



(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 201127805 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129600

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. :

C07C51/367 (2006.01)

C07C65/21 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02

美國

61/239,102

(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：20 項 圖式數：0 共 37 頁

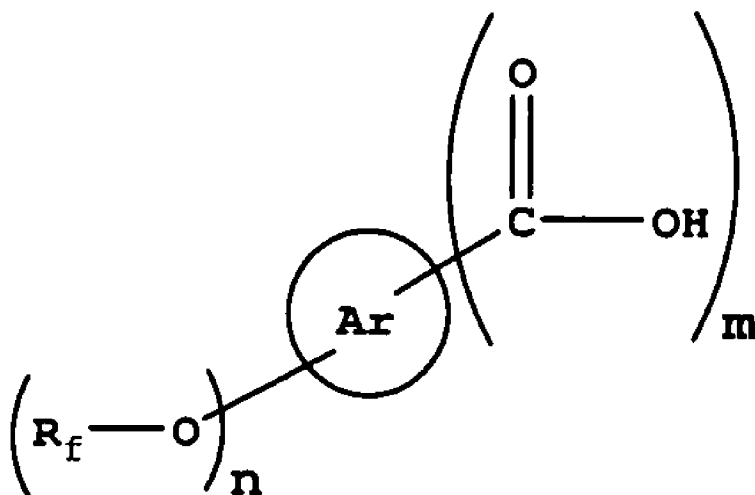
(54)名稱

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

芳族酸之氟化醚類係產自於一反應混合物中的鹵化芳族酸，該反應混合物含有一銅(I)或銅(II)源與一配位至銅之二胺配位基。使用本文中所述之方法所製成的芳族酸之氟化醚可應用在例如纖維、紗、地毯、衣服、膜、模造零件、紙與紙板、石材、瓷磚以導入抗污性、抗水性與抗油性。藉由將該芳族酸之氟化醚或其二酯結合至聚合物主鏈中，可達到更持久之抗污性、抗水性與抗油性，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 201127805 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099129600

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C51/367 (2006.01)

C07C65/21 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國 61/239,102

(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：20 項 圖式數：0 共 37 頁

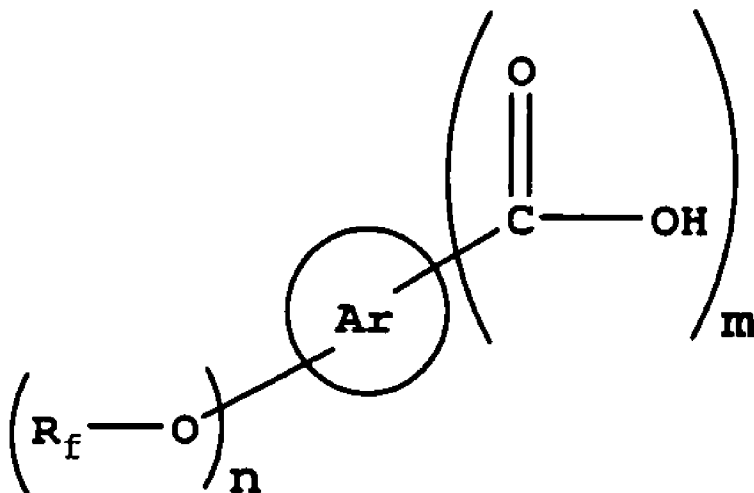
(54)名稱

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

芳族酸之氟化醚類係產自於一反應混合物中的鹵化芳族酸，該反應混合物含有一銅(I)或銅(II)源與一配位至銅之二胺配位基。使用本文中所述之方法所製成的芳族酸之氟化醚可應用在例如纖維、紗、地毯、衣服、膜、模造零件、紙與紙板、石材、瓷磚以導入抗污性、抗水性與抗油性。藉由將該芳族酸之氟化醚或其二酯結合至聚合物主鏈中，可達到更持久之抗污性、抗水性與抗油性，以及改良之阻燃性。



I

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及製造羥基芳族酸之氟化醚，其對於各式目的皆極具價值，例如用於作為表面活性劑、中間體或製造聚合物之單體。

本申請案依據35 U.S.C. §119(e)主張下列申請案之優先權，並且主張下列申請案之利益：美國臨時申請案第61/239,102號，提申於2009年9月2號，並為了所有目的以此引用方式將其全文併入為本文之一部分。

【先前技術】

氟化有機化合物已使用於廣泛之各式應用中，例如在表面處理、作為合成如藥物之中間體以及作為合成具有珍貴性質之聚合物的單體。尤其是，在作為化合物或聚合物之組分時，其可用於導入抗污性、抗水性與抗油性，並且改善材料的阻燃性，特別是在纖維相關之產業中。一般而言，係將該些氟化化合物應用作為局部處理，但是其有效性會隨著時間逐漸消失，原因在於磨耗與沖刷所造成的材料損失。

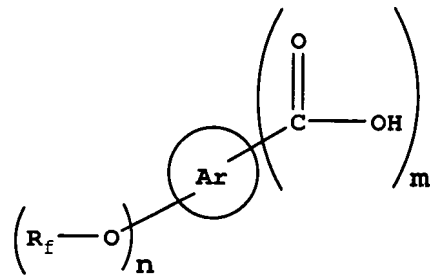
對於提供具有改良且更長效之抗污性與抗油性的聚合性材料仍有需求。

【發明內容】

本文之揭露包括新的芳族酸之氟化醚、用於製備一芳族酸之一氟化醚的方法、用於製備可轉化為此一氟化醚之產物的方法、這些方法的使用方式以及藉由此些方法而獲得

或可獲得之產物。

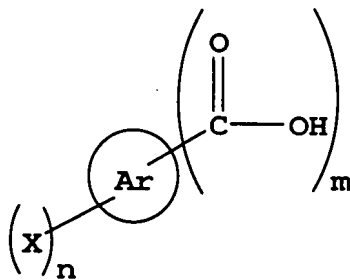
本文方法之一實施例提供一用於製備一芳族酸之一氟化醚的方法，該醚係由下列式I之結構所代表：



I

其中Ar為一C₆~C₂₀單環或多環芳族環(aromatic nucleus)，n與m各獨立地為一非零值，n+m為小於或等於8，並且其中R_f為一氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基基團，選擇性地含有一個或更多之醚鍵聯-O-，限制條件為R_f非經由一CF₂基團或一CF₂CH₂CH₂基團連接至該式I中之醚氧上，該方法包含：

