

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：94108583

※申請日期：94.7.21

※IPC 分類：

G06F15/13 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

TCPX 轉換成 TFPX 之方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

元欣科技材料股份有限公司

代表人：(中文/英文) 張鍾潛

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市羅斯福一段六號八樓之一

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 林俊旭

2. 涂朝洲

3. 劉得銓

4. 王時俊

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

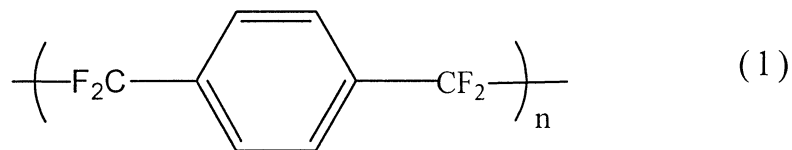
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種轉化方法，尤指一種適用於製備四
氟化-對二甲苯(tetrafluoro-p-xylene, TFPX)之轉化方法。

【先前技術】

由於聚對二甲苯(parylene polymer)具有許多加工上的
優勢，如鍍膜環境為室溫，鍍膜後無殘留應力的發生及可
精密的控制沉積薄膜厚度，而且聚對二甲苯薄膜具有均
勻、抗酸抗鹼、無色高透明度、及低介電....等特性，因此
被廣泛應用於印刷電路板之電性隔絕、感測器或醫療儀器
的防潮保護、以及金屬鍍膜的防蝕....等。目前，更由於含
氟的聚對二甲苯(fluoro parylene polymer)具有低介電常數
和高熔點，將被用於電子和塗料工業的介電薄膜而備受矚
目。

Fluoro parylene polymer，具有如下式(1)之結構：

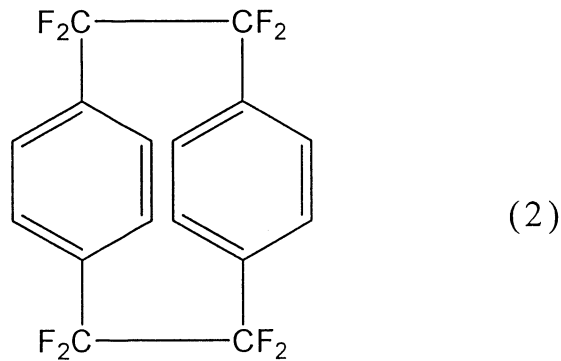


poly(tetrafluoro-p-xylene)

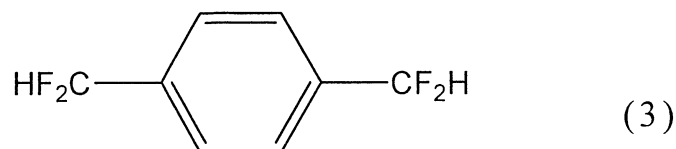
一般是利用化學氣相沉積原理，在真空常溫狀態下，完成
產品的塗覆的。經過parylene polymer塗覆後的產品，都具
有很好的防腐、防潮、絕緣保護性能，而且具有超薄、透
明、無針孔等優點。Parylene polymer的塗覆是經由較活性

的單體(monomer)，聚合於物體表面上，而不同於一般常見經由液體塗層的方法製備，其塗覆過程，係先將對二甲苯的二聚物(dimer)加熱氣化，再透過高溫裂解為對二甲苯(para-xylylene)的單體自由基(monomer radical)，最後聚合

另外，由於fluoro parylene polymer的介電常數會隨著氟原子的含量增加而降低，因此，現在常用之含氟對二甲苯的二聚物為八氟-2,2-對擬環物(Octafluoro-2,2-paracyclophane)，其具有如下式(2)之結構：



而 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四氟-對二甲苯 ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrafluoro-p-xylene, TFPX)，如下式(3)之結構，經溴化反應後之產物則為上述兩種聚合物之重要前驅物。



然而，目前合成TFPX的方法都非常昂貴、費時、而且無法用於擴量製程。例如有的將 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四氯-對二甲苯 ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrachloro-p-xylene, TCPX) 和 KF 依適當之

