



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102596884 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

---

(21) 申请号 201080049696. 7 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2010. 09. 02 *C07C 51/41* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C07C 41/00* (2006. 01)  
61/239102 2009. 09. 02 US *C07C 65/21* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C08G 73/06* (2006. 01)  
2012. 05. 02  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2010/047632 2010. 09. 02  
(87) PCT申请的公布数据  
W02011/028872 EN 2011. 03. 10  
(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司  
地址 美国特拉华州  
(72) 发明人 J·C·里特 K·G·莫罗伊  
J·M·波利诺 S·马哈詹  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 邹雪梅 李炳爱

权利要求书 3 页 说明书 14 页

---

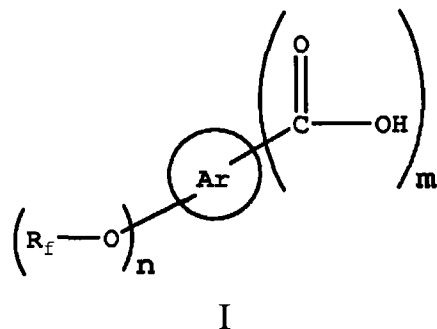
(54) 发明名称

用于合成芳族酸的氟化醚的方法

(57) 摘要

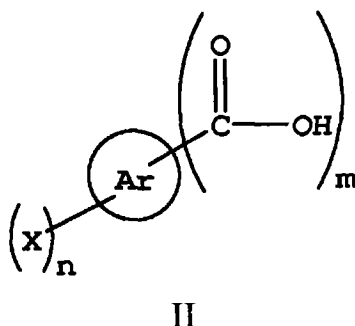
在包含铜(I)或铜(II)源以及与铜配位的二胺配体的反应混合物中,由卤代芳族酸来制备芳族酸的氟化醚。采用本文所述方法制得的芳族酸的氟化醚可应用于例如纤维、丝纱、地毯、衣物、薄膜、模塑部件、纸材和纸板、石材和瓷砖以提供防垢性、防水性和防油性。通过将芳族酸的氟化醚或其二酯掺入到聚合物主链中可获得更持久的防垢性、防水性和防油性以及改善的阻燃性。

1. 用于制备芳族酸的氟化醚的方法,所述醚由下式 I 的结构表示:



其中 Ar 为  $C_6 \sim C_{20}$  单环或多环芳基核, n 和 m 各自独立地为非零值, n+m 小于或等于 8, 并且其中  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键 -O- 的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基, 前提条件是  $R_f$  不經由  $CF_2$  基团或  $CF_2CH_2CH_2$  基团连接式 I 中的醚氧, 所述方法包括:

(a) 使由下式 II 的结构表示的卤代芳族酸



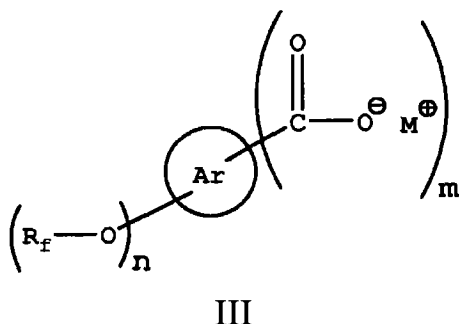
其中每个 X 独立地为 Cl、Br 或 I, 并且 Ar、n 和 m 如上所述, 与以下物质接触以形成反应混合物:

(i) 在极性非质子性溶剂中或在作为溶剂的  $R_fOH$  中, 每当量卤代芳族酸总计约 n+m 至约 n+m+1 当量的醇盐  $R_fOM^+$  (其中 M 为 Na 或 K);

(ii) 铜 (I) 或铜 (II) 源; 和

(iii) 与铜配位的二胺配体,

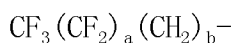
(b) 加热所述反应混合物以形成步骤 (a) 产物的 m- 碱式盐, 其由下式 III 的结构表示:



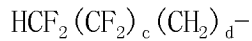
(c) 任选将式 III 的 m- 碱式盐从在其中形成所述 m- 碱式盐的反应混合物中分离出来; 以及

(d) 使所述式 III 的 m- 碱式盐接触酸以由此形成芳族酸的氟化醚。

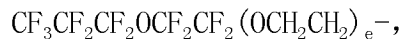
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中  $R_f$  选自:



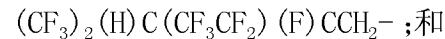
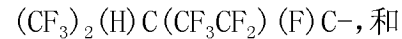
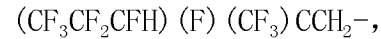
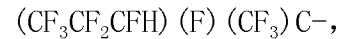
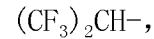
其中 a = 0 至 15 的整数, 并且 b = 1, 3 或 4;



其中  $c = 0$  至 15 的整数, 并且  $d = 1, 3$  或 4;



其中  $e = 1$  至 12 的整数;



五氟苯基。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述卤代芳族酸选自 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- 二氯对苯二酸、2- 氯 -5- 硝基苯甲酸、2,5- 二溴对苯二酸和 2,5- 二氯对苯二酸。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (a) 中, 将每当量卤代芳族酸总计约  $n+m$  至  $n+m+1$  标准当量的  $\text{R}_f\text{O}^+\text{M}^-$  加入到所述反应混合物中。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述铜源包括 Cu(I) 盐、Cu(II) 盐或它们的混合物。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述铜源选自 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>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 以及它们的混合物。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述配体包括环己二胺。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述配体包括 N, N' - 取代的二胺。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述配体包括 N, N' - 二正烷基乙二胺或 N, N' - 二正烷基 -1,2- 环己二胺。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中所述配体选自 N, N' - 二甲基乙二胺、N, N' - 二乙基乙二胺、N, N' - 二正丙基乙二胺、N, N' - 二丁基乙二胺、N, N' - 二甲基 -1,2- 环己二胺、N, N' - 二乙基 -1,2- 环己二胺、N, N' - 二正丙基 -1,2- 环己二胺、以及 N, N' - 二丁基 -1,2- 环己二胺。

