



(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 201113311 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099129590

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08G69/12 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國

61/239,099

(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：卓斯戴爾 奈維爾 艾佛頓 DRYSDALE, NEVILLE EVERTON (US)；莫洛伊 肯
尼斯 吉尼 MOLOY, KENNETH GENE (US)；尼德伯格 佛瑞德瑞克
NEDERBERG, FREDRIK (SE)；波里諾 喬 M POLLINO, JOEL M. (US)；瑞特
賈金 C RITTER, JOACHIM C. (DE)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 48 頁

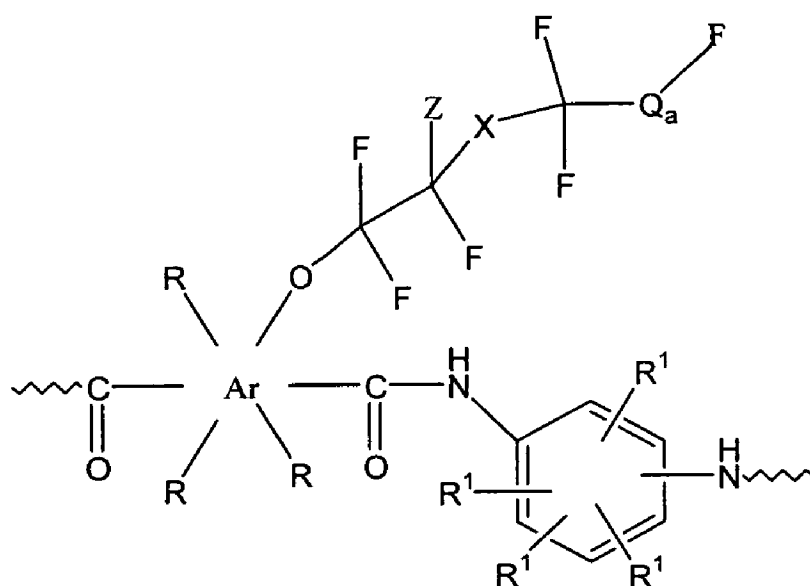
(54)名稱

包含經氟乙烯醚官能化之芳香部分之聚芳醯胺膜

POLYARAMID FILMS COMPRISING FLUOROVINYLETHER FUNCTIONALIZED AROMATIC
MOIETIES

(57)摘要

所提供者為聚芳醯胺聚合物與由該些聚合物所製成之薄膜，該些聚合物包含一氟乙烯基醚官能
基化芳族二醯氯與一芳族二胺之縮合產物的重複單元，以及製造該些薄膜的方法。



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 201113311 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099129590

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08G69/12 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國

61/239,099

(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：卓斯戴爾 奈維爾 艾佛頓 DRYSDALE, NEVILLE EVERTON (US)；莫洛伊 肯
尼斯 吉尼 MOLOY, KENNETH GENE (US)；尼德伯格 佛瑞德瑞克
NEDERBERG, FREDRIK (SE)；波里諾 喬 M POLLINO, JOEL M. (US)；瑞特
賈金 C RITTER, JOACHIM C. (DE)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 48 頁

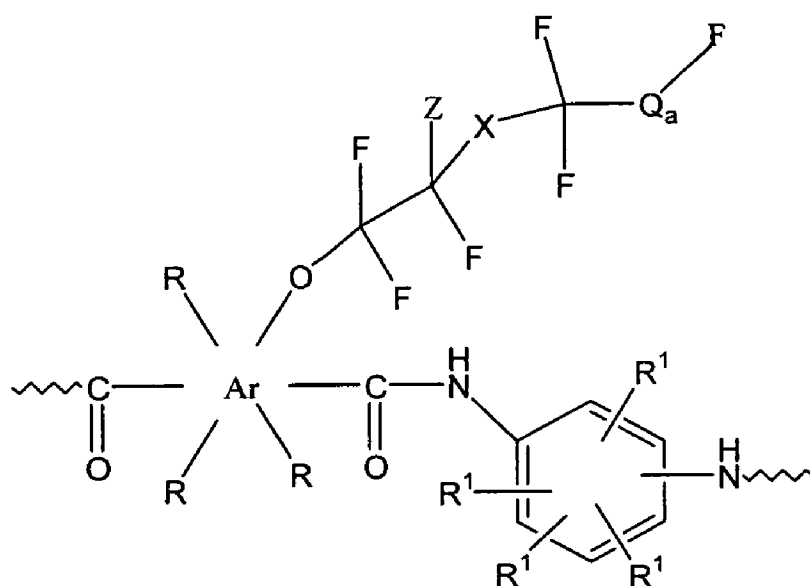
(54)名稱

包含經氟乙烯醚官能化之芳香部分之聚芳醯胺膜

POLYARAMID FILMS COMPRISING FLUOROVINYLETHER FUNCTIONALIZED AROMATIC
MOIETIES

(57)摘要

所提供者為聚芳醯胺聚合物與由該些聚合物所製成之薄膜，該些聚合物包含一氟乙烯基醚官能
基化芳族二醯氯與一芳族二胺之縮合產物的重複單元，以及製造該些薄膜的方法。



I

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於由聚芳醯胺(polyaramid)聚合物所製成之薄膜。該些聚合物包含一氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯(fluorovinylether functionalized aromatic diacid chloride)與一芳族二胺之縮合產物的重複單元，以及製造該聚芳醯胺聚合物的方法。相較於現有的薄膜，該些薄膜對於油脂具有較低之表面感受性(surface susceptibility)。

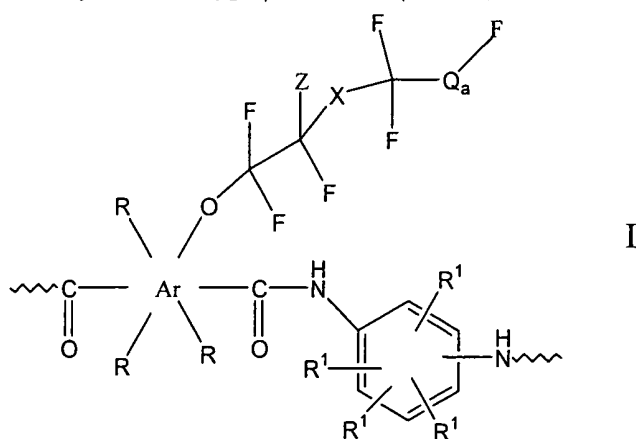
【先前技術】

氟化材料具有許多用途。尤其是，將它們使用在聚合物相關的產業中，以及更特定的是，在纖維相關的產業中以引入防污性與抗油性。一般而言，係將這些材料應用作為表面處理，但是它們的有效性會因磨耗與沖刷所造成的材料損失而隨著時間逐漸消失。

對於提供具有改良之防污性與抗油性的聚合性材料仍有需求。

【發明內容】

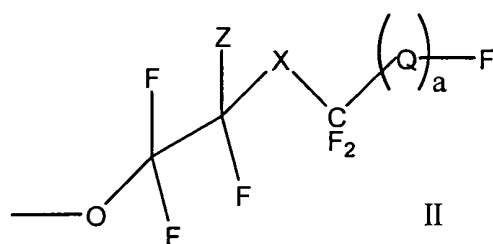
在一態樣中，本發明提供一包含由結構(I)所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元之聚合物



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一R獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個R可為OH或者為由結構(II)所代表之基；

每一R¹獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；

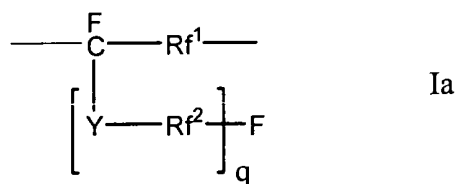
X為O或CF₂；

Z為H、Cl或Br；

a=0或1；

以及，

Q係由結構(Ia)所代表



其中 q=0至10；

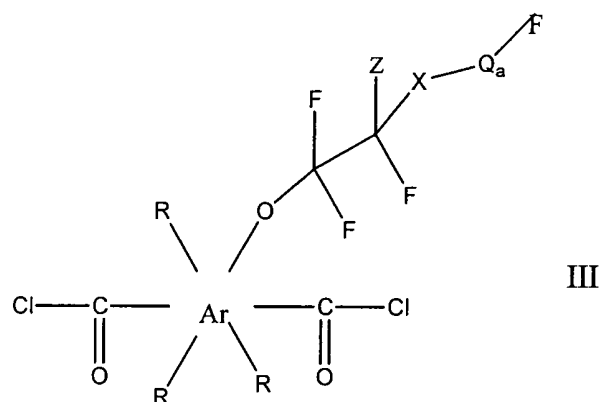
Y為O或CF₂；

Rf¹為(CF₂)_n，其中n為0至10；

以及，

Rf^2 為 $(CF_2)_p$ ，其中 p 為 0 至 10，條件是當 p 為 0，則 Y 為 CF_2 。

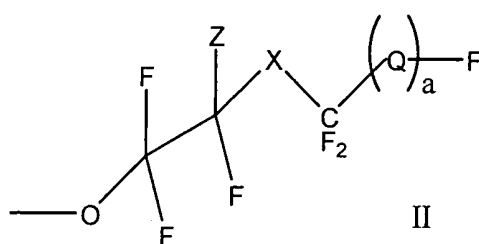
在另一態樣中，本發明提供一種方法，其包含組合氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯與芳族二胺以形成一反應混合物、在溫度約 $-70^\circ C$ 與該反應混合物之回流溫度間攪拌該反應混合物以形成一聚合物，該聚合物包含具有結構(I)之重複單元，其中該氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯係由結構(III)所代表，



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一 R 獨立為 H、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{15} 芳基、 C_6 - C_{20} 芳烷基；OH，或者由結構(II)所代表之基



條件是只有一個 R 可為 OH 或者為由結構(II)所代表之基；

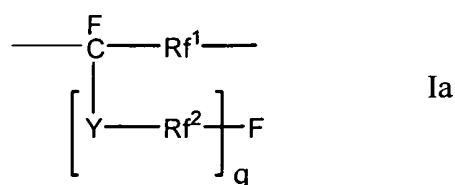
X 為 O 或 CF_2 ；

Z 為 H、Cl 或 Br；

a=0 或 1；

以及，

Q 係由結構(Ia)所代表



其中 q=0 至 10；

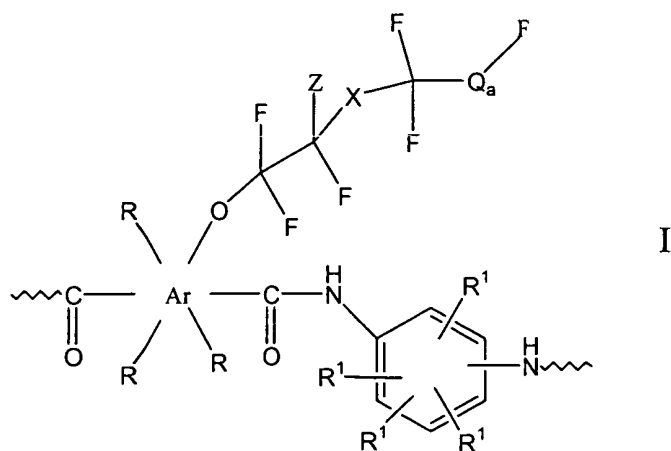
Y 為 O 或 CF₂；

Rf¹ 為 (CF₂)_n，其中 n 為 0 至 10；

以及，

Rf² 為 (CF₂)_p，其中 p 為 0 至 10，條件是當 p 為 0，則 Y 為 CF₂。

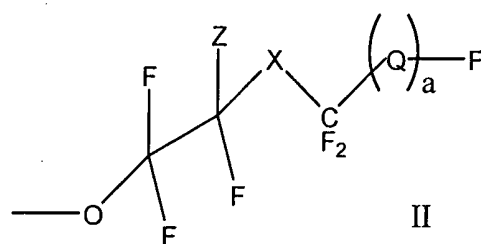
在另一態樣中，該發明提供一包含聚合物之薄膜，該聚合物包含由結構(I)所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元



