

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 2 日 (02.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/000968 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 493/04 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/124730

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 28 日 (28.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810664515.X 2018年6月25日 (25.06.2018) CN

(71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(72) 发明人: 屠国力(TU, Guoli); 中国湖北省武汉市洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 李夫(LI, Fu); 中国湖北省武汉市洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 王瑶(WANG, Yao); 中国湖北省武汉市洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学东一楼 340 室, Hubei 430074 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) **Title:** DIANHYDRIDE COMPOUND HAVING RIGID ALICYCLIC FLUORINE-CONTAINING STRUCTURE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物及其制备方法与应用

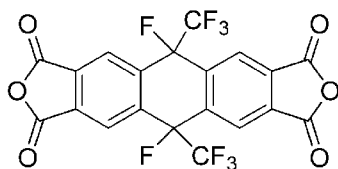


图 8

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of new materials and provides a dianhydride compound having a rigid alicyclic fluorine-containing structure, a preparation method therefor and an application thereof. The preparation method comprises the following steps: 1) performing a nucleophilic addition reaction on 2,3,6,7-tetramethylanthracene-9,10-diketone to obtain ((2,3,6,7-tetramethyl-9,10-bis(trifluoromethyl)-9,10-dihydroanthracene-9,10-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilane); 2) converting the trimethylsiloxane on the product in step 1) into hydroxyl; and 3) substituting the hydroxyl on the product in step 2) by F, Cl, CF₃ or benzene ring, and performing oxidization and dehydration to form anhydride, thereby producing the dianhydride compound. The dianhydride compound has the rigid alicyclic structure and the fluorine-containing group, thus increasing glass-transition temperature and thermal stability and reducing a linear thermal expansion coefficient. In preparation of polymer materials, the compound can increase the light transmittance of the material and reduce the dielectric constant and water absorption of the material to maintain excellent thermal stability and dimensional stability.

(57) **摘要:** 本发明提供了一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物及其制备方法与应用, 属于新材料技术领域。制备方法为第一步使 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮发生亲核加成反应, 得到((2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二基)双(氧基))双(三甲基硅烷); 第二步使第一步产物上的三甲基硅氧烷转变成羟基; 第三步使第二步产物上的羟基被 F、Cl、CF₃ 或苯环取代, 再通过氧化反应和脱水成酐, 得到二酐化合物。本发明所述二酐化合物中具有刚性脂环结构和含氟基团, 可提高玻璃化转变温度和热稳定性, 降低线性热膨胀系数, 在制备聚合物材料中可以提高材料的透光率, 降低材料的介电常数和吸水率, 保持良好的热稳定性与尺寸稳定性。

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于新材料的技术领域，具体涉及一种新型刚性脂环含氟结构的二酐化合物及其合成方法与应用。

背景技术

近年来，随着显示行业更新换代的加速，大尺寸柔性有机发光二极管（OLED）的需求将成爆发式的增长，也带动了柔性基板的发展和需求。目前用的较多的柔性基板主要是：聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），聚碳酸酯（PC），聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）等工程塑料。以上几种工程塑料具有较高的透过率（>85%），但是均具有一个致命的缺点：耐热性能差（ $T_g < 120^\circ\text{C}$ ），耐溶剂性较差。制备大尺寸柔性 OLED 有工序需要使用高温处理，显然上述几种工程塑料不能满足这一条件。因此，具有优异的耐热性能，耐溶剂性能的柔性透明聚酰亚胺薄膜（PI）成了理想的柔性 OLED 基板的最佳选择。

传统的芳香族聚酰亚胺由芳香族具有强吸电子能力的二酐单体与强给电子能力的二胺单体共聚制备，聚合物主链堆积紧密，芳环间存在很强的共轭作用，使得聚酰亚胺的分子链内和分子链间存在很强的电荷转移络合物效应。环间强的分子链间相互作用在赋予PIs上述优良性能的同时，也导致了芳香族PIs存在溶解加工性差、光学透过性低等缺陷，影响了PIs在显示领域的应用。

在题为“Colorless polyimides derived from 2R,5R,7S,10S-naphthanetetracarboxylic dianhydride”的文献中，作者合成了新型脂环族二酐 2R, 5R, 7S, 10S-萘四甲酸二酐（HNTDA）。他们发现，对比由氢化均苯四甲酸二酐 HPMDA 制备的 PI_s，基于 HNTDA 的 PI_s 展示

出优异的热力学性能，同时，刚性稠环的萘四羧基二酰亚胺部分显著削弱了分子间和分子内相互作用，从而提高薄膜的光学性能，同时维持了良好的热稳定性。但是，薄膜的 CTE 值大于 40 ppm K^{-1} ，CTE 值大，那么 PI 薄膜在受热时，会发生翘曲、开裂或者脱层，因此限制了 PI 薄膜的应用。

在题目“Flexible QLED and OPV based on transparent polyimide substrate with rigid alicyclic asymmetric isomer”的文献中，作者将含有刚性半脂环结构的茚满二胺引入到分子主链上，并与五种不同的商业化二酐聚合得到了一系列 PIs。性能测试证明，引入这种刚性脂环结构，一方面有效地抑制了 CTC 效应的形成，提高了薄膜的光学透过率。另一方面，脂环结构直接与苯环相连，避免了传统全脂环结构耐热性差的问题。此外，将 CPI-1 作为柔性基底，制备了相应的 OPV 与 QLED 器件，表现出较好的器件效率。脂环结构对聚酰亚胺光学性能的改善效果还是非常明显的，但是打断共轭，削弱分子链间相互作用与 CTC 效应，引起了 PIs 的耐热性能的降低，这一点从上述报道的结构可以看出来。因此，仅仅通过引入脂环结构对聚酰亚胺进行改性还较难达到显示领域对柔性基板性能的要求。

在公开号为 CN105131286A 的中国专利中，聚酰亚胺是以芳香族二酐化合物 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(sBPDA)或脂环族二酐化合物 1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)与芳香族二胺化合物为原料，通过热亚胺化方法制备的。通过调整 sBPDA 和 CBDA 或者 1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(MCBDA)的比例，可以实现对所述的聚酰亚胺薄膜基板耐热稳定性和光学透明性的调控，但是该方法制备的聚酰亚胺薄膜玻璃化转变温度 T_g 小于 350°C 。

4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)具有 sp^3 杂化季碳结构，这种 sp^3 杂化结构增加了分子扭曲的程度。此外，由 CF_3 基团赋予的空间位阻效应可以很好地破坏分子链的堆砌程度和堆砌密度，从而减少了分子链内和分子链间的相互作用力。因此，聚合物的电荷转移络合物(CTC)

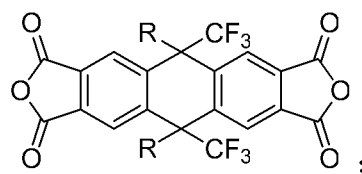
的形成起到很大的抑制作用，因此，相关薄膜的颜色可以变得很浅，使得聚酰亚胺更适合于某些特定领域的应用。然而，6FDA 分子的刚性较弱，导致聚酰亚胺的线性热膨胀系数（CTE）值很大。1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐（HPMDA）作为脂族二酐单体可以显著降低 CTC 效应并改善 PI 透射率。然而，HPMDA 分子的空间异构性会影响聚合反应的活性。另外，基于 HPMDA 的聚酰亚胺显示出良好的热稳定性，弱抗氧化能力，最重要的缺点是在高温下容易发生黄化现象。

在柔性显示领域，理想的基底需要其玻璃化转变温度高于 400℃，CTE 值低于 20 ppm K⁻¹。本发明综合了 6FDA 和 HPMDA 的优点，设计并合成了含有刚性半脂环，三氟甲基和氟原子取代的二酐 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐（8FDA）。

发明内容

本发明解决了现有技术中含有二酐单体的聚合物玻璃化转变温度低、线性热膨胀系数高以及热稳定性差的技术问题，提供了一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物及其制备方法与应用。

按照本发明的第一方面，提供了一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物，该化合物的结构式如式 I 所示：



式（I）；

所述 R 为 F、Cl、CF₃ 或 .

按照本发明的另一方面，提供了一种刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法，包含以下步骤：

(1) 向 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮溶液中加入三甲基（三氟甲基）硅烷或三乙基（三氟甲基）硅烷，冷却后，加入催化剂 A，充分混匀后，将反应混合物升温至 30℃~50℃，反应 6h~24h，使 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮发生亲核加成反应，得到（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）；

(2) 将步骤(1)得到的（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）溶解后置于酸性环境中，反应时间为 0.5h~5h，反应温度为 25℃~80℃，使（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）上的三甲基硅氧烷转变成羟基，得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇；

将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后，冰浴条件下，逐滴加入二乙胺基三氟化硫或双（2-甲氧基乙基）氨基三氟化硫，反应 12h~15h，得到 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽；

或者步骤(3)为以下技术方案：将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后，加入乙酰氯，在 70℃-80℃的条件下，反应 8h-12h，得到 9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽；

或者步骤(3)为以下技术方案：将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后，加入卤化氢和三氟卤甲烷，反应 15h-30h，得到 2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四（三氟甲基）-9,10-二氢蒽；

或者步骤(3)为以下技术方案：将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后，第一步加入三溴化磷，或加入溴化氢和催化剂 B，在 40℃-60℃的条件下，反应 12h-24h，使所述 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇上的羟基转变成溴原子，

得到 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽；第二步加入苯基溴化镁和催化剂 C，或加入苯硼酸和催化剂 D，在 75℃-90℃ 条件下，反应 8h-15h，使 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽上的溴原子被苯基取代，得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽；

(4) 将步骤 (3) 得到的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽、9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽、2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽或 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽溶解后，加入氧化剂，在 90℃-110℃ 条件下，反应 12h-15h 后，抽滤，旋干滤液，产物溶解后并酸化，得到 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸或 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸；

