(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 201127806 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129601 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日
(51)Int. Cl.： *C07C51/367 (2006.01)* *C07C41/01 (2006.01)*
C07C65/21 (2006.01) *C07C65/24 (2006.01)*
(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,106
(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：18 項 圖式數：0 共 34 頁

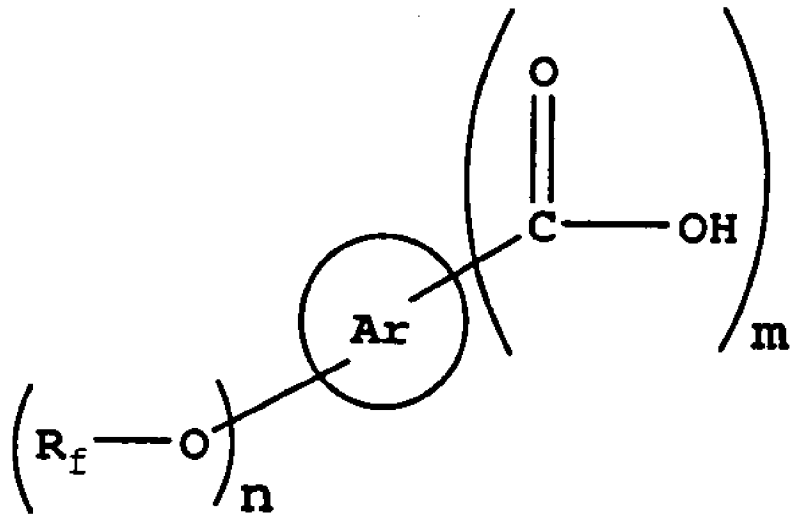
(54)名稱

合成芳族酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF AROMATIC ACIDS

(57)摘要

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 Schiff 鹼配位子。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，以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。



I

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201127806 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129601 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日
(51)Int. Cl.： *C07C51/367 (2006.01)* *C07C41/01 (2006.01)*
C07C65/21 (2006.01) *C07C65/24 (2006.01)*
(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,106
(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：18 項 圖式數：0 共 34 頁

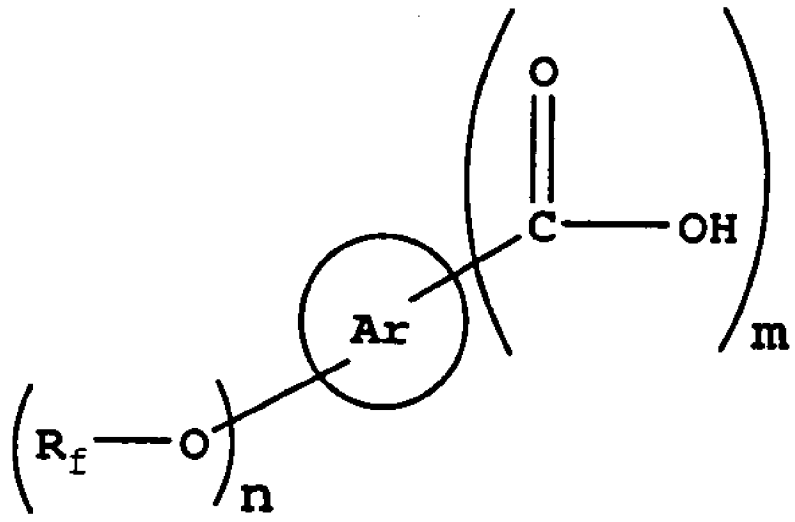
(54)名稱

合成芳族酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF AROMATIC ACIDS

(57)摘要

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 Schiff 鹼配位子。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，以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。



I

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關係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61/239,106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】

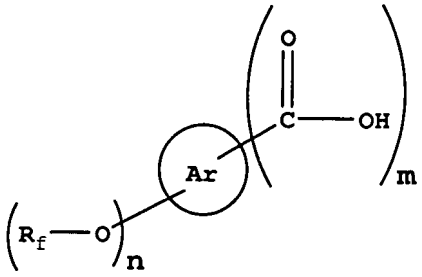
氟化有機化合物已被廣泛地應用，像是用於表面處理、作為合成例如醫藥品之中間體以及作為合成具有高價值特性聚合物之單體。特別是，作為化合物或作為聚合物之成分，其係用於使材料具抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性，特別是在纖維相關產業中。一般來說，氟化化合物係用於局部處理，但由於材料會因為磨損與清洗而損耗，故其有效性隨著時間減弱。

