酸之醚乃示於右欄：

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


在步驟(a)中，於極性非質子性溶劑內或以  $R_fOH$  為溶劑內，將一鹵化芳香酸與醇鹽  $R_fO^-M^+$  接觸，其中  $R_f$  定義如上，且  $M$  為  $Na$  或  $K$ ；一一價銅或二價銅源；與一配位到銅的配位子，其中該配位子包含一 Schiff 鹼。

該醇較佳可為  $R_fOH$ ，或其可為不比  $R_fOH$  更酸之醇。適合之醇的實例包括但不限於甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇以及苯酚，惟其前提係該醇不比  $R_fOH$  更酸。

該溶劑亦可為極性質子性或極性非質子性溶劑或質子性

或極性非質子性溶劑之混合物。於本文中，極性溶劑係指其組成分子具有非零偶極矩之溶劑。於本文中，極性質子性溶劑係指其組成分子含有O-H或N-H鍵之極性溶劑。於本文中，極性非質子性溶劑係指其組成分子不含O-H或N-H鍵之極性溶劑。除醇之外，適用於此處之極性溶劑之非限制性實例包括四氫呋喃、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺以及二甲基乙醯胺。

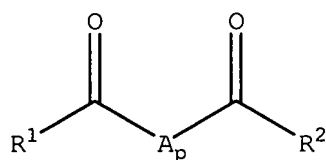
於步驟(a)中，鹵化芳香酸較佳係與，相對於每當量之鹵化芳香酸，一總量為從約 $n+m$ 至約 $n+m+1$ 當量之醇鹽 $RO^-M^+$ 接觸。介於 $m$ 與 $m+1$ 間之當量係用於形成該 $m$ -鹼式鹽，而介於 $n$ 與 $n+1$ 間之當量係用於置換反應。醇鹽之總量較佳係不超過 $n+m+1$ 。為避免還原反應，醇鹽之總量較佳係不少於 $m+n$ 。本文中所使用的一「當量」是指與一莫耳氫離子反應的醇鹽 $RO^-M^+$ 的莫耳數；對一酸來說，一當量是指供應一莫耳氫離子的酸莫耳數。

如上所述，在步驟(a)中，亦於配位至銅之二酮配位子的存在下將鹵化芳香酸與一價銅或二價銅源接觸。銅源與配位子可依序加至反應混合物，或可先單獨混合(例如在乙腈或水之溶液中)後一同添加。

銅源為一價銅鹽、二價銅鹽或其混合物。實例包括但不限於 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$ 以及 $Cu(NO_3)_2$ 。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 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、

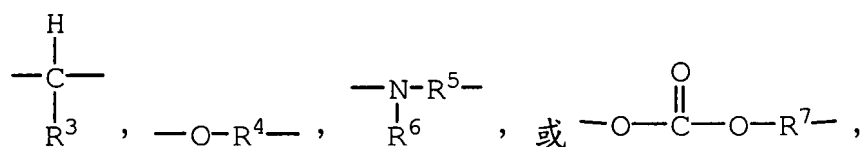
CuI、Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CuNO<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>以及Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。若起始鹵化芳香酸為氯苯甲酸，則可選用者包括CuBr、CuI、CuBr<sub>2</sub>以及CuI<sub>2</sub>。可選擇是否於步驟(a)之前，添加一經量測之量(每莫耳CuI約0.25莫耳之O<sub>2</sub>)以將CuI溶解於二胺/醇溶液中。對於大部分系統而言，CuBr與CuBr<sub>2</sub>一般係較佳之選擇。銅之使用量一般係鹵化芳香酸之莫耳數之約0.1至約5莫耳%之間。

該配位子可為下式III結構所示的二酮：



III

其中A為



R<sup>1</sup>與R<sup>2</sup>為各自獨立選自於經取代與未取代之C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>正烷基、異烷基與三級烷基官能基；與經取代與未取代之C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基與雜芳基官能基；