其中，

Ar 代表苯或萘之基；

每一 R 獨立為 H、C₁-C₁₀ 烷基、C₅-C₁₅ 芳基、C₆-C₂₀ 芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個 R 可為 OH 或者為由結構(II)所代表之基；

每一 R¹ 獨立為 H、C₁-C₁₀ 烷基、C₅-C₁₅ 芳基、C₆-C₂₀ 芳烷基；

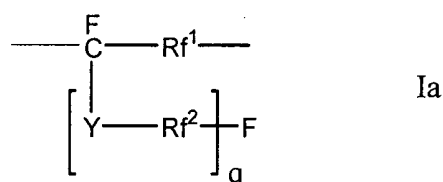
X 為 O 或 CF₂；

Z 為 H、Cl 或 Br；

a=0 或 1；

以及，

Q 係由結構(Ia)所代表



其中 q=0 至 10；

Y 為 O 或 CF₂；

Rf¹ 為 (CF₂)_n，其中 n 為 0 至 10；

以及，

Rf² 為 (CF₂)_p，其中 p 為 0 至 10，條件是當 p 為 0 時，則 Y 為 CF₂。

【實施方式】

當本文中所提供者為一數值範圍時，其意欲涵括該範圍之終點，除非另有特別敘明。本文中所用之數值具有所提供之有效數字的數目精確度，其係依循化學領域對於有效數字的標準協定，如概述於ASTM E29-08 Section 6中者。例如，數目40涵括一35.0至44.9之範圍，而數目40.0涵括一39.50至40.49之範圍。

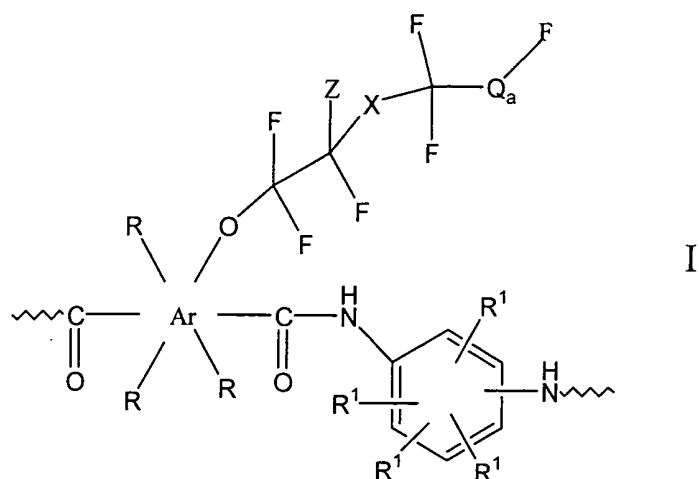
本文中所用之參數n、p與q各獨立為在範圍1 - 10間之整數。

術語「氟乙烯基醚官能基化芳族二酯」係指結構(III)化合物之子類，其中 R^2 為 C_1 - C_{10} 烷基。術語「氟乙烯基醚官能基化芳族二酸」係指結構(III)化合物之子類，其中 R^2 為H。術語「全氟乙烯基化合物」係指烯烴類不飽和化合物，其係由以下結構(VII)所代表。

本文中所用之術語「共聚物」係指一包含兩種或以上之化學上相異的重複單元，包括二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物與類似者。並且依照該項技術領域之習知慣例，術語「均聚物」係指由複數種彼此間在化學上不可區別之重複單元所構成之聚合物。

在本文之任何化學結構中所存在之一終端鍵(顯示為「-」)，若未指示有終端化學基團，則該終端鍵「-」指示一基。例如， $-CH_3$ 代表一甲基。

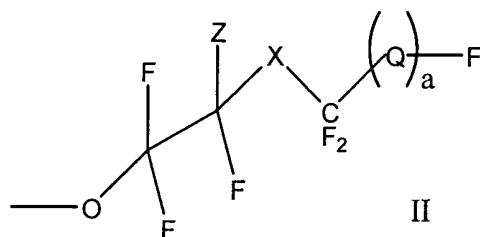
在一態樣中，本發明提供一包含由結構(I)所代表氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元之聚合物。



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一R獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個R可為OH或者為由結構(II)所代表之基；

每一R¹獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；

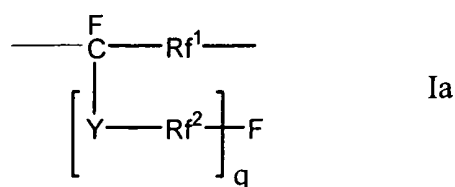
X為O或CF₂；

Z為H、Cl或Br；

a=0或1；

以及，

Q代表結構(Ia)



其中 $q=0$ 至 10 ；

Y 為 O 或 CF_2 ；

Rf^1 為 $(\text{CF}_2)_n$ ，其中 n 為 0 至 10 ；

以及，

Rf^2 為 $(\text{CF}_2)_p$ ，其中 p 為 0 至 10 ，條件是當 p 為 0 ，則 Y 為 CF_2 。

在該聚合物之一實施例中，Ar 為苯基。

在該聚合物之一實施例中，一個 R 為 OH。

在該聚合物之一實施例中，每一 R 皆為 H。

在該聚合物之一實施例中，一個 R 為 OH 並且其餘兩個 R 各為 H。

在該聚合物之一實施例中，一個 R 係由結構(II)所代表並且其餘兩個 R 各為 H。

在該聚合物之一實施例中，每一 R^1 皆為 H。

在該聚合物之一實施例中，X 為 O。在一替代實施例中，X 為 CF_2 。

在該聚合物之一實施例中，Y 為 O。在一替代實施例中，Y 為 CF_2 。

在該聚合物之一實施例中，Z 為 Cl 或 Br。在另一實施例中，Z 為 Cl。在一替代實施例中，一個 R 係由結構(II)所代表，並且一個 Z 為 H。在另一實施例中，一個 R 係由結構

(II)所代表，一個Z為H，並且一個Z為Cl。

在該聚合物之一實施例中， Rf^1 為 CF_2 。

在該聚合物之一實施例中， Rf^2 為 CF_2 。

在該聚合物之一實施例中， Rf^2 為一鍵結(亦即， $p=0$)，並且Y為 CF_2 。

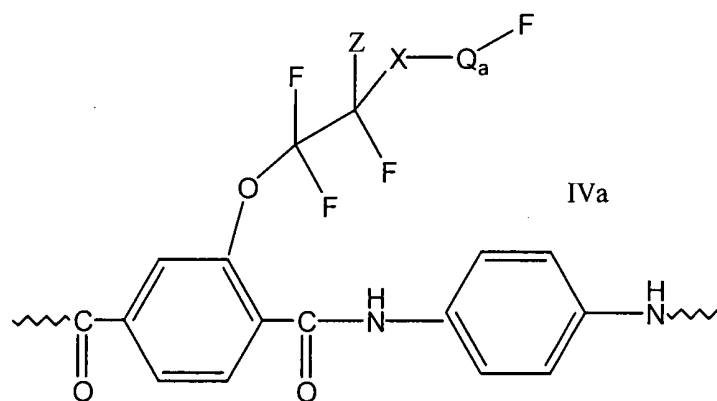
在一實施例中， $a=0$ 。

在一實施例中， $a=1$ ， $q=0$ ，並且 $n=0$ 。

在該聚合物之一實施例中，Ar為苯基，每一R為H，Z為Cl，每一 R^1 為H，X為O，Y為O， Rf^1 為 CF_2 ，並且 Rf^2 為全氟丙烯基(perfluoropropenyl)，以及 $q=1$ 。

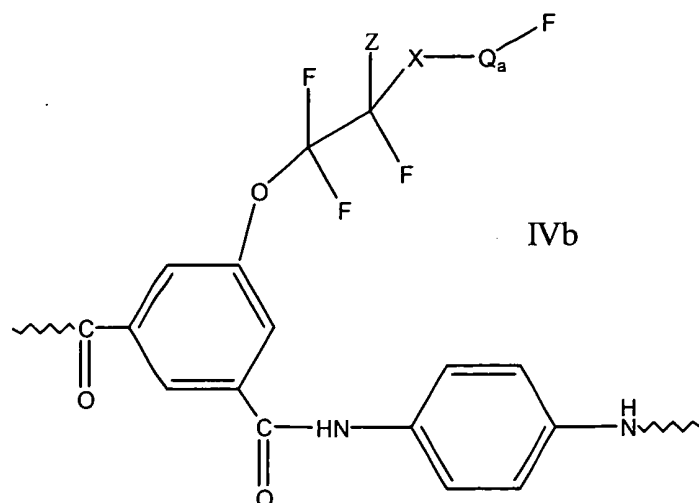
在該聚合物之一實施例中，該聚合物為一均聚物。

在該聚合物之一實施例中，該聚合物為一具有由(I)之複數種實施例所構成之重複單元之共聚物。在一實施例中，該由結構(I)所代表之重複單元係進一步由結構(IVa)所代表



其中Z、X、Q與a係如上所述。

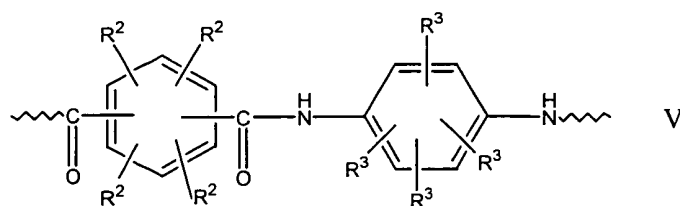
在一實施例中，該由結構(I)所代表之重複單元係進一步由結構(IVb)所代表



其中 Z、X、Q 與 a 係如上所述。

在一替代實施例中，該聚合物為一包含由結構(IVa)所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元，以及由結構(IVb)所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元之共聚物。在一實施例中，該共聚物為一無規共聚物。在一實施例中，該共聚物為一嵌段共聚物。

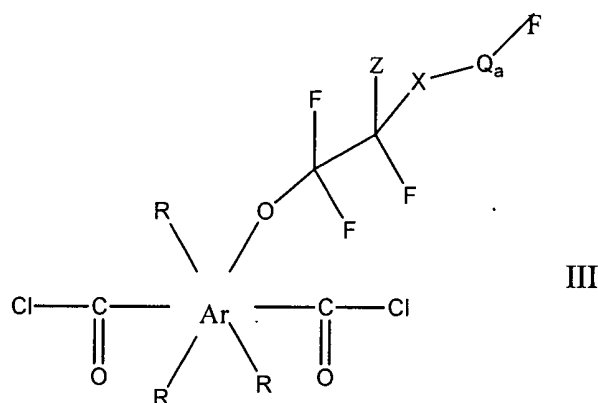
在另一實施例中，該聚合物為一進一步包含由結構(V)所代表之芳醯胺(aramid)重複單元之共聚物，