(5) 将步骤 (4) 得到的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸或 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸脱水成酐，得到 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐或 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐。

优选地，步骤 (1) 所述催化剂 A 为氟化铯、四丁基氟化铵或三(二甲基氨基甲基)铈二氟三甲基氨基酸盐；步骤 (3) 所述催化剂 B 为浓硫酸；步骤 (3) 所述催化剂 C 为 1,3-双(二苯基膦丙烷)二氯化镍，或者为醋酸钯和三苯基膦的混合物；步骤 (3) 所述催化剂 D 为四(三苯基膦)钯和碳酸钾

的混合物，或者为钡和碳酸钾的混合物，或者为四氯钡酸钠和碳酸钾的混合物；步骤（4）所述氧化剂为高锰酸钾或三氧化铬。

优选地，步骤（3）所述卤化氢为溴化氢、碘化氢或氯化氢；步骤（3）所述三氟卤甲烷为三氟溴甲烷、三氟碘甲烷或三氟氯甲烷。

优选地，步骤（1）所述 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮、三甲基（三氟甲基）硅烷与催化剂 A 的物质的量之比为 1：（2~3.5）：（0.01~0.05）。

优选地，步骤（3）中所述 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇与二乙胺基三氟化硫，或者与双（2-甲氧基乙基）氨基三氟化硫的物质的量之比为 1：（2~3.5）。

优选地，步骤（4）中所述 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽、9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽、2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四（三氟甲基）-9,10-二氢蒽或 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双（三氟甲基）-9,10-二氢蒽与氧化剂的物质的量之比为 1：（10~12）。

按照本发明的另一方面，提供了所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物应用于制备聚酰亚胺材料的应用。

按照本发明的另一方面，提供了一种聚酰亚胺膜的制备方法，包含以下步骤：

（1）将二胺溶解后，加入所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物，在 25℃~35℃条件下反应 10h~30h，得到聚酰胺酸溶液；

（2）将步骤（1）得到的聚酰胺酸溶液均匀分散在基底表面，加热使聚酰胺酸溶液中的溶剂挥发；继续加热使所述聚酰胺酸发生脱水环化反应，得到聚酰亚胺膜。

按照本发明的另一方面，提供了由所述方法制备得到的聚酰亚胺膜。

总体而言，通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比，主要具备以下的技术优点：

(1) 本发明提供的刚性脂环含氟结构的二酐化合物中 1,4-环己二烯这一半脂环链段可以有效地破坏聚合物链的共轭程度，电荷转移络合物效应得到有效地抑制，其光学性能随之提升。同时含氟基团和脂环结构的空位效应可以提高聚合物链段的自由体积 (FFV)，提高基于刚性脂环含氟结构的二酐化合物的聚酰亚胺膜的溶解加工性能。此外，刚性脂环结构可以保证分子链的刚性，降低链段的运动能力，从而提高玻璃化转变温度和热稳定性。刚性结构可以降低基于本发明所述的含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物的聚酰亚胺的线性热膨胀系数。因此能够用于制备透明耐高温低线性热膨胀系数的聚酰亚胺薄膜。本发明所述的含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物结构简单，对透明聚酰亚胺薄膜的开发具有广泛应用价值。

(2) 本发明的刚性脂环含氟结构二酐中具有刚性脂环和含氟结构，在制备聚合物材料中可以提高材料的透光率，降低材料的介电常数和吸水率，保持良好的热稳定性与尺寸稳定性，因此适用于制备柔性透明聚酰亚胺薄膜。

(3) 本发明制备刚性脂环含氟结构的二酐化合物的方法简单，反应条件温和，反应原料来源方便，成本低，有机溶剂使用种类少，减少环境污染。

(4) 本发明综合了 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA) 和 1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐 (HPMDA) 的优点，合成了含有刚性半脂环，三氟甲基和氟原子取代的二酐 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐。该物质玻璃化转变温度高，线性热膨胀系数低，是制备聚酰亚胺膜的理想二酐单体材料。

附图说明

图 1 (a) 是实施例 1 第一步合成的 ((2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二基)双(氧基))双(三甲基硅烷)的核磁氢谱图；图 1 (b) 是实施例 1 第一步合成的 ((2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)

-9,10-二氢蒽-9,10-二基)双(氧基))双(三甲基硅烷)的碳谱图。

图 2 (a) 是实施例 1 第二步合成的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇的核磁氢谱图; 图 2 (b) 是实施例 1 第二步合成的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇的碳谱图。

图 3 (a) 是实施例 1 第三步合成的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽的核磁氢谱图; 图 3 (b) 是实施例 1 第三步合成的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽的碳谱图。

图 4 (a) 是实施例 1 第四步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸的核磁氢谱图; 图 4 (b) 是实施例 1 第四步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸的碳谱图。

图 5 (a) 是实施例 1 第五步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的核磁氢谱图; 图 5 (b) 是实施例 1 第五步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的碳谱图。

图 6 (a)、图 6 (b)、图 6 (c)、图 6 (d) 和图 6 (e) 分别是实施例 1 第一步到第五步合成的各步骤产物的的红外谱图。

图 7 (a) 为实施例 1 第一步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图; 图 7 (b) 为实施例 1 第二步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图; 图 7 (c) 为实施例 1 第三步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图; 图 7 (d) 和图 7 (e) 为实施例 1 第五步产物升华后得到的单晶 X 射线衍射空间结构图; 图 7 (f) 为实施例 1 第五步产物在甲苯中重结晶得到的单晶 X 射线衍射空间结构图。

图 8 是本发明提供的化合物 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的结构式。

图 9 为化合物 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐制备过程示意图。

图 10 为 PI 膜的 DMA 曲线。

图 11 为 PI 膜的 TGA 曲线。

图 12 为 PI 膜的透过率曲线。

图 13 为 PI 膜的 TMA 曲线。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

实施例 1

一种含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐，简称为 8FDA，制备过程示意图如图 9 所示。

步骤一：将 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮（40.00g, 151.33 mmol，1.00 当量）悬浮于 THF（400 mL）在 r.t. 并加入三甲基（三氟甲基）硅烷（49.21 mL，332.93 mmol，2.20 当量）。将悬浮液冷却至 0℃，加入 CsF（459.74 mg，3.03 mmol，0.02 当量）。搅拌 10 分钟后，将反应混合物升温至室温，并搅拌持续 1.5 小时。过滤反应混合物，剩余的黄色固体用乙醚（25mL）冲洗。粗产物通过柱色谱分离（正戊烷至正戊烷/MTBE 15：1）上反应，得到化合物（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）（16.6 g，30.27 mmol，20%）为白色固体；¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (s, 1H), 2.38 (d, J = 3.3 Hz, 3H), -0.10 (d, J = 15.5 Hz, 5H).

图 1 (a) 是实施例 1 第一步合成的（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）的核磁氢谱图；图 1 (b) 是实施例 1 第一步合成的（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）的碳谱图；由图 1

可以得知, ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (s, 4H), 2.38 (d, $J = 3.3$ Hz, 12H), -0.12 (d, $J = 14.4$ Hz, 18H)。 ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 137.56, 137.22, 131.04-130.69, 130.40, 125.87, 19.67, 2.19, 1.99-1.54。 ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ -78.39 (s, 6F), 因此步骤一得到的物质是 (2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二基) 双(氧基)) 双(三甲基硅烷)

步骤二: 将 ((2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二基) 双(氧基)) 双(三甲基硅烷) (双 TMS) (20.00 g, 36.4 mmol, 1.00 当量) 单体溶于 80 mL THF 中, 加热至回流温度后, 慢慢加入浓盐酸, 立即变浑浊, 继续加热反应 3 小时。监控反应进程, 待其完全反应后, 冷却至室温, 抽滤, 滤饼用水洗三次 (30mL/次), 再用正己烷洗三次 (30mL/次)。产物真空干燥。得到无色晶体 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇, 产率 95%; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.68 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 2.31 (s, 3H)。

图 2 (a) 是实施例 1 第二步合成的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇的核磁氢谱图; 图 2 (b) 是实施例 1 第二步合成的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇的碳谱图; 由图 2 可以得知, ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.69 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 7.32 (s, 2H), 2.32 (s, 12H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 137.26 (s), 131.90 (s), 129.46 (s), 72.11 (t, $J = 26.6$ Hz), 19.84 (s)。 ^{19}F NMR (565 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ -76.69 (s, 6F), 因此步骤二得到的物质是 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇。

步骤三: 将 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇 (10 g, 24.7 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 无水 THF 中, 无水无氧条件下冷却至 -78°C , 慢慢滴加二乙胺基三氟化硫 (DAST) (7.23 mL, 54.4 mmol, 2.20 当量), 滴加完毕后继续反应 12 小时。点板监控反应进程。完全反应后, 加入碳酸氢钠淬灭过量的 DAST。淬灭完全后, 然后将其过滤, 滤液旋

干，柱分离。产物用正己烷重结晶。产物真空干燥。得到 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽，产率 85%； ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (d, $J = 26.0$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H).

图 3(a) 是实施例 1 第三步合成的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽的核磁氢谱图，图 3(b) 是实施例 1 第三步合成的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽的碳谱图；由图 3 可以得知， ^1H NMR, CDCl_3) δ 7.68 (d, $J = 26.0$ Hz, 4H), 2.39 (s, 12H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 139.87, 139.61, 129.18, 128.90, 127.44 -126.52, 19.90。 ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ -77.80 (d, 2F), -77.98 (m, 4F), -157.55 (m, 2F)，因此步骤三得到的物质是 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽。

步骤四：将 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽 (5 g, 12.2 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 吡啶和水体积比 1:1 的溶剂中，加热至回流温度。再称量 (19.34 g, 0.122 mmol, 10.00 当量高锰酸钾)，在 1 小时内分批加入反应瓶中。反应结束后，趁热抽滤，旋干滤液。再用热水溶解产物，加入浓盐酸酸化，抽滤得到四酸产物。乙酸重结晶。产物真空干燥，得到 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸，产率 85%； ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 13.98 (s, 1H), 8.53 – 7.94 (m, 1H).