11. 根据权利要求 1 的方法, 还包括在将所述铜源和所述配体加入到所述反应混合物中之前将它们进行混合的步骤。

12. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述铜源包括 CuBr 或 CuBr<sub>2</sub>。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于卤代芳族酸的摩尔数计, 以介于约 0.1mol% 和约 5mol% 之间的量提供铜。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中以每摩尔铜介于约一和约二摩尔当量之间的量提供所述配体。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述卤代芳族羧酸包括 2,5- 二溴对苯二酸或 2,5- 二氯对苯二酸; 所述铜源包括 CuBr、CuBr<sub>2</sub>、或 CuBr 和 CuBr<sub>2</sub> 的混合物; 基于卤代芳族酸的摩尔数计, 以介于约 0.1mol% 和约 5mol% 之间的量提供所述铜源; 所述配体选自 N, N' - 二

甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二正丙基乙二胺、N,N'-二丁基乙二胺、N,N'-二甲基-1,2-环己二胺、N,N'-二乙基-1,2-环己二胺、N,N'-二正丙基-1,2-环己二胺、N,N'-二丁基-1,2-环己二胺；并且以每摩尔铜介于约一和约二摩尔当量之间的量提供所述配体。

16. 根据权利要求 1 的方法,还包括使所述芳族酸的醚经历反应以由此制备化合物、单体、低聚物或聚合物的步骤。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所制备的聚合物包括以下部分中的至少一员:吡啶并二咪唑、吡啶并二噻唑、吡啶并二噁唑、苯并二咪唑、苯并二噻唑以及苯并二噁唑部分。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中所制得的聚合物包括氟化的吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)聚合物或氟化的吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基对亚苯基)聚合物。

19. 制品,包含由根据权利要求 1 的方法制得的组合物。

20. 制品,包含由根据权利要求 16 的方法制得的组合物。

## 用于合成芳族酸的氟化醚的方法

[0001] 本专利申请依据 35 U. S. C. § 119(e), 要求 2009 年 9 月 2 日提交的美国临时申请 61/239, 102 的优先权和权益, 将所述文献全文以引用方式并入本文作为本文的一部分以用于所有目的。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及羟基芳族酸的氟化醚的制备, 所述羟基芳族酸的氟化醚可有价值地用于多种用途, 如用作表面活性剂、中间体或用作制备聚合物的单体。

### [0003] 发明背景

[0004] 氟化有机化合物已被用于多种应用中, 例如用于表面处理, 在例如药物合成中用作中间体, 以及在具有高价值特性的聚合物合成中用作单体。具体地讲, 作为化合物或作为聚合物组分, 它们用于向材料 (尤其是纤维相关产业中的材料) 赋予防垢性、防水性和防油性以及改善的阻燃性。一般来讲, 氟化化合物用作局部处理物, 但是由于材料因磨损和清洗而损耗, 因此它们的有效性随着时间的推移而降低。

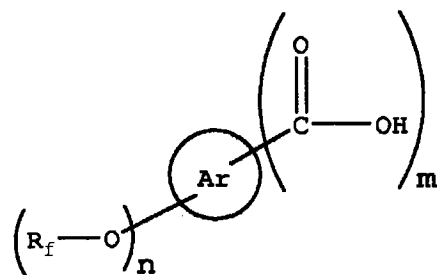
[0005] 因此, 仍需要提供具有改善的更持久防垢和防油性的聚合材料。

### [0006] 发明概述

[0007] 本文的公开包括新型的羟基芳族酸的氟化醚, 制备羟基芳族酸的氟化醚的方法, 制备可由此类氟化醚转化而得的产物的方法, 此类方法的用途, 以及由此类方法获得或可获得的产物。

[0008] 本文方法的一个实施方案提供了制备芳族酸的氟化醚的方法, 所述醚由下式 I 的结构表示:

[0009]

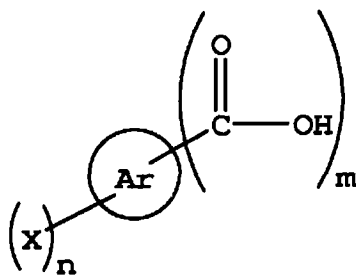


I

[0010] 其中 Ar 为  $C_6 \sim C_{20}$  单环或多环芳基核, n 和 m 各自独立地为非零值, n+m 小于或等于 8, 并且其中  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键 -O- 的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基, 前提是  $R_f$  不經由  $CF_2$  基团或  $CF_2CH_2CH_2$  基团连接式 I 中的醚氧, 所述方法包括:

[0011] (a) 使由下式 II 的结构表示卤代芳族酸

[0012]



II

[0013] 其中每个 X 独立地为 Cl、Br 或 I, 并且 Ar、n 和 m 如上所述,

[0014] 与以下物质接触以形成反应混合物:

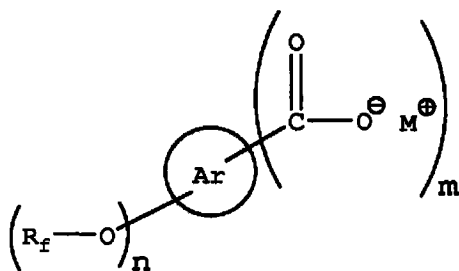
[0015] (i) 在极性非质子性溶剂中或在作为溶剂的  $R_f\text{OH}$  中, 每当量卤代芳族酸总计约  $n+m$  至约  $n+m+1$  当量的醇盐  $R_f\text{O}^-\text{M}^+$  (其中 M 为 Na 或 K);

[0016] (ii) 铜 (I) 或铜 (II) 源; 和

[0017] (iii) 与铜配位的二胺配体,

[0018] (b) 加热所述反应混合物以形成所述步骤 (a) 产物的  $m^-$  碱式盐, 由下式 III 的结构表示:

[0019]



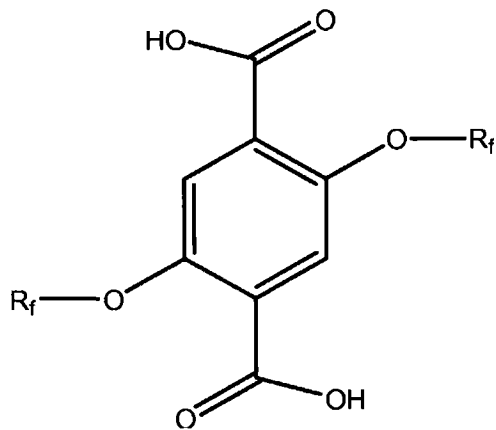
III

[0020] (c) 任选将式 III 的  $m^-$  碱式盐从在其中形成所述  $m^-$  碱式盐的反应混合物中分离出来; 以及

[0021] (d) 使所述式 II 的  $m^-$  碱式盐接触酸以由此形成芳族酸的氟化醚。

[0022] 在本发明的第二实施方案中, 提供了由下式 IV 的结构代表的新型化合物或组合物

[0023]

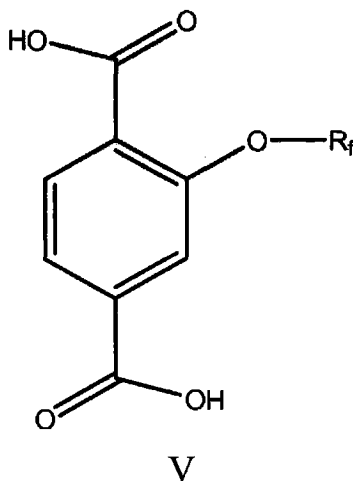


IV

[0024] 以及它们的二酯。

[0025] 在本发明的第三实施方案中,提供了式 V 的新型化合物或组合物

[0026]



[0027] 以及它们的二酯。

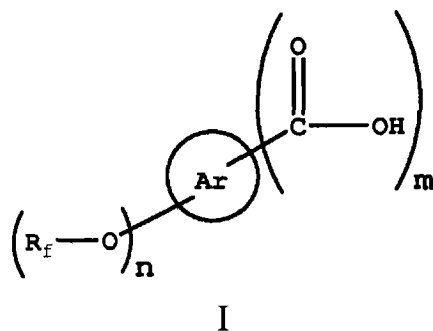
[0028] 本发明的另一个实施方案提供了制备化合物、单体、低聚物或聚合物的方法,所述方法通过制备由式 I 的结构描述的芳族酸的氟化醚,然后使如此制得的醚经历反应(包括多步反应)以由此制得化合物、单体、低聚物或聚合物。

[0029] 已发现,通过将氟化芳族二酯掺入到聚合物主链中可获得更持久的防垢性、防水性和防油性以及改善的阻燃性。

[0030] 发明详述

[0031] 本公开提供了制备芳族酸的氟化醚的方法,所述醚由下式 I 的结构表示:

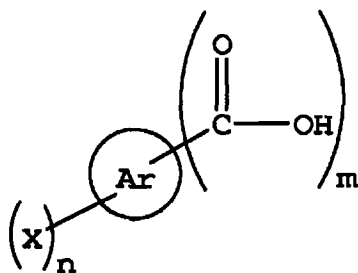
[0032]



[0033] 其中 Ar 为  $C_6 \sim C_{20}$  单环或多环芳基核, n 和 m 各自独立地为非零值, n+m 小于或等于 8, 并且其中  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键 -O- 的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基, 前提条件是  $R_f$  不經由  $CF_2$  基团或  $CF_2CH_2CH_2$  基团连接式 I 中的所述醚氧, 所述方法包括:

[0034] (a) 使由下式 II 的结构表示的卤代芳族酸

[0035]



## II

[0036] 其中每个 X 独立地为 Cl、Br 或 I, 并且 Ar、n 和 m 如上所述,

[0037] 与以下物质接触以形成反应混合物:

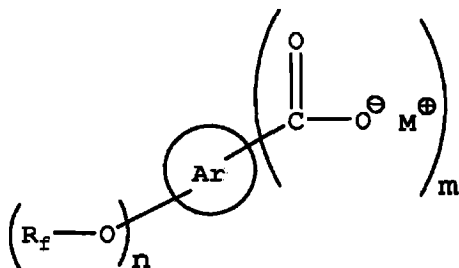
[0038] (i) 在极性非质子性溶剂中或在作为溶剂的  $R_f\text{OH}$  中, 每当量卤代芳族酸总计约  $n+m$  至约  $n+m+1$  当量的醇盐  $R_f\text{O}^-\text{M}^+$  (其中 M 为 Na 或 K);

[0039] (ii) 铜 (I) 或铜 (II) 源; 和

[0040] (iii) 与铜配位的二胺配体,

[0041] (b) 加热所述反应混合物以形成所述步骤 (a) 产物的  $m^-$  碱式盐, 由下式 III 的结构表示:

[0042]



## III

[0043] (c) 任选将式 III 的  $m^-$  碱式盐从在其中形成所述  $m^-$  碱式盐的反应混合物中分离出来; 并且

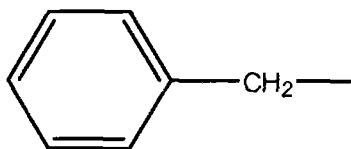
[0044] (d) 使所述式 III 的  $m^-$  碱式盐接触酸以由此形成芳族酸的氟化醚。

[0045] 如本文所用, 术语“烷基”表示通过从任何碳原子上移去一个氢原子, 由烷烃衍生的一价基团:  $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ , 其中  $x \geq 1$ 。