其中每一 R^2 獨立為 H 或烷基，並且每一 R^3 獨立為 H 或烷基。在一實施例中，所有 R^2 皆為 H，並且所有 R^3 皆為 H。在一實施例中，該由結構(V)所代表之重複單元為對酞酸酯(terephthalate)基。在一替代實施例中，該由此結構所代表之重複單元為異酞酸酯(isophthalate)基。

在一替代實施例中，該聚合物為一進一步包含由結構(V)所代表之對酞酸酯重複單元與異酞酸酯重複單元之共聚物。在一實施例中，該共聚物為一無規共聚物。在一實施例中，該共聚物為一嵌段共聚物。

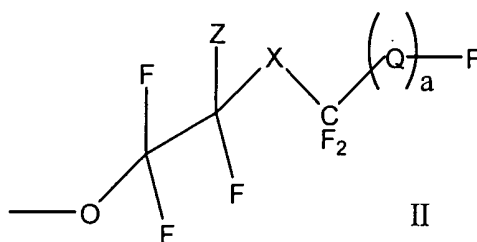
在另一態樣中，本發明提供一種方法，其包含組合氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯與芳族二胺以形成一反應混合物、加熱至溫度在180至240°C的範圍內接著加熱至250至300°C以及藉由使該混合物經過抽針空(evacuation)來萃取揮發物；其中該氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯係由結構(III)所代表，



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一R獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個R可為OH或者為由結構(II)所代表之基；

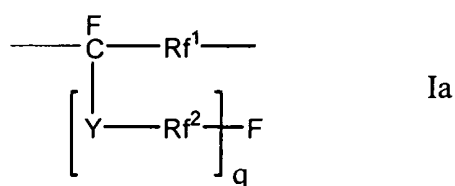
X為O或CF₂；

Z為H、Cl或Br；

a=0或1；

以及，

Q代表結構(Ia)



其中 q=0至10；

Y為O或CF₂；

Rf¹為(CF₂)_n，其中n為0至10；

以及，

Rf²為(CF₂)_p，其中p為0至10，條件是當p為0時，則Y為CF₂。

在該方法之一實施例中，一個R為OH。

在該方法之一實施例中，每一R皆為H。

在該方法之一實施例中，一個R為OH並且其餘兩個R各為H。

在該方法之一實施例中，一個R係由結構(II)所代表並且其餘兩個R各為H。

在該方法之一實施例中，該芳族二胺為1,4-二胺基苯。

在該方法之一實施例中，X為O。在一替代實施例中，X

為 CF_2 。

在該方法之一實施例中，Y為O。在一替代實施例中，Y為 CF_2 。

在該方法之一實施例中，Z為Cl或Br。在另一實施例中，Z為Cl。在一替代實施例中，一個R係由結構(II)所代表，並且一個Z為H。在另一實施例中，一個R係由結構(II)所代表，一個Z為H，並且一個Z為Cl。

在該方法之一實施例中， Rf^1 為 CF_2 。

在該方法之一實施例中， Rf^2 為 CF_2 。

在該方法之一實施例中， Rf^2 為一鍵結(亦即， $p=0$)，並且Y為 CF_2 。

在一實施例中， $a=0$ 。

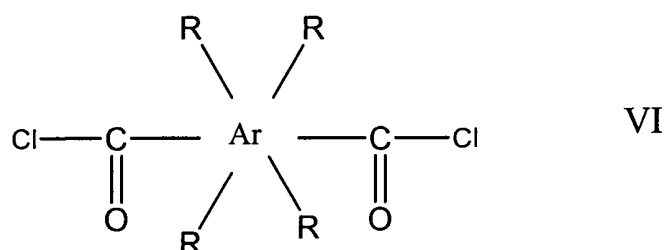
在一實施例中， $a=1$ ， $q=0$ ，並且 $n=0$ 。

在該方法之一實施例中，該芳族二胺為1,4-二胺基苯，Ar為苯基，每一R為H，Z為Cl，X為O，Y為O， Rf^1 為 CF_2 ，並且 Rf^2 為全氟丙烯基(perfluoropropenyl)，以及 $q=1$ 。

適用於本發明之芳族二胺包括但不限於1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯或2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺(2-(4-aminophenyl)-1H-benzo[d]imidazol-5-amine)。

在該方法之一實施例中，一混合物係藉由添加上述成分至一反應容器而形成，攪拌該反應混合物以形成一聚合物。如此所生成之聚合物可藉由真空蒸餾而分離以去除過量之胺。

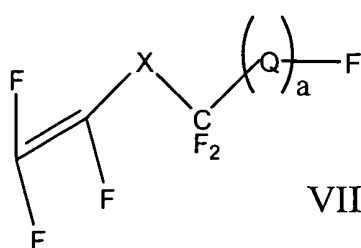
在一實施例中，該反應混合物包含超過一種涵括於結構(III)之單體實施例。在另一實施例中，該反應混合物進一步包含一由結構(VI)所代表之芳族二醯氯



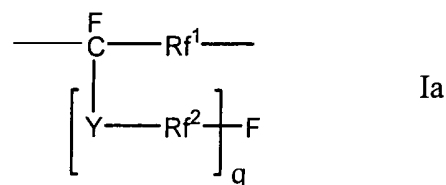
其中Ar為芳族基；每一R獨立為H或C₁ - C₁₀烷基。在另一實施例中，每一R為H。在一實施例中，Ar為苯基。在一替代實施例中，Ar為萘基。

合適之結構(VI)之芳族二醯氯係衍生自對應之二酸，藉由將二酯以SO₂Cl、PCl₃、PCl₅或草醯氯(oxalylchloride)處理。合適之結構(VI)之芳族二酸包括但不限於異酞酸、對酞酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-磺醯基雙苯甲酸(4,4'-sulfonyl bisbenzoic acid)、4-磺醯基酞酸(4-sulphophthalic acid)與聯苯-4,4'-二羧酸。在一實施例中，該芳族二酸為對酞酸。在一替代實施例中，該芳族二酸為異酞酸。

合適之氟乙烯基醚官能基化芳族二酯可藉由以下方式而製備，即於一溶劑與催化劑存在下，以一由結構(VII)所代表之全氟乙烯基化合物形成一包含羥基芳族二酯的反應混合物。



其中 X 為 O 或 CF₂， a=0 或 1； 以及 Q 代表結構 (Ia)



其中 q=0 至 10；

Y 為 O 或 CF₂；

Rf¹ 為 (CF₂)_n， 其中 n 為 0 至 10；

Rf² 為 (CF₂)_p， 其中 p 為 0 至 10， 條件是當 p 為 0 時， 則 Y 為 CF₂。

反應在溫度於約 -70°C 與該反應混合物之回流溫度間進行。

較佳的是， 該反應係在溫度於高於室溫但低於該反應混合物之回流溫度間攪拌而進行。 反應後冷卻該反應混合物。

當使用一鹵化溶劑時， 在所生成之氟乙烯基醚芳族二酯 (由結構 (III) 所代表) 中標註為「Z」的基團係為對應之鹵素。 合適之鹵化溶劑包括但不限於四氯甲烷、四溴甲烷、六氯乙烷與六溴乙烷。 若該溶劑為非鹵化， 則 Z 為 H。 合適之非鹵化溶劑包括但不限於四氫呋喃 (THF)、二噁烷 (dioxane) 與二甲基甲醯胺 (DMF)。

該反應係由一鹼所催化。 可使用各種鹼性催化劑， 亦即任何能夠將酚去質子化的催化劑。 此係， 一合適之催化劑為任何具有 pKa 大於酚之 pka(9.95， 使用在 25°C 下之水作

為參考)的任何催化劑。合適催化劑包括但不限於甲氧鈉、氫化鈣、金屬鈉、甲氧鉀、三級丁氧鉀、碳酸鉀或碳酸鈉。較佳者為三級丁氧鉀、碳酸鉀或碳酸鈉。

反應可在任何所欲之時點藉由添加酸(例如但不限於10% HCl)而終止。或者，當使用固體催化劑(例如碳酸鹽催化劑)時，該反應混合物可加以過濾以去除該催化劑，從而終止該反應。

合適之羥基芳族二酯包括但不限於2-羥基對酞酸1,4-二甲酯(1,4-dimethyl-2-hydroxy terephthalate)、2,5-二羥基對酞酸1,4-二乙酯、4-羥基異酞酸1,3-二甲酯(1,3-dimethyl 4-hydroxyisophthalate)、5-羥基異酞酸1,3-二甲酯、2-羥基異酞酸1,3-二甲酯、2,5-二羥基異酞酸1,3-二甲酯、2,4-二羥基異酞酸1,3-二甲酯、3-羥基酞酸二甲酯(dimethyl 3-hydroxyphthalate)、4-羥基酞酸二甲酯、3,4-二羥基酞酸二甲酯、4,5-二羥基酞酸二甲酯、3,6-二羥基酞酸二甲酯、4,8-二羥基萘-1,5-二羧酸二甲酯(4,8-dihydroxynaphthalene-1,5-dicarboxylate)、3,7-二羥基萘-1,5-二羧酸二甲酯、2,6-二羥基萘-1,5-二羧酸二甲酯或上述物質之混合物。

合適之全氟乙烯基(perfluorovinyl)化合物包括但不限於1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-(1,1,1,2,3,3-六氟-3-(1,2,2-三氟乙烯基氧基)丙-2-基氧基)丙烷、七氟丙基三氟乙烯基醚(heptafluoropropyltrifluorovinylether)、全氟戊-1-烯、全氟己-1-烯、全氟庚-1-烯、全氟辛-1-烯、全氟壬-1-烯、全氟癸-1-烯與上述物質之混合物。

要製備一合適之氟乙烯基醚官能基化芳族二酯，在一合適之溶劑與一合適之催化劑存在下，組合一合適之羥基芳族二酯與一合適之全氟乙烯基化合物，直到反應已達到所欲之轉化程度。該反應可持續進行，直到經過某些預先選擇的時間長度後仍未產生更多產物。達到所欲轉化程度所需之反應時間取決於反應溫度、該特定反應混合物組分之化學反應性以及施加於該反應混合物的混合程度。可使用各種已建立之分析方法來監測反應進程，包括但不限於核磁共振光譜法、薄層層析法與氣相層析法。

當已達到所欲之轉化程度時，淬熄該反應混合物，如上所述。該如此淬熄之反應混合物可在真空下濃縮，並以一溶劑潤洗。在某些情況下，可在一單一反應混合物中製成由結構(III)所涵括之複數種化合物。在此類情況下，如此生成之產物可藉由任何熟悉技藝人士所知的方法來分離，例如但不限於蒸餾或管柱層析法。