图 4(a) 是实施例 1 第四步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸的核磁氢谱图；图 4(b) 是实施例 1 第四步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸的碳谱图；由图 4 可以得知， ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 13.98 (s, 4H), 8.53-7.94 (m, 4H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 167.05, 166.97, 136.90, 136.79 - 136.53, 130.00, 129.40。 ^{19}F NMR (565 MHz, DMSO- d_6) δ -76.31 (m, 6F), -142.23 (m, 2F)，因此步骤四得到的物质是 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸。

步骤五：将 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸(5 g, 9.47 mmol, 1.00 当量)溶于 30 mL 乙酸酐溶剂中，加热至回流温度。反应 10 小时。点板监控反应进程。完全反应后，旋干，真空干燥得到 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐，产率 85%。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.83 – 8.63 (m, 1H), 8.34 (dd, $J = 43.5, 25.8$ Hz, 1H). 图 8 是本发明制备的化合物 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的结构式。

图 5 (a) 是实施例 1 第五步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的核磁氢谱图；图 5 (b) 是实施例 1 第五步合成的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的碳谱图；由图 5 可以得知， ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 8.83-8.63 (m, 4H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 161.87, 161.80, 135.42, 134.13, 125.73, 125.64。 ^{19}F NMR (565 MHz, DMSO- d_6) δ -75.64 (m, 6F), -139.35 (s, 2F)，因此步骤五得到的物质是 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐。

图 6 (a)、图 6 (b)、图 6 (c)、图 6 (d) 和图 6 (e) 分别是本实施例步骤一、步骤二、步骤三、步骤四和步骤五合成的产物的红外谱图。

图 7 (a) 为实施例 1 第一步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图；图 7 (b) 为实施例 1 第二步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图；图 7 (c) 为实施例 1 第三步产物的单晶 X 射线衍射空间结构图；图 7 (d) 和图 7 (e) 为实施例 1 第五步产物升华后得到的单晶 X 射线衍射空间结构图；图 7 (f) 为实施例 1 第五步产物在甲苯中重结晶得到的单晶 X 射线衍射空间结构图。从图 7 中可以得知，各个步骤中得到的是相应的产物。

实施例 2

一种含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的制备方法，含有以下步骤：

步骤一和步骤二按照实施例 1 中的方法进行，得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇。

步骤三：将 2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇 (200mg, 0.5mmol, 1 当量) 溶于 10ml 无水 THF 中，搅拌使其溶解，再注射 PBr_3 (0.23ml, 3.45mg, 0.013mmol, 0.026 当量)，避光条件下，室温下搅拌 10~30min 后升温至 50℃，反应 24h，冷却。粗产物通过柱色谱分离（正戊烷至正戊烷/MTBE 15: 1）上反应，得到化合物 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽。产率 95%。

步骤四：将 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽 (40mg, 0.075mmol, 1 当量) 溶于 10ml 无水 THF 中，加入 1,3-双(二苯基膦丙烷) 二氯化镍 (2.03mg, 0.0038mmol, 0.05 当量)，再滴加苯基溴化镁 (0.2ml, 34mg, 0.188mmol, 2.5 当量)，在室温下反应一小时后，再升温到回流温度，回流 20-24h。冷却至室温，用无水乙醚萃取，再通过柱色谱分离（正己烷）上反应，得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽，产率 50%。

步骤五：将 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽 (5 g, 9.5 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 吡啶和水体积比 1:1 的溶剂中，加热至回流温度。再称量 (15.01 g, 95 mmol, 10.00 当量高锰酸钾)，在 1 小时内分批加入反应瓶中。反应结束后，趁热抽滤，旋干滤液。再用热水溶解产物，加入浓盐酸酸化，抽滤得到四酸产物。乙酸重结晶。产物真空干燥，得到 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸，产率 85%。

步骤六：将 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸 (5 g, 7.76 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 乙酸酐溶剂中，加热至回流温度。反应 10 小时。点板监控反应进程。完全反应后，旋干，真空干燥得到 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐，产率

85%。

实施例 3

一种含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物 9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的制备方法, 包含以下步骤:

步骤一和步骤二按照实施例 1 中的方法进行, 得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇。

步骤三: 将 2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇 (200mg, 0.5mmol, 1 当量) 溶于 15ml 甲苯中, 再加入乙酰氯 (98.125mg, 1.25mmol, 2.5 当量), 室温下搅拌 10min, 再升温至 75℃, 反应 8h。冷却至室温, 通过柱色谱分离得到产物 9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽, 产率 65%。

步骤四: 将 9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽 (5 g, 11.3 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 吡啶和水体积比 1:1 的溶剂中, 加热至回流温度。再称量 (21.4g, 135.6 mmol, 12.00 当量高锰酸钾), 在 1 小时内分批加入反应瓶中。反应结束后, 趁热抽滤, 旋干滤液。再用热水溶解产物, 加入浓盐酸酸化, 抽滤得到四酸产物。乙酸重结晶。产物真空干燥, 得到 9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸, 产率 85%。

步骤五: 将 9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸 (5 g, 8.9 mmol, 1.00 当量) 溶于 30 mL 乙酸酐溶剂中, 加热至回流温度。反应 10 小时。点板监控反应进程。完全反应后, 旋干, 真空干燥得到 9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐, 产率 85%。

实施例 4

一种含有刚性脂环含氟结构的二酐化合物 9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐的制备方法, 包含以下步骤:

步骤一和步骤二按照实施例 1 中的方法进行, 得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-

双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇。

步骤三：氮气保护下，将 2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇(200mg, 0.5mmol, 1 当量)溶于 10ml THF 中，加入碘化氢(0.17ml, 190mg, 1.5mmol, 3 当量)，加入三氟碘甲烷(293.85mg, 1.5mmol, 3 当量)，在室温下反应 24h，通过柱分离，得到 2,3,6,7-四甲基-9,9',10, 10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽。

步骤四：将 2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽(5 g, 9.84 mmol, 1.00 当量)溶于 30 mL 吡啶和水体积比 1:1 的溶剂中，加热至回流温度。再称量(18.66g, 118.08 mmol, 12.00 当量高锰酸钾)，在 1 小时内分批加入反应瓶中。反应结束后，趁热抽滤，旋干滤液。再用热水溶解产物，加入浓盐酸酸化，抽滤得到四酸产物。乙酸重结晶。产物真空干燥，得到 9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸，产率 85%。

步骤五：将 9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸(5 g, 7.96 mmol, 1.00 当量)溶于 30 mL 乙酸酐溶剂中，加热至回流温度。反应 10 小时。点板监控反应进程。完全反应后，旋干，真空干燥得到 9, 9',10, 10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐，产率 80%。

实施例 5

运用实施例 1 制备的二酐物质 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐来合成聚酰亚胺，包括以下步骤：

步骤一：将 PPDA(3mmol)用适量的干燥的 NMP 溶剂，溶解于 50 mL 烧瓶中的中，然后将 8FDA, (3mmol) 慢慢地，一次性加入到上述溶解了二胺的溶液中。将反应物在 25℃条件下搅拌 24 小时，得到聚酰胺酸(PAA)溶液。

步骤二：将聚酰胺酸溶液倒在一块经过 ITO 玻璃清洗剂，去离子水彻底清洗，干燥的洁净的玻璃上面，然后利用流延法将 PAA 均匀的分散在玻璃表面。接下来将流延好的 PAA 玻璃至于预热到 80℃的烘箱中。在 80℃

条件下加热 2 小时以缓慢释放溶剂，然后按照以下温度程序升温：在 100 °C 下加热 1 小时，150 °C 加热 1 小时，200 °C 加热 1 小时，250 °C 加热 1 小时，280 °C 加热 1 小时。待烘箱温度自然冷却至室温后，在薄膜边缘用手术刀画一条线，将其放入去离子水中浸泡后，从玻璃表面剥离下来。得到热亚胺化的聚酰亚胺薄膜。

实施例 6

将实施例 5 得到的聚酰亚胺薄膜通过热重分析 (TGA)，动态机械分析 (DMA) 和热机械分析 (TMA) 评价 PI 膜的热性能和机械性能。用 Perkin-Elmer TGA-2 在氮气流下以 10 °C/分钟的加热速率进行热重分析 (TGA)。用 DMA Q800 V20.22 Build 41 进行动态力学分析，使用拉伸模式，频率为 1 Hz。用 TA Instrument Q400 进行热膨胀系数的测试。氮气流 0.05N。升温速率 5°C 每分钟。

测试结果如表 1 所示。图 10 为 PI 膜的 DMA 曲线；图 11 为 PI 膜的 TGA 曲线。图 12 为 PI 膜的透过率曲线。图 13 为 PI 膜的 TMA 曲线。

根据图 10 中的 DMA 曲线，基于本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物 (8FDA) 的 PI 薄膜的 T_g 值为 414 °C。而基于 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA) 的 PI 薄膜的 T_g 值为 332 °C。这归因于本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物 (8FDA) 单体的刚性结构。聚酰亚胺的 T_g 值由分子链的刚性程度，吸电子二酐残基和给电子二胺残基之间的 CTC 的分子相互作用共同决定。图 11 为 PI 薄膜的 TGA 曲线，聚酰亚胺的 1% 热分解温度 (T_{d1}) 和残炭率的范围是 500-517 °C 和 65-66%。而基于本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物 (8FDA) 的 PIs 具有比相应的 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA) 膜更高的 T_{d1} 值 (分别为 517 °C 和 500 °C)。本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物 (8FDA) 基聚酰亚胺的多取代和刚性半脂环 1,4-环己二烯，分子链的刚性较 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA) 强，增强了链间的相互作用和积聚程度，增加了