因此，仍存在一種提供具有改良與更持久之抗污及抗油性之聚合材料的需求。

【發明內容】

此處所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。

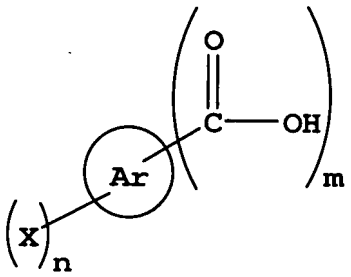
本方法之一實施例為提供一種製備芳香酸之氟化醚的方法，該醚係由下式I之結構表示：



I

其中Ar為一C_6~C_{20}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_f為一氟化之烷基、烷芳基、芳烷基或芳基，其可選擇是否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，包括：

(a)使下式II之結構所表示之鹵化芳香酸：



II

其中各X獨立為Cl、Br或I，而Ar、n與m如前述設定，與後者接觸

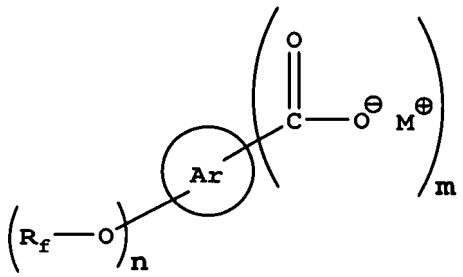
(i) 對於每當量之鹵化芳香酸，總量從約n+m至約n+m+1當量之醇鹽$R_fO^-M^+$(其中M為Na或K)，在極性非質子性溶劑或R_fOH為溶劑中；

(ii) 一一價銅或二價銅源；以及

(iii) 配位至銅的一配位子，其中該配位子包含一Schiff鹼；

以形成一反應混合物；

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



III

(c)任選地，將式III之m-鹼式鹽從其所形成的反應混合物內分離出來；以及

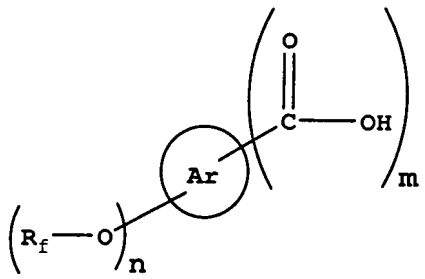
(d)將該式III之m-鹼式鹽與酸接觸以由此形成一芳香酸之一氟化醚。

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，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

【實施方式】

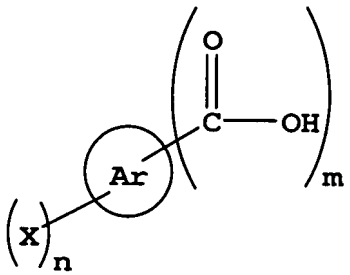
此處所揭露者提供一種製備芳香酸之氟化醚的方法，該醚係由下式I之結構表示：



I

其中Ar為C_6~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

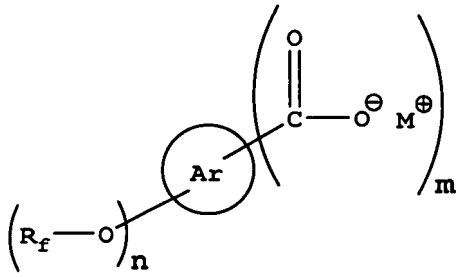
(i) 對於當量之鹵化芳香酸，總量從約n+m至約n+m+1當量之醇鹽$R_fO^-M^+$ (其中M為Na或K)，在極性非質子性溶劑或R_fOH為溶劑中；