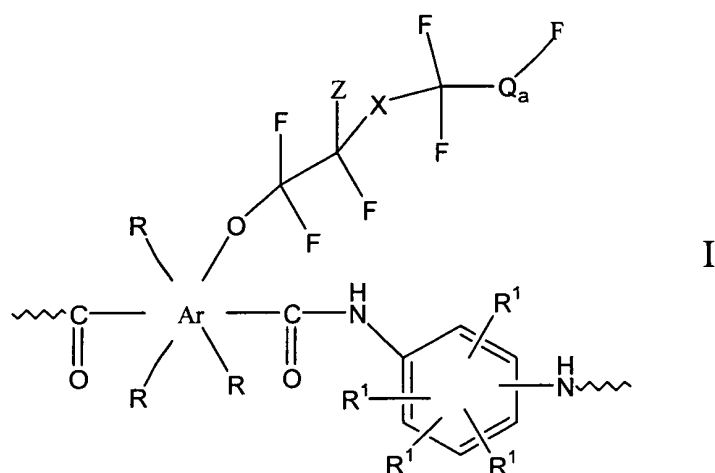
要由如此形成之二酯製備該對應之二酸，該如此生成之氟乙烯基醚官能基化芳族二酯可在回流條件下與鹼水溶液接觸，較佳為如KOH或NaOH之強鹼，接著冷卻至室溫，然後酸化該混合物，較佳為使用強酸如HCl或H₂SO₄之強酸，直到pH為在0至2的範圍內。較佳的是pH為1。該如此實施之酸化造成該氟乙烯基醚官能基化芳族二酸沉澱。該如此沉澱之二酸而後可經由過濾而分離，重新溶解於一溶劑如乙酸乙酯中，並且隨後再結晶。可藉由任何便利之方法來追蹤該反應進程，包括但不限於薄層層析法、氣相層

析法與NMR。

一旦該氟乙烯基醚芳族二酸製備完成，其即適用於轉化為對應之二鹼氯，如上所述。

在另一態樣中，本發明提供一聚合物之薄膜，該聚合物包含由結構(I)

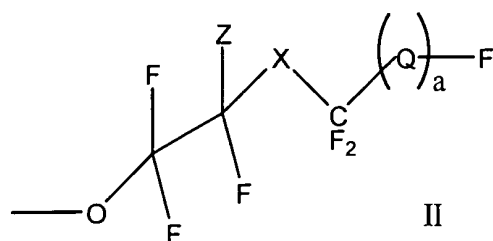
所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單元



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一R獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個R可為OH或者為由結構(II)所代表之基；

每一R₁獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基

基；

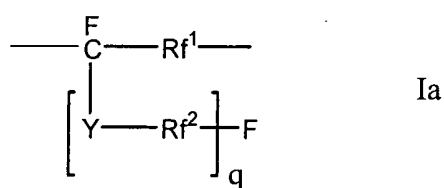
X為O或CF₂；

Z為H、Cl或Br；

a=0或1；

以及，

Q代表結構(Ia)



其中 q=0至10；

Y為O或CF₂；

Rf¹為(CF₂)_n，其中n為0至10；

以及，

Rf²為(CF₂)_p，其中p為0至10，條件是當p為0時，則Y為CF₂。

一個實施例提供一展現較低表面能之聚芳醯胺(polyaramid)薄膜，此係相較於未含有該薄膜之氟乙烯基醚部分(fluorovinylether moiety)的聚芳醯胺。例如，得自DuPont Company之Kevlar® Polyaramid的表面能文獻值為44 dyne/cm，但如於以下實例11中所示之薄膜，其展現出之表面能明顯低於30 dyne/cm。

本發明進一步描述於下列特定實施例中但未受其限制。

實例

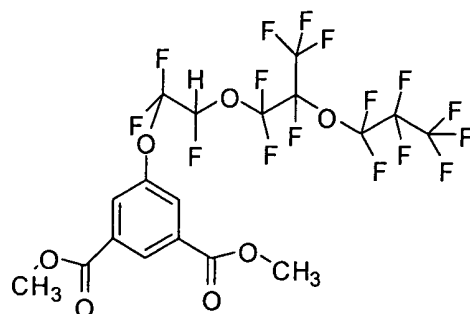
所使用之下列化學品與試劑係得自於 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI :

- 三級丁氧鉀
- 5-羥基異酞酸二甲酯
- 四氫呋喃
- 二甲基甲醯胺
- 二氯甲烷
- 己烷
- 四氯甲烷
- 無水硫酸鈉
- 四溴化碳(四溴甲烷)
- 鹽酸(HCl)
- 2-羥基對酞酸 1,4-二甲酯
- 氫氧化鉀(KOH)
- 乙酸乙酯
- 亞硫醯氯
- 2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺
- 對-伸苯二胺
- 間-伸苯二胺

所用之下列化學品係得自 SynQuest Labs., Alachua, FL :

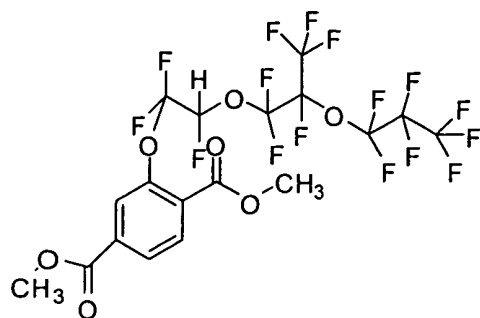
- 1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-(1,1,1,2,3,3-六氟-3-(1,2,2三氟乙烯基氧基)丙-2-基氧基)丙烷
- 七氟丙基三氟乙烯基醚
- 5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)

乙氧基)異酞酸二甲酯之製備



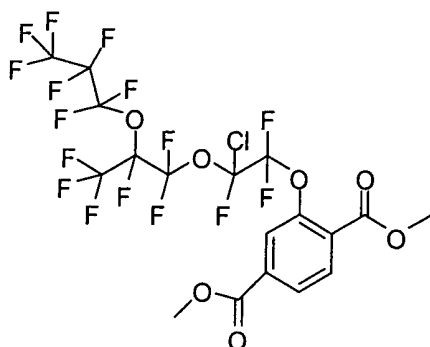
在一乾燥箱中，係藉由組合四氫呋喃(THF, 1000 mL)與5-羥基異酞酸二甲酯(42.00 g, 0.20 mol)於一經烘箱乾燥且配備有攪拌器之圓底反應燒瓶以製備反應混合物。將三級丁氧鉀(6.16 g, 0.055 mol)添加至該燒瓶中。而後將1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-(1,1,1,2,3,3-六氟-3-(1,2,2三氟乙氧基)丙-2-基氧基)丙烷(216 g, 0.50 mol)經由一添加漏斗添加至該反應混合物中，並且在室溫攪拌該混合物。在24小時後，藉由添加80 mL的10% HCl終止該反應。在減壓下濃縮所生成之混合物，以二氯甲烷稀釋，以10% HCl (2×100 mL)清洗而後以水(2×100 mL)清洗，以形成一水相與一有機相。將該有機相分離而後以無水硫酸鈉乾燥，接著在減壓下濃縮以形成一粗產物。該粗產物藉由管柱層析法純化以得到86.07 g (67.32%)產量的所欲材料，即5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞酸二甲酯。

2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯



在一乾燥箱中，組合四氫呋喃(THF, 288 mL)與2-羥基對酞酸二甲酯(30.25 g, 0.144 mol)於一經烘箱乾燥之配備有攪拌棒與壓力平衡(PE)添加漏斗的多頸500 mL反應燒瓶。攪拌該如此形成之混合物，直到生成一均質溶液。而後添加三級丁氧鉀(4.435 g, 0.040 mol)，生成一非均質混合物。經由該PE漏斗，而後添加1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-(1,1,1,2,3,3-六氟-3-(1,2,2-三氟乙烯基氧基)丙-2-基氧基)丙烷(155.52 g, 0.36 mol)導致形成一反應混合物。在室溫(約25℃)攪拌該反應混合物~40小時。藉由添加5 mL的10% HCl淬熄所生成之混合物。在減壓下濃縮該反應燒瓶中的產物，而後溶解於二氯甲烷(~300 mL)中，接著以10% HCl (2×75 mL)清洗，並且之後以水(~75 mL)清洗，產出一有機與一水相。該分離之有機相而後以無水硫酸鈉乾燥。而後將該硫酸鈉濾除並且在減壓下濃縮所生成之材料，之後進行真空分餾。收集於1.4至1.1 torr在134至136℃間沸騰(84.55 g, 91.4%產率)之餾分以及於1.1 torr在136至138間(3.35 g)(合併之產率：95.04%)之餾分。這些樣品之NMR(核磁共振)與2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯一致。

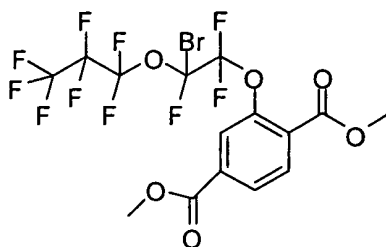
2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯之製備



在一乾燥箱中，組合二甲基甲醯胺(DMF, 10.0 mL)及四氯甲烷(50 mL)與2-羥基對酞酸二甲酯(1.05 g, 0.005 mol)於一經烘箱乾燥之配備有攪拌棒與壓力平衡(PE)添加漏斗的100 mL反應燒瓶。而後攪拌該如此形成之混合物，直到生成一均質溶液。添加三級丁氧鉀(0.154 g, 0.001375 mol)至該反應燒瓶，生成一非均質混合物。經由該PE漏斗，添加1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-(1,1,1,2,3,3-六氟-3-(1,2,2三氟乙烯基氧基)丙-2-基氧基)丙烷(5.40 g, 0.0125 mol)以形成一反應混合物。在室溫(約25°C)攪拌該反應混合物~24小時。藉由添加2 mL的10% HCl淬熄該反應。在減壓下濃縮所生成之混合物，接著溶於二氯甲烷(~150 mL)。該如此製備之溶液而後以10% HCl (2×25 mL)清洗接著以水清洗(~25 mL)以形成一有機相與一水相。該分離之有機相而後以無水硫酸鈉乾燥。而後將該硫酸鈉濾除並且在減壓下濃縮濾液以產生一粗產物。該粗產物之NMR與高純度之所欲材料一致，即2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-

全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯，並存在少量之二甲基甲醯胺。而後藉由管柱層析法純化該粗產物(R_f 0.,50 二氯甲烷(1)/己烷(1))以得出該純化 2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-全氟丙氧)丙氧)乙氧)對酞酸二甲酯為一清澈油，2.60 g (76.92%產率)。

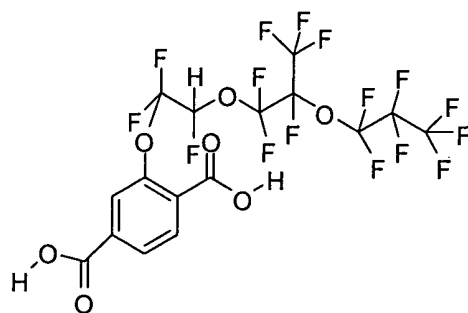
2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯之製備