它们的耐热性。与其他薄膜相比，来源于具有本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物(8FDA)的 PPDA 的在 400 nm 处显示出相当低的透射率($T\% < 30\%$)，如图 12 所示。由这些测试结果可知通过本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物(8FDA)和 PPDA 聚合得到的 PI-1 具有优异的热稳定性和尺寸稳定性(T_g 为 414°C ，CTE 为 12 ppm K^{-1})， T_{450} 接近 80%。图 13 为 PI 薄膜的 TMA 曲线，该方法制备的 PI 薄膜的 CTE 值为 12 ppm K^{-1} 。而目前已有的基于 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)的薄膜的 CTE 值为 47 ppm K^{-1} 。与 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)相比，基于本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物(8FDA)的薄膜的 CTE 值明显低于基于 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)的薄膜。这也可以归因于本发明的刚性脂环含氟结构的二酐化合物(8FDA)的更刚性的结构，可以增加链内取向，更强的分子间相互作用将抑制分子运动，并导致更低的 CTE 产生和更好的尺寸稳定性。

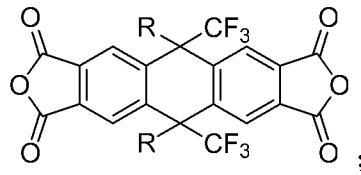
表 1 基于 8FDA 的 PIs 的热稳定性，机械性能和光学性能数据汇总表

	热稳定性					机械性能			光学性能	
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	T_{d1}	T_{d5}	残炭率	CTE	T_s	E_b	T_m	T_{400}	λ_0
	DMA	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(%)	(ppm K^{-1})	(MPa)	(%)	(GPa)	(%)	(nm)
PI	414	517	556	65	12	109	2.6	4.1	19	368

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种刚性脂环含氟结构的二酞化合物，其特征在于，该化合物的结构式如式 I 所示：



式 (I) ；

所述 R 为 F、Cl、CF₃ 或 .

2、一种刚性脂环含氟结构的二酞化合物的制备方法，其特征在于，包含以下步骤：

(1) 向 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮溶液中加入三甲基（三氟甲基）硅烷或三乙基（三氟甲基）硅烷，冷却后，加入催化剂 A，充分混匀后，将反应混合物升温至 30℃～50℃，反应 6h～24h，使 2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮发生亲核加成反应，得到（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）；

(2) 将步骤 (1) 得到的（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）溶解后置于酸性环境中，反应时间为 0.5h～5h，反应温度为 25℃～80℃，使（（2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二基）双（氧基））双（三甲基硅烷）上的三甲基硅氧烷转变成羟基，得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇；

(3) 将步骤 (2) 得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后，冰浴条件下，逐滴加入二乙胺基三氟化硫或双（2-甲氧基乙基）氨基三氟化硫，反应 12h～15h，得到 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二（三氟甲基）-9,10-二氢蒽；

或者步骤(3)为以下技术方案:将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后,加入乙酰氯,在 70℃-80℃ 的条件下,反应 8h-12h,得到 9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽;

或者步骤(3)为以下技术方案:将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后,加入卤化氢和三氟卤甲烷,反应 15h-30h,得到 2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽;

或者步骤(3)为以下技术方案:将步骤(2)得到的 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇溶解后,第一步加入三溴化磷,或加入溴化氢和催化剂 B,在 40℃-60℃ 的条件下,反应 12h-24h,使所述 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇上的羟基转变成溴原子,得到 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽;第二步加入苯基溴化镁和催化剂 C,或加入苯硼酸和催化剂 D,在 75℃-90℃ 条件下,反应 8h-15h,使 9,10-二溴-2,3,6,7-四甲基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽上的溴原子被苯基取代,得到 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽;

(4) 将步骤(3)得到的 9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽、9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽、2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽或 2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽溶解后,加入氧化剂,在 90℃-110℃ 条件下,反应 12h-15h 后,抽滤,旋干滤液,产物溶解后并酸化,得到 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸或 9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸;

(5) 将步骤(4)得到的 9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽

-2,3,6,7-四甲酸、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸或9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四甲酸脱水成酐,得到9,10-二氟-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐、9,10-二氯-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐、9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐或9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐。

3、如权利要求2所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述催化剂A为氟化铯、四丁基氟化铵或三(二甲氨基甲基)铈二氟三甲基氨基酸盐;步骤(3)所述催化剂B为浓硫酸;步骤(3)所述催化剂C为1,3-双(二苯基膦丙烷)二氯化镍,或者为醋酸铍和三苯基膦的混合物;步骤(3)所述催化剂D为四(三苯基膦)铍和碳酸钾的混合物,或者为铍和碳酸钾的混合物,或者为四氯铍酸钠和碳酸钾的混合物;步骤(4)所述氧化剂为高锰酸钾或三氧化铬。

4、如权利要求2所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述卤化氢为溴化氢、碘化氢或氯化氢;步骤(3)所述三氟卤甲烷为三氟溴甲烷、三氟碘甲烷或三氟氯甲烷。

5、如权利要求2所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述2,3,6,7-四甲基蒽-9,10-二酮、三甲基(三氟甲基)硅烷与催化剂A的物质的量之比为1:(2~3.5):(0.01~0.05)。

6、如权利要求2所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇与二乙胺基三氟化硫,或者与双(2-甲氧基乙基)氨基三氟化硫的物质的量之比为1:(2~3.5)。

7、如权利要求2所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述9,10-二氟-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)

-9,10-二氢蒽、9,10-二氯-2,3,6,7-四甲基-9,10-二(三氟甲基)-9,10-二氢蒽、2,3,6,7-四甲基-9,9',10,10'-四(三氟甲基)-9,10-二氢蒽或2,3,6,7-四甲基-9,10-二苯基-9,10-双(三氟甲基)-9,10-二氢蒽与氧化剂的物质的量之比为1: (10~12)。

8、如权利要求1所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物应用于制备聚酰亚胺材料的应用。

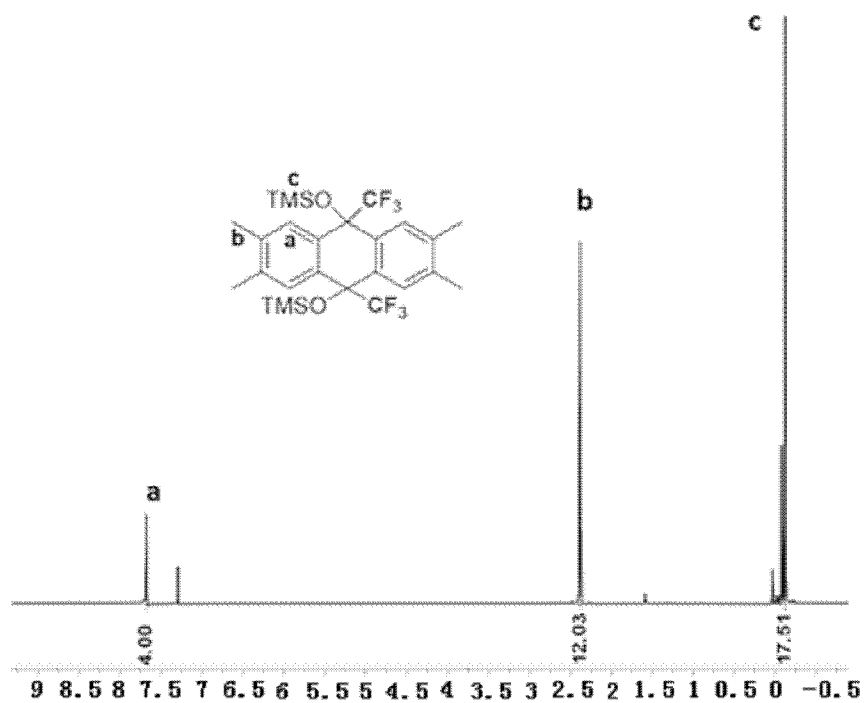
9、一种聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，包含以下步骤：

(1) 将二胺溶解后，加入权利要求1所述的刚性脂环含氟结构的二酐化合物，在25℃~35℃条件下反应10h~30h，得到聚酰胺酸溶液；

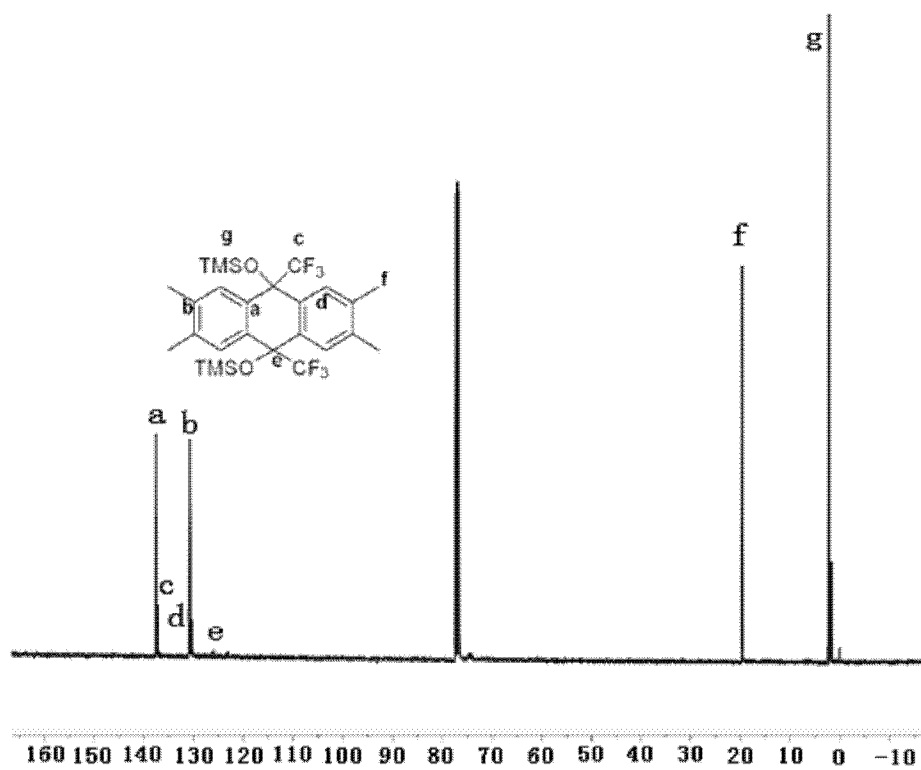
(2) 将步骤(1)得到的聚酰胺酸溶液均匀分散在基底表面，加热使聚酰胺酸溶液中的溶剂挥发；继续加热使所述聚酰胺酸发生脱水环化反应，得到聚酰亚胺膜。