(ii) 一價銅或二價銅源；以及

(iii) 配位至銅的一配位子，其中該配位子包含一Schiff鹼；

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

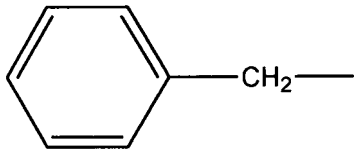
(c)任選地將式III的m-鹼式鹽從其所形成的混合物內分離出來；以及

(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。

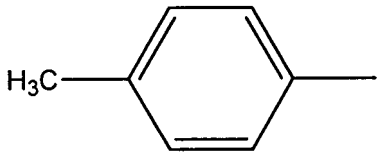
於本文中，術語「烷基」表示由烷類之任一碳原子移除一氫原子所衍生的單價基團：$-C_xH_{2x+1}$其中$x \geq 1$。

於本文中，術語「芳基」表示自由價係在芳香環之碳原子的單價基團。

於本文中，術語「芳烷基」表示具有芳基之烷基。如苄基即為一實例，即原子團、



於本文中，術語「烷芳基」表示具有烷基之芳基。數實例為4-甲苯基原子團、



、

萊基(mesityl group)(即2,4,6-三甲苯基)以及2,6-二異丙苯基(即$(CH_3CHCH_3)_2C_6H_3$-原子團)。

R_f之實例包括但不限於：

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b$-其中a=從0到15之一整數，且b=1、3或4；

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

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e$-以及

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

$(CF_3)_2CH$-、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C$-、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2$-、

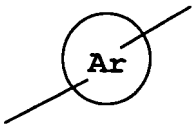
$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C$-，以及

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2$-；以及

五氟苯基。

在式I、II與III中，Ar為一C_6~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。

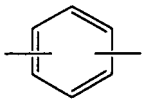
如下所示之原子團



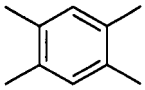
係為n+m價C_6~C_{20}之單環或多環芳香核，其係藉由從一個芳香環(若該結構為多環者，則為多個芳香環)上不同的碳

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。

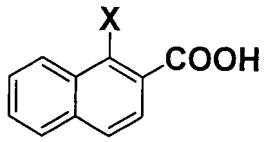
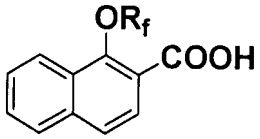
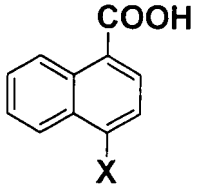
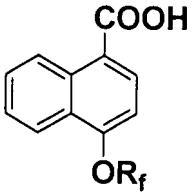
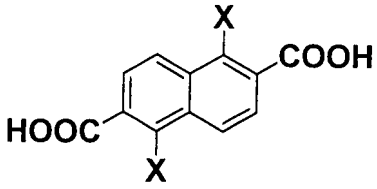
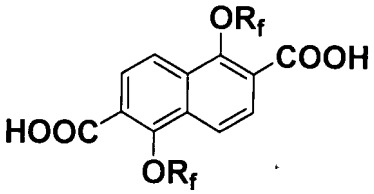
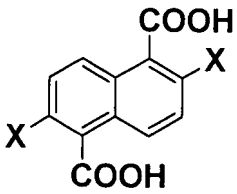
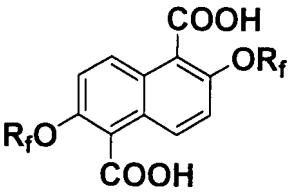
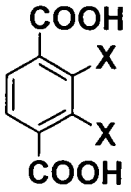
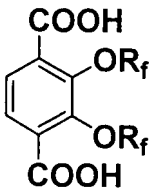
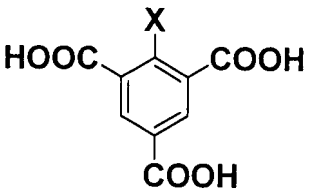
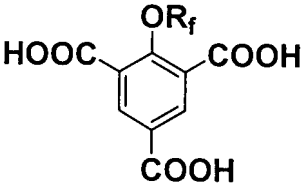
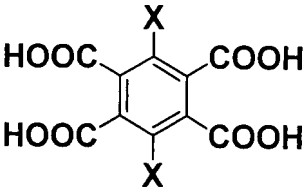
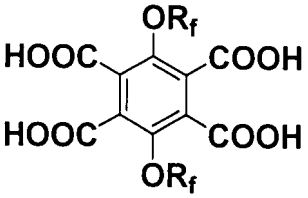
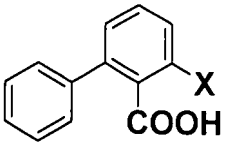
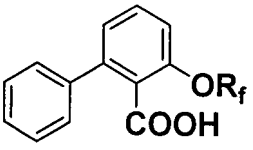