(a)使一鹵化芳族酸與下述物質接觸，該芳族酸係由下列式II之結構所代表：



II

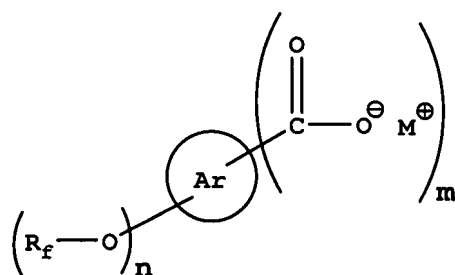
其中各X獨立地為Cl、Br或I，並且Ar、n與m係如上所闡述者，該下述物質為：

(i)每當量之鹵化芳族酸加入總數約n+m至約n+m+1當量的醇化物 $R_fO^-M^+$ (其中M為Na或K)，在一極性非質子溶劑中或在作為一溶劑之 R_fOH 中；

(ii)一銅(I)或銅(II)源；以及

(iii)一配位至銅之二胺配位基，
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-鹼性鹽，
如由下列式III之結構所代表者：

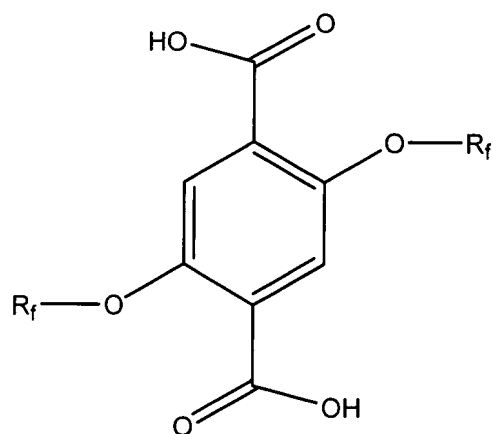


III

(c)選擇性地，使該式III m-鹼性鹽自形成其之該反應混合物中分離；以及

(d)使該式III的m-鹼性鹽接觸酸以自其形成一芳族酸之氟化醚。

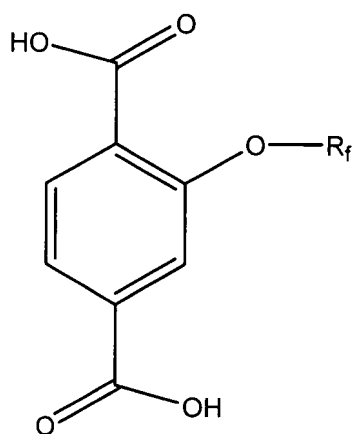
在此發明之第二實施例中，新的化合物或組成物係由下列IV之結構所代表



IV

並且提供其二酯。

在此發明之第三實施例中，式V之新的化合物或組成物



V

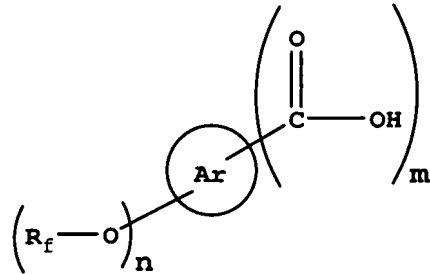
並且提供其二酯。

本發明之另一實施例提一用於製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物的方法，其製備係藉由製備一式I結構所述的芳族酸之氟化醚，而後使如此產生之醚進行一反應(包括一多階段反應)由此製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物。

已發現藉由結合氟化芳族二酯至聚合物主鏈中，可達到更長久之抗污性、抗水性與抗油性，以及改良之阻燃性。

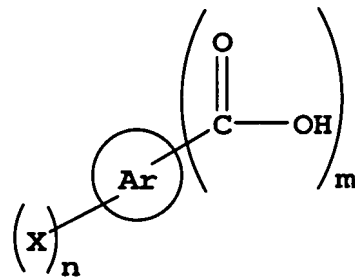
【實施方式】

此揭露提供一用於製備一芳族酸之一氟化醚的方法，該醚係由下列式I之結構所代表：



其中Ar為一C₆~C₂₀單環或多環芳族環，n與m各獨立地為一非零值，n+m為小於或等於8，並且其中R_f為一氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基基團，選擇性地含有一個或更多之醚鍵聯-O-，限制條件為R_f非經由一CF₂基團或一CF₂CH₂CH₂基團連接至該式I中之醚氧上，該方法包含：

(a) 使一鹵化芳族酸與下述物質接觸，該芳族酸係由下列式II之結構所代表：



其中各X獨立地為Cl、Br或I，並且Ar、n與m係如上所闡述者，該下述物質為：

(i) 每當量之鹵化芳族酸加入總數約n+m至約n+m+1當量

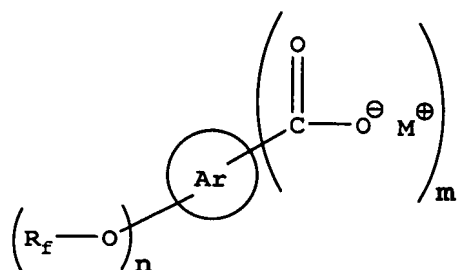
的醇化物 $R_fO^-M^+$ (其中 M 為 Na 或 K)，在一極性非質子溶劑中或在作為一溶劑之 R_fOH 中；

(ii) 一銅(I)或銅(II)源；以及

(iii) 一配位至銅之二胺配位基，

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-鹼性鹽，如由下列式 III 之結構所代表者：



III

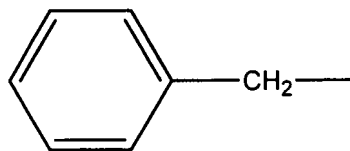
(c) 選擇性地，使該式 III m-鹼性鹽自形成其之該反應混合物中分離；以及

(d) 使該式 III 的 m-鹼性鹽接觸酸以自其形成一芳族酸之氟化醚。

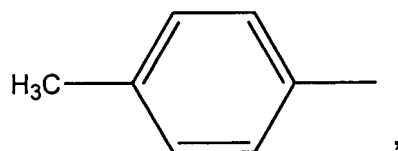
如本文中所用者，術語「烷基」表示一衍生自一烷的單價基團，其係藉由自任何碳原子上移除一氫原子而得到： $-C_xH_{2x+1}$ 其中 $x \geq 1$ 。

如本文中所用者，術語「芳基」表示一單價基團，其自由價係在一芳環之一碳原子上。

如本文中所用者，術語「芳烷基」表示一帶有一芳基基團之烷基基團。一個此類例子為苄基基團，亦即自由基，



如本文中所用者，術語「烷芳基」表示一帶有一烷基基團之芳基基團。一些例子為4-甲苯基自由基，



菜基 (mesityl) 基團 (亦即 2,4,6-三甲苯基) 與 2,6-二異丙苯基基團 (亦即 $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -自由基)。

