



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0047307
 (43) 공개일자 2012년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 51/367 (2006.01) C07C 65/21 (2006.01)
 C07C 65/24 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7008228
 (22) 출원일자(국제) 2010년09월02일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년03월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/047619
 (87) 국제공개번호 WO 2011/028862
 국제공개일자 2011년03월10일
 (30) 우선권주장
 61/239,106 2009년09월02일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
리터, 요아킴, 체.
 미국 19810 텔라웨어주 월밍톤 브로드벤트 로드
 121
몰로이, 케네스, 쥘.
 미국 19707 텔라웨어주 흑케신 코봇 드라이브 549
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **방향족 산의 플루오르화된 에테르의 합성 방법**

(57) 요약

구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원 및 구리에 배위하는 쉬프 염기 리간드를 포함하는 반응 혼합물에서 할로젠화된 방향족 산으로부터 방향족 산의 플루오르화된 에테르가 생성된다. 본 명세서에 기재된 방법을 사용하여 제조된 방향족 산의 플루오르화된 에테르는, 예를 들어, 섬유, 양(yarn), 카펫, 의류, 필름, 성형품, 종이 및 판지, 석재, 및 타일에 적용되어 내오염성, 내수성 및 내유성을 부여할 수 있다. 방향족 산의 플루오르화된 에테르, 또는 그의 다이에스테르를 중합체 골격에 포함시킴으로써, 더욱 오래 지속되는 내오염성, 내수성, 및 내유성, 뿐만 아니라 개선된 난연성이 달성될 수 있다.

(72) 발명자

폴리노, 조엘, 엠.

미국 21921 매릴랜드주 엘크톤 헨리 웨이 10

마하잔, 수르브히

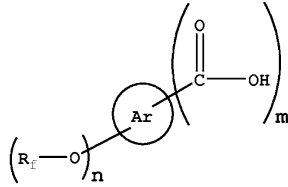
미국 19711 델라웨어주 네워크 오테사 웨이 215

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I:

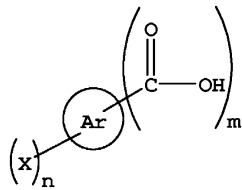
[화학식 I]



(여기서, Ar은 C₆ 내지 C₂₀ 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 핵이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0이 아닌 값이며, n+m은 8 이하이고, R_f는, 선택적으로 하나 이상의 에테르 연결기 -O-를 포함하는, 플루오르화된 알킬, 알크아릴, 아르알킬 또는 아릴 기이되, 단, R_f는 CF₂ 기 또는 CF₂CH₂CH₂ 기를 통해 화학식 I의 에테르 산소에 부착되지 않음)의 구조에 의해 나타내어지는, 방향족 산의 플루오르화된 에테르의 제조 방법으로서,

(a) 하기 화학식 II:

[화학식 II]



(여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이고, Ar, n 및 m은 상기에 기재된 바와 같음)의 구조에 의해 나타내어지는 할로겐화된 방향족 산을,

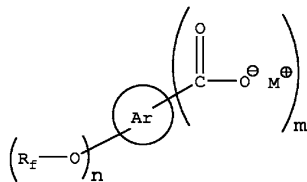
(i) 극성 비양성자성 용매 중, 또는 용매로서의 R_fOH 중, 할로겐화된 방향족 산 1 당량당 총합 약 n+m 내지 약 n+m+1 당량의 알코올레이트 R_fO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임);

(ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

(iii) 구리에 배위하는 리간드 - 리간드는 슈프(Schiff) 염기를 포함함 - 와 접촉시켜, 반응 혼합물을 형성하는 단계;

(b) 반응 혼합물을 가열하여, 하기 화학식 III:

[화학식 III]



의 구조에 의해 나타내어지는 바와 같은, 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

(c) 선택적으로, 화학식 III의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

(d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 플루오르화된 에테르를 형성하는 단계를

포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, R_f는

CF₃(CF₂)_a(CH₂)_b- (여기서, a는 0 내지 15의 정수이고 b는 1, 3 또는 4임);

HCF₂(CF₂)_c(CH₂)_d-

(여기서, c는 0 내지 15의 정수이고 d는 1, 3, 또는 4임);

CF₃CF₂CF₂OCFHCF₂(OCH₂CH₂)_e- 및

CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂(OCH₂CH₂)_e-

(여기서, e는 1 내지 12의 정수임);

(CF₃)₂CH-,

(CF₃CF₂CFH)(F)(CF₃)C-,

(CF₃CF₂CFH)(F)(CF₃)CCH₂-,

(CF₃)₂(H)C(CF₃CF₂)(F)C-, 및 (CF₃)₂(H)C(CF₃CF₂)(F)CCH₂-; 및

펜타플루오로페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 할로겐화된 방향족 산은 2-브로모벤조산, 2,5-다이브로모벤조산, 2-브로모-5-니트로벤조산, 2-브로모-5-메틸벤조산, 2-클로로벤조산, 2,5-다이클로로벤조산, 2-클로로-3,5-다이니트로벤조산, 2-클로로-5-메틸벤조산, 2-브로모-5-메톡시벤조산, 5-브로모-2-클로로벤조산, 2,3-다이클로로벤조산, 2-클로로-4-니트로벤조산, 2,5-다이클로로테레프탈산, 2-클로로-5-니트로벤조산, 2,5-다이브로모테레프탈산, 및 2,5-다이클로로테레프탈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (a)에서, 할로겐화된 방향족 산 1 당량당 총합 약 n+m 내지 n+m+1의 노르말 당량의 R_fO⁻M⁺를 반응 혼합물에 첨가하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 구리 공급원은 Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물을 포함하는 방법.