在一乾燥箱中，組合二甲基甲醯胺(20.0 mL)及四溴化碳(12.5)與2-羥基對酞酸二甲酯(1.05 g，0.005 mol)於一經烘箱乾燥之配備有攪拌棒與壓力平衡(PE)添加漏斗100 mL反應燒瓶。攪拌該如此製備之混合物，直到生成一均質溶液。而後添加三級丁氧鉀(0.154 g，0.001375 mol)至該反應燒瓶，生成一非均質混合物。經由該PE漏斗，添加七氟丙基三氟乙氧基醚(3.325 g，0.0125 mol)以產生一反應混合物。在室溫(約25℃)攪拌該如此製備之反應混合物~24小時。藉由添加2 mL的10% HCl淬熄該反應。在減壓下濃縮所生成之混合物，而後溶於二氯甲烷(~150 mL)，接著以10% HCl (2×25 mL)清洗之後以水(~25 mL)清洗以形成一有機相與一水相。該分離之有機相而後以無水硫酸鈉乾燥。而後將該硫酸鈉濾除並且在減壓下濃縮濾液以形成一

粗產物。該粗產物之NMR與高純度之2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯一致，並存在有少量二甲基甲醯胺與四溴化碳。而後藉由管柱層析法純化該粗產物以得出該純化之產物，2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯為一清澈油，2.280 g (82.31% 產率)。

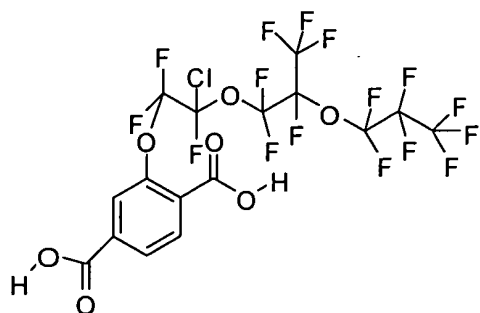
2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸之製備



添加2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞酸酯(2.25 g, 0.035 mol)至一在反應燒瓶之水(50 mL)與氫氧化鉀(KOH, 1.96 g)的溶液中。將在該反應燒瓶中之所生成溶液加熱5小時，冷卻至室溫(約25℃)，而後藉由添加濃縮HCl至該反應燒瓶而酸化，直到達到pH為~1並伴隨在該反應燒瓶中生成一沉澱物。將該沉澱物濾出並在真空下乾燥。此沉澱物之質子NMR與2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸一致。而後使該沉澱物結晶自乙酸乙酯(EtOAc, ~1份)與己烷(~4份)。在真空中過濾與沉澱後，所生成之二酸，2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙

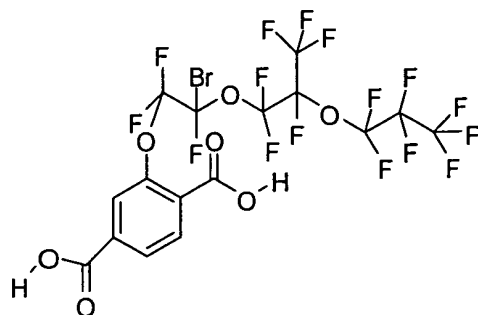
氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸，具有熔點為236至239℃。

2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸之製備



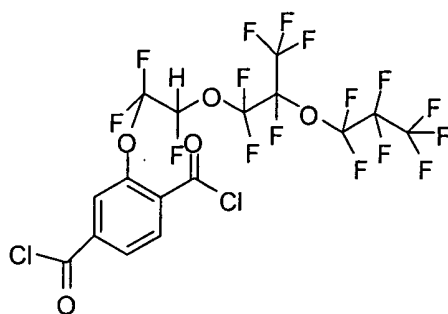
2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯(10.00 g, 0.0148 mol)添加至在反應燒瓶中之水(100 mL)與氫氧化鉀(KOH, 8.0 g)的溶液中。將在該反應燒瓶中之所生成溶液加熱以回流整夜，冷卻至室溫(約25℃)，而後藉由添加濃縮HCl至該反應燒瓶而酸化，以達到pH為~1並伴隨在該反應燒瓶中生成一沉澱物。將該沉澱物濾出並在真空下乾燥。此沉澱物之NMR與2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸一致。

2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸之製備



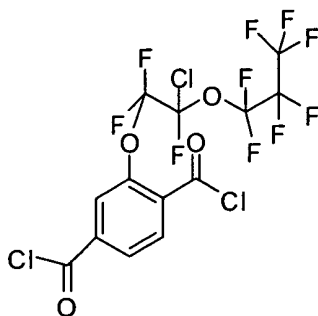
2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸二甲酯(10.9 g, 0.15 mol)添加至一在反應燒瓶之水(100 mL)與氫氧化鉀(KOH, 8.0 g)的溶液中。將在該反應燒瓶中之所生成溶液加熱以回流整夜，冷卻至室溫(約25°C)，而後藉由添加濃縮HCl至該反應燒瓶而酸化，直到達到pH為~1並伴隨生成一沉澱物。將該沉澱物濾出並在真空下乾燥，產出10.90 g。此材料之NMR(質子與碳)與2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸一致。

2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯之製備



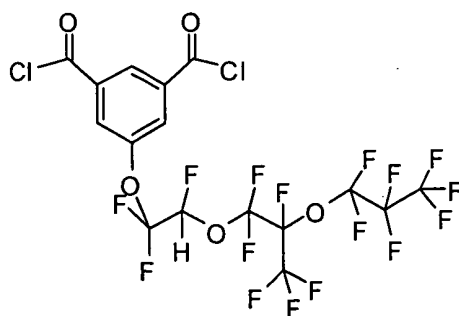
將2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞酸(1.129 g)置於一配備有回流冷凝器、攪拌器圓底反應燒瓶中並保持於氮氣下。添加亞硫醯氯(5.8 mL)至該反應燒瓶中，並且加熱該反應溶液以溫和回流整夜。將所生成之溶液冷卻至室溫(約25°C)並且藉由真空移除過量之亞硫醯氯。NMR與2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯一致。該產物為一油。

2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯之製備



將 2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞酸 (50.99 g, 0.1056 mol) 置於一經烘箱乾燥之配備有攪拌器、回流冷凝器的圓底反應燒瓶中並保持於氮氣下以形成一反應混合物。添加亞硫醯氯 (423 mL) 至該反應燒瓶中，並且加熱所生成之反應混合物以回流整夜。將所生成之溶液冷卻至室溫並且在真空下移除過量之亞硫醯氯。所生成之材料而後藉由真空蒸餾而純化。NMR 與 2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯一致，46.04 g，74.5% 產率，於 1.1 torr 具有沸點為 124 至 126°C。

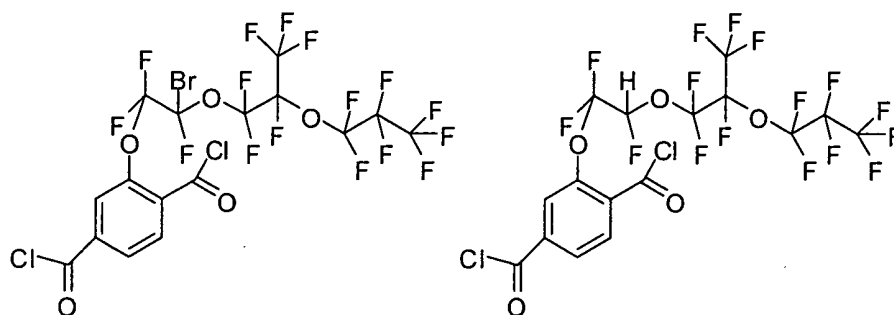
5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞醯二氯之製備



將 5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞醯二氯

基)乙氧基)異酞酸(46.63 g, 0.076 mol)置於一經烘箱乾燥之配備有攪拌器、回流冷凝器圓底反應燒瓶中並保持於氮氣下。添加亞硫醯氯(304 mL)至該燒瓶中以形成一反應混合物，並且加熱因此所製備之反應混合物以回流整夜。將所生成之溶液冷卻至室溫(約25℃)並且在真空下移除過量之亞硫醯氯，以形成一反應產物。而後真空蒸餾所生成之產物以純化該產物：5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞醯二氯，38.96 g, 78.8% 產率，在0.60 torr具有沸點為116至123℃。

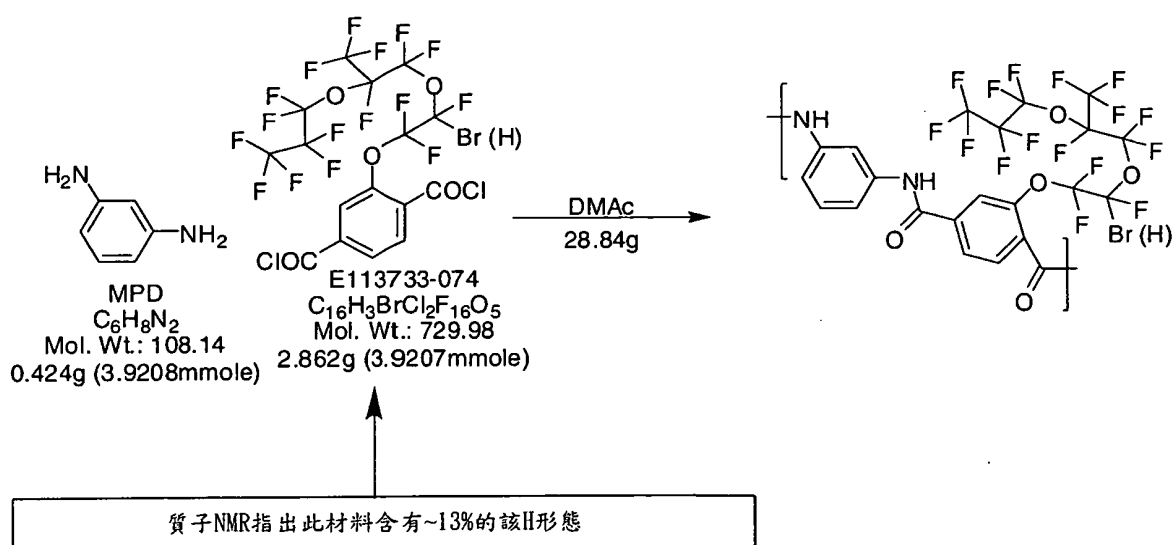
2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯((A) ~87%)與2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯((B) ~13%)之製備



將含有~13%的2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸之2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞酸(57.70 g)置於一經烘箱乾燥之配備有攪拌器、回流冷凝器的圓底反應燒瓶中並保持於氮氣下以形成一反應混合物。添加亞硫醯氯(334 mL)至該燒瓶中以形成一反應混合物。

加熱如此所形成之反應混合物以回流整夜。將所生成之溶液冷卻至室溫(約25℃)並且在真空下移除過量之亞硫醯氯，以形成一反應產物。而後真空蒸餾所生成之產物以得出一產物：38.96 g，78.8%產率，在~0.30 torr具有沸點為150至165℃。質子 NMR 與 2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(~87%)及 2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯的一混合物一致。