R_f 實例包括但不限於：

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b$ - 其中 $a=0$ 至 15 之整數並且 $b=1, 3$ 或 4；

$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d$ - 其中 $c=0$ 至 15 之整數並且 $d=1, 3$ 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 $e=1$ 至 12 之整數；

$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -，

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

$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{CCH}_2$ -，

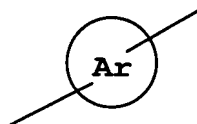
$(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{C}$ -，以及

$(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{CCH}_2$ -；以及

五氟苯基。

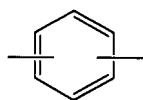
在式 I、II 與 III 中，Ar 為一 $C_6 \sim C_{20}$ 單環或多環芳族環；n 與 m 各獨立地為一非零值並且 $n+m$ 為小於或等於 8；以及在式 II 中，各 X 獨立地為 Cl、Br 或 I。

該自由基由以下所代表

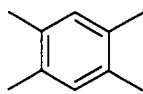


為一 $n+m$ 價之 $C_6 \sim C_{20}$ 單環或多環芳族環，此係藉由自該芳環或多個芳環(當該結構為多環時)之不同碳原子上移除 $n+m$ 氫而形成。該自由基「Ar」可為經取代或未經取代；當為未經取代時，其僅含有碳與氫。

一合適 Ar 基團之一實例為伸苯基，如下所示，其中 $n=m=1$ 。



一較佳之 Ar 基團係如下所示，其中 $n=m=2$ 。

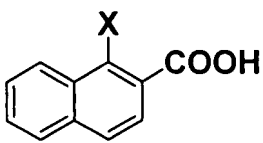
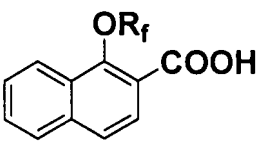
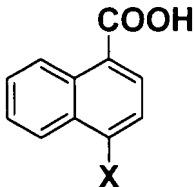
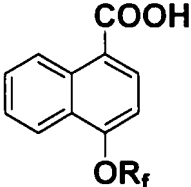
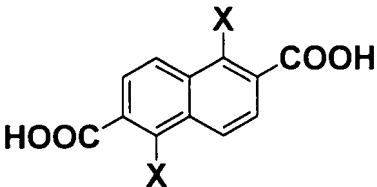
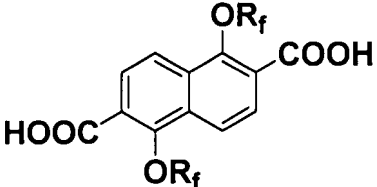


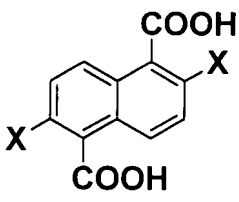
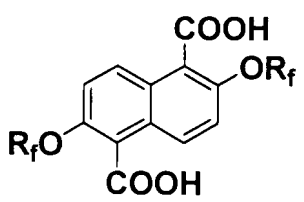
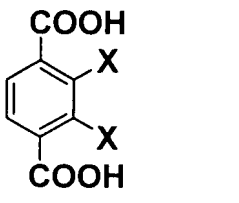
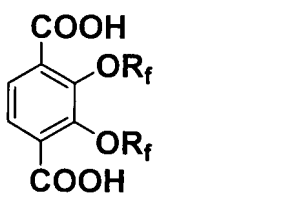
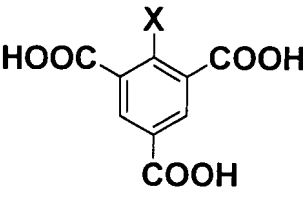
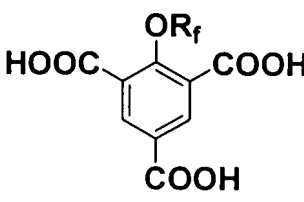
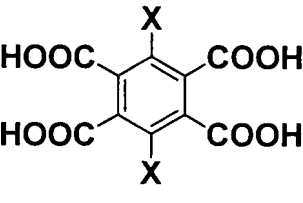
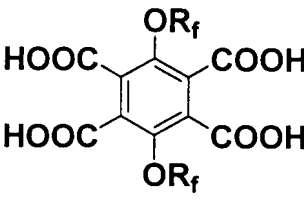
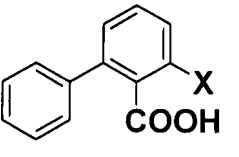
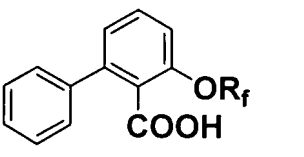
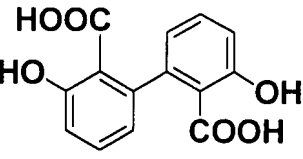
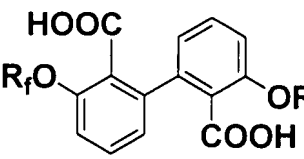
一「m-鹼性鹽」如同本文中所用之術語，為形成自一酸之鹽，該酸在每個原子中含有 m 個具有一可置換氫原子之酸基團。

在本發明方法中用作為一起始材料之各式鹵化芳族酸係為市售可得。例如，2-溴苯甲酸係可得自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。然而，其可藉由氧化溴

甲苯而合成，如描述於 Sasson *et al*, *Journal of Organic Chemistry* (1986), 51(15), 2880-2883 中者。其他可用之鹵化芳族酸包括但不限於 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與 2,5-二氯對苯二甲酸，上述所有皆為市售可得。較佳的是，該鹵化芳族酸為 2,5-二溴對苯二甲酸或 2,5-二氯對苯二甲酸。

其他在本發明方法中用作為一起始材料之鹵化芳族酸包括顯示於下表左側欄位中者，其中 X=Cl、Br 或 I，並且其中一產自本發明方法之芳族酸的對應醚係顯示於右側欄位：

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

在步驟(a)中，係使一鹵化芳族酸加入該醇化物 $R_fO^-M^+$ ，其中 R_f 係定義如上並且 M 為 Na 或 K ，在一極性非質子溶劑中或在作為一溶劑之 R_fOH 中；一銅(I)或銅(II)源；以及一配位至銅之二胺配位基。

該醇可為 R_fOH ，此為較佳者，或者其可為一非較 R_fOH 更具酸性之醇。合適醇之實例包括但不限於甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇與酚，限制條件為該醇非較 R_fOH 更具酸性。