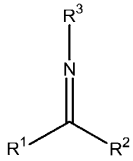
청구항 6

제5항에 있어서, 구리 공급원은 CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 리간드는 화학식 IV:

[화학식 IV]

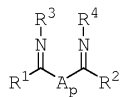


(여기서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택됨)의 구조에 의해 기재되는 방법.

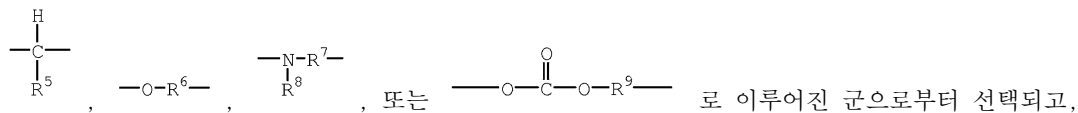
청구항 8

제1항에 있어서, 리간드는 화학식 V:

[화학식 V]



(여기서, A는



R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

R⁵는 H, 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환

C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기; 및 할로젠으로부터 선택되고;

R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 H 또는 치환 또는 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고;

p는 0 또는 1임)의 구조에 의해 기재되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

p는 0이고, R³과 R⁴는 함께 취해져서 2개의 질소 원자에 결합된 CH₃-C-CH₃ 부분을 형성하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 또는 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 반응 혼합물에 구리 공급원과 리간드를 첨가하기 전에 구리 공급원과 리간드를 조합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 구리 공급원은 CuBr 또는 CuBr₂를 포함하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 구리는 할로겐화된 방향족 산의 물을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 mol%의 양으로 제공되는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 리간드는 구리 1 몰당 약 1 내지 약 2 몰 당량의 양으로 제공되는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 할로겐화된 방향족 하이드록시 산은 2,5-다이브로모테레프탈산 또는 2,5-다이클로로테레프탈산을 포함하고; 구리 공급원은 CuBr, CuBr₂ 또는 CuBr과 CuBr₂의 혼합물을 포함하고; 구리 공급원은 할로겐화된 방향족 산의 물을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 mol%의 양으로 제공되고; 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 또는 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄이고; 리간드는 구리 1 몰당 약 1 내지 약 2 몰 당량의 양으로 제공되는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 방향족 산의 에테르를 반응시켜 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제조되는 중합체는 피리도비스이미다졸, 피리도비스티아졸, 피리도비스옥사졸, 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 및 벤조비스옥사졸 부분으로 이루어진 군의 적어도 하나의 구성원을 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제조되는 중합체는 플루오르화된 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 중합체 또는 플루오르화된 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-디아렌옥시-p-페닐렌) 중합체를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은, 모든 목적을 위해 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된, 2009년 9월 2일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/239,106호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장하고 상기 가특허 출원의 이익을 주장한다.

[0002] 본 발명은 계면활성제로서, 중간체로서, 또는 중합체 제조를 위한 단량체로서의 용도와 같은 다양한 목적을 위해 유용한, 방향족 산, 또는 하이드록시 방향족 산의 플루오르화된 에테르의 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 플루오르화된 유기 화합물은 매우 다양한 응용에, 예를 들어, 표면 처리에, 예를 들어, 약품의 합성에 있어서 중간체로서, 그리고 높은 가치의 특성을 갖는 중합체의 합성에 있어서 단량체로서 사용되어 왔다. 특히, 화합물로서 또는 중합체의 구성성분으로서, 플루오르화된 유기 화합물은, 특히 섬유-관련 산업에서, 재료에 내오염성, 내수성 및 내유성과, 개선된 난연성을 부여하는 데 사용된다. 일반적으로, 플루오르화된 화합물은 국소 처리로 적용되나, 마모 및 세탁에 따른 재료 손실로 인해 그의 효과는 시간이 지남에 따라 감소한다.

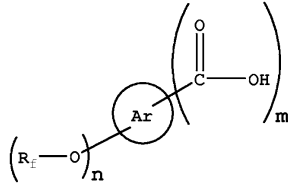
[0004] 따라서, 개선되고, 더욱 오래 지속되는 내오염성 및 내유성을 갖는 중합체성 재료를 제공하는 것에 대한 요구가 여전히 남아있다.

발명의 내용

[0005] 본 명세서의 개시 내용은 새로운 방향족 산의 플루오르화된 에테르, 방향족 산의 플루오르화된 에테르의 제조 방법, 그러한 플루오르화된 에테르로부터 전환될 수 있는 생성물의 제조 방법, 그러한 방법의 사용, 및 그러한 방법에 의해 얻어지는 그리고 얻어질 수 있는 생성물을 포함한다.

[0006] 본 발명의 방법의 일 실시 형태는, 하기 화학식 I:

[0007] [화학식 I]

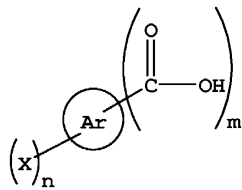


[0008]

[0009] (여기서, Ar은 C₆ 내지 C₂₀ 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 핵이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0이 아닌 값이며, n+m은 8 이하이고, R_f는, 선택적으로 하나 이상의 에테르 연결기 -O-를 포함하는, 플루오르화된 알킬, 알크아릴, 아르알킬 또는 아릴 기이되, 단, R_f는 CF₂ 기 또는 CF₂CH₂CH₂ 기를 통해 화학식 I의 에테르 산소에 부착되지 않음)의 구조에 의해 나타내어지는, 방향족 산의 플루오르화된 에테르의 제조 방법으로서,

[0010] (a) 하기 화학식 II:

[0011] [화학식 II]



[0012]

[0013] (여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br, 또는 I이고, Ar, n 및 m은 상기에 기재된 바와 같음)의 구조에 의해 나타내어지는 할로겐화된 방향족 산을,