10、由权利要求9所述方法制备得到的聚酰亚胺膜。

附图

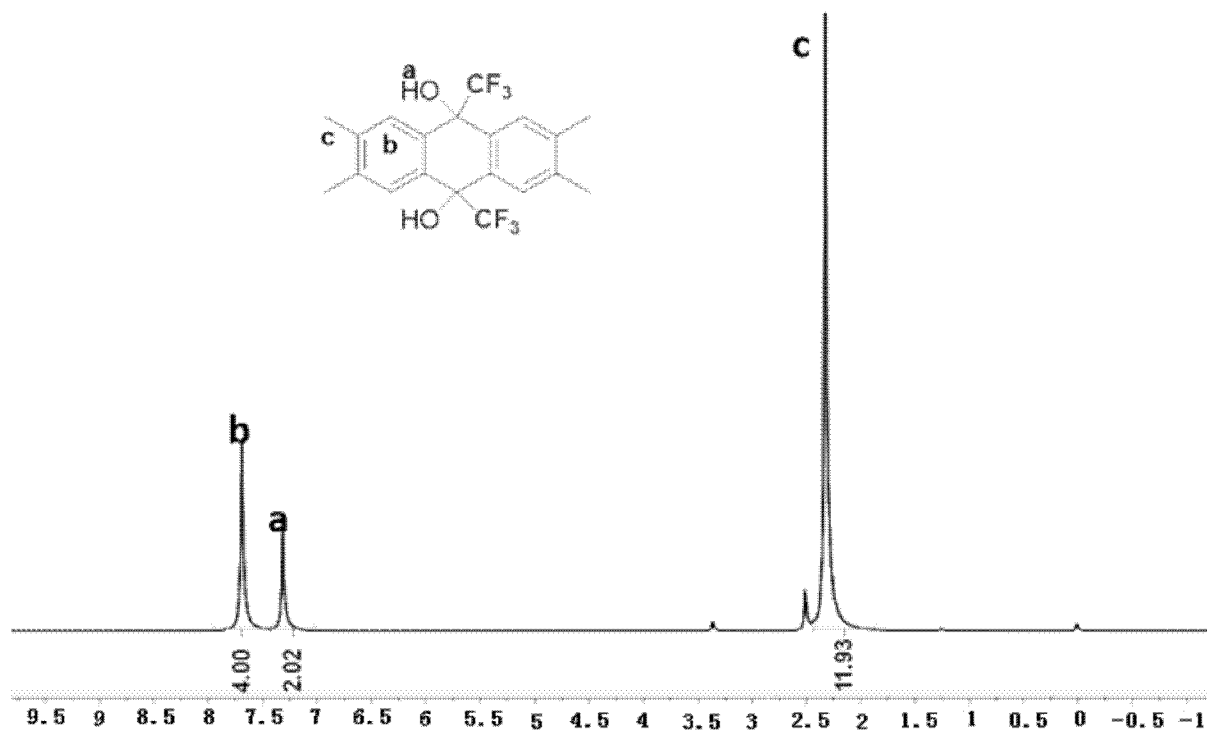


(a)

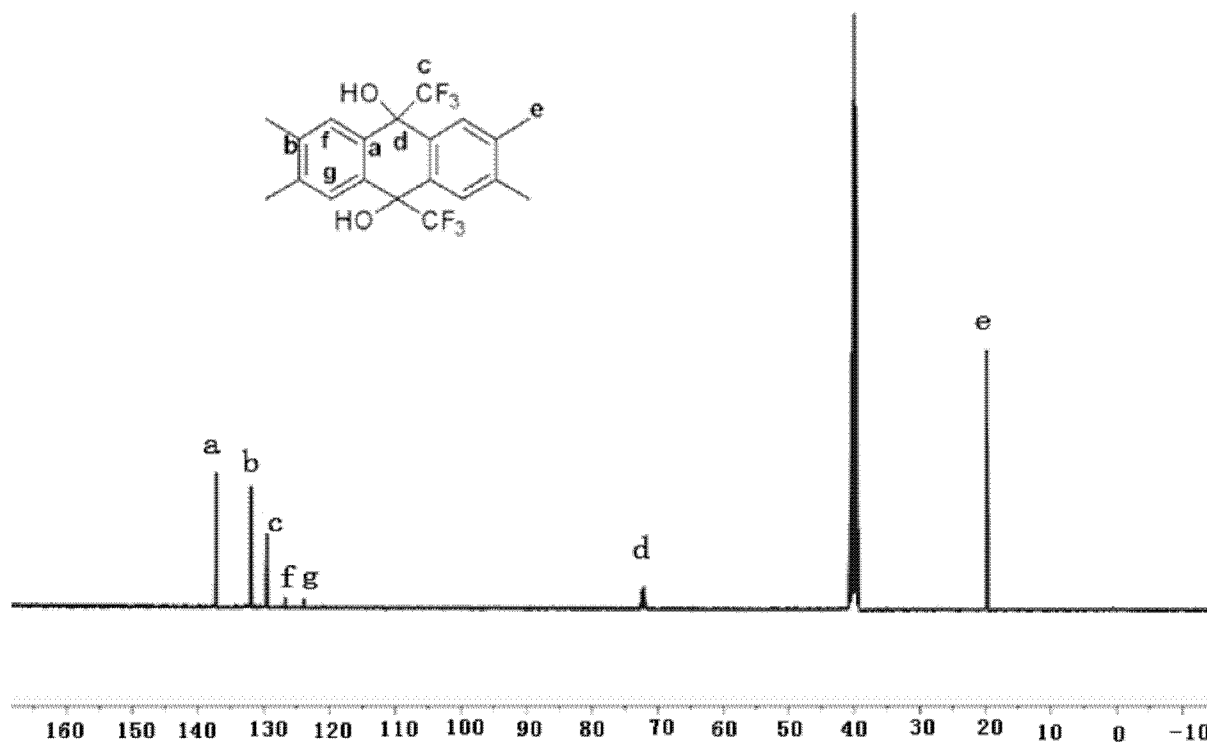


(b)

图 1

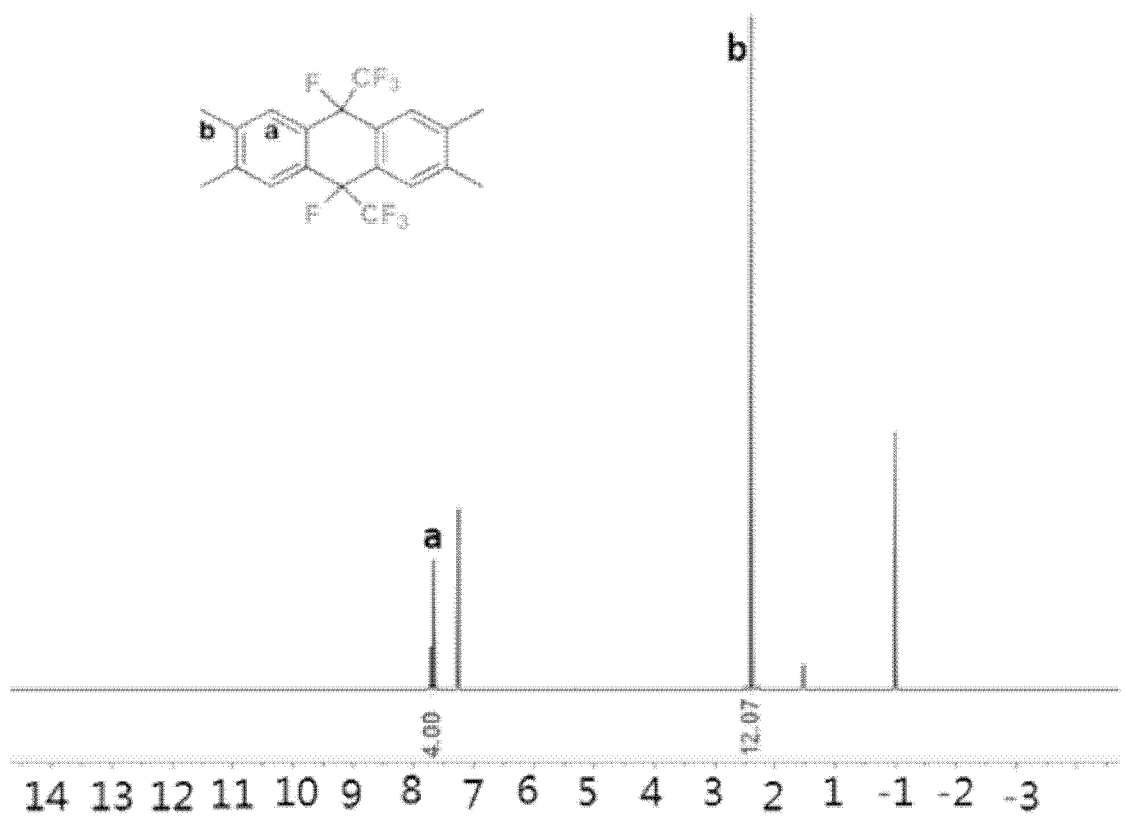


(a)