該溶劑亦可為一極性質子或極性非質子溶劑或質子或極性非質子溶劑之一混合物。一極性溶劑，如本文中使用者，為一組成分子展現出非零偶極矩的溶劑。一極性質子溶劑，如本文中使用者，為一組成分子含有一O-H或N-H鍵之極性溶劑。一極性非質子溶劑，如本文中使用者，為一組成分子非含有一O-H或N-H鍵之極性溶劑。醇以外適用於本文中極性溶劑的非限定實例包括四氫呋喃、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺與二甲基乙醯胺。

在步驟(a)中，較佳為使一鹵化芳族酸之每當量鹵化芳族酸加入總數約 $n+m$ 至約 $n+m+1$ 當量的醇化物 RO^-M^+ 。介於 m 與 $m+1$ 間之當量係用於形成該 m -鹼性鹽而介於 n 與 $n+1$ 間之當量係用於置換反應。較佳為使醇化物之總量不超過 $m+n+1$ 。較佳亦為使醇化物之總量不低於 $m+n$ 以避免還原反應。在此上下文中所用之一「當量」為與一莫耳氫離子反應之醇化物 RO^-M^+ 莫耳數；對於一酸，一當量為提供一莫耳之氫原子的酸莫耳數。

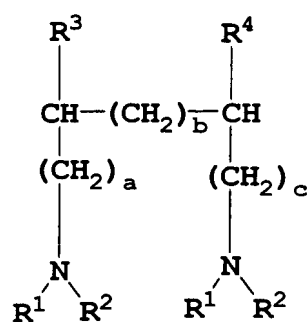
如上所敘，在步驟(a)中，亦使該鹵化芳族酸加入一銅(I)或(II)源，此係在一配位至銅之二胺配位基的存在下。該銅源與該配位基可依序添加至該反應混合物中，或者可分別組合(例如，在一水或乙腈溶液中)並且一起添加。

該銅源為一Cu(I)鹽、一Cu(II)鹽或上述之混合物。實例包括但不限於CuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄與Cu(NO₃)₂。該銅源之選擇可依所用鹵化芳族酸的本性而決定。例如，若該起始之鹵

化芳族酸為一溴苯甲酸，則可用之選擇包括CuCl、CuBr、CuI、Cu₂SO₄、CuNO₃、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、CuSO₄與Cu(NO₃)₂。若該起始之鹵化芳族酸為一氯苯甲酸，則可用之選擇包括CuBr、CuI、CuBr₂與CuI₂。選擇性地，在步驟(a)之前，可添加一經量測之量(~0.25 mol的O₂/mol的CuI)以溶解在該二胺/醇溶液中之CuI。對於大多數系統，CuBr與CuBr₂一般為較佳選擇。所用銅量通常為約0.1至約5 mol%，此係基於鹵化芳族酸之莫耳數。

該配位基可為直鏈或支鏈或環狀、脂族或芳族、經取代或未經取代、二胺或者兩種或以上之此類配位基之一混合物。在其未經取代之型式中，該配位基可為一僅含碳、氮與氫原子之二胺。在其經取代之型式中，該胺配位基可含有雜原子如氧或硫。在各式實施例中，該胺可含有至少一個一級或二級胺基基團。

適用於本文中作為該配位基之一級或二級二胺包括由下列式VI所一般描述者



VI

其中各R¹與各R²獨立地為

H；

— $C_1 \sim C_{10}$ 直鏈或支鏈、飽和或未飽和、經取代或未經取代之烴基自由基；

— $C_3 \sim C_{12}$ 環狀脂族、飽和或未飽和、經取代或未經取代之烴基自由基；或者

— $C_6 \sim C_{12}$ 芳族經取代或未經取代之烴基自由基；

其中 R^3 與 R^4 各獨立地為

H；

— $C_1 \sim C_{10}$ 直鏈或支鏈、飽和或未飽和、經取代或未經取代之烴基自由基；

— $C_3 \sim C_{12}$ 環狀脂族、飽和或未飽和、經取代或未經取代之烴基自由基；或者

— $C_6 \sim C_{12}$ 芳族經取代或未經取代之烴基自由基；或者

R^3 與 R^4 係接合以形成一環結構為

— $C_4 \sim C_{12}$ 脂族、飽和或未飽和、經取代或未經取代之烴基環結構；或者

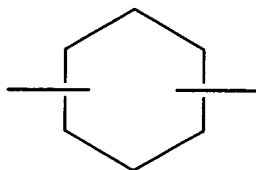
— $C_6 \sim C_{12}$ 芳族經取代或未經取代之烴基環結構；以及

其中 a、b 與 c 各獨立地為 0~4。

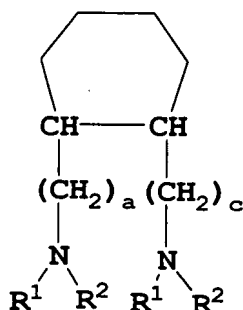
在某些實施例中，一個或兩個 R^1 為 H。在其他實施例中，一個或兩個 R^2 亦為 H。在其他實施例中， R^1 至 R^4 中的任何一個或更多可為一甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或苯基自由基。

在各式特定之實施例中，a、b 與 c 可全部等於 0，並且可為 $R^3 = R^4 = H$ ，或者 R^3 與 R^4 係接合以形成一脂族環結構。尤其是當 $b = 0$ ，則該脂族環結構可為一伸環己基基團，其為

二價自由基， $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ ，如下所示，從而提供一環己基二胺：



形成自 R^3 與 R^4 之一伸環己基基團一般可由下列結構(VII)說明：



VII

其中 R^1 、 R^2 、 a 與 c 係如上所闡釋者。然而在一替代性實施例中，一胺基基團或者其所位於之烷基自由基，可在該環烷基或芳環上相對於其他胺基基團之間位或對位。

尤為合適之脂族二胺包括 $\text{N,N}'$ -二-正-烷基伸乙二胺($\text{N,N}'$ -di-*n*-alkylethylene diamines)與 $\text{N,N}'$ -二-正-烷基環己烷-1,2-二胺($\text{N,N}'$ -di-*n*-alkylcyclohexane-1,2-diamines)。特定實例包括但不限於 $\text{N,N}'$ -二甲基伸乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二乙基伸乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二-正-二丙基伸乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二丁基伸乙二胺、 $\text{N,N}'$ -二甲基環己烷-1,2-二胺、 $\text{N,N}'$ -二乙基環己烷-1,2-二胺、 $\text{N,N}'$ -二-正-二丙基環己烷-1,2-二胺與 $\text{N,N}'$ -二丁基環己烷-1,2-二胺。合適芳族二胺之實例包括但不限