[0014] (i) 극성 비양성자성 용매 중, 또는 용매로서의 R_fOH 중, 할로겐화된 방향족 산 1 당량당 총합 약 n+m 내지 약 n+m+1 당량의 알코올레이트 R_fO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임);

[0015] (ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

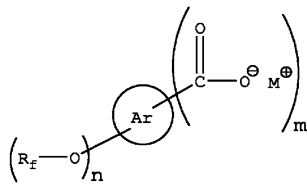
[0016] (iii) 구리에 배위하는 리간드 - 리간드는 슈프(Schiff) 염기를 포함함 - 와 접촉시켜,

[0017] 반응 혼합물을 형성하는 단계;

[0018] (b) 반응 혼합물을 가열하여,

[0019] 하기 화학식 III:

[0020] [화학식 III]



[0021]

[0022] 의 구조에 의해 나타내어지는 바와 같은, 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

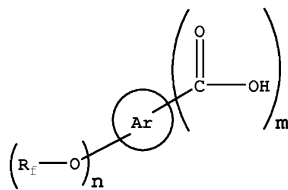
[0023] (c) 선택적으로, 화학식 III의

- [0024] m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및
- [0025] (d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 플루오르화된 에테르를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시 형태는 화학식 I의 구조에 의해 기재된 방향족 산의 플루오르화된 에테르를 제조하고, 이어서 그렇게 제조된 에테르를 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 (다단계 반응을 포함하는) 반응을 거치게 함으로써, 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0027] 플루오르화된 방향족 디에스테르를 중합체 골격에 포함시킴으로써, 더욱 오래 지속되는 내오염성, 내수성 및 내유성, 뿐만 아니라 개선된 난연성이 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 개시 내용은, 하기 화학식 I:

[0029] [화학식 I]

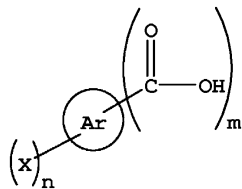


[0030]

[0031] (여기서, Ar은 C₆ 내지 C₂₀ 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 핵이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0이 아닌 값이며, n+m은 8 이하이고, R_f는, 선택적으로 하나 이상의 에테르 연결기 -O-를 포함하는, 플루오르화된 알킬, 알크아릴, 아르알킬 또는 아릴 기이되, 단, R_f는 CF₂ 기 또는 CF₂CH₂CH₂ 기를 통해 화학식 I의 에테르 산소에 부착되지 않음)의 구조에 의해 나타내어지는, 방향족 산의 플루오르화된 에테르의 제조 방법으로서,

[0032] (a) 하기 화학식 II:

[0033] [화학식 II]



[0034]

[0035] (여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이고, Ar, n 및 m은 상기에 기재된 바와 같음)의 구조에 의해 나타내어지는 할로젠화된 방향족 산을,

[0036] (i) 극성 비양성자성 용매 중, 또는 용매로서의 R_fOH 중, 할로젠화된 방향족 산 1 당량당 총합 약 n+m 내지 약 n+m+1 당량의 알코올레이트 R_fO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임);

[0037] (ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

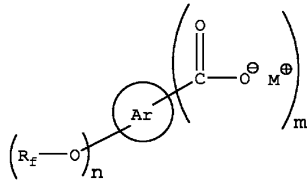
[0038] (iii) 구리에 배위하는 리간드 - 리간드는 쉬프 염기를 포함함 - 와 접촉시켜,

[0039] 반응 혼합물을 형성하는 단계;

[0040] (b) 반응 혼합물을 가열하여,

[0041] 하기 화학식 III:

[0042] [화학식 III]



[0043]

[0044] 의 구조에 의해 나타내어지는 바와 같은, 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

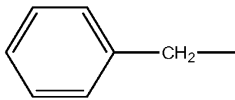
[0045] (c) 선택적으로, 화학식 III의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

[0046] (d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 플루오르화된 에테르를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬"은, 임의의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거함으로써, 알칸으로부터 유도되는 1가 기: $-C_xH_{2x+1}$ (여기서, $x \geq 1$)을 나타낸다.

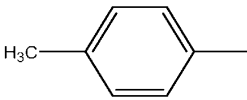
[0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴"은 자유 원자가가 방향족 고리의 탄소 원자에 대한 것인 1가 기를 나타낸다.

[0049] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아르알킬"은 아릴 기를 갖는 알킬 기를 나타낸다. 그러한 일례는 벤질 기, 즉, 라디칼,



[0050] 이다.

[0051] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알크아릴"은 알킬 기를 갖는 아릴 기를 나타낸다. 일부 예는 4-메틸페닐 라디칼,



[0052]

[0053] 메시틸 기 (즉, 2,4,6-트라이메틸페닐) 및 2,6-다이아이소프로필페닐 기 (즉, $(CH_3CHCH_3)_2C_6H_3-$ 라디칼)이다.

[0054] R_f 의 예에는, 제한없이, $CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b-$ (여기서, a는 0 내지 15의 정수이고 b는 1, 3 또는 4임);

[0055] $HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d-$ (여기서, c는 0 내지 15의 정수이고 d는 1, 3, 또는 4임);

[0056] $CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e-$ 및

[0057] $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$ (여기서, e는 1 내지 12의 정수임);

[0058] $(CF_3)_2CH-$,

[0059] $(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$, $(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$,

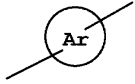
[0060] $(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$, 및

[0061] $(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$; 및

[0062] 펜타플루오로페닐이 포함된다.

[0063] 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 III에서, Ar은 C_6 내지 C_{20} 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 핵이고; n 및 m은 각각 독립적으로 0이 아닌 값이며 $n+m$ 은 8이하이고; 화학식 II에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는

I이다.