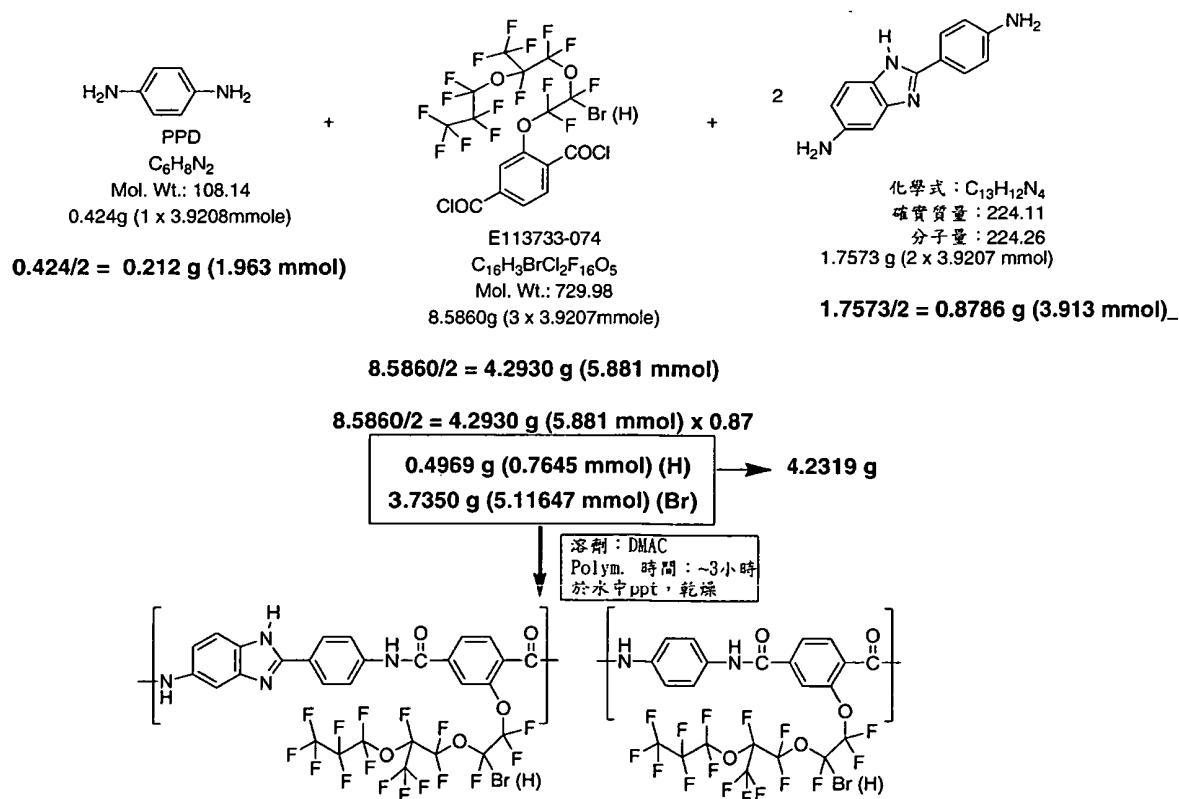
實例 1：間-伸苯二胺與 2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯之聚合



添加間-伸苯二胺(0.424, 3.9208 mmol)至一經烘箱乾燥且含有二甲基乙醯胺(28.84 g)之反應試管中，以形成一溶液。將該溶液冷卻，而後添加 2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(2.862 g, 3.9208 mmol)(備註，經由NMR此醯氯含有~13% 2-(1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十六氟辛氧基)對酞

~13% 2-(1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十六氟辛氧基)對酞
醯二氯)至該試管，並快速攪拌以形成一反應混合物。所
生成溶液在該反應試管展現出一出現後隨即消失的淺色。
在4小時後，將所生成之黏稠溶液倒入至一含有~150 mL水
之瓦林混碎機，並且形成一淺白色固體產物。所生成之淺
白色固體產物在真空下乾燥。該產物經鑑別為對-伸苯二
胺與 2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧
基)-丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯之聚合物。

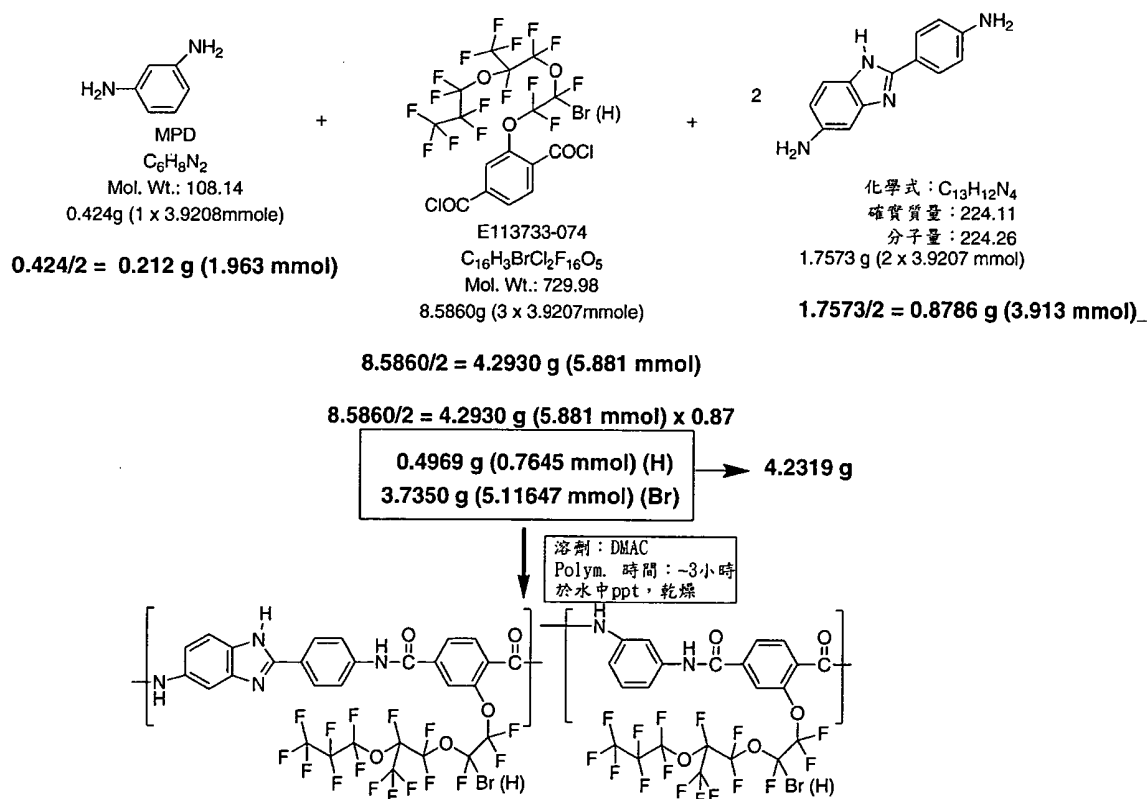
實例3：具有2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺與對-伸苯二胺之芳醞胺共聚物



在一燒瓶中，在室溫將2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺(0.8766 g, 3.913 mmol)與對-伸苯二胺(0.212 g, 1.963 mmol)溶於DMAC (~100 mL)中以形成一溶液。在如此製備

之溶液中添加 2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(2.862 g, 3.9208 mmol)(備註, 經由 NMR 此醯氯含有 ~13% 2-(1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十六氟辛氧基)對酞醯二氯)(4.2319 g), 而形成一反應混合物。在室溫(約 25°C)攪拌該反應混合物整夜。將該反應混合物倒入至一含有 ~200 mL 水之瓦林混碎機, 而後形成一聚合物沉澱物。此沉澱之聚合物以額外之水清洗並且在真空下乾燥, 以得出 ~4.5 g 的聚合物產物。此產物經鑑別為一具有 2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺與對-伸苯二胺之芳醯胺共聚物。

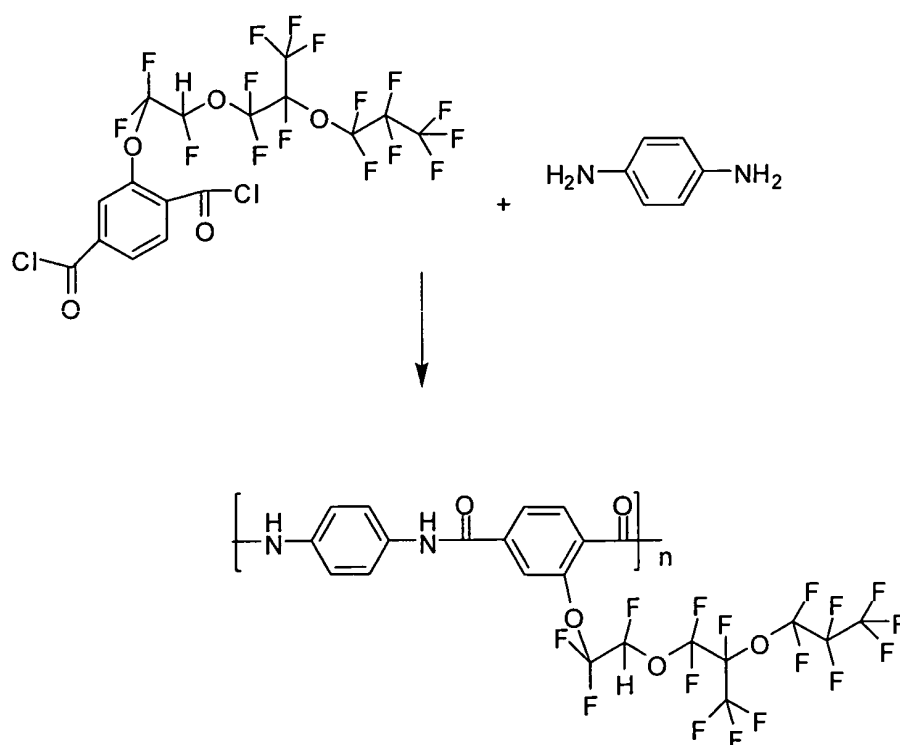
實例 4: 具有 2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺與間-伸苯二胺之芳醯胺共聚物