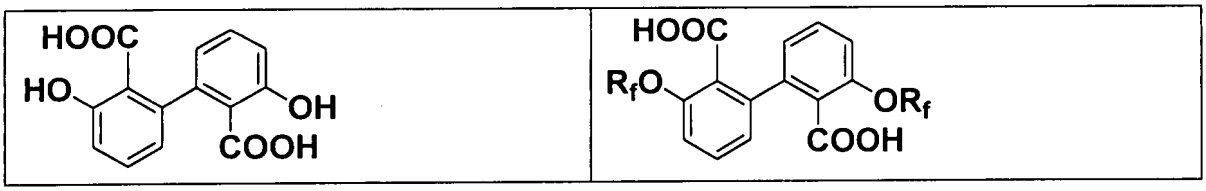
於本文中使用之術語「m-鹼式鹽」係指由每一分子中含有m個具有可置換氫原子之酸基之酸所形成之鹽。

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，其中藉由本發明方法之芳香酸製得之對應醚表示於右欄：

$(COOH)_m—Ar—(X)_n$	$(COOH)_m—Ar—(OR_f)_n$
	
	
	
	
	
	
	
	



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；一種一價銅或二價銅源；以及一種配位到銅的配位子，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-甲基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺以及二甲基乙醯胺。

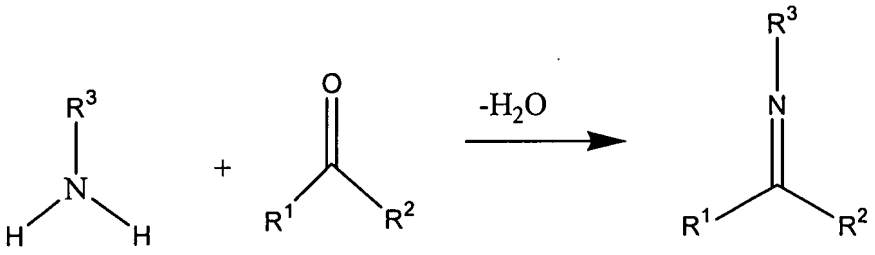
於步驟(a)中，鹵化芳香酸較佳係與一相對於每當量之鹵化芳香酸，總量為從約n+m至n+m+1當量之醇鹽RO^-M^+接觸。介於m與m+1當量係用來形成m-鹼式鹽，而介於n與n+1當量係用作置換反應用。醇鹽之總量較佳係不超過n+m+1。為避免還原反應，醇鹽之總量較佳係不少於m+n。本文中所使用的一「當量」是指將與一莫耳氫離子反應的醇鹽RO^-M^+的莫耳數；對一酸來說，一當量是指將

供應一莫耳氫離子的酸莫耳數。

如上所述，在步驟(a)中，亦於配位至銅的Schiff鹼配位子之存在下，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，或可先單獨結合(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_2SO_4、$CuNO_3$、$CuCl_2$、$CuBr_2$、CuI_2、$CuSO_4$以及$Cu(NO_3)_2$。若起始鹵化芳香酸為氯苯甲酸，則可選用者包括CuBr、CuI、$CuBr_2$以及CuI_2。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_2)以將CuI溶解於二胺/醇溶液中。對於大部分系統而言，CuBr與$CuBr_2$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。

該配位子包含一Schiff鹼。此處所使用的用語「Schiff鹼」代表一官能基或化學化合物類型，其包含碳-氮雙鍵，其中以氮原子連接到芳基官能基或烷基官能基而非連接到氫，如式**IV**結構所示。其通常為一級胺與酮類或醛類的縮合產物，利用如下所示之反應製成：