[0064]

[0065]

에 의해서 나타내어지는 라디칼은 방향족 고리의, 또는 구조가 폴리아이클릭인 경우 방향족 고리들의 상이한 탄소 원자들로부터 $n+m$ 개의 수소를 제거하여 형성되는 $n+m$ 가 C_6 내지 C_{20} 모노사이클릭 또는 폴리아이클릭 방향족 핵이다. 라디칼 "Ar"은 치환되거나 비치환될 수 있으며; 비치환된 경우, 오직 탄소와 수소만을 포함한다.

[0066]

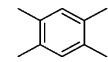
적합한 Ar 기의 일례는 하기에 나타낸 바와 같은 페닐렌이며, 여기서, $n=m=1$ 이다.



[0067]

[0068]

적합한 Ar 기가 하기에 나타나있으며, 여기서, $n=m=2$ 이다.



[0069]

[0070]

"m-염기성 염"은, 이 용어가 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 치환가능한 수소 원자를 갖는 m개의 산 기를 각각의 분자 내에 포함하는 산으로부터 형성된 염이다.

[0071]

본 발명의 방법에서 시재료로서 사용되는, 다양한 할로겐화된 방향족 산이 구매가능하다. 예를 들어, 2-브로모벤조산이 알드리치 케미칼 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company)(미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수가능하다. 그러나, 2-브로모벤조산은 문헌[Sasson et al, Journal of Organic Chemistry (1986), 51(15), 2880-2883]에 기재된 바와 같이, 브로모메틸벤젠의 산화에 의해 합성될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 할로겐화된 방향족 산에는 제한없이 2,5-다이브로모벤조산, 2-브로모-5-니트로벤조산, 2-브로모-5-메틸벤조산, 2-클로로벤조산, 2,5-다이클로로벤조산, 2-클로로-3,5-다이니트로벤조산, 2-클로로-5-메틸벤조산, 2-브로모-5-메톡시벤조산, 5-브로모-2-클로로벤조산, 2,3-다이클로로벤조산, 2-클로로-4-니트로벤조산, 2,5-다이클로로테레프탈산, 2-클로로-5-니트로벤조산, 2,5-다이브로모테레프탈산, 및 2,5-다이클로로테레프탈산이 포함되며, 이들 모두는 구매가능하다. 바람직하게는, 할로겐화된 방향족 산은 2,5-다이브로모테레프탈산 또는 2,5-다이클로로테레프탈산이다.

[0072]

본 발명의 방법에서 시재료로서 유용한 다른 할로겐화된 방향족 산에는 하기 표의 좌측 컬럼에 나타낸 것들 (여기서, X는 Cl, Br 또는 I임)이 포함되며, 본 발명의 방법에 의해 그로부터 생성되는 상응하는 방향족 산의 에테르가 우측 컬럼에 나타나있다:

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

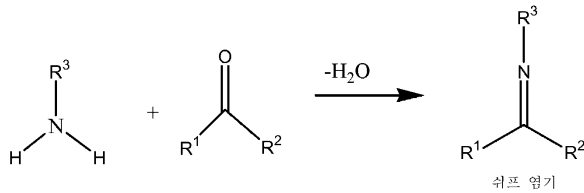
당량의 알코올레이트 RO^-M^+ 와 접촉된다. m 내지 m+1 당량이 m-염기성 염을 형성하기 위해 사용되며, n 내지 n+1 당량이 치환 반응을 위해 사용된다. 알코올레이트의 총량은 m+n+1을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 환원 반응을 피하기 위해, 알코올레이트의 총량은 m+n 이상인 것이 또한 바람직하다. 이러한 문맥에서 사용되는 바와 같이, 1 "당량"은 1 몰의 수소 이온과 반응하는 알코올레이트 RO^-M^+ 의 몰 수이며; 산의 경우, 1 당량은 1 몰의 수소 이온을 공급하는 산의 몰 수이다.

[0078] 상기에 언급된 바와 같이, 단계 (a)에서, 할로젠화된 방향족 산은 구리에 배위하는 슈프 염기 리간드의 존재 하에 구리 (I) 또는 (II) 공급원과 또한 접촉된다. 구리 공급원 및 리간드는 반응 혼합물에 순차적으로 첨가될 수 있거나, 또는 (예를 들어, 물 또는 아세토니트릴의 용액 중에서) 별도로 조합되어 함께 첨가될 수 있다.

[0079] 구리 공급원은 Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물이다. 예에는 제한없이 CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, 및 Cu(NO₃)₂가 포함된다. 구리 공급원의 선택은 사용되는 할로젠화된 방향족 산의 실체(identity)와 관련하여 행해질 수 있다. 예를 들어, 시제료인 할로젠화된 방향족 산이 브로모벤조산인 경우, CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, 및 Cu(NO₃)₂가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. 시제료인 할로젠화된 방향족 산이 클로로벤조산인 경우, CuBr, CuI, CuBr₂ 및 CuI₂가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. 선택적으로, 단계 (a) 전에, 측정된 양 (1 mol의 CuI당 약 0.25 mol의 O₂)을 첨가하여 CuI를 다이아민/알코올 용액에 용해시킬 수 있다. CuBr 및 CuBr₂가 대부분의 시스템을 위해 일반적으로 바람직한 선택이다. 사용되는 구리의 양은 할로젠화된 방향족 산의 몰을 기준으로 전형적으로 약 0.1 내지 약 5 mol%이다.