於1,2-伸苯二胺與N,N'-二烷基伸苯二胺如N,N'-二甲基-1,2-伸苯二胺與N,N'-二乙基-1,2-伸苯二胺；與聯苯胺。

在以上適用於本文中之配位基描述中所稱的該「烴基」基團，當其為未經取代時，即為僅含碳與氫之單價基團。同樣地，一未經取代之胺為一僅含有其結構氮、碳與氫之化合物。

特殊多用途之配位基包括二級胺，特別是N,N'-經取代1,2-二胺，包括可描述為 $R^5NH-(CHR^6CHR^7)-NHR^8$ 者，其中 R^5 與 R^8 各係獨立地選自由 C_1-C_4 一級烷基自由基所組成之群組， R^6 與 R^7 各係獨立地選自由H與 C_1-C_4 烷基自由基所組成之群組，並且/或者其中 R^6 與 R^7 可接合以形成一環結構。

在式VII中，當 R^3 與 R^4 係接合以形成一芳環結構時，並且/或者當一環狀胺配位基含有一個或更多之芳環結構時，則可能需要更嚴格的反應條件(例如較高之溫度或更多量之銅與/或配位基)以在反應中達到高轉化率、選擇性、產率與/或純度。

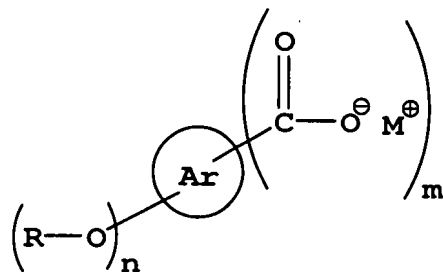
一適用於本文中之配位基可選擇為以上命名與結構所述之配位基全體族群成員中的任何一個或更多或全部。

適用於本文中之各式銅源與配位基可由該項技術領域中之習知方法製得，或者為市售可得自供應商如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)。

在各式實施例中，該配位基之提供量可為每莫耳銅約1至約8(較佳為約1至約2)當量的配位基。在以上與其他實施例中，配位基之莫耳當量與鹵化芳族酸之莫耳當量的比例可為小於或等於約0.1。如本文中所用者，術語「莫耳當量」係指與一莫耳銅反應的配位基莫耳數。

在步驟(b)中，加熱該反應混合物以形成該如下列式III之結構所代表的m-鹼性鹽：



III

步驟(a)與(b)之反應溫度較佳為在約40與約120°C間，更佳為在約50或約90°C間。通常而言，步驟(a)所需時間為約0.1至約1小時。步驟(b)所需時間通常為約1至約100小時。最佳時間與溫度可隨特定材料而變化。反應期間最好排除氧。在選擇性的步驟(c)前以及在步驟(d)之酸化進行前，通常會讓該溶液冷卻。

而後使該芳族酸之醚的m-鹼性鹽在步驟(d)加入酸，以將其轉化為該羥基芳族酸產物。任何具有足夠強度以質子化該m-鹼性鹽的酸皆為合適。實例包括但不限於氫氟酸、硫酸或磷酸。

在一實施例中，該銅(I)或銅(II)源係選自由CuBr、CuBr₂所組成之群組，與上述之混合物；該配位基係選自由N,N'-二甲基伸乙二胺、N,N'-二乙基伸乙二胺、N,N'-二正-二丙基伸乙二胺、N,N'-二丁基伸乙二胺、N,N'-二甲基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二乙基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二正-二丙基環己烷-1,2-二胺與N,N'-二丁基環己烷-1,2-二胺所組成之群組；並且該銅(I)或銅(II)源係與兩莫耳當量的該配位基組合。

使用本文所述方法製成的芳族酸之氟化醚可製造為纖維、紗、地毯、衣服、膜、模造零件、紙與紙板、石材、瓷磚以導入抗污性、抗水性與抗油性。藉由將該芳族酸之氟化醚或其二酯結合至聚合物主鏈中，可達到更持久之抗污性、抗水性與抗油性，以及改良之阻燃性。

上述方法亦使由生成的芳族酸之氟化醚所製成之產物得以有效且有效率的合成，該產物例如為芳族酸之氟化醚的一化合物、一單體、一寡聚物或聚合物。這些產出的材料可具有一個或更多之酯官能性、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(oxazole)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、縮醛官能性或酞官能性。

一式I化合物可(依所需)依上述方式分離並回收。無論其是否自該反應產物回收，亦可使其經過後續步驟以將其轉化為另一產物如另一化合物(例如一單體)或一寡聚物或一聚合物。本文方法之另一實施例因而提供一用於將一式I

化合物(透過一道或以上之反應)轉化為另一化合物，或者轉化為一寡聚物或一聚合物的方法。一式I化合物可由一如上所述的方法來製成，而後使其經過如一聚合反應以由其製備一寡聚物或聚合物，例如具有酯官能性或醯胺官能性者，或者一吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二羥基-對-伸苯基)(pyridobisimidazole-2,6-diyl(2,5-dihydroxy-p-phenylene))聚合物。

由本文揭示之方法所製成之該些式I化合物或其二酯，特別是二甲基酯，可用於縮聚反應以產生氟化縮聚物，例如包括但不限於聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺與聚苯并咪唑。涉及此發明之材料或此材料之衍生物(如一二酯)的代表性反應包括如，自式I的一種或以上之化合物與二乙二醇或三乙二醇製成一聚酯，此反應係於0.1%之 $Zn_3(BO_3)_2$ 溶於1-甲基萘的存在下並於氮氣中進行，此係依據US 3,047,536(為了所有目的將其全文併入為本文之一部分)所教示之方法。同樣地，一芳族酸之一氟化醚適用於與一二鹼性酸與一二醇進行共聚合，以製備一熱穩定之氟化聚酯，此係依據US 3,227,680(為了所有目的將其全文併入為本文之一部分)所教示之方法，其中代表性的條件涉及於四異丙氧化鈦(tetraisopropoxide)溶於丁醇的存在下與在200~250°C下形成一預聚物，接著在280°C與壓力0.08 mm Hg下進行固相聚合。