[0046] 如本文所用, 术语“芳基”代表其自由价为芳环碳原子的一价基团。

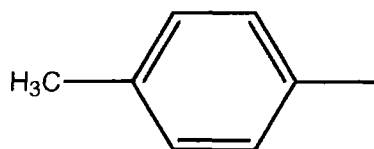
[0047] 如本文所用, 术语“芳烷基”代表具有芳基的烷基。一个此类实例是苄基, 即基团

[0048]



[0049] 如本文所用, 术语“烷芳基”代表具有烷基的芳基。一些实例是 4-甲基苯基、

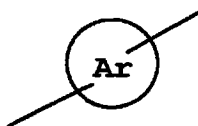
[0050]



- [0051] 米基（即 2,4,6-三甲苯基）和 2,6-二异丙基苯基（即  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ - 基团）。
- [0052]  $R_f$  的实例无限制地包括：
- [0053]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b-$ , 其中  $a = 0$  至 15 的整数, 并且  $b = 1, 3$  或 4；
- [0054]  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d-$ , 其中  $c = 0$  至 15 的整数, 并且  $d = 1, 3$  或 4；
- [0055]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ , 和  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ , 其中  $e = 1$  至 12 的整数；
- [0056]  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ ,
- [0057]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{C}-$ ,
- [0058]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{CCH}_2-$ ,
- [0059]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{C}-$ , 和
- [0060]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{CCH}_2-$ ; 和
- [0061] 五氟苯基。
- [0062] 在式 I、II 和 III 中, Ar 为  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  单环或多环芳基核;  $n$  和  $m$  各自独立地为非零值, 并且  $n+m$  小于或等于 8; 并且在式 II 中, 每个 X 独立地为 Cl、Br 或 I。

[0063] 由

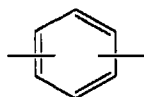
[0064]



[0065] 表示的基团为  $n+m$  价的  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  单环或多环芳基核, 所述芳基核通过从芳环或多个芳环（当结构是多环的时）的不同碳原子上脱掉  $n+m$  个氢形成。所述基团“Ar”可以是取代或未取代的; 当是未取代的时, 其仅包含碳和氢。

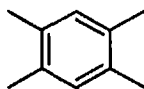
[0066] 合适的 Ar 基团的一个实例是如下所示的亚苯基, 其中  $n = m = 1$ 。

[0067]



[0068] 一种优选的 Ar 基团如下所示, 其中  $n = m = 2$ 。

[0069]



[0070] 如本文所用, 术语“ $m$ - 碱式盐”是由酸形成的盐, 所述酸在每个分子中包含  $m$  个具有可置换氢原子的酸基。

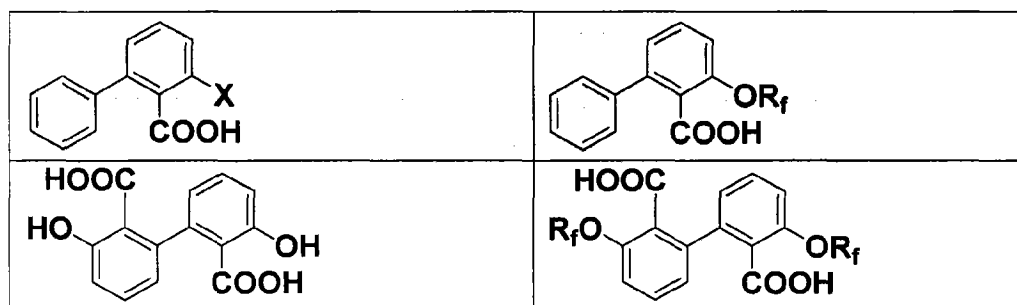
[0071] 在本发明方法中待用作原料的各种卤代芳族酸是可商购获得的。例如, 2-溴苯甲酸可得自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。然而如 Sasson 等人在 Journal of Organic Chemistry (1986), 51 (15), 2880 至 2883 中所述, 其可通过苄基溴的氧化来合成。其它可用的卤代芳族酸无限制地包括 2,5-二溴苯甲酸、2-溴-5-硝基苯甲酸、2-溴-5-甲基苯甲酸、2-氯苯甲酸、2,5-二氯苯甲酸、2-氯-3,5-二硝基苯甲酸、2-氯-5-甲基苯甲酸、2-溴-5-甲氧基苯甲酸、5-溴-2-氯苯甲酸、2,3-二氯苯甲酸、2-氯-4-硝基苯甲酸、2,5-二氯对苯二酸、2-氯-5-硝基苯甲酸、2,5-二溴对苯二酸、以及

2,5-二氯对苯二酸,所有这些均可商购获得。所述卤代芳族酸优选为2,5-二溴对苯二酸或2,5-二氯对苯二酸。

[0072] 本发明方法中,其它可用作原料的卤代芳族酸包括下表左栏中示出的那些,其中X = Cl、Br 或 I,并且其中通过本发明方法由此制得的相应的芳族酸的醚示于右栏中:

	$(\text{COOH})_m-\text{Ar}-(\text{X})_n$	$(\text{COOH})_m-\text{Ar}-(\text{OR}_f)_n$
[0073]		

[0074]



[0075] 在步骤 (a) 中, 卤代芳族酸在极性非质子性溶剂中或在作为溶剂的  $R_fOH$  中与醇盐  $R_fO^M^+$  (其中  $R_f$  如上定义, 并且  $M$  为  $Na$  或  $K$ ); 铜 (I) 或铜 (II) 源; 以及配合铜的二胺配体接触。

[0076] 所述醇可以是  $R_fOH$ , 其为优选的, 或者其可以是酸性并不比  $R_fOH$  强的醇。适宜醇的实例无限制地包括甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇和苯酚, 前提条件是所述醇酸性不比  $R_fOH$  强。