[0080] 리간드는 슈프 염기를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "슈프 염기"는, 화학식 IV의 구조에 의해 나타내어지는 바와 같이, 탄소-질소 이중 결합을 포함하며 상기 질소 원자는 아릴 기 또는 알킬 기에 결합되거나 수소에는 결합되지 않은 화학 화합물의 작용 기 또는 유형을 나타낸다. 슈프 염기는 전형적으로, 하기와 같은 반응 도식에 의해 생성되는, 1차 아민과 케톤 또는 알데하이드의 축합 생성물이다:

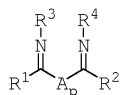
[0081] [화학식 IV]



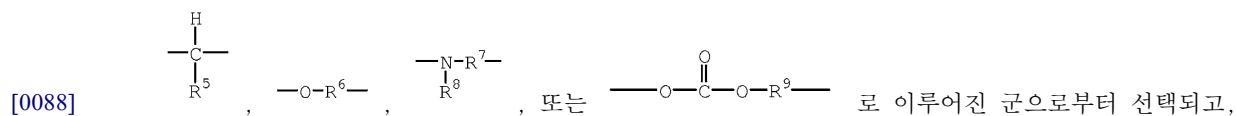
[0082] (여기서, R¹, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택됨).

[0084] 일 실시 형태에서, 리간드로서 본 발명에 사용하기에 적합한 슈프 염기에는 하기 화학식 V에 의해 일반적으로 기재되는 것과 같은 다이이미민이 포함된다:

[0085] [화학식 V]



[0087] (여기서, A_p는



[0089] R¹, R², R³ 및 R⁴ 는 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0090] R⁵는 H, 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 및 3차 알킬 기; 및

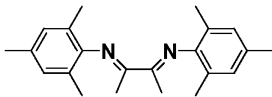
[0091] 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기; 및 할로겐으로부터 선택되고;

[0092] R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 H 또는 치환 또는 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소-알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고; p는 0 또는 1임).

[0093] 상기에 기재된 바와 같은 쉬프 염기의 알킬 또는 아릴 기와 관련하여 사용될 때, 용어 "비치환"은 알킬 또는 아릴 기가 탄소 및 수소 이외의 원자를 포함하지 않음을 의미한다. 그러나, 치환된 알킬 또는 아릴 기에서는, 생성되는 구조가 -O-O- 또는 -S-S- 부분을 포함하지 않는 한, 그리고 탄소 원자가 하나를 초과하는 헤테로원자에 결합되지 않는 한, 임의의 하나 이상의 사슬내 또는 고리내 탄소 원자 대신에 하나 이상의 O 또는 S 원자가 선택적으로 치환될 수 있다.

[0094] 다른 실시 형태에서, 리간드로서 본 발명에 사용하기에 적합한 다이이민에는 (하기 화학식 VI에 의해 일반적으로 기재되는 것과 같은) N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄이 포함된다:

[0095] [화학식 VI]

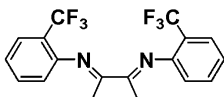


[0096]

[0097] 이러한 경우에, p는 0이고, R¹ = R² = 메틸이고, R³과 R⁴는 함께 취해져서 2개의 질소 원자에 결합된 CH₃-C-C-CH₃ 부분을 형성한다.

[0098] 추가의 실시 형태에서, 리간드로서 본 발명에 사용하기에 적합한 다이이민에는 (하기 화학식 VII에 의해 일반적으로 기재되는 것과 같은) N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄이 포함된다:

[0099] [화학식 VII]



[0100]

[0101] 이러한 경우에, p는 0이고, R¹ = R² = (트라이플루오로메틸)벤질이고, R³ 및 R⁴는 함께 취해져서 2개의 질소 원자에 결합된 CH₃-C-C-CH₃ 부분을 형성한다.

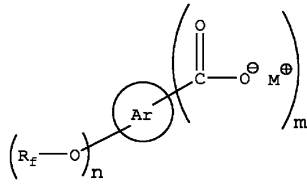
[0102] 본 발명에 사용하기에 적합한 리간드는 상기 명칭 또는 구조에 의해 기재된 리간드의 전체 집단의 구성원 중 임의의 하나 이상 또는 그 전부로서 선택될 수 있다.

[0103] 본 발명에 사용하기에 적합한 다양한 구리 공급원 및 리간드는 본 기술 분야에 공지된 방법에 의해서 제조될 수 있거나, 또는 알파 에이사(Alfa Aesar) (미국 메사추세츠주 워드 힐 소재), 시티 케미컬(City Chemical) (미국 코네티컷주 웨스트 헤븐 소재), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) (미국 뉴저지주 페어론 소재), 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재) 또는 스탠포드 머티리얼스(Stanford Materials) (미국 캘리포니아주 알리소 비에조 소재)와 같은 공급처로부터 구매가능하다.

[0104] 다양한 실시 형태에서, 리간드는 구리 1몰당 리간드 약 1 내지 약 8, 바람직하게는 약 1 내지 약 2 몰 당량의 양으로 제공될 수 있다. 그러한 및 다른 실시 형태에서, 리간드의 몰 당량 대 할로겐화된 방향족 산의 몰 당량의 비는 약 0.1 이하일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "몰 당량"은 1 몰의 구리와 상호작용하는 리간드의 몰 수를 나타낸다.

[0105] 단계 (b)에서, 반응 혼합물은 가열되어 하기 화학식 III의 구조에 의해 나타내어지는 m-염기성 염을 형성한다:

[0106] [화학식 III]



[0107]

[0108] 단계 (a) 및 단계 (b)를 위한 반응 온도는 바람직하게는 약 40 내지 약 120℃, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 90℃이다. 전형적으로, 단계 (a)를 위해 필요한 시간은 약 0.1 내지 약 1시간이다. 단계 (b)를 위해 필요한 시간은 전형적으로 약 1 내지 약 100시간이다. 최적 시간 및 온도는 특정 재료에 따라 달라질 수 있다. 바람직하게는 반응 동안 산소가 배제될 수 있다. 선택적인 단계 (c) 전에, 그리고 단계 (d)에서 산성화가 실시되기 전에 전형적으로 용액이 냉각되게 한다.