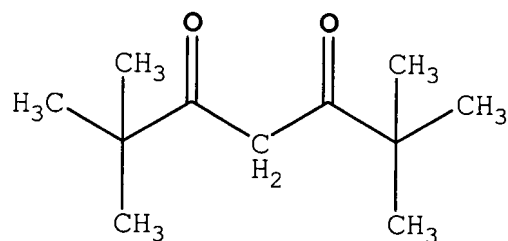
R<sup>3</sup>為選自於H；經取代與未取代之C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>正烷基、異烷基與三級烷基官能基；經取代與未取代之C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基與雜芳基官能基；以及一鹵素；

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>與R<sup>7</sup>為各自獨立的H或一經取代或未取代之C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>正烷基、異烷基與三級烷基官能基；而p=0或1。

用於上述之二酮中針對烷基或芳基官能基的用語「未取

代」代表該烷基或芳基只包含碳與氫的原子。然而在一經取代烷基或芳基官能基中，一或多個氧或硫原子可任意取代任一或多個鏈中或環中的碳原子，假設所產生的結構不包含-O-O-或-S-S-部分，且假設碳原子不會鍵結到超過一個雜原子。在一較佳實施例中， $R^3$ 為H。

在一實施例中，適用於此作為配位子的二酮為2,2',6,6'-四甲基庚二酮-3,5 (式V)：



V

適用於此作為配位子的其他二酮包含2,4-戊二酮與2,3-戊二酮，但不限於此。

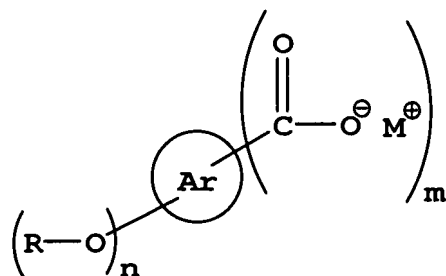
適合用於此處之配位子可選自前揭名稱或結構所述之整個配位子族群中之一個、多個或全部成員。

適合用於此處之各種銅源及配位子可由本領域已知的方法製備，抑或可購自供應商，例如 Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)、City Chemical (West Haven, Connecticut)、Fisher Scientific (Fairlawn, New Jersey)、Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri) 或 Stanford Materials (Aliso Viejo, California)。

在各種實施例中，相對於每莫耳之銅，配位子之提供量可為約1至約8，較佳係約1至約2莫耳當量。在其他實施例

中，配位子莫耳當量對鹵化芳香酸莫耳當量之比例可小於或等於約0.1。於本文中，用語「莫耳當量」係指與一莫耳的銅作用之配位子莫耳數。

在步驟(b)中，將反應混合物加熱，以形成如下式IV結構所示的m-鹼式鹽：



IV

步驟(a)與(b)之反應溫度較佳係介於約40及約120°C之間，更佳係介於約50及約90°C之間。一般而言，步驟(a)所需之時間係從約0.1至約1小時。步驟(b)所需之時間通常係從約1至約100小時。根據特定之材料，最佳時間與溫度可能會改變。於反應期間，理想狀態係將氧氣排除。於進行選擇性之步驟(c)之前以及於進行步驟(d)中酸化作用之前，通常可使溶液冷卻。

芳香酸之醚的m-鹼式鹽之後於步驟(d)中與酸接觸，以將其轉化為羥基芳香酸產物。具有足夠強度可以質子化m-鹼式鹽之任何一種酸皆適用。實例包括但不限於鹽酸、硫酸及磷酸。

在一實施例中，該一價銅或二價銅源係選自於由CuBr、CuBr<sub>2</sub>與其混合物所構成的群組；該配位子係選自於由N,N'-二苄基-2,3-二亞胺基丁烷與N,N'-二(三氟基甲基苯

基)-2,3-二亞胺基乙烷；與該一價銅或二價銅源係與兩莫耳當量配位子結合。

由此處所述之方法製得之芳香酸之氟化醚可製成纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件(molded parts)、紙張與紙板、石材以及瓷磚，以提供抗汙、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，可達成更持久的抗汙、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

前述方法亦可供使用者利用所獲得之芳香酸之氟化醚進行有效率的產物合成，例如由其得到之化合物、單體、寡聚物或聚合物。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、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。