其他可用於自式I化合物製成一聚酯的二醇為衍生自一發酵程序者，並且本發明之另一實施例因而涉及一用於由

一式I化合物製成一寡聚物或聚合物的方法，其進一步包括一提供一來自一發酵程序之二醇至此一方法的步驟。

一式I化合物可藉由在一方法中與一二胺反應而轉化為一聚醯胺寡聚物或聚合物，在此方法中例如該聚合係發生在溶液中，一在反應條件下為液體之有機化合物為該式I化合物與該二胺的溶劑，並且對於該聚合性產物具有一膨脹與局部溶合作用。該反應可發生於中等溫度下，例如於100°C下，並且較佳為發生於一酸受體存在下，該酸受體亦可溶於該所選之溶劑中。合適之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(含有5%氯化鋰)與N-甲基吡咯啉酮(含有一四級氯化銨如甲基三-正-丁基氯化銨或甲基三-正-丙基氯化銨)。組合該些反應物組分會生成顯著的熱，並且攪拌亦會產生熱能。為此原因，當必須進行冷卻以維持所需溫度時，該溶劑系統在該方法期間為全時冷卻。類似於前述者之方法係描述於US 3,554,966；US 4,737,571與CA 2,355,316。

一式I化合物可藉由在一方法中與一二胺反應而轉化為一聚醯胺寡聚物或聚合物，在此方法中例如在一溶劑中之二胺溶液可於一酸受體存在下加入一溶於一第二溶劑中之式I化合物溶液，該第二溶劑係不互溶於該第一者以在兩相之界面發生聚合。該二胺例如可溶於或分散於一含有鹼之水中，該鹼之用量為足以中和聚合期間所產生的酸。氫氧化鈉可用作為該酸受體。用於該二酸(鹵化物)之較佳溶劑為四氯乙烯、二氯甲烷(methylenechloride)、石油腦

(naphtha)與氯仿。用於式I化合物之溶劑應為該醯胺反應產物之一相對非溶劑，並且為相對不互溶於該胺溶劑。不互溶性之一較佳門檻如下：一有機溶劑於該胺溶劑中之可溶性應為不超過在0.01重量百分比與1.0重量百分比間。該二胺、鹼與水係一起添加並充分攪拌。攪拌器的高剪切作用係為重要。將該醯胺溶液添加至該水性漿液中。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。聚合快速發生。類似於前述者之方法係描述於US 3,554,966與US 5,693,227。

一芳族酸之一氯化醚亦可用三鹽酸-一水合(trihydrochloride-monohydrate)的四胺基吡啶(於一縮聚作用及強多磷酸中)來進行聚合，此係於緩慢加熱在高於100°C至至高約180°C下及減壓下進行，接著在水中沉澱，如揭示於US 5,674,969(為了所有目的將其全文併入為本文之一部分)中者；或者在約50°C至約110°C的溫度下混合這些單體而後至145°C以形成一寡聚物，之後在約160°C至約250°C的溫度下反應該寡聚物，如揭示於美國臨時申請案第No. 60/665,737號中者，提申於2005年3月28號(為了所有目的將其全文併入為本文之一部分)，公開為WO 2006/104974。可如此產生之聚合物可為一吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對-伸苯基)聚合物或一吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二芳烴氧基-對-伸苯基)聚合物如一聚(1,4-(2,5-芳烴氧基)伸苯基-2,6-吡啶並[2, 3-d: 5,6-d']雙咪唑)(poly(1,4-(2,5-diareneoxy) phenylene-2,6-pyrido[2, 3-d:

5,6-d']bisimidazole)) 聚合物。然而其吡啶並雙咪唑部分可經下列任何一種或以上置換：一苯并雙咪唑 (benzobisimidazole)、苯并雙噻唑 (benzobisthiazole)、苯并雙呋唑 (benzobisoxazole)、吡啶並雙噻唑 (pyridobisthiazole) 與一吡啶並雙呋唑 (pyridobisoxazole)；以及其 2,5-二烷氧基-對-伸苯基部分可經一烷基或下列一種或以上之芳基醚置換：異酞酸、對苯二甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-聯苯二羧酸、2,6-喹啉二羧酸與 2,6-雙(4-羧苯基)吡啶並雙咪唑，其中此一氟化醚係依據本文中所示的方法所產生。

以此方式製備之該聚合物例如含有一個或更多之下列單元：

吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對-伸苯基)與/或吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)單元；

選自由吡啶並雙咪唑-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)與吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元；

吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對-伸苯基)與/或吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)單元；

選自由吡啶並雙噻唑-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)與吡啶並雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元；

吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對-伸苯基)與/或吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)單元；

選自由吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基-對-伸苯基)、吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基-對-伸苯基)、吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基-對-伸苯基)、吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基-對-伸苯基)與吡啶並雙噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元；

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

選自由苯并雙咪唑-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)與苯并雙咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元；

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

選自由苯并雙噻唑-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)與苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元；

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

選自由苯并雙噻唑-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)與苯并雙噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基-對-伸苯基)所組成之群組的單元。

實例

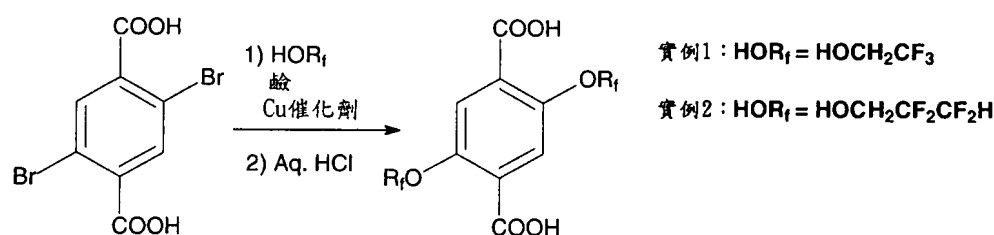
本文方法之有利屬性與效果可見於如下所述之實驗室實例中。實例所基於之這些方法的實施例僅為代表性，而且選擇這些實施例來說明本發明，並不表示未描述於實例中之條件、配置、方法、步驟、技術、組態或反應物不適用於實施這些方法，或者未描述於實例中之標的被排除在隨附申請專利範圍及其等效者的範疇外。

材料。

以來樣狀態使用所有試劑。1,2-雙(甲胺基)環己烷(97%純度)係得自Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)。氫氧化鈉(95%純度)係得自Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,5-二溴對苯二甲酸(98+%純度)係依據WO2008082501A1所述程序製得。溴化銅(II)(「CuBr₂」)係得自Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, USA)。2,2,2-三氟乙醇(99%純度)係得自

Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,2,3,3-四氟丙醇為99%純度。

縮寫的意義如下：「mL」代表毫升，「g」代表克，「mmol」代表毫莫耳，「N」代表當量濃度，並且「NMR」代表核磁共振光譜法，而「THF」代表四氫呋喃。



實例1：2,5-雙(2,2,2-三氟乙氧基)對苯二甲酸的製備

在一8 mL 2,2,2-三氟乙醇(CF₃CH₂OH)溶於15 mL之THF的溶液中小心添加0.19 g (7.9 mmol)之氫化鈉。當氣體放洩結束時，將0.488 g (1.5 mmol)的2,5-二溴對苯二甲酸添加至該溶液中，接著添加一CuBr₂ (0.092 mmol)與1,2-雙(甲胺基)環己烷(0.19 mmol)溶於1.5 mL之CF₃CH₂OH的溶液。將所生成之淺藍色漿液加熱於60°C並持續四天。添加水性HCl (1 N)以沉澱產物。將該產物以水清洗，而後溶於甲醇，並且過濾生成之溶液。將甲醇在真空下移除以得出產物為無色微晶體。產率：0.384 g，71%。

元素分析：以C₁₂H₈F₆O₆來計算：C，39.80%；H，2.23%。測得：C，39.93%，2.31%。

NMR分析：¹H (CD₃OD): 7.53 (s, 2H), 4.57 (q, 8.5 Hz, 4H)
¹³C (CD₃OD): 167.7, 152.9, 128.2, 124.9 (q, 277 Hz),

120.4, 69.1 (q, 35.4 Hz)。

實例 2：2,5-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)對苯二甲酸的製備

在一燒瓶中倒入 5 mL 之無水 THF 與 8.1 mmol 之氫化鈉。滴加一 1.5 g (11.4 mmol) 之 2,2,3,3-四氟丙醇 (HCF₂CF₂CH₂OH) 溶於 5 mL 之 THF 的溶液。當氣體放洩結束時，將 2,5-二溴對苯二甲酸 (1.51 mmol) 添加至該無色溶液中。接下來，將一 CuBr₂ (0.13 mmol) 與 1,2-雙(甲胺基)環己烷 (0.22 mmol) 於 0.5 g 之 HCF₂CF₂CH₂OH 的混合物添加至該溶液中。將所生成之淺藍色漿液加熱於 60°C 並持續兩天。藉由以 0.5 N HCl 接著以水處理該冷卻反應產物，並且以水清洗該沉澱物，而將該產物分離。產率：0.465 g，72%。

NMR 分析：¹H (CD₃OD): 7.56 (s, 2H), 6.39 (tt, 52.8 與 5.7 Hz, 2H), 4.52 (tt, 12.0 與 1.3 Hz, 4H)。

本文中所示各式係描述各個與所有可於該式中形成之分離且獨立地化合物，其形成係藉由(1)自該變數自由基、取代基或數值係數其中一者之指定範圍內進行選擇，同時所有其他的變數自由基、取代基或數值係數則保持不變，以及(2)自其他變數自由基、取代基或數值係數各者之指定範圍內輪流進行相同選擇，並且其他仍保持不變。除了自任何該變數自由基、取代基或數值係數之指定範圍內所述的群組成員其中僅一者進行一選擇外，複數個化合物亦可藉由選擇超過一個但少於所有之自由基、取代基或數值係數成員而描述。當自任何該變數自由基、取代基或數值係數

之指定範圍內所進行的選擇為一子群組，且該子群組含有(i)該範圍所述全體群組成員其中僅一者，或者(ii)超過一個但少於所有之全體群組成員，該(些)所選擇之成員係藉由自該子群組中省略該全體群組中未被選擇者而選擇。該化合物或複數個化合物可在此一情況中加以特徵化，此特徵化係藉由定義一個或更多之指涉該變數規定範圍之全體群組的變數自由基、取代基或數值係數，但是其中該(些)自該子群組中省略的成員係不存在於該全體群組中。

若本文中敘述一數值範圍，則該範圍包含其終點及該範圍內之所有個別整數與分數，並且亦包括由這些終點與內部整數及分數之所有各式組合所形成的各個較窄範圍，以在相同程度上於所述範圍內形成較大數值群組之子群組，有如明示敘述各個這些較窄範圍。若本文中所述之數值範圍大於一所述之值，則該範圍仍為受限且藉由本文所揭示之發明內容中的一可操作值而侷限於其高端。若本文中所述之數值範圍小於所述之值時，則該範圍仍藉由一非零值而侷限於其低端。

在本說明書中，除非本文中所述之用途、數量、尺寸、範圍與其他量值或特徵的上下文中另有明示描述或相反指示，特別是當藉由術語「約」來修飾，但可能不需為真確，並且亦可為約略值與/或大於或小於(如所需者)所述者，此反映公差、轉換因子、捨入、量測誤差與類似者，以及包括所述值以外的那些具有與所述值官能性或操作性等效(在本發明之上下文中)的值。

若本發明之一實施例說明或描述為包含、包括、含有、具有、由某些特徵組成或構成時，除非有明示說明或描述相反之情況，則應將其理解為在該實施例中可存在一個或更多明示說明或描述者外之特徵。然而本發明之一替代性實施例可說明或描述為主要由某些特徵與元件所構成，則其中會實質改變該實施例之操作原則或識別特徵的實施例特徵不存在於其中。本發明之一進一步替代性實施例可說明或描述為由某些特徵所構成，則在此實施例或其非實質變型中，僅有特定說明或描述之特徵存在。

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： 99/29600

※申請日： 99.9.1

※IPC 分類：C07C^{51/367}(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於合成芳族酸之氟化醚的方法

PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FLUORINATED ETHERS OF
AROMATIC ACIDS

65/21

(2006.01)

二、中文發明摘要：

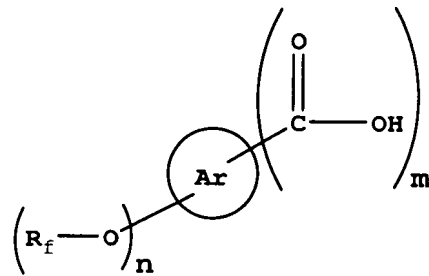
芳族酸之氟化醚類係產自於一反應混合物中的鹵化芳族酸，該反應混合物含有一銅(I)或銅(II)源與一配位至銅之二胺配位基。使用本文中所述之方法所製成的芳族酸之氟化醚可應用在例如纖維、紗、地毯、衣服、膜、模造零件、紙與紙板、石材、瓷磚以導入抗污性、抗水性與抗油性。藉由將該芳族酸之氟化醚或其二酯結合至聚合物主鏈中，可達到更持久之抗污性、抗水性與抗油性，以及改良之阻燃性。

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 diamine 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：