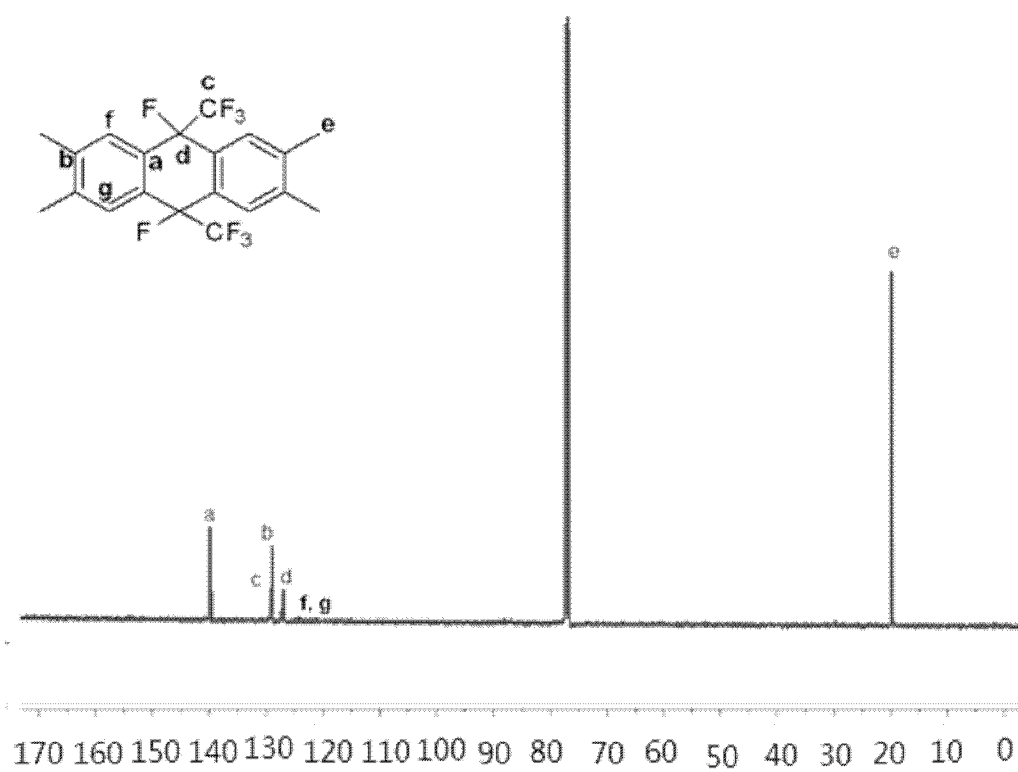


(b)

图 2

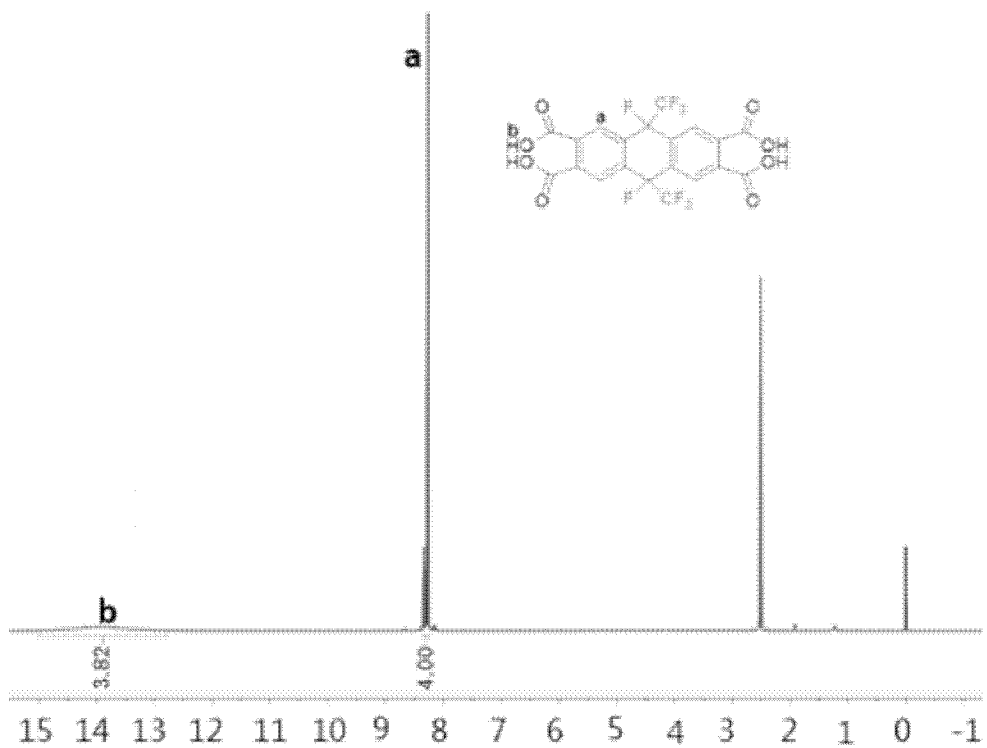


(a)

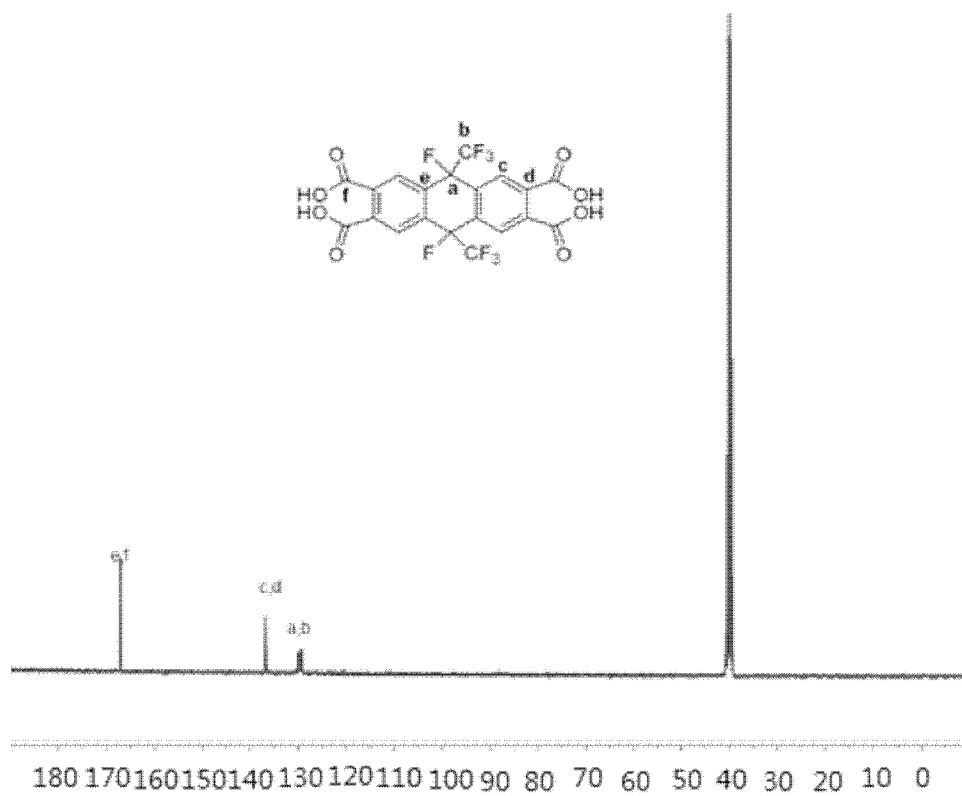


(b)

图 3

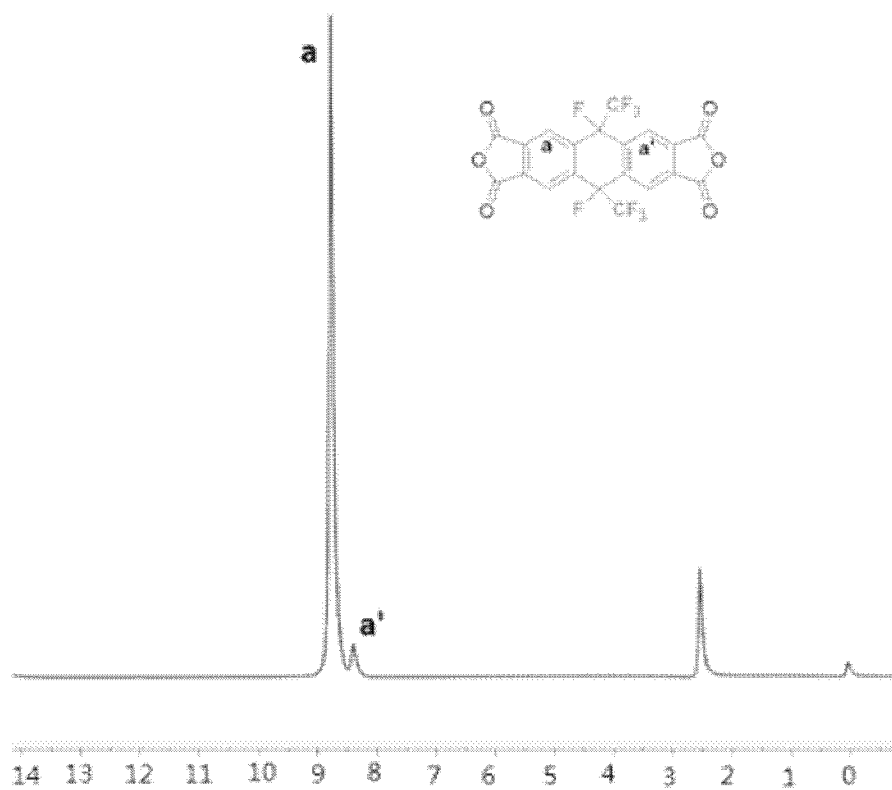


(a)