如前所述，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，或是吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二羥基-對伸苯基)聚合物。

藉由此處所揭示之方法所製得之式I化合物或其二酯，

特別是其二甲基酯，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、聚醯亞胺以及聚苯並咪唑。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，於兩相的介面處進行聚合反應。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。

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至約110°C下混合單體, 然後在145°C下形成寡聚物, 然後在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並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)聚合物或吡啶並雙咪唑-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-吡啶並[2,3-d: 5,6-d']雙咪唑)聚合物。然而, 其吡啶並雙咪唑部分可被苯並雙咪唑、苯並雙噻唑、苯並雙呋唑、吡啶並雙噻唑及吡啶並雙呋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)吡啶並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:

吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶並雙咪唑-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：吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶並雙噻唑-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：吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或吡啶並雙喹唑-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：吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及吡啶並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯並雙咪唑-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：苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯並雙噻唑-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：苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)；

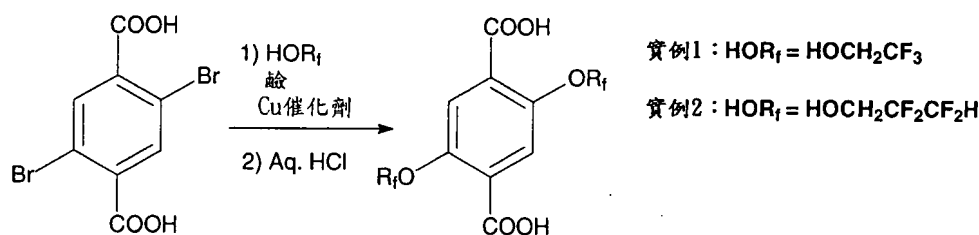
苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；以及/或

選自於由如後所列者所組成之群組中的單元：苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對伸苯基)、苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對伸苯基)、苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對伸苯基)、苯並雙喹唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對伸苯基)以及苯並雙喹唑-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。

縮寫的意義如下：「mL」代表毫升、「g」代表公克、「mmol」代表毫莫耳、「N」代表正(normal)而「THF」代表四氫呋喃。



## 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 mL之THF的8 mL之2,2,2-三氟乙醇(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>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<sub>2</sub> (0.092 mmol)與2,2',6,6'-四甲基庚二酮-3,5 (0.19 mmol)、溶於1.5毫升CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH的溶液。對所形成的淡藍色漿體於60°C下加熱四天。加入HCl水溶液(1 N)以使產物沉澱。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2,5-雙(2,2,2-三氟乙氧基)對苯二甲酸之無色微晶體。

## 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  $\text{CuBr}_2$  (0.13 mmol) 與 2,4-戊二酮 (0.22 mmol)、溶於 0.5 克  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  的混合物添加至溶液中。對所形成的淡藍色漿體於  $60^\circ\text{C}$  下加熱兩天。產物 2,5-二(2,2,3,3-四氟丙氧基)對苯二甲酸係藉著以 0.5 N 鹽酸處理冷卻後的反應產物、接著以水處理，然後再以水沖洗沉澱物，因而分離出來。

此處所揭示之式 (formulae) 的任一者係描述不同且獨立化合物之任一者以及全部，且該等化合物可藉由以下方式形成於該式：(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，而將其他可變之原子團、取代基或數值係數之全部保持不變，以及 (2) 於給定的範圍中，依序進行相同選擇，以選擇其他可變之原子團、取代基或數值係數之每一者，而將其他者保持不變。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選擇。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表示不存在整個群組中。

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代表，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、換算因數、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：99129605

※ 申請日：99.9.1

※IPC 分類：C07C <sup>41/51</sup> (2006.01)

<sup>43</sup>/<sub>174</sub> (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