[0077] 所述溶剂可以是极性质子溶剂或极性非质子溶剂或质子溶剂和极性非质子溶剂的混合物。如本文所用, 极性溶剂是组分分子表现出非零偶极矩的溶剂。如本文所用, 极性质子溶剂是组分分子包含  $O-H$  或  $N-H$  键的极性溶剂。如本文所用, 极性非质子溶剂是组分分子不包含  $O-H$  或  $N-H$  键的极性溶剂。适用于本文的不是醇的极性溶剂非限制性实例包括四氢呋喃、 $N$ -甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。

[0078] 在步骤 (a) 中, 使卤代芳族酸优选与总共约  $n+m$  至  $n+m+1$  当量的醇化物  $RO^M^+$  每当量卤代芳族酸接触。将介于  $m$  和  $m+1$  当量用于形成  $m^-$  碱式盐, 并且介于  $n$  和  $n+1$  当量用于取代反应。醇化物的总量优选不超过  $m+n+1$ 。醇化物的总量还优选不小于  $m+n$  以避免还原反应。如本文中所使用, 一“当量”是将与一摩尔氢离子反应的醇化物  $RO^M^+$  的摩尔数。对于酸而言, 一个当量是指将提供一摩尔氢离子的酸的摩尔数。

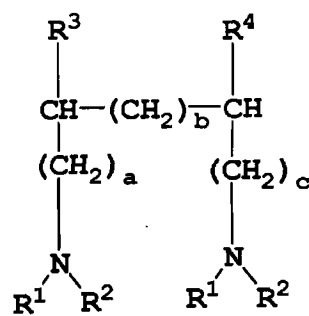
[0079] 如上所述, 在步骤 (a) 中, 卤代芳族酸还在与铜配位的二胺配体的存在下与铜 (I) 或 (II) 源接触。铜源和配体可以依次加入反应混合物, 或可以单独结合 (例如, 在水溶液或乙腈溶液中结合) 并一同添加。

[0080] 所述铜源为  $Cu(I)$  盐、 $Cu(II)$  盐或它们的混合物。实例无限制地包括  $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$  和  $Cu(NO_3)_2$ 。可根据所用卤代芳族酸的特性, 来选择铜源。例如, 如果起始卤代芳酸为溴苯甲酸, 则  $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$ 、 $CuSO_4$  和  $Cu(NO_3)_2$  可包括在可用的选择中。如果起始卤代芳酸为氯苯甲酸, 则  $CuBr$ 、 $CuI$ 、 $CuBr_2$  和  $CuI_2$  可包括在可用的选择中。任选地, 在步骤 (a) 之前, 加入经量测的量 ( $\sim 0.25mol O_2/mol CuI$ ), 以使  $CuI$  溶于二胺 / 醇溶液中。对大多数体系而言,  $CuBr$  和  $CuBr_2$  一般是优选的选择。所用铜的量基于卤代芳族酸的摩尔数计通常为约  $0.1mol\%$  至约  $5mol\%$ 。

[0081] 所述配体可以是直链的或支链的或环状的、脂族的或芳族的、取代或未取代的二胺, 或两种或多种此类配体的混合物。在其未取代的形式中, 所述配体可以是仅包含碳、氮和氢原子的二胺。在其取代的形式中, 所述胺配体可包含杂原子如氧或硫。在各种实施方案中, 所述胺可包含至少一个伯氨基或仲氨基。

[0082] 本文适用作配体的伯二胺或仲二胺包括一般以下式 VI 描述的那些

[0083]



VI

[0084] 其中每个  $\text{R}^1$  和每个  $\text{R}^2$  独立地为

[0085] H ;

[0086]  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烃基 ;

[0087]  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  脂环族的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烃基 ;或

[0088]  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  芳族取代或未取代的烃基 ;

[0089] 其中  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各自独立地为

[0090] H ;

[0091]  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烃基 ;

[0092]  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  脂环族的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烃基 ;或

[0093]  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  芳族取代或未取代的烃基 ;

[0094] 连接  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  以形成环结构, 其为

[0095]  $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$  脂族的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烃基环结构 ;或

[0096]  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  芳族取代或未取代的烃基环结构 ;并且

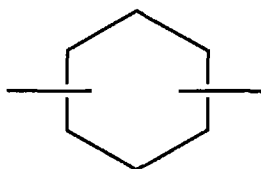
[0097] 其中 a、b 和 c 各自独立地为 0 至 4。

[0098] 在某些实施方案中,  $\text{R}^1$  中的一个或两个为 H。在其它实施方案中,  $\text{R}^2$  中的一个或两个也为 H。在其它实施方案中,  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^4$  中的任何一个或多个可以是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或苯基。

[0099] 在各个特定实施方案中, a、b 和 c 可全部等于 0, 并且  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ , 或者连接  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  以形成脂环结构。尤其是当  $b = 0$  时, 所述脂环结构可以是亚环己基, 其为如下所示的二价基团

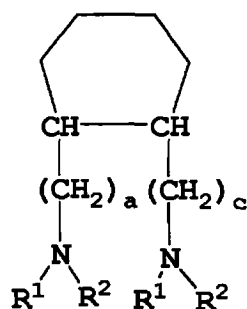
[0100]  $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ , 以此方式提供环己二胺 :

[0101]



[0102] 由  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  形成亚环己基一般可以由以下结构 (VII) 说明 :

[0103]



VII

[0104] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $a$  和  $c$  如上所述。然而，在可供选择的实施方案中，一个氨基或其所在的烷基可以在环烷基或芳环上其它氨基的间位或对位。

[0105] 尤其适宜的脂族二胺包括  $N, N'$ -二正烷基乙二胺和  $N, N'$ -二正烷基-1,2-环己二胺。具体实例无限制地包括  $N, N'$ -二甲基乙二胺、 $N, N'$ -二乙基乙二胺、 $N, N'$ -二正丙基乙二胺、 $N, N'$ -二丁基乙二胺、 $N, N'$ -二甲基-1,2-环己二胺、 $N, N'$ -二乙基-1,2-环己二胺、 $N, N'$ -二正丙基-1,2-环己二胺、以及  $N, N'$ -二丁基-1,2-环己二胺。适宜的芳族二胺的实例无限制地包括 1,2-苯二胺和  $N, N'$ -二烷基苯二胺如  $N, N'$ -二甲基-1,2-苯二胺和  $N, N'$ -二乙基-1,2-苯二胺；以及对二氨基联苯。