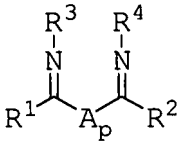


IV

Schiff鹼

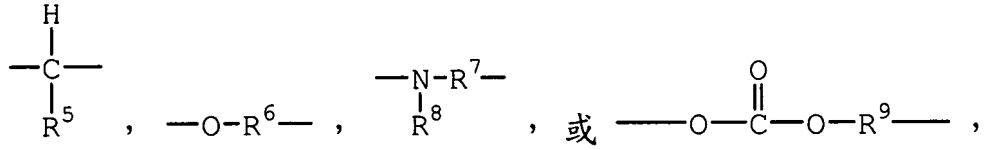
其中R^1、R^2與R^3為各獨立選自於經取代與未取代之C_1-C_{16}正烷基、異烷基與三級烷基官能基；與經取代與未取代之C_6-C_{30}芳基與雜芳基官能基。

在一實施例中，適用於當作配位子的Schiff鹼包含二胺類，如通常以式V所示者



V

其中A係選自於由如下所示者所組成之群組



R^1、R^2、R^3與R^4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；以及經取代與未取代之C_6-C_{30}芳基與雜芳基官能基；

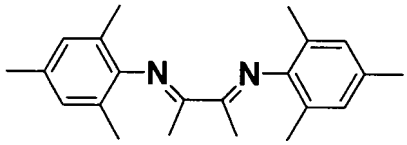
R^5為選自於H、經取代與未取代之C_1-C_{16}正烷基、異烷基與三級烷基官能基；以及經取代與未取代之C_6-C_{30}芳基與雜芳基官能基；以及鹵素；

R^6、R^7、R^8與R^9為各自獨立選自於H或經取代或未取代

之C_1-C_{16}正烷基、異烷基與三級烷基官能基；且p=0或1。

用於上述之Schiff鹼中針對烷基或芳基官能基的用語「未取代」係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選地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。

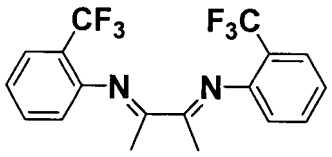
在另一實施例中，適用於此處當作配位子的二胺類包含N,N'-二苯基-2,3-二亞胺丁烷(通常如式VI所示)



VI

在此種情形中，p=0，R^1=R^2=苯基，且R^3與R^4之選擇係可形成鍵結到該兩氮原子之CH_3-C-C-CH_3部分。

在又一實施例中，適用於此處當作配位子的二胺類包含N,N'-二(三氟甲基苯基)-2,3-二亞胺乙烷(通常如式VII所示)



。

VII

在此種情形中，p=0，R^1=R^2=(三氟甲基)苄基，且R^3與R^4之選擇係可形成鍵結到該兩氮原子之CH_3-C-C-CH_3部分。

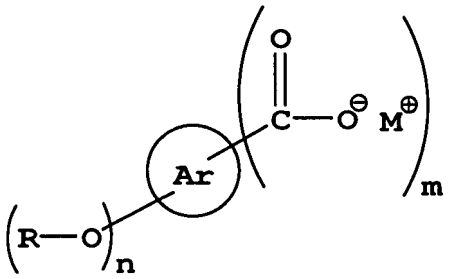
適合用於此處之配位子可選自前揭名稱或結構所述之整

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。

於步驟(b)中，係將反應混合物加熱以形成m-鹼式鹽，如下式III之結構所表示：



III

步驟(a)與(b)之反應溫度較佳係介於約40及約120℃之間，更佳係介於約50及約90℃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)之酸化作用之前，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、$CuBr_2$與其混合物所構成的群組；該配位子係選自於由N,N'-二苯基-2,3-二亞胺基丁烷與N,N'-二(三氟甲基苯基)-2,3-二亞胺基乙烷；以及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，以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

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

如前所述，若有需要可將式I化合物分離及回收。不論

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

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、聚醯亞胺以及聚苯并咪唑。使用本發明材料或該材料之衍生物(如二酯)的代表性反應包括，舉例來說，根據美國專利第3,047,536號(基於所有目的，其內容全部併入本文為本文之一部分)所教示之方法，於氮氣環境下，在1-甲基萘中有0.1%之$Zn_3(BO_3)_2$的存在下，由一或多種式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℃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℃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(salvation)作用。該反應可於緩和之溫度(如100℃)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-甲基吡咯啶酮，例如甲基三正丁基氯化銨或甲基三正丙基氯化銨。反應物成分之結合會產生大量的熱，攪動也會產生熱能。因此，若冷卻對於維持適當溫度而言是必要的，則溶劑系統與其他材料於整個過程中均予以冷卻。與前述者類似之方法可見於美國專利第3,554,966號、美國專利第4,737,571號以及加拿大(CA)專利第2,355,316號。