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：

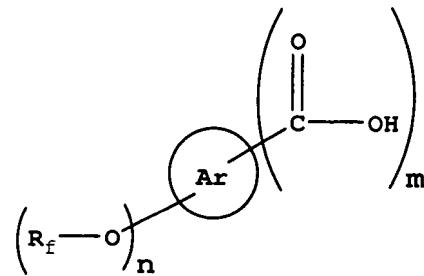
芳香酸之氟化醚係由反應混合物中的鹵化芳香酸製成，其中該反應混合物包含一一價銅或二價銅源與配位至銅的一二酮配位子。利用此處所述之方法製得之芳香酸之氟化醚可應用於，舉例而言，纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件、紙張與紙板、石材以及瓷磚，以提供抗汙、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗汙、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

三、英文發明摘要：

Fluorinated ethers of aromatic acids are produced from halogenated aromatic acids in a reaction mixture containing a copper (I) or copper (II) source and a diketone ligand that coordinates to copper. The fluorinated ethers of aromatic acids made using the process described herein 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：

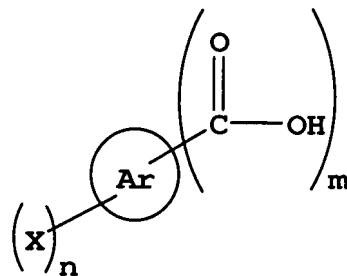
1. 一種製備一芳香酸之一氟化醚的方法，該醚係由下式I之結構所表示：



I

其中 Ar 為一  $C_6 \sim C_{20}$  之單環或多環芳香核，n 與 m 係為各自獨立之非零數值， $n+m$  係小於或等於 8，且其中  $R_f$  為一氟化之烷基、烷芳基、芳烷基或芳基，其可選擇性包含一或多個醚鍵聯 -O-，惟其前提係  $R_f$  非經由一  $CF_2$  基或一  $CF_2CH_2CH_2$  基連接至式 I 中醚基之氧，包含：

- (a) 使下式 II 之結構所表示之鹵化芳香酸：



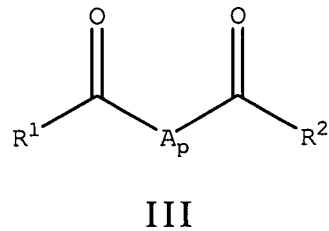
II

其中各 X 係獨立之 Cl、Br 或 I，以及 Ar、n 與 m 係定義如前，與下列物質接觸

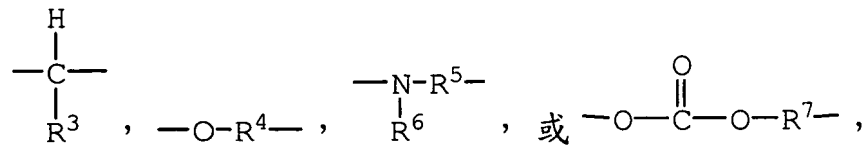
- (i) 每鹵化芳香酸當量中，總量從約  $n+m$  至約  $n+m+1$  當量之醇鹽  $R_fO^-M^+$  (其中 M 為 Na 或 K)，在極性非質子性溶劑或  $R_fOH$  為溶劑中；

- (ii) 一價銅或二價銅源；以及

(iii) 配位至銅的一二酮配位子，其係以如下式 III 的結構所示：



其中 A 為



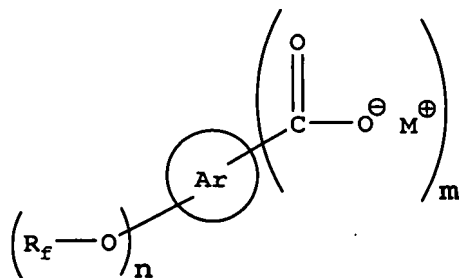
$\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  為各自獨立選自於經取代與未取代之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$  正烷基、異烷基與三級烷基官能基；以及經取代與未取代之  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  芳基與雜芳基官能基；

$\text{R}^3$  係選自於 H；經取代與未取代之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$  正烷基、異烷基與三級烷基官能基；經取代與未取代之  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  芳基與雜芳基官能基；與一鹵素；

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  與  $\text{R}^7$  為各自獨立的 H 或一經取代或未取代之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$  正烷基、異烷基與三級烷基官能基；且  $p=0$  或 1；