[0106] 在以上适用于本文的配体的描述中所涉及的“烃基”，当是未取代的时，是仅包含碳和氢的一价基团。类似地，未取代的胺是在其结构中仅包含氮、碳和氢原子的化合物。

[0107] 具体可变的配体包括仲胺，尤其是  $N, N'$ -取代的 1,2-二胺，包括可描述为  $R^5NH-(CHR^6CHR^7)-NHR^8$  的那些，其中  $R^5$  和  $R^8$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_4$  伯烷基基团，并且  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地选自 H 和  $C_1$ - $C_4$  烷基基团，并且 / 或者其中可连接  $R^6$  和  $R^7$  以形成环结构。

[0108] 在式 VII 中，当  $R^3$  和  $R^4$  合在一起形成芳环结构，和 / 或当环状胺配体包含一个或多个芳环结构时，需要更加剧烈的反应条件（例如更高的温度，或更大量的铜和 / 或配体）以在反应中达到高的转化率、选择性、收率和 / 或纯度。

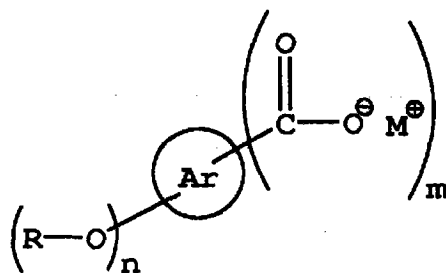
[0109] 适用于本文的配体可以选用以上用名称或结构描述的所有配体中的任何一种或多种或全部。

[0110] 适用于本文的各种铜源和配体可以由本领域已知的方法制备，或者可商购自供应商如 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)。

[0111] 在各种实施方案中，可以约 1 至约 8，优选约 1 至约 2 摩尔当量配体每摩尔铜的量来提供配体。在那些以及其它实施方案中，配体摩尔当量与卤代芳酸摩尔当量的比率可小于或等于约 0.1。如本文所用，术语“摩尔当量”是指将与一摩尔铜相互作用的配体的摩尔数。

[0112] 在步骤 (b) 中，将反应混合物加热以形成由下式 III 的结构表示的  $m$ -碱式盐：

[0113]



## III

[0114] 步骤 (a) 和 (b) 的反应温度优选介于约 40 至约 120°C 之间, 更优选介于约 50 至约 90°C 之间。步骤 (a) 所需的时间通常为约 0.1 至约 1 小时。步骤 (b) 所需的时间通常为约 1 至约 100 小时。最佳的时间和温度可根据具体的物质而变化。在反应期间, 可能需要除氧。在任意的步骤 (c) 之前并且在步骤 (d) 中的酸化进行之前, 通常使溶液冷却。

[0115] 然后在步骤 (d) 中, 使芳族酸的醚的 *m*- 碱式盐与酸接触, 以将其转化成羟基芳族酸产物。任何强度足以将 *m*- 碱式盐质子化的酸均是适宜的。实例无限制地包括: 盐酸、硫酸和磷酸。

[0116] 在一个实施方案中, 铜 (I) 或铜 (II) 源选自 CuBr、CuBr<sub>2</sub> 以及它们的混合物; 所述配体选自 N, N' - 二甲基乙二胺、N, N' - 二乙基乙二胺、N, N' - 二正丙基乙二胺、N, N' - 二丁基乙二胺、N, N' - 二甲基 -1, 2- 环己二胺、N, N' - 二乙基 -1, 2- 环己二胺、N, N' - 二正丙基 -1, 2- 环己二胺、以及 N, N' - 二丁基 -1, 2- 环己二胺; 并且铜 (I) 或铜 (II) 源与两摩尔当量的配体结合。

[0117] 采用本文所述方法制得的芳族酸的氟化醚可制成纤维、丝纱、地毯、衣物、薄膜、模塑部件、纸材和纸板、石材和瓷砖, 以提供防垢性、防水性和防油性。通过将芳族酸的氟化醚或其二酯掺入到聚合物主链中可获得更持久的防垢性、防水性和防油性以及改善的阻燃性。

[0118] 上述方法还能够有效并且高效地合成由所得芳族酸的氟化醚制得的产品, 如化合物、单体、或者它们的低聚物或聚合物。这些制得的材料可以具有酯官能团、醚官能团、酰胺官能团、酰亚胺官能团、咪唑官能团、噁唑官能团、噁唑官能团、碳酸酯官能团、丙烯酸酯官能团、环氧化物官能团、氨基甲酸酯官能团、缩醛官能团、或酸酐官能团中的一种或多种。

[0119] 如果需要, 可如上所述分离和回收式 I 的化合物。在经历或不经历从反应混合物中回收的情况下, 还可使其经历其它步骤以将其转变成另一种产物, 诸如另一种化合物 (例如单体) 或低聚物或聚合物。因此, 本发明方法的另一个实施方案提供了使式 I 的化合物经由一个或多个反应转变成另一种化合物或低聚物或聚合物的方法。可通过如上所述的方法制备式 I 的化合物, 然后可使其经历例如聚合反应以由其制得低聚物或聚合物, 如具有酯官能团或酰胺官能团的那些, 或吡啶并双咪唑 -2, 6- 二基 (2, 5- 二羟基 - 对亚苯基) 聚合物。

[0120] 由本文公开的方法制得的式 I 的化合物或它们的二酯 (尤其是二甲基酯) 可用于缩合聚合反应中以制得氟化的缩聚物, 例如无限制地包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺和聚苯并咪唑。涉及本发明材料或此类材料衍生物如二酯的代表性反应包括例如依照 US 3, 047, 536 (将其全文引入作为本文的一部分以用于各种目的) 中所提出的方法, 在氮气下并且在 0.1% Zn<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的 1- 甲基萘溶液存在下, 由一种或多种式 I 的化合物和二甘醇或三