[0109] 이어서, 방향족 산의 에테르의 m-염기성 염을 단계 (d)에서 산과 접촉시켜 하이드록시 방향족 산 생성물로 전환시킨다. m-염기성 염을 양성자화시키기에 충분한 강도의 임의의 산이 적합하다. 예에는 염산, 황산, 및 인산이 제한없이 포함된다.

[0110] 일 실시 형태에서, 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원은 CuBr, CuBr₂ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 및 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원은 2 몰 당량의 리간드와 조합된다.

[0111] 본 명세서에 기재된 방법을 사용하여 제조된 방향족 산의 플루오르화된 에테르는 내오염성, 내수성 및 내유성을 부여하기 위한 섬유, 양(yarn), 카펫, 의류, 필름, 성형품, 종이 및 판지, 석재, 및 타일로 제작될 수 있다. 방향족 산의 플루오르화된 에테르, 또는 그의 다이에스테르를 중합체 골격에 포함시킴으로써, 더욱 오래 지속되는 내오염성, 내수성, 및 내유성, 뿐만 아니라 개선된 난연성이 달성될 수 있다.

[0112] 상기에 기재된 방법은 또한 화합물, 단량체, 또는 그의 올리고머 또는 중합체와 같은, 생성된 방향족 산의 플루오르화된 에테르로부터 제조되는 생성물의 효과적이고 효율적인 합성을 가능하게 한다. 이러한 생성된 물질은 에스테르 작용기, 에테르 작용기, 아마이드 작용기, 이미드 작용기, 이미다졸 작용기, 티아졸 작용기, 옥사졸 작용기, 카르보네이트 작용기, 아크릴레이트 작용기, 에폭사이드 작용기, 우레탄 작용기, 아세탈 작용기, 또는 무수물 작용기 중 하나 이상을 가질 수 있다.

[0113] 화학식 I의 화합물은, 원할 경우, 상기에 기재된 바와 같이 단리되고 회수될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 또한 반응 혼합물로부터 회수되거나 또는 회수되지 않은 채로, 화학식 I의 화합물을 다른 화합물 (예컨대, 단량체), 또는 올리고머 또는 중합체와 같은 다른 생성물로 전환시키기 위한 추가의 단계들을 거칠 수 있다. 따라서 본 발명의 방법의 다른 실시 형태는 화학식 I의 화합물을 하나 이상의 반응을 통해 다른 화합물로, 또는 올리고머 또는 중합체로 전환하는 방법을 제공한다. 화학식 I의 화합물은 상기에 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된 다음, 예를 들어, 그로부터 올리고머 또는 중합체, 예를 들어, 에스테르 작용기 또는 아마이드 작용기를 갖는 것들, 또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이하이드록시-p-페닐렌) 중합체를 제조하기 위한 중합 반응을 거칠 수 있다.

[0114] 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조되는 화학식 I의 화합물, 또는 그의 다이에스테르, 특히 다이메틸 에스테르는 축합 중합에 사용되어, 예를 들어, 제한없이, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 및 폴리벤즈이미다졸을 포함하는 플루오르화된 축합 중합체를 생성할 수 있다. 본 발명의 물질, 또는 그러한 물질의 유도체, 예를 들어, 다이에스테르를 수반하는 대표적인 반응에는, 예를 들어, 미국 특허 제3,047,536호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 방법에 따라, 질소 하에서 1-메틸나프탈렌 중 0.1%의 Zn₃(BO₃)₂의 존재 하에 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 다이에틸렌 글리콜 또는 트리에틸렌 글리콜 중 어느 하나로부터 폴리에스테르를 제조하는 것을 포함한다. 유사하게, 방향족 산의 플루오르화된 에테르는 미국 특허 제3,227,680호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 방법에 따라 열안정화된 플루오르화된 폴리에스테르를 제조하기 위한 이염기성 산 및 글리콜을 이용한 공중합에 적합하며, 여기서, 대표적인 조건은 200 내지 250℃에서 부탄올 중 티타늄 테트라이소프로폭사이드의 존재 하에 예비중합체를 형성하고 이어서 10.67 Pa (0.08 mm Hg)의 압력에서 280℃에서 고체상 중합하는 것을 포함한다.

[0115] 화학식 I의 화합물로부터 폴리에스테르를 제조하기에 유용한 다른 다이올은 발효 방법으로부터 유도되는 것들이

며, 따라서 본 발명의 다른 실시 형태는 화학식 I의 화합물로부터 올리고머 또는 중합체를 제조하는 방법으로서, 발효 방법으로부터 그러한 방법에 다이올을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법을 포함한다.

[0116] 예를 들어, 반응 조건 하에서 액체이며, 화학식 I의 화합물 및 다이아민 둘 모두를 위한 용매이고, 중합체성 생성물에 대해 팽윤 또는 부분적 구출(salvation) 작용을 갖는 유기 화합물에서 용액에서 중합이 일어나는 방법에서, 화학식 I의 화합물은 다이아민과의 반응에 의해 폴리아미드 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있다. 반응은 온건한 온도, 예를 들어, 100°C 미만에서 행해질 수 있으며, 바람직하게는 선택된 용매에 또한 용해성인 산 수용체의 존재 하에서 행해진다. 적합한 용매는 메틸 에틸 케톤, 아세토니트릴, N,N-다이메틸아세트아미드, 다이메틸 포름아미드 - 5%의 염화리튬을 포함함 -, 및 N-메틸 피롤리돈 - 4차 염화암모늄을 포함함 -, 예를 들어 메틸 트라이-n-부틸 암모늄 클로라이드 또는 메틸-트라이-n-프로필 암모늄 클로라이드를 포함한다. 반응물 성분들의 조합은 상당한 열의 발생을 야기하며, 또한, 교반은 열에너지를 생성한다. 이러한 이유로, 용매 시스템 및 기타 물질은 원하는 온도의 유지를 위하여 냉각이 필요할 때 당해 공정 동안 항상 냉각된다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제3,554,966호; 미국 특허 제4,737,571호; 및 캐나다 특허 제2,355,316호에 개시되어 있다.