於一製程中，式I化合物亦可與二胺反應而被轉化成聚醯胺寡聚物或聚合物，舉例來說，於製程中，在酸受體存在下，溶劑中之二胺溶液可與第二溶劑(與第一溶劑不互溶)中之式I化合物的溶液接觸，於兩相的界面處進行聚合反應。舉例而言，二胺可溶解或分散於包含鹼之水中，其中鹼之用量足以中和聚合反應中產生的酸。氫氧化鈉可作

為酸受體。用於二酸(鹵化物)之較佳溶劑為四氯乙烯、二氯甲烷、石腦油及氯仿。用於式I化合物之溶劑應為醯胺反應產物之相對非溶劑，且於胺溶劑中應相對不互溶。不互溶性之較佳條件如下：有機溶劑應溶於胺溶劑中至多介於0.01重量百分比及1.0重量百分比。二胺、鹼及水係同時添加並激烈攪拌。攪拌器的高剪力作用非常重要。酸氯化物之溶液係添加至該水性漿體。通常於0℃至60℃下進行接觸，例如從1秒至10分鐘，且較佳係於室溫下從5秒至5分鐘。聚合反應發生很快速。與前者類似的製程如美國專利案第3,554,966號與美國專利案第5,693,227號所述者。

芳香酸之氟化醚也可在減壓、緩慢加溫到超過100℃至約180℃與強聚磷酸存在之條件下與四胺基嘧啶的三鹽酸化物-單水合物進行縮合聚合反應，接著在水中進行沉澱，如美國專利案第5,674,969號所揭露者(為各種目的而在此納入其全部內容)；或在溫度約50℃至約110℃下混合單體，然後在145℃下形成寡聚物，然後在約160℃至約250℃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(為各種目的而在此納入其全部內容)。可如此製造的該聚合物可為吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)聚合物，或諸如聚(1,4-(2,5-二芳氧基)伸苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']雙咪唑)聚合物的吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基-對伸苯基)聚合物。然而，其吡啶并雙咪唑部分可被苯并雙咪唑、苯并雙噻唑、苯并雙噁唑、吡啶并

雙噻唑及吡啶并雙噁唑之一或多者所替代；且其2,5-二烷氧基-對伸苯基部分可被間苯二甲酸、對苯二甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,6-喹啉二羧酸以及2,6-雙(4-羧苯基)吡啶并雙咪唑之一或多者之烷基或芳基醚所替代，其中該種氟化醚係根據此處所揭露之方法製備。

舉例來說，以該種方式製備之聚合物可包含下列單元之一或多者：

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

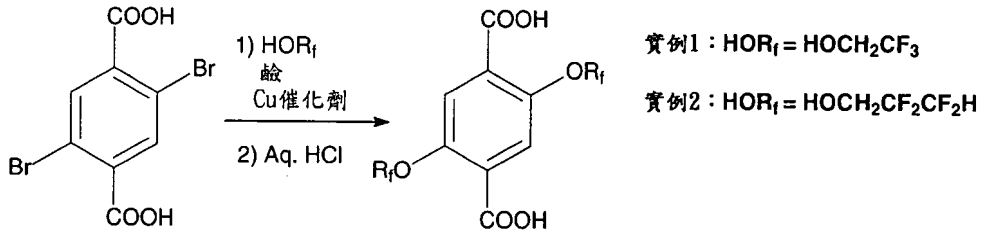
苯并雙噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)及/或苯并雙噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對伸苯基)單元；以及/或

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

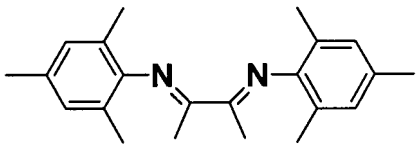
縮寫的意義如下：「mL」代表毫升、「g」代表公克、「mmol」代表毫莫耳、「N」代表正(normal)而「THF」代表四氫呋喃。