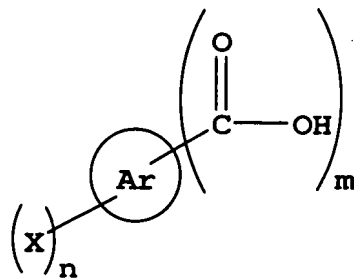
1. 一種用於製備一芳族酸之一氟化醚的方法，該醚係由下列式I之結構所代表



I

其中Ar為一C₆~C₂₀單環或多環芳族環，n與m各獨立地為一非零值，n+m為小於或等於8，並且其中R_f為一氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基基團，選擇性地含有一個或更多之醚鍵聯-O-，限制條件為R_f非經由一CF₂基團或一CF₂CH₂CH₂基團連接至該式I中之醚氧上，該方法包含：

- (a)使一鹵化芳族酸與下述物質接觸，該芳族酸係由下列式II之結構所代表：



II

其中各X獨立地為Cl、Br或I，並且Ar、n與m係如上所闡述者，該下述物質為：

- (i)每當量之鹵化芳族酸加入總數約n+m至約n+m+1當

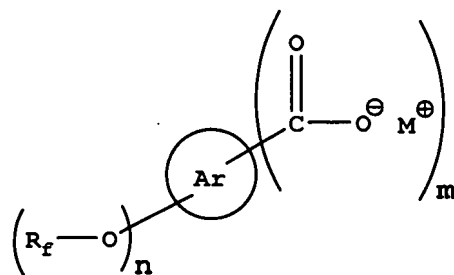
量的醇化物 $R_fO^-M^+$ (其中 M 為 Na 或 K)，在一極性非質子溶劑中或在作為一溶劑之 R_fOH 中；

(ii) 一銅(I)或銅(II)源；以及

(iii) 一配位至銅之二胺配位基，

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-鹼性鹽如下列式 III 之結構所代表；

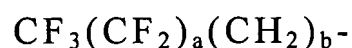


III

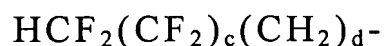
(c) 選擇性地，使該式 III m-鹼性鹽自其形成之該反應混合物中分離；以及

(d) 使該式 III 的 m-鹼性鹽接觸酸以自其形成一芳族酸之氟化醚。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中 R_f 係選自由以下所組成之群組：

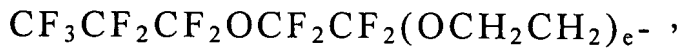


其中 a=0 至 15 之整數並且 b=1、3 或 4；

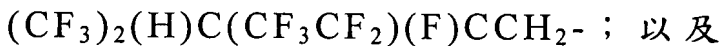
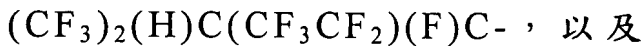
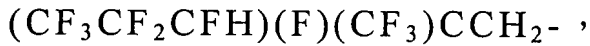
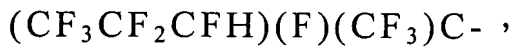
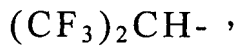


其中 c=0 至 15 之整數並且 d=1、3 或 4；





其中 $e=1$ 至 12 之整數；



五氟苯基。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹵化芳族酸係選自由2-溴苯甲酸、2,5-二溴苯甲酸、2-溴-5-硝苯甲酸、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-硝苯甲酸、2,5-二氯對苯二甲酸、2-氯-5-硝苯甲酸、2,5-二溴對苯二甲酸與2,5-二氯對苯二甲酸所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(a)中，每當量鹵化芳族酸添加總數約 $n+m$ 至約 $n+m+1$ 當量的 $\text{R}_f\text{O}^-\text{M}^+$ 至該反應混合物中。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該銅源包含一 Cu(I) 鹽、一 Cu(II) 鹽或一上述之混合物。
6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該銅源係選自由 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 Cu_2SO_4 、 CuNO_3 、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CuI_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 所組成之群組，及上述

- 之混合物。
7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該配位基包含一環己基二胺。
 8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該配位基包含一N,N'-取代二胺。
 9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該配位基包含一N,N'-二-正-伸烷基二胺或一N,N'-二-正-烷基環己烷-1,2-二胺。
 10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中該配位基係選自由N,N'-二甲基伸乙二胺、N,N'-二乙基伸乙二胺、N,N'-二-正-二丙基伸乙二胺、N,N'-二丁基伸乙二胺、N,N'-二甲基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二乙基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二-正-二丙基環己烷-1,2-二胺與N,N'-二丁基環己烷-1,2-二胺所組成之群組。
 11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其更包含一步驟，該步驟為先組合該銅源與該配位基後將其添加至該反應混合物。
 12. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該銅源包含CuBr或CuBr₂。
 13. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中銅之提供量為在約0.1與約5 mol%間，此係基於鹵化芳族酸之莫耳數。
 14. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該配位基之提供量為每莫耳銅在約一至約二莫耳當量間。
 15. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹵化芳族羥

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、CuBr₂或CuBr與CuBr₂之一混合物；該銅源之提供量為在約0.1與約5 mol%間，其係基於鹵化芳族酸之莫耳數；該配位基係選自由N,N'-二甲基伸乙二胺、N,N'-二乙基伸乙二胺、N,N'-二-正-二丙基伸乙二胺、N,N'-二丁基伸乙二胺、N,N'-二甲基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二乙基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二-正-二丙基環己烷-1,2-二胺、N,N'-二丁基環己烷-1,2-二胺所組成之群組；並且該配位基之提供量為每莫耳銅在約一與約二莫耳當量間。

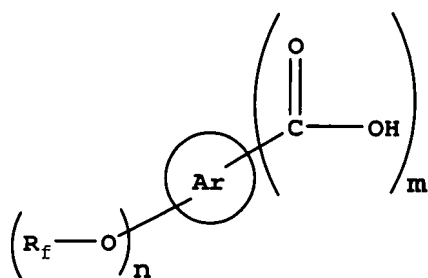
16. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其更包含一步驟，該步驟為使該芳族酸之醚經過一反應由此製備一化合物、單體、寡聚物或聚合物。
17. 如申請專利範圍第16項所述之方法，其中一製成之聚合物包含至少一成員選自由吡啶並雙咪唑、吡啶並雙噻唑、吡啶並雙喹唑、苯并雙咪唑、苯并雙噻唑與苯并雙喹唑部分所組成之群組。
18. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中一製成之聚合物包含一氟化吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基-對-伸苯基)聚合物或一氟化吡啶並雙咪唑-2,6-二基(2,5-芳烴氧基-對-伸苯基)聚合物。
19. 一種物品，其包含由申請專利範圍第1項所述之方法所製成的一組成物。
20. 一種物品，其包含由申請專利範圍第16項所述之方法所製成的一組成物。

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