[0117] 예를 들어, 용매 중 다이아민의 용액이, 산 수용체의 존재 하에, 제1 용매와 불혼화성인 제2 용매 중 화학식 I의 화합물의 용액과 접촉되어 두 상의 계면에서 중합이 일어날 수 있는 방법에서, 화학식 I의 화합물은 또한 다이아민과의 반응에 의해 폴리아미드 올리고머 또는 중합체로 전환될 수 있다. 다이아민은, 예를 들어, 염기를 함유하는 물에 용해되거나 분산될 수 있으며, 이때 염기는 중합 동안 생성된 산을 중화시키기에 충분한 양으로 사용된다. 수산화나트륨이 산 수용체로서 사용될 수 있다. 이산(할라이드)를 위한 바람직한 용매는 테트라클로로에틸렌, 메틸렌클로라이드, 나프타 및 클로로포름이다. 화학식 I의 화합물을 위한 용매는 아미드 반응 생성물에 대해 상대적 비-용매이어야 하며, 아민 용매 중에서 상대적으로 불혼화성이어야 한다. 불혼화성의 바람직한 역치는 하기와 같다: 유기 용매는 아민 용매 중에 0.01 중량%와 1.0 중량% 사이보다 크지 않게 용해성이어야 한다. 다이아민, 염기, 및 물은 함께 첨가되고 격렬하게 교반된다. 교반기의 고 전단 작용이 중요하다. 산 클로라이드의 용액이 상기 수성 슬러리에 첨가된다. 접촉은 일반적으로 0°C 내지 60°C에서, 예를 들어 약 1초 내지 10분 동안, 그리고 바람직하게는 실온에서 5초 내지 5분 동안 수행된다. 중합이 급속하게 일어난다. 전술한 것과 유사한 방법이 미국 특허 제3,554,966호 및 미국 특허 제5,693,227호에 개시되어 있다.

[0118] 또한, 방향족 산의 플루오르화된 에테르는, 미국 특허 제5,674,969호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 감압 하에 100°C 초과 내지 최대 약 180°C로 느리게 가열 하면서 강한 폴리인산 중에서 축합 중합한 후에, 물 중에 침전시켜, 테트라아미노피리딘의 3염산염-1수화물과 중합될 수 있거나; 또는 국제특허 공개 WO 2006/104974호로 공개된, 2005년 3월 28일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 60/665,737호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 약 50°C 내지 약 110°C, 이어서 145°C의 온도에서 단량체들을 혼합하여 올리고머를 형성한 다음, 올리고머를 약 160°C 내지 약 250°C의 온도에서 반응시킴으로써 중합할 수 있다. 그렇게 생성될 수 있는 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 중합체 또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이아렌옥시-p-페닐렌) 중합체, 예를 들어, 폴리(1,4-(2,5-다이아렌옥시) 페닐렌-2,6-피리도[2, 3-d: 5,6-d']비스이미다졸) 중합체일 수 있다. 그러나, 그의 피리도비스이미다졸 부분은 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 피리도비스티아졸 및 피리도비스옥사졸 중 임의의 하나 이상으로 대체될 수 있고; 그의 2,5-다이알콕시-p-페닐렌 부분은 아이소프탈산, 테레프탈산, 2,5-피리딘 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4-다이페닐 다이카르복실산, 2,6-퀴놀린 다이카르복실산, 및 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸 중 하나 이상의 알킬 또는 아릴 에테르로 대체될 수 있으며, 그러한 플루오르화된 에테르는 본 명세서에 개시된 방법에 따라 생성된다.

[0119] 그러한 방식으로 제조된 중합체는, 예를 들어, 하기 단위 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0120] 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;

[0121] 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이프로톡시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위;

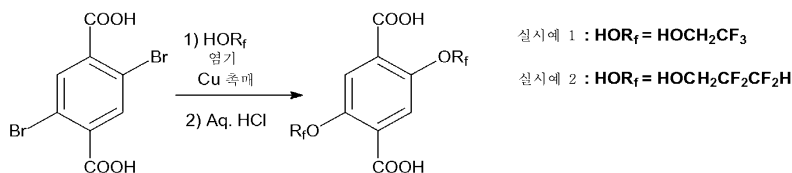
[0122] 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-

p-페닐렌) 단위;

- [0123] 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위;
- [0124] 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- [0125] 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위;
- [0126] 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- [0127] 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위;
- [0128] 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- [0129] 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위;
- [0130] 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위; 및/또는
- [0131] 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위.

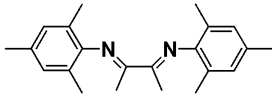
[0132] 실시예

- [0133] 본 발명의 방법의 유리한 특질 및 효과를 하기에 기재된 바와 같은 실험실 실시예에서 알 수 있다. 실시예가 기초로 하는 이러한 방법의 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 본 발명을 예시하기 위한 이러한 실시 형태의 선택은 실시예에 기재되지 않은 조건, 배열, 접근법, 단계, 기술, 구성 또는 반응물이 이러한 방법을 실시하는 데 적합하지 않거나, 또는 실시예에 기재되지 않은 요지가 첨부 특허청구범위 및 그 등가물의 범주로부터 배제됨을 나타내는 것은 아니다.
- [0134] 약어의 의미는 다음과 같다: "mL"은 밀리리터를 의미하고, "g"는 그램을 의미하고, "mmol"은 밀리몰을 의미하고, "N"은 노르말을 의미하고, "THF"는 테트라하이드로푸란을 의미한다.