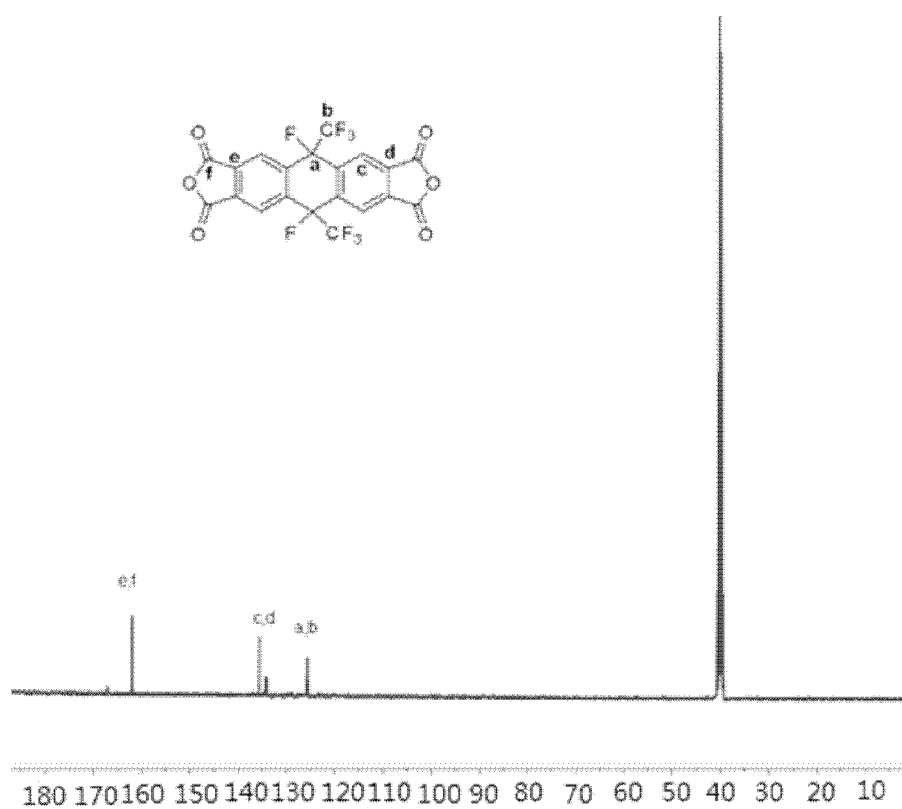


(b)

图 4

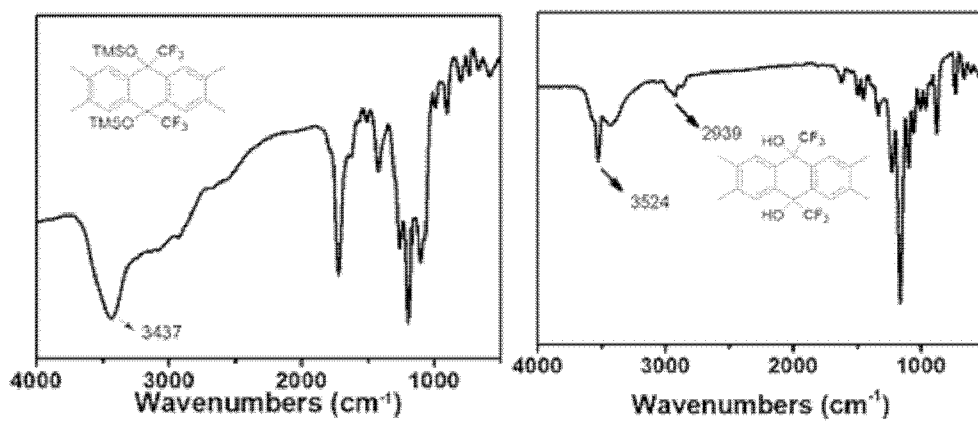


(a)



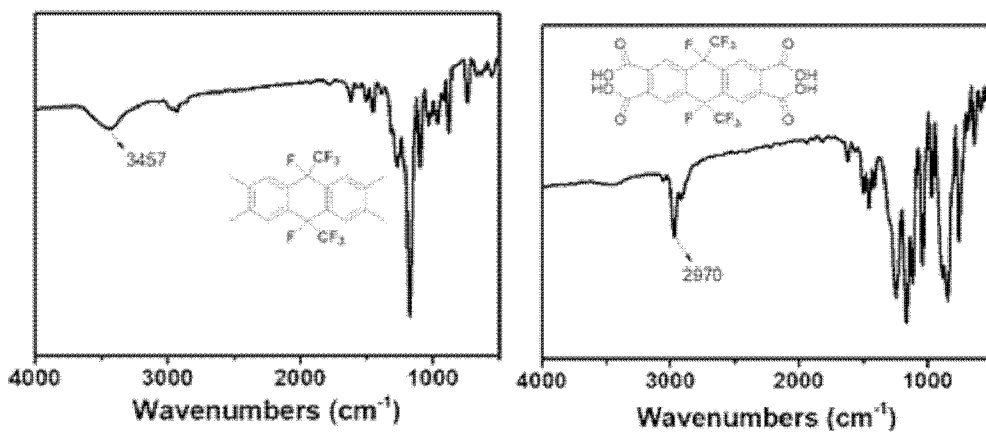
(b)

图 5



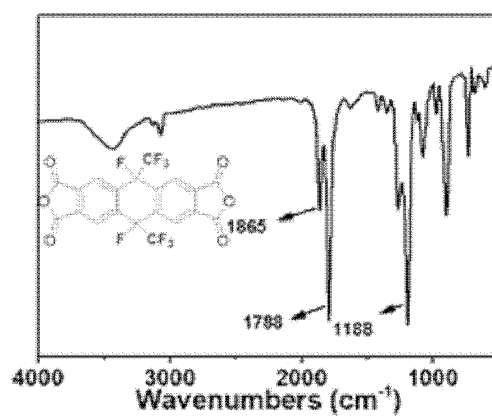
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