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中的8 mL之2,2,2-三氟乙醇(CF_3CH_2OH)溶液中。在氣體散

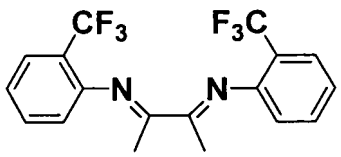
展完成後，將0.488克(1.5 mmol)的2,5-二溴對苯二甲酸加入溶液中，接著再添加$CuBr_2$ (0.092 mmol)與N,N'-二苯基-2,3-二亞胺丁烷之溶液



(0.19 mmol)，於1.5 mL之CF_3CH_2OH中。對所形成的淡藍色漿體於60℃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($HCF_2CF_2CH_2OH$)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，$CuBr_2$(0.13 mmol)與N,N'-二(三氟甲基苯基)-2,3-二亞胺乙烷



(0.22 mmol)在0.5克$HCF_2CF_2CH_2OH$中之混合物係添加至該溶液中。對所形成的淡藍色漿體於60℃下加熱兩天。將冷卻之反應產物以0.5 N HCl處理，再以水處理，並以水沖洗沉澱物，以分離出產物2,5-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)對苯二

甲酸。

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表示，特別是當被用語「約」所修飾時，其可為精確值但不必然是，亦可為近似於及/或大於或小於(如所期望者)所述者，以反映公差、換算因子、四捨五入、量測誤差等等，並反映於一所述數值中包含該數值以外的其他數值，此等其他數值係於本發明之上下文中具有與該所述數值均等之功能性與操作性。

若本發明一實施例係描述為包括、包含、含有或具有某些特徵，或由某些特徵所構成時，除非另有明確的相反指明或描述，否則該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，若該些特徵不存在，會實質改變該實施例之運作原理或區別特點。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。

201127806

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：99129601

※ 申請日期：99.9.1　※IPC 分類：C07C 51/367 (2006.01)
41/01 (2006.01)
65/21 (2006.01)
65/24 (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：

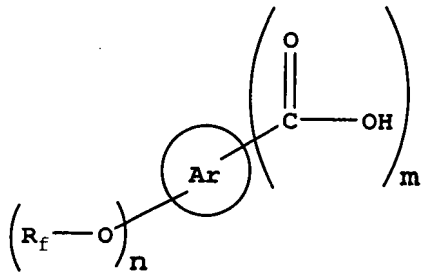
芳香酸之氟化醚係由反應混合物中的鹵化芳香酸製成，其中該反應混合物包含一一價銅或二價銅源與配位至銅的一Schiff鹼配位子。利用此處所述之方法製得之芳香酸之氟化醚可應用於，舉例而言，纖維、絲紗、地毯、衣物、膜、模製零件、紙張與紙板、石材以及瓷磚，以提供抗污、抗水以及抗油性。藉由將芳香酸之氟化醚或其二酯引入聚合物骨幹中，可達成更持久的抗污、抗水以及抗油性以及改良之阻燃性。

三、英文發明摘要：

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 Schiff base 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：

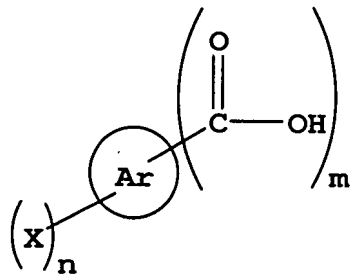
1. 一種芳香酸之氟化醚的製備方法，該醚係以如下式結構所示：I



I

其中Ar為C_6~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

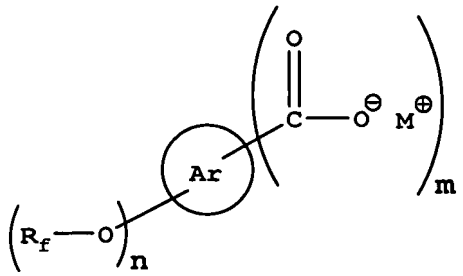
(i) 於一極性非質子性溶劑中或一作為溶劑之R_fOH中，相對於每當量之鹵化芳香酸，一總量為從約n+m至約n+m+1當量之醇鹽$R_fO^-M^+$ (其中M為Na或K)；