甘醇制备聚酯。类似地,依照 US 3, 227, 680(将其全文引入作为本文的一部分以用于各种目的)中所提出的方法,芳族酸的氟化醚适合与二元酸和二元醇共聚以制备热稳定的氟化聚酯,其中代表性的条件涉及在四异丙氧基钛的丁醇溶液的存在下,在 200 ~ 250°C 下形成预聚物,然后在 280°C 和 0.08mmHg 压力下进行固相聚合。

[0121] 由得自式 I 的化合物的聚酯制得的其它二醇为衍生自发酵制程的那些,因此本发明的另一个实施方案涉及由式 I 的化合物制备低聚物或聚合物的方法,所述方法还包括向所述过程提供得自发酵制程的二醇的步骤。

[0122] 在制程中,式 I 的化合物可经由与二胺的反应转变成聚酰胺低聚物或聚合物,其中聚合反应在例如有机化合物溶液中进行,所述有机化合物在反应条件下为液体,是式 I 的化合物和二胺的溶剂,并且对聚合产物具有溶胀或部分溶剂化作用。所述反应可在中等温度例如 100°C 下实施,并且优选在同样可溶于所选溶剂中的酸受体的存在下实施。适宜的溶剂包括甲基乙基酮、乙腈、N, N-二甲基乙酰胺、包含 5% 氯化锂的二甲基甲酰胺、以及包含氯化季铵盐(如甲基三正丁基氯化铵或甲基三正丙基氯化铵)的 N-甲基吡咯烷酮。反应物组分的混合导致产生大量的热,并且搅拌也会导致产生热能。鉴于此原因,当需要冷却来保持所需温度时,可在所述过程的整个期间冷却溶剂体系和其它物质。与上述类似的方法描述于 US 3, 554, 966、US 4, 737, 571 和 CA 2, 355, 316 中。

[0123] 在一个方法中,式 I 的化合物还可经由与二胺的反应转变成聚酰胺低聚物或聚合物,其中例如在酸受体存在下,使二胺在溶剂中所形成的溶液与式 I 的化合物在第二溶剂中所形成的溶液接触以在两相界面处实现聚合反应,所述第二溶剂与所述第一溶剂不混溶。所述二胺可例如溶解或分散于含碱的水中,其中碱以足以中和聚合反应期间生成的酸的量使用。氢氧化钠可用作酸受体。用于二元酸(二元酰卤)的优选溶剂是四氯乙烯、二氯甲烷、石脑油和氯仿。式 I 的化合物的溶剂应相对于酰胺反应产物而言属非溶剂,并且应与胺溶剂相对不混溶。优选的不互溶性阈值如下:溶于胺溶剂中的有机溶剂应不超过 0.01 重量%和 1.0 重量%之间。将二胺、碱和水一起加入,并且剧烈搅拌。搅拌器的高剪切作用是重要的。将酰氯溶液加入到含水浆液中。一般在 0°C 至 60°C 下,使接触进行例如约 1 秒至 10 分钟,并且优选在室温下进行 5 秒至 5 分钟。聚合反应快速发生。与上述类似的方法描述于 US 3, 554, 966 和 US 5, 693, 227 中。

[0124] 芳族酸的氟化醚还可以如 US 5, 674, 969(将其全文引入作为本文的一部分以用于各种目的)中所公开,在减压下,在缓慢加热至 100°C 以上至约 180°C 下,在强的多磷酸中与四氨基吡啶的三盐酸盐一水合物以缩聚方式聚合,然后在水中沉淀;或者如提交于 2005 年 3 月 28 日公布为 W0 2006/104974 的美国临时申请 No. 60/665, 737(将其全文引入作为本文的一部分以用于各种目的)中所公开,通过在约 50°C 至约 110°C 的温度下混合单体,然后在 145°C 下形成低聚物,然后使低聚物在约 160°C 至约 250°C 下反应。如此制得的聚合物可以是吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)聚合物或吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基对亚苯基)聚合物,如聚(1,4-(2,5-二芳氧基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']二咪唑)聚合物。然而,其吡啶并双咪唑部分可以被替换为苯并二咪唑、苯并二噁唑、苯并二噻唑、吡啶并二噻唑和吡啶并二噁唑中的任何一种或多种;并且其 2,5-二烷基对亚苯基部分可被间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、2,6-喹啉二甲酸、以及 2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并双咪唑中

的一种或多种的烷基醚或芳基醚取代,其中依照本文所公开的方法制得此类氟化醚。

[0125] 以此方式制备的聚合物可包含例如以下单元中的一种或多种:

[0126] 吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0127] 选自吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并双咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0128] 吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0129] 选自吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0130] 吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0131] 选自吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0132] 苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0133] 选自苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0134] 苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0135] 选自苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0136] 苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;和/或

[0137] 选自苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元。

## 实施例

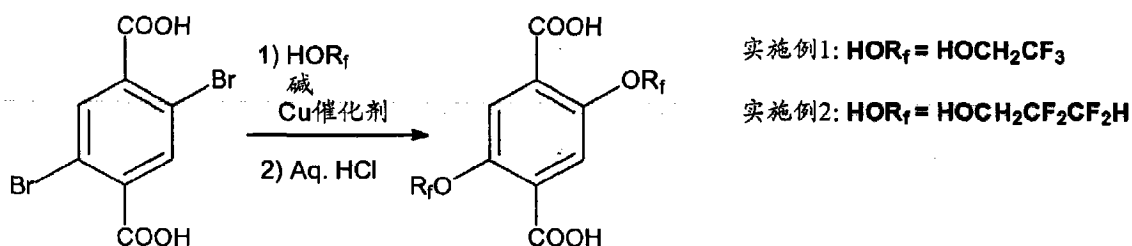
[0138] 可以在如下所述的实验室实施例中看到本发明方法的有利属性和效果。所述实施例所基于的这些方法的实施方案仅仅是代表性的，并且选择那些实施方案来例证本发明并不表示这些实施例中未描述的条件、排列、方式、步骤、技术、构型或反应物不适用于实施这些方法，或者不表示所述实施例中未描述的主题在附加权利要求及其等同物范畴之外。