图 6

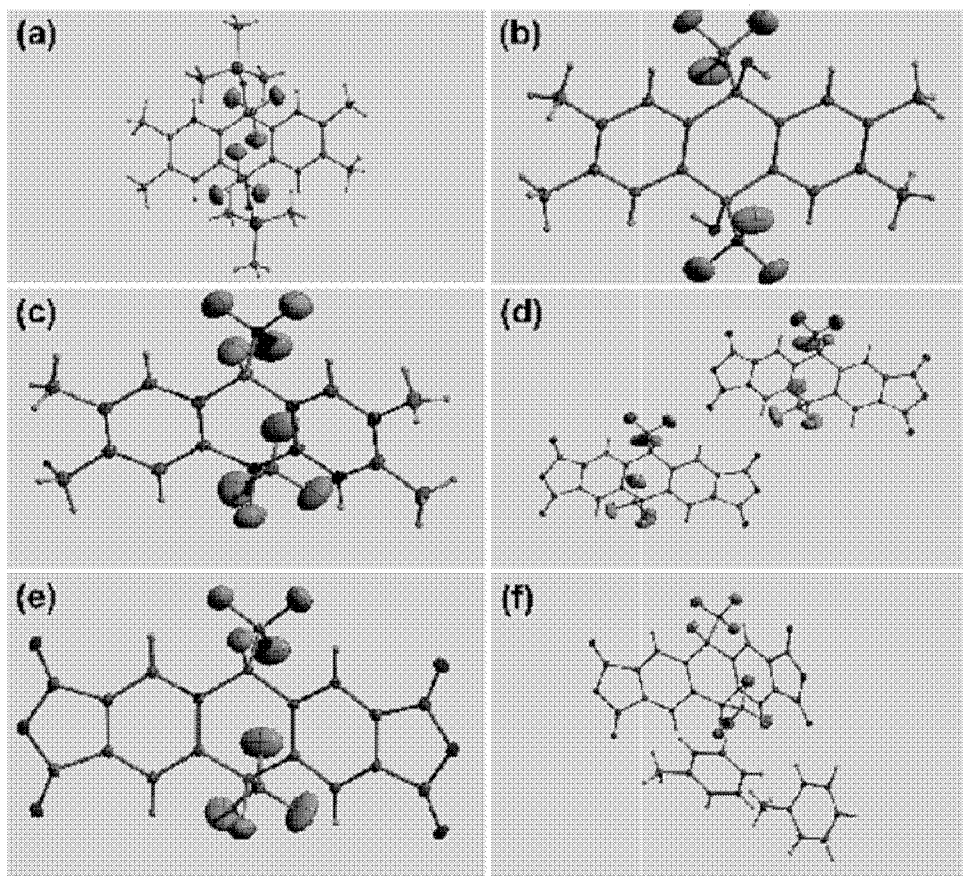


图 7

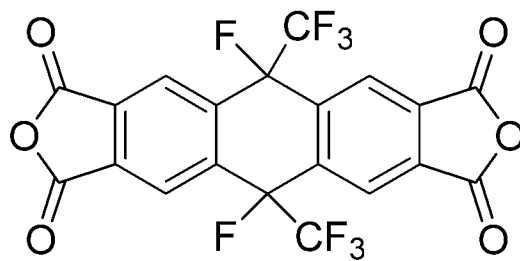


图 8

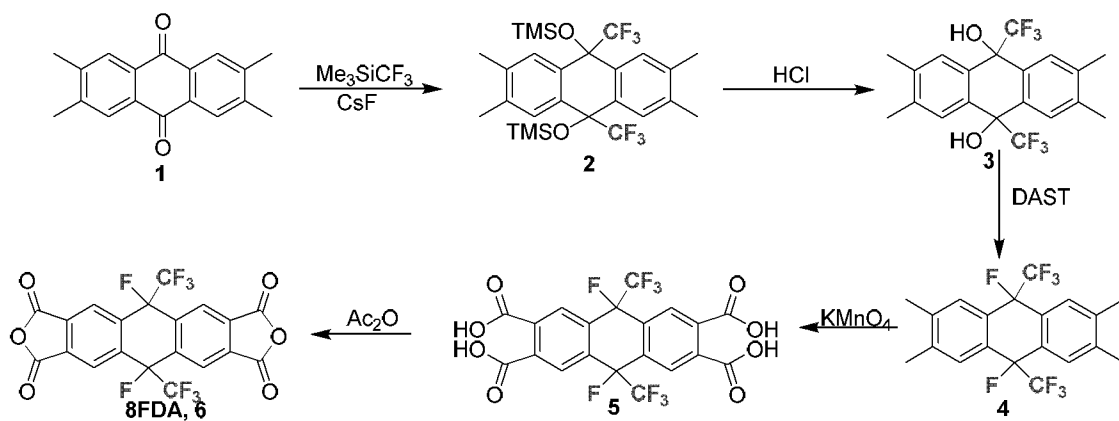


图 9

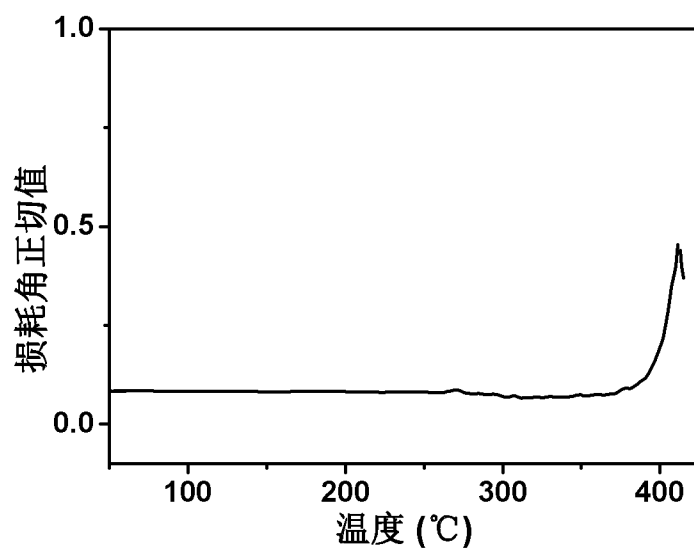


图 10

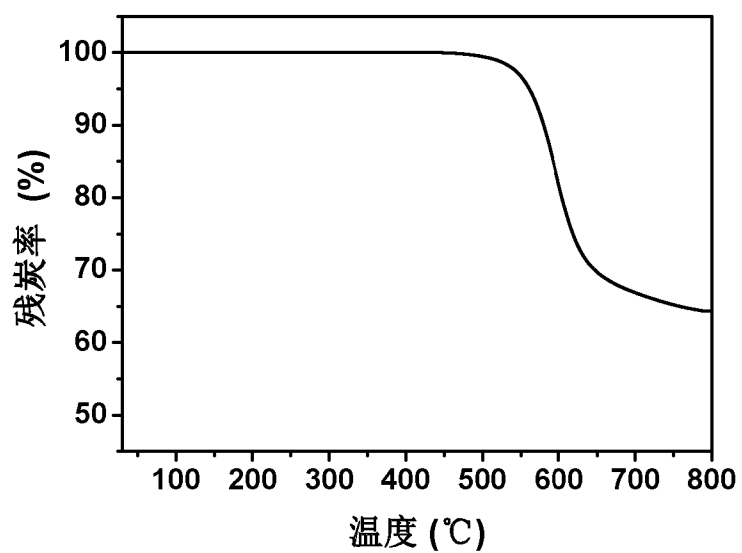


图 11

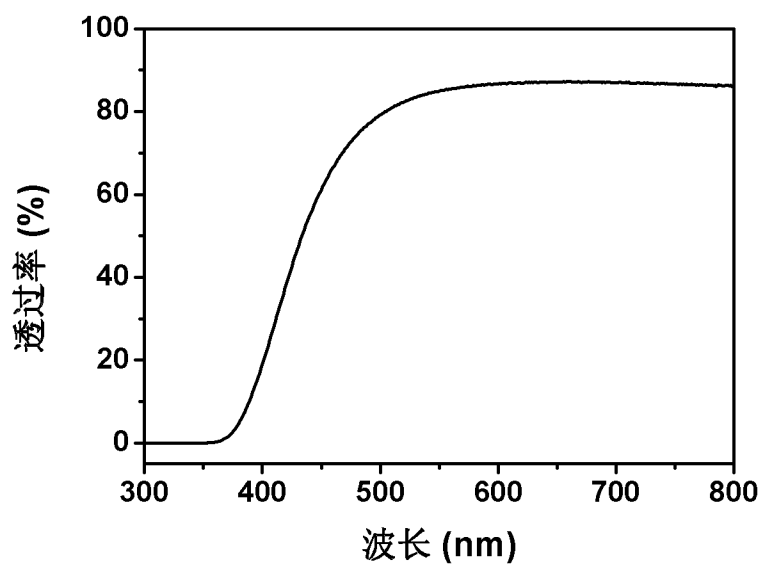


图 12

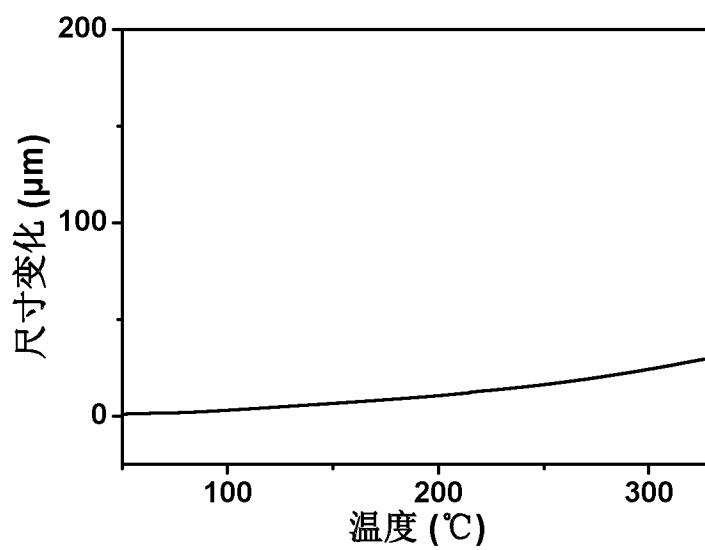


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/124730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 493/04(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D493/-; C08J5/-; C08L79/-; C08G73/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNKI: 二酐, 聚酰亚胺; REGISTRY, CAPLUS, CASREACT(STN系统); 基于权利要求1的结构式检索, structural formula search based on claim 1, 基于权利要求2的反应检索, reaction search based on claim 2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103865264 A (CHI MEI CORPORATION) 18 June 2014 (2014-06-18) claims 1-8, and description, p. 3, paragraph 0014, and p. 25, synthesis embodiment 1	1, 8-10
Y	CN 101481378 A (HUAQIAO UNIVERSITY) 15 July 2009 (2009-07-15) description, p. 3	2-7
Y	CN 103865264 A (CHI MEI CORPORATION) 18 June 2014 (2014-06-18) claims 1-8, and description, p. 3, paragraph 0014, and p. 25, synthesis embodiment 1	2-7
Y	SINGH, R. P. et al. "Synthesis and characterization of novel trifluoromethyl-containing alcohols with Ruppert's reagent" <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , Vol. 133, 2012, pp. 20-26, in particular to p. 20, last paragraph, scheme 2	2-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 2019

Date of mailing of the international search report

22 February 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/124730

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103865264	A	18 June 2014	TW	I483967	B	11 May 2015
				TW	201422675	A	16 June 2014
				JP	2014118568	A	30 June 2014
				CN	103865264	B	06 July 2016
				US	2014171588	A1	19 June 2014
				JP	5871888	B2	01 March 2016
CN	101481378	A	15 July 2009	CN	101481378	B	27 July 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/124730

A. 主题的分类

C07D 493/04(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D493/-; C08J5/-; C08L79/-; C08G73/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN, CNABS, CNKI:二酐, 聚酰亚胺; REGISTRY, CAPLUS, CASREACT(STN系统): 基于权利要求1的结构式检索, 基于权利要求2的反应检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103865264 A (奇美实业股份有限公司) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-8; 说明书第3页0014段; 说明书第25页合成例1	1, 8-10
Y	CN 101481378 A (华侨大学) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 说明书第3页	2-7
Y	CN 103865264 A (奇美实业股份有限公司) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-8; 说明书第3页0014段; 说明书第25页合成例1	2-7
Y	Rajendra P. Singh等, . "Synthesis and characterization of novel trifluoromethyl-containing alcohols with Ruppert' s reagent, " Journal of Fluorine Chemistry, , 第133卷, 2012, 20-26页, 尤其是第20页末段, scheme 2	2-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 2月 15日

国际检索报告邮寄日期

2019年 2月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

赵凤阁

电话号码 62086334

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/124730

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103865264	A	2014年 6月 18日	TW	I483967	B	2015年 5月 11日
				TW	201422675	A	2014年 6月 16日
				JP	2014118568	A	2014年 6月 30日
				CN	103865264	B	2016年 7月 6日
				US	2014171588	A1	2014年 6月 19日
				JP	5871888	B2	2016年 3月 1日
CN	101481378	A	2009年 7月 15日	CN	101481378	B	2011年 7月 27日