以形成一反應混合物；

(d) 將反應混合物加熱以形成步驟 (a) 產物的 m-鹼式鹽，如以下式 IV 結構所示：



## IV

(c)任意將式IV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IV的m-鹼式鹽與酸接觸，以由此形成芳香酸的氟化醚。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中R<sub>f</sub>係選自於由如後所列者所組成之群組：

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-，其中a=從0到15的一整數，而b=1、3或4；

HCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>c</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-，其中c=從0到15的一整數，而d=1、3或4；

CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-以及

CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-，其中e=從1到12之一整數；

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-、

(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFH)(F)(CF<sub>3</sub>)C-、

(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFH)(F)(CF<sub>3</sub>)CCH<sub>2</sub>-、

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)C(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>)(F)C-，以及

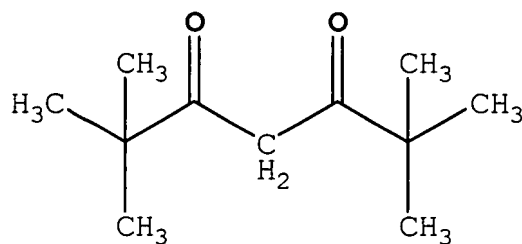
(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)C(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>)(F)CCH<sub>2</sub>-；以及

五氟苯基。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹵化芳香酸係選自於由如後所列者所組成之群組：2-溴苯甲酸、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。

4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，於步驟(a)中，對每當量之該鹵化芳香酸，加入一總量為約 $n+m$ 至 $n+m+1$ 正當量(normal equivalents)之醇鹽 $R_fO^-M^+$ 至該反應混合物。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該銅源包括一價銅鹽、二價銅鹽或其混合物。
6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該銅源係選自於由 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 及其混合物所組成之群組。
7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該配位子為2,4-戊二酮、2,3-戊二酮或2,2',6,6'-四甲基庚二酮-3,5(式V)



V。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，更包括一步驟，其係於將該銅源與該配位子加入該反應混合物之前，先結合該銅源與該配位子。

9. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該銅源包括CuBr或CuBr<sub>2</sub>。
10. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中基於該鹵化芳香酸之莫耳數，銅之提供量係介於約0.1與約5莫耳%之間。
11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中相對於每莫耳之銅，該配位子之提供量係介於約1與約2莫耳當量之間。
12. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹵化芳香羧基酸包含2,5-二溴對苯二甲酸或2,5-二氯對苯二甲酸；該銅源包含CuBr、CuBr<sub>2</sub>或CuBr與CuBr<sub>2</sub>的混合物；該銅源之提供量根據鹵化芳香酸莫耳數係介於約0.1與約5莫耳%之間；該配位子為2,4-戊二酮、2,3-戊二酮或2,2',6,6'-四甲基庚二酮-3,5；以及相對於每莫耳之銅，該配位子之提供量係介於約1與約2莫耳當量之間。
13. 如申請專利範圍第1項所述之方法，更包含一步驟，其係使該芳香酸之醚進行一反應，以由其製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物。
14. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中一經製備之聚合物包括由如後所列者組成之群組之至少一者：吡啶並雙咪唑(pyridobisimidazole)、吡啶並雙噻唑(pyridobisthiazole)、吡啶並雙𠵼唑(pyridobisoxazole)、苯並雙咪唑(benzobisimidazole)、苯並雙噻唑(benzobisthiazole)及苯並雙𠵼唑(benzobisoxazole)部分

(moiety)。

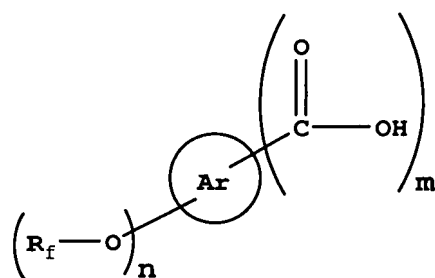
15. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中一經製備之聚合物包括一氟化吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)聚合物或一氟化吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基-對伸苯基)聚合物。

## 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