在一燒瓶中, 在室溫將 2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-

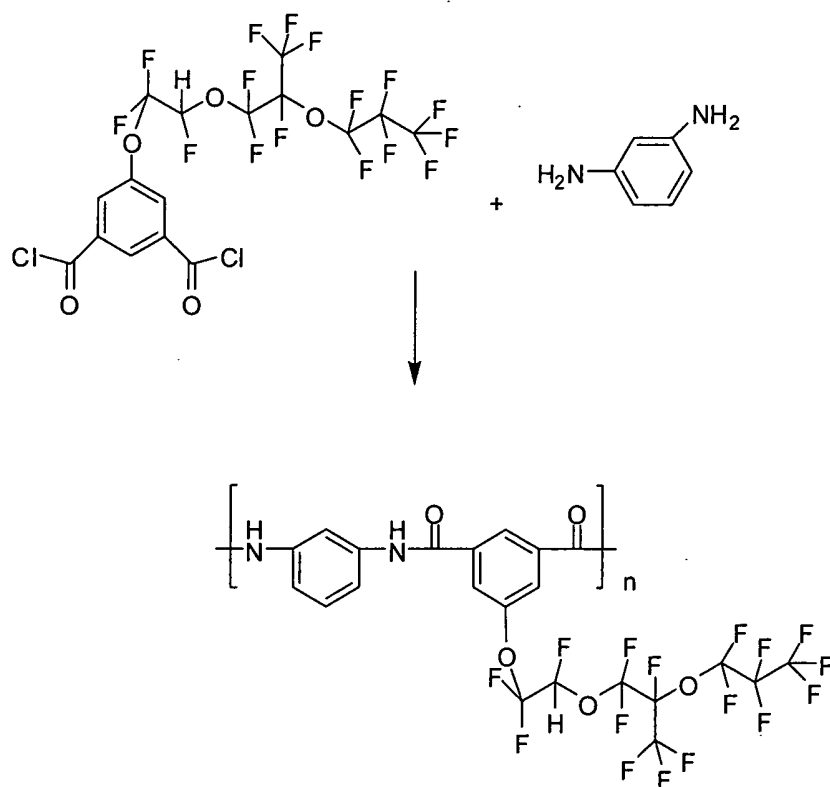
胺(0.8766 g, 3.913 mmol)與間-伸苯二胺(0.212 g, 1.963 mmol)溶於DMAC (~100 mL)中以形成一溶液。在因此形成之溶液中添加2-(2-溴-1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)-丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(2.862 g, 3.9208 mmol)(備註, 經由NMR此醯氯含有~13% 2-(1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十六氟辛氧基)對酞醯二氯)(4.2319 g), 而製備一反應混合物。在室溫(約25°C)攪拌所生成之反應混合物整夜。將該反應混合物倒入至一含有~200 mL水之瓦林混碎機, 並且形成一聚合物沉澱物。將該沉澱之聚合物以額外之水清洗並在真空下乾燥, 以得到~5.45 g的2-(4-胺苯基)-1H-苯并[d]咪唑-5-胺與間-伸苯二胺之芳醯胺共聚物。

實例 5：芳醯胺



在一乾燥箱中，將對-伸苯二胺(1.08 g, 0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(6.66 g, 0.01023 mol)，形成一反應溶液。在室溫(約25°C)攪拌所生成之反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60°C乾燥。

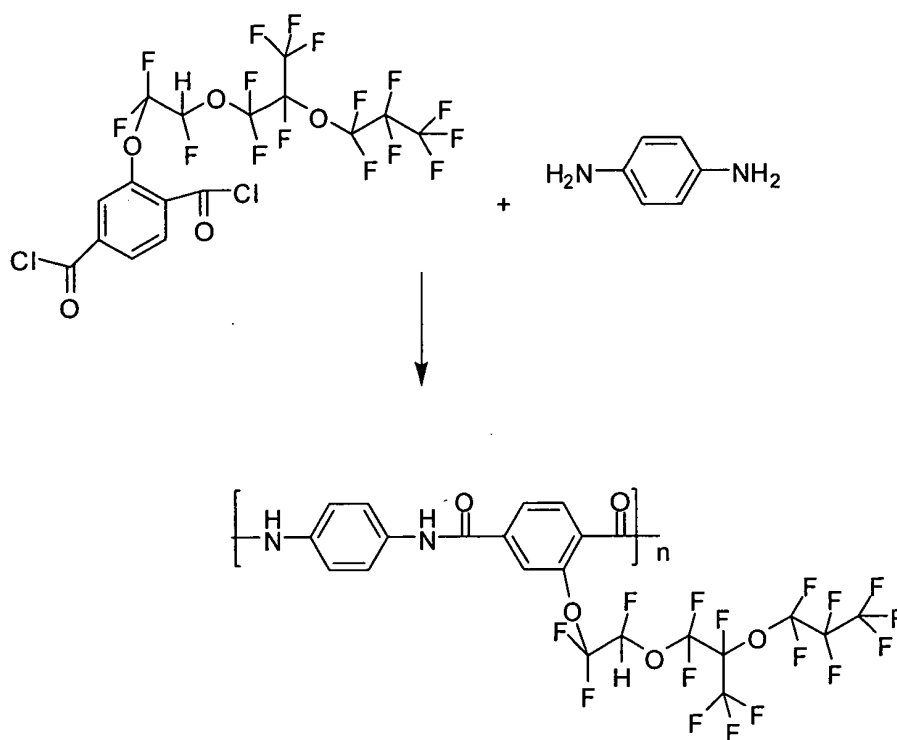
實例6：芳醯胺



在一乾燥箱中，將間-伸苯二胺(1.08 g, 0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞醯二氯(6.66 g, 0.01023 mol)

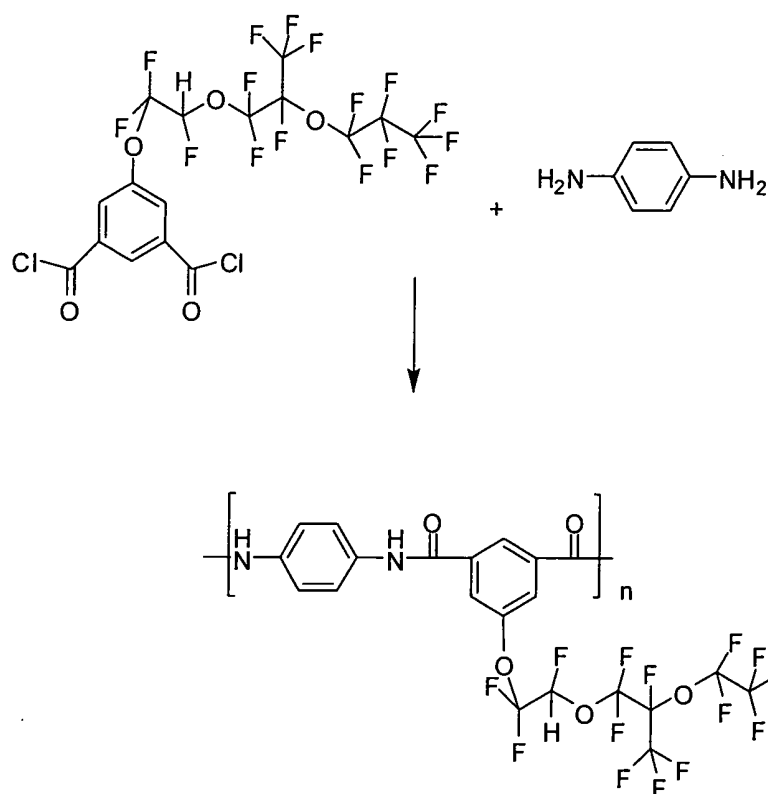
以形成一反應溶液。在室溫(約25℃)攪拌所生成之反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60℃乾燥。

實例 7：芳醯胺



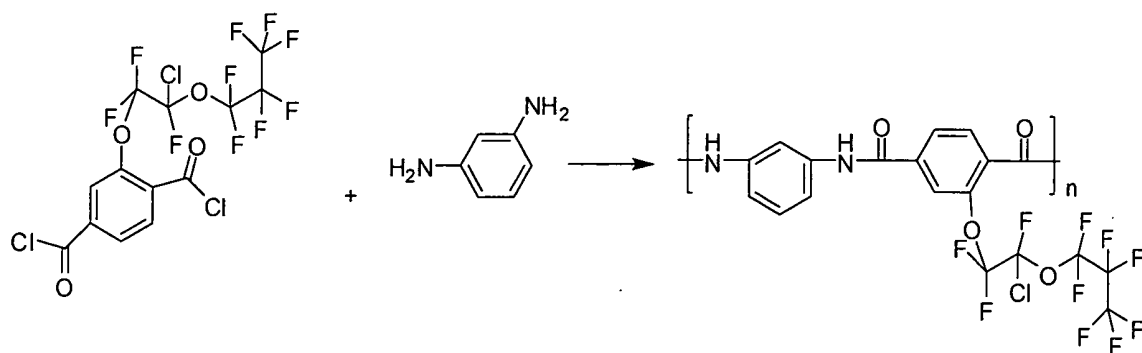
在一乾燥箱中，將對-伸苯二胺(1.08 g，0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加2-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(6.66 g，0.01023 mol)以形成一反應溶液。在室溫(約25℃)攪拌所生成之反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60℃乾燥。

實例 8：芳醯胺



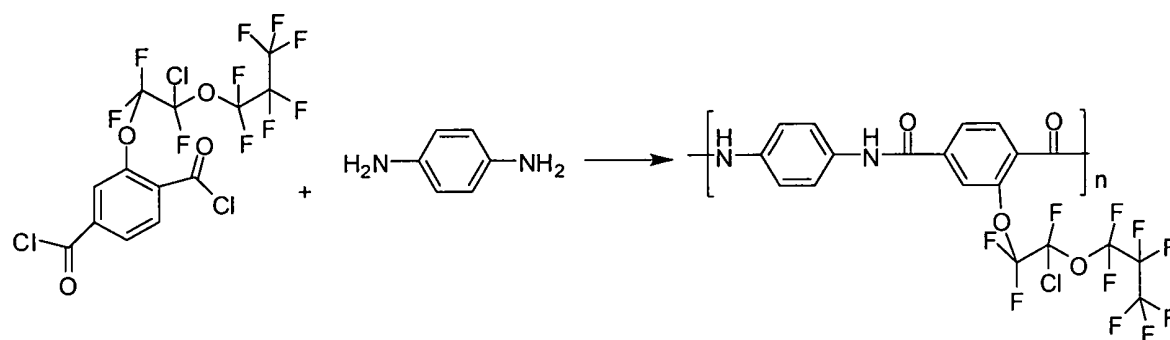
在一乾燥箱中，將對-伸苯二胺(1.08 g，0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加5-(1,1,2-三氟-2-(1,1,2,3,3,3-六氟-2-(全氟丙氧基)丙氧基)乙氧基)異酞醯二氯(6.66 g，0.01023 mol)以形成一反應溶液。在室溫下(約25°C)攪拌該反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60°C乾燥。