### [0139] 材料

[0140] 所有试剂如所收到时那样使用。1,2-二(甲基氨基)环己烷(97%的纯度)得自Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI, USA)。氢化钠(95%的纯度)得自公司Aldrich Chemical Company(Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,5-二溴对苯二酸(98+%的纯度)依据WO2008082501A1中所述的方法制得。溴化铜(II) (“CuBr<sub>2</sub>”)得自Alfa Aesar(Ward Hill, Massachusetts, USA)。2,2,2-三氟乙醇(99%的纯度)得自Aldrich Chemical Company(Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,2,3,3-四氟丙醇为99%的纯度。

[0141] 缩写的含义如下：“mL”是指毫升，“g”是指克，“mmol”是指毫摩尔，“N”是指正，并且“NMR”是指核磁共振光谱，并且“THF”是指四氢呋喃。

[0142]



### [0143] 实施例 1: 2,5-二(2,2,2-三氟乙氧基)对苯二甲酸的制备

[0144] 向8mL 2,2,2-三氟乙醇(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)的15mL THF溶液中，小心地加入0.19g(7.9mmol)氢化钠。当气体释放完毕后，向所述溶液中加入0.488g(1.5mmol)2,5-二溴对苯二酸，然后加入CuBr<sub>2</sub>(0.092mmol)和1,2-二(甲基氨基)环己烷(0.19mmol)的1.5mL CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH溶液。将所得浅蓝色浆液在60℃下加热四天。加入HCl水溶液(1N)以沉淀出产物。用水洗涤产物，然后溶于甲醇中，并且过滤所得溶液。真空移除甲醇，获得无色微晶状产物。产量:0.384g,71%。

[0145] 元素分析:C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>的计算值:C,39.80%;H,2.23%。实验值:C,39.93%,2.31%。

[0146] NMR分析:<sup>1</sup>H(CD<sub>3</sub>OD):7.53(s,2H),4.57(q,8.5Hz,4H)

[0147] <sup>13</sup>C(CD<sub>3</sub>OD):167.7,152.9,128.2,124.9(q,277Hz),120.4,69.1(q,35.4Hz)。

### [0148] 实施例 2: 2,5-二(2,2,3,3-四氟丙氧基)对苯二甲酸的制备

[0149] 向烧瓶中加入5mL无水THF和8.1mmol氢化钠。滴加1.5g(11.4mmol)2,2,3,3-四氟丙醇(HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)的5mL THF溶液。当气体释放完毕时，将2,5-二溴对苯二酸(1.51mmol)加入到所述无色溶液中。接着，将CuBr<sub>2</sub>(0.13mmol)和1,2-二(甲基氨基)环己烷(0.22mmol)混合物的0.5g HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH溶液加入到所述溶液中。将所得浅蓝色浆液在60℃下加热两天。通过用0.5N HCl处理冷却的反应产物，然后用水处理，并且用水洗涤沉淀，分离出产物。产量:0.465g,72%。

[0150] NMR 分析： $^1\text{H}(\text{CD}_3\text{OD})$  :7.56(s, 2H), 6.39(tt, 52.8 和 5.7Hz, 2H), 4.52(tt, 12.0 和 1.3Hz, 4H)。

[0151] 本文所示的每个式描述了全部的不同的单独的化合物,其可通过以下方式以那样的式形成:(1) 在指定范围内选择可变的基团、取代基或数字系数中的一种,而所有的其它可变的基团、取代基或数字系数保持不变,和(2) 在指定范围内轮流进行同样的选择,以选择每种其它的可变的基团、取代基或数字系数,而其它的保持不变。除了在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的由该范围所述的组的仅仅一员的选择之外,多个化合物还可以通过选择整组基团、取代基或数字系数中的一种以上但少于所有成员而描述。当在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的选择是包含(i) 由该范围所述的整个组的仅仅一员,或者(ii) 整个组的一种以上但少于所有成员的子组时,所选择的成员通过忽略掉整个组中未被选择以形成子组的那些成员而选择。在此情况下,所述化合物或多个化合物可以一种或多种可变的基团、取代基或数字系数的定义为特征,其涉及指定范围可变的整个组,但是其中形成子组时被忽略掉的成员不在整个组内。

[0152] 凡在本文中给出某一数值范围之处,所述范围包括其端点,以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包含由其中那些端点和内部整数和分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围,以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同每一个那些较窄范围有明确表示一样。当本文中的数值范围被描述为大于某设定值时,所述范围仍然是有限的,并且被如本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0153] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,本文所述的含量、大小、范围以及其它量和特性,尤其是当由术语“约”修正时,可以但不必精确,并且还可接近和/或大于或小于(按需要)所述值,反映偏差、转换因子、四舍五入、测量误差等,并且在所述值之外的在本发明上下文中具有与所述值相等功能和/或操作的那些值包括在所述值内。

[0154] 应当了解,如果将本发明的实施方案陈述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征,以及由某些特征构成或组成,除了明确地陈述或描述的特征之外,实施方案中可能出现一个或多个特征,除非陈述或描述明确地指出相反情况。然而,可以将本发明的可供选择的实施方案陈述或描述为基本上由某些特征组成,其中会在很大程度上改变实施方案的操作原理或特点的实施方案特征不存在于该实施方案中。可以将本发明的另外的可供选择的实施方案陈述或描述为由某些特征组成,在该实施方案或其非实质变型中,仅存在具体陈述或描述的特征。