[0135] 실시예 1. 2,5-비스(2,2,2-트라이플루오로에톡시)테레프탈산의 제조

[0137] 15 mL의 THF 중 8 mL 2,2,2-트라이플루오로에탄올 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)의 용액에 0.19 g (7.9 mmol)의 수소화나트륨을 조심스럽게 첨가한다. 기체 발생이 완료되면, 0.488 g (1.5 mmol)의 2,5-다이브로모테레프탈산을 용액에 첨가한다. 다음, 1.5 mL의 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 중 CuBr_2 (0.092 mmol) 및 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 (0.19 mmol)의 용액을 첨가한다.



[0138]

[0139]

생성된 열은 청색 슬러리를 60°C에서 4일 동안 가열한다. HCl 수용액 (1 N)을 첨가하여 생성물을 침전시킨다. 생성물을 물로 세척한 다음, 메탄올에 용해시키고, 생성된 용액을 여과한다. 메탄올을 진공 하에 제거하여 생성물 2,5-비스(2,2,2-트라이플루오로에톡시)테레프탈산을 무색 미세결정으로 얻는다.

[0140]

실시예 2. 2,5-비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시)테레프탈산의 제조

[0141]

플라스크를 5 mL의 무수 THF 및 8.1 mmol의 수소화나트륨으로 채운다. 5 mL의 THF 중 1.5 g (11.4 mmol)의 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올 (HCF₂CF₂CH₂OH)의 용액을 적가한다. 기체 발생이 완료되면, 2,5-다이브로모테레프탈산 (1.51 mmol)을 무색 용액에 첨가한다. 다음으로, 0.5 g의 HCF₂CF₂CH₂OH 중 CuBr₂ (0.13 mmol)와 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄 (0.22 mmol)의 혼합물을 용액에 첨가한다.



[0142]

[0143]

생성된 열은 청색 슬러리를 60°C에서 2일 동안 가열한다. 냉각된 반응 생성물을 0.5 N HCl로 처리한 다음, 물로 처리하고, 침전물을 물로 세척하여, 생성물 2,5-비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시)테레프탈산을 단리한다.

[0144]

본 명세서에 나타난 각각의 화학식은, (1) 하나의 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수를, 다른 모든 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수는 일정하게 유지하면서, 규정된 범위 내로부터 선택하고, (2) 각각의 나머지 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대하여, 나머지는 일정하게 유지한 채로, 규정된 범위 내로부터 동일한 선택을 차례로 수행함으로써, 그러한 화학식에서 형성될 수 있는 별도의 개별적인 화합물 각각 및 전부를 기재한다. 규정된 범위 내에서 상기 범위에 의해 기재된 군의 구성원 중 단지 하나의 임의의 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대하여 행해진 선택에 더하여, 라디칼, 치환체 또는 수치 계수의 전체 군 중 하나를 초과하나 구성원 전부보다는 적은 구성원을 선택함으로써 복수의 화합물이 기재될 수 있다. 임의의 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대하여 규정된 범위 내에서 행해진 선택이 (i) 상기 범위에 의해 기재된 전체 군의 구성원들 중 단지 하나를 포함하거나, 또는 (ii) 전체 군의 구성원들 중 하나를 초과하나 전부보다는 적은 구성원을 포함하는 하위 균일 때, 선택된 구성원(들)은 상기 하위 군을 형성하는 데 선택되지 않은 전체 군의 구성원(들)을 제외함으로써 선택된다. 이러한 화합물 또는 복수의 화합물들은 그러한 경우에 하나 이상의 가변 라디칼, 치환체 또는 수치 계수의 정의에 의해 특성화될 수 있는데, 이러한 정의는 그러한 변수에 대하여 규정된 범위의 전체 군을 지칭하나 하위 군을 형성하는 데 제외된 구성원(들)은 전체 군에 존재하지 않는다.

[0145]

본 발명에서 수치 값의 범위가 언급될 때, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수와 분수를 포함하며, 또한 언급된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위한 이들 종점 및 내부 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 동일한 정도로, 마치 이들 더 좁은 범위의 각각이 명백하게 언급된 것처럼 포함한다. 수치 값의 범위가 기술된 값 초과인 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 기재된 본 발명의 내용 내에서 작동가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 기술된 값 미만인 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 0이 아닌 값에 의해 그 범위 하한에서의 경계가 이루어진다.

[0146]

본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 용법 관계에 의해 반대로 표시되지 않는다면, 본 명세서에서 언급된 양, 크기, 범위, 및 다른 양과 특징은, 특히 용어 "약"에 의해 수식될 때, 정확할 필요는 없으며, 또한 허용오차, 변환 인자, 반올림, 측정 오차(measurement error) 등, 및 본 발명의 내용 내에서 기술된 값과 기능적 등가성 및/또는 작동가능한 등가성을 갖는 그 바깥의 값들을 기술된 값 내에 포함시킨 것을 반영하여 근사값이고/이거나 기술된 것보다 (원하는 바대로) 더 크거나 작을 수 있다.

[0147]

본 발명의 실시 형태가 소정 특징부를 포함하거나, 함유하거나, 포함하고 있거나, 갖거나, 그로 이루어지거나, 그로 구성되는 것으로 기술되거나 기재되는 경우에, 그러한 기술이나 기재가 명백하게 반대로 제공되지 않는다면, 이러한 명백하게 기술되거나 기재된 특징부 외에 하나 이상의 특징부가 실시 형태에서 존재할 수 있음을 이해하여야 한다. 그러나, 본 발명의 대안적 실시 형태가 소정의 특징부로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술

되거나 기재될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 발명의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부로 이루어지는 것으로서 기술되거나 기재될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 가상의 변형에서는 구체적으로 기술되거나 기재된 특징부만이 존재한다.