實例9：芳醯胺



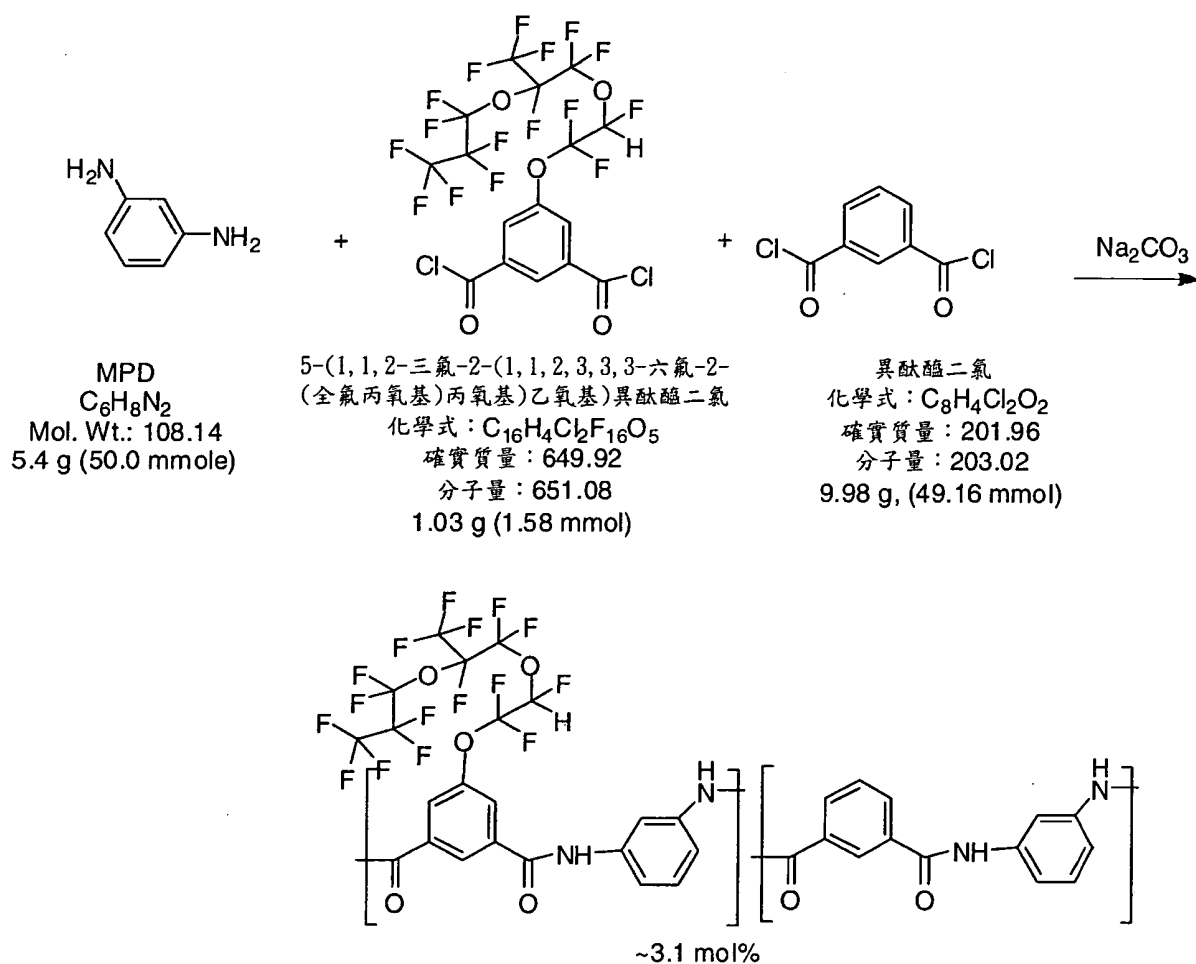
在一乾燥箱中，間-伸苯二胺(1.08 g, 0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(5.19 g, 0.010 mol)以形成一反應溶液。在室溫下(約25°C)攪拌所生成之反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60°C乾燥。

實例10：芳醯胺



在一乾燥箱中，將對-伸苯二胺(1.08 g, 0.01 mol)置於一經烘箱乾燥且配備有機械攪拌器的250 mL反應燒瓶中。在此溶液中添加2-(2-氯-1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)對酞醯二氯(5.19 g, 0.010 mol)以形成一反應溶液。在室溫下(約25°C)攪拌所生成之反應溶液整夜，而後所生成之聚合物沉澱於水中。將所生成之聚合物以額外之水清洗並且在真空及60°C乾燥。

實例11



該所指的二醯氯係在一乾燥箱中中於一250 mL燒瓶內秤重，添加THF (150 mL)並且攪拌該混合物，直到一均質溶液生成。添加該二胺與碳酸鈉(10.6 g)至一含有水(150 mL)之瓦林混碎機。快速攪拌所生成之溶液並且添加該THF醯氯溶液。攪拌所生成之溶液~5分鐘，過濾該聚合物並以水(1升)清洗而後以丙酮(1升)清洗。將所生成之聚合物在真空及60°C乾燥24小時。所生成之聚合物具有一IV為1.177 (H₂SO₄)。

將一克的所生成之聚合物溶於NMP (25 mL)中並倒入一玻璃鑄製盤中，並且置於一烘箱在60°C與真空下並在少量流出下歷時~72小時，測試所生成之薄膜以決定接觸角與

表面能。額外之樣品藉由在150°C與真空下加熱該如此製備之薄膜五小時而製備。結果顯示於表1。

表1						
	接觸角 前進 (水)	接觸角 後退(水)	接觸角 前進 (亞甲基二碘)	接觸角 後退(亞甲基二碘)	表面張力 (Dynes/cm)	極性
空氣側	102+/-1.7	50+/-2.8	65+/-1.4	39.0+/-0.8	28.3	2.7
玻璃側	84+/-1.4	不會後退	44+/-12.0	28+/-0.4	39.3	8.5
上述薄膜 在150°C與 真空下乾燥5小時						
空氣側	111+/-1.3	71+/-1.1	76+/-1.4	45+/-1.9	23.8	0.4
玻璃側	89+/-1.5	不會後退	56+/-2.9	32+/-1.6	33.4	7.4
特夫綸*	117+/-1.3	97+/-2.3	88+/-1.4	55+/-4.6	18.6	0

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： 99129590

※申請日： 99.9.1

※IPC 分類：C07C

C08G 6P/12 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含氟乙烯基醚官能基化芳族部分之聚芳醯胺薄膜

POLYARAMID FILMS COMPRISING FLUOROVINYLETHER

FUNCTIONALIZED AROMATIC MOIETIES

二、中文發明摘要：

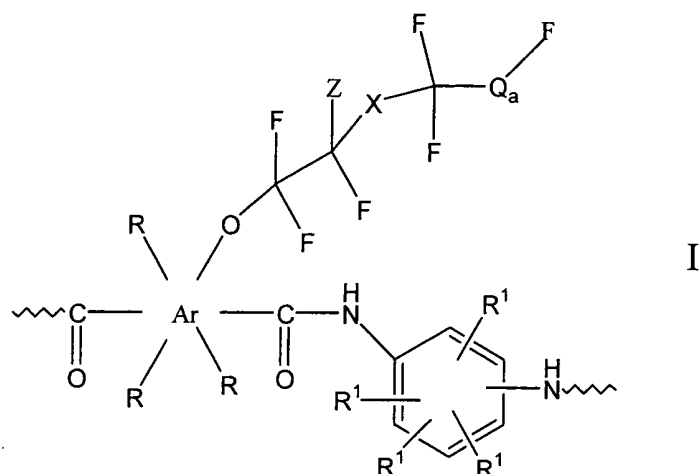
所提供者為聚芳醯胺聚合物與由該些聚合物所製成之薄膜，該些聚合物包含一氟乙烯基醚官能基化芳族二醯氯與一芳族二胺之縮合產物的重複單元，以及製造該些薄膜的方法。

三、英文發明摘要：

Provided are polyaramid polymers and films made from the polymers, comprising repeat units of the condensation product of a fluorovinylether functionalized aromatic diacid chloride and an aromatic diamine, and methods to make the films.

七、申請專利範圍：

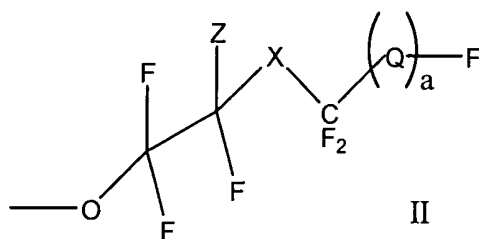
1. 一種包含一聚合物之薄膜，該聚合物包含由結構(I)所代表之氟乙烯基醚官能基化芳族重複單



其中，

Ar代表苯或萘之基；

每一R獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；OH，或由結構(II)所代表之基



條件是只有一個R可為OH或者為由結構(II)所代表之基；

每一R¹獨立為H、C₁-C₁₀烷基、C₅-C₁₅芳基、C₆-C₂₀芳烷基；

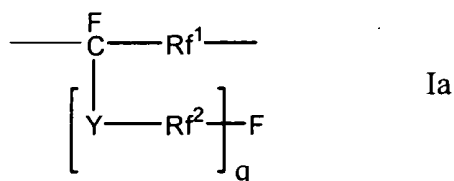
X為O或CF₂；

Z為H、Cl或Br；

$a=0$ 或 1 ；

以及，

Q係由結構(Ia)所代表



其中 $q=0$ 至 10 ；

Y為 O 或 CF_2 ；

Rf^1 為 $(\text{CF}_2)_n$ ，其中 n 為 0 至 10 ；

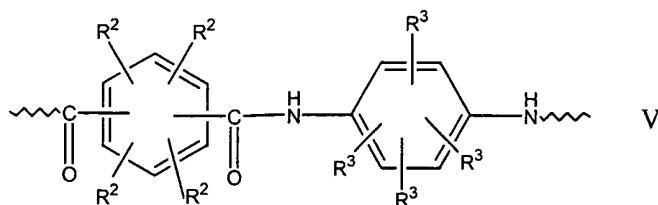
以及，

Rf^2 為 $(\text{CF}_2)_p$ ，其中 p 為 0 至 10 ，條件是當 p 為 0 時，則 Y 為 CF_2 。

2. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 Ar 為一苯基。
3. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中每一 R 為 H。
4. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中一個 R 係由結構(II)所代表並且其餘兩個 R 各為 H。
5. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中每一 R^1 為 H。
6. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 X 為 O。
7. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 X

為 CF_2 。

8. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中Y為O。
9. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中Y為 CF_2 。
10. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中Z為Cl。
11. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中一個R係由結構(II)所代表，一個Z為H，並且一個Z為Cl。
12. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 Rf^1 為 CF_2 。
13. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 Rf^2 為 CF_2 。
14. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中 $p=0$ 且Y為 CF_2 。
15. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中Ar為一苯基，每一R為H，Z為Cl，每一 R^1 為H，X為O，Y為O， Rf^1 為 CF_2 ，並且 Rf^2 為全氟丙烯基，以及 $q=1$ 。
16. 如申請專利範圍第1項所述之薄膜，其中在該聚合物中進一步包含由結構(V)所代表之芳醯胺重複單元，



其中每一 R^2 獨立為 H 或烷基，並且每一 R^3 獨立為 H 或烷基。

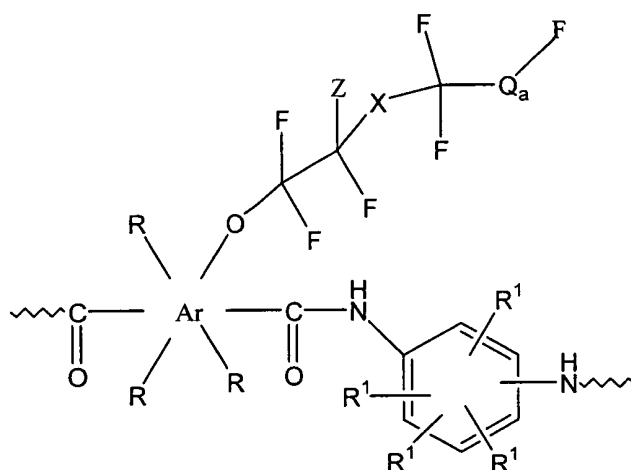
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之薄膜，其中在該聚合物中所有 R^2 皆為 H，並且所有 R^3 皆為 H。

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