(ii) 一一價銅或二價銅源；以及

配位至銅的一配位子，其中該配位子包含一Schiff鹼；

以形成一反應混合物；

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



III

(c)任選地將式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的m-鹼式鹽與酸接觸以由此形成一芳香酸之一氟化醚。

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

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b$-

其中a=從0到15之一整數，且b=1、3或4；

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d$-

其中c=從0到15之一整數，且d=1、3或4；

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e$-以及

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e$-，

其中e=從1到12之一整數；

$(CF_3)_2CH$-、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C$-、

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2$-、

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C$-，以及

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2$-；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下列所組成之群組：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。

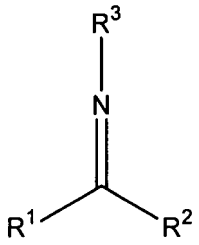
4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，於步驟(a)中，對每當量之該鹵化芳香酸，加入一總量為約n+m至約n+m+1正當量(normal equivalents)之$R_fO^-M^+$至該反應混合物。

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，其中該配位子如式

IV所示

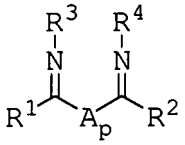


IV

其中R^1、R^2與R^3係各獨立選自於經取代與未取代之C_1-C_{16}正烷基、

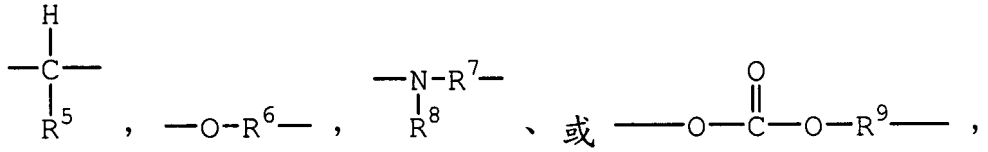
異烷基與三級烷基官能基；以及經取代與未取代C_6-C_{30}芳基與雜芳基官能基。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該配位子如式V所示



V

其中A係選自於由如後所列者所組成之群組



R^1、R^2、R^3與R^4係各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；以及經取代與未取代之C_6-C_{30}芳基與雜芳基官能基；

R^5係選自於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；以及經取代與未取代之C_6-C_{30}芳

基與雜芳基官能基；與鹵素；

R^6、R^7、R^8與R^9係各獨立選自於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。

9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中p=0且R^3與R^4之選擇係可形成鍵結到該兩氮原子之CH_3-C-C-CH_3部分(moiety)。

10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中該配位子為N,N'-二萊基-2,3-二亞胺丁烷(N,N'-dimesityl-2,3-diiminobutane)或N,N'-二(三氟甲基苯基)-2,3-二亞胺乙烷。

11. 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。

12. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該銅源包括CuBr或$CuBr_2$。

13. 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。

14. 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。

15. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹵化芳香羥基酸包含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、$CuBr_2$或CuBr與$CuBr_2$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N,N'-二苯基-2,3-二亞胺丁烷或N,N'-二(三氟甲基苯基)-2,3-二亞胺乙烷；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。

16. 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。

17. 如申請專利範圍第16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：吡啶并雙咪唑(pyridobisimidazole)、吡啶并雙噻唑(pyridobisthiazole)、吡啶并雙噁唑(pyridobisoxazole)、苯并雙咪唑(benzobisimidazole)、苯并雙噻唑(benzobisthiazole)及苯并雙噁唑(benzobisoxazole)部分(moiety)。

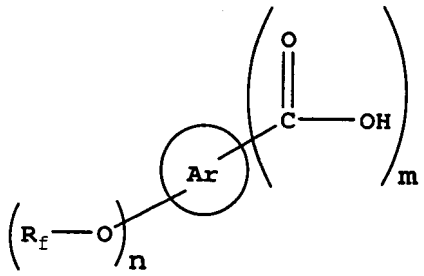
18. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中一經製備之聚合物包括一氟化吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對伸苯基)聚合物或一氟化吡啶并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基-對伸苯基)聚合物。

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