比例混合後，在封閉式或開放式反應容器中進行反應，反應持續12小時，溫度約260~280℃，雖可得到TFPX產物，然而，由於無添加其他溶劑，為類似固相反應，因此容易產生嚴重的膠化結塊問題，不僅影響產率且無法用於擴量製程。其他典型的合成方法係將含有羰基官能基(carbonyl group)之有機化合物，如對酞醛(terephthaldehyde)，和氟化劑SF₄、MoF₆、DAST或HF/Py於適當溶劑及溫度下進行氟化反應，雖可得到較高產率之TFPX，然而上述這些氟化劑的價格昂貴，反應設備及操作條件較為嚴苛，而且廢氣和廢液較難處理。由此可見，這些方法除大幅增加TFPX之研製成本外，亦不利於擴量生產。

因此，目前亟需要一種安全、價廉、而且產率高之TFPX合成方法，以降低合成TFPX之成本，有利於擴量生產。

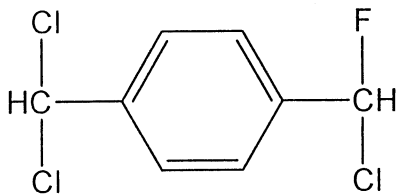
【發明內容】

本發明為一種TCPX($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrachloro-p-xylene)轉換成TFPX($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrafluoro-p-xylene)之方法，包括下列步驟：(a)提供一包括有TFPX的第一反應物；(b)將該第一反應物、氟鹽、TCPX、和相轉移觸媒(phase transfer catalyst, PTC)混合形成一混合物，其中該氟鹽為KF、CsF、NaF、LiF或其組合，該PTC為四級銨鹽、四級磷鹽或其組合；以及(c)加熱該混合物取其產物。

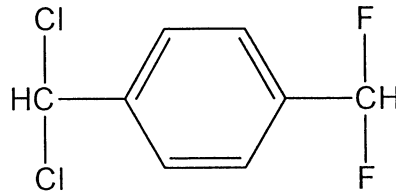
也就是說，本發明之方法，係於TCPX和氟鹽之氟化反應中加入PTC參與反應。藉此，可縮短反應時間，降低

反應溫度、及提昇TFPX的產率。另外，由於反應無結膠結塊現象，亦有利於擴量製程及產業之應用。

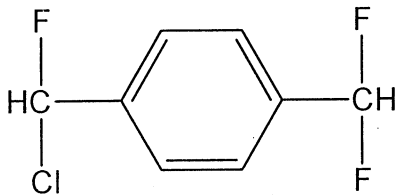
本發明之方法中，第一反應物可為任何包括TFPX之溶液。因此，本發明之第一反應物較佳可為純TFPX，或者粗TFPX(crude TFPX)，亦即含有4F(TFPX,四氟-對二甲苯)以及3F(三氟-對二甲苯)、2F(二氟-對二甲苯)或1F(一氟-對二甲苯)之溶液。下式(4)、(5)、(6)和(7)之結構分別表示1F、2F、3F和4F其中一態樣：



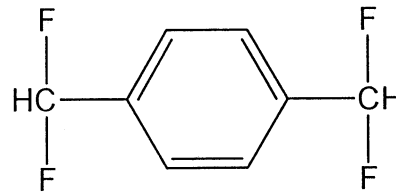
(4)



(5)



(6)



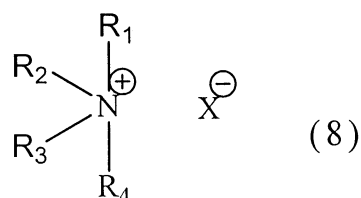
(7)

20 並且，本發明之粗TFPX可以任何習知之方法獲得，較佳係由TCPX、KF和適當量PTC混合並且加熱反應所得到之粗產物。此一粗產物以GC分析會發現包括有TCPX未完全被取代之氟化物(3F、2F、1F)，和完全取代之氟化物(4F，即TFPX)。

25 本發明之方法中，步驟(c)之加熱溫度為100℃以上，較佳為介於130℃至250℃之間。本發明之方法中，步驟(c)之加熱反應時間為3小時以上，較佳為3至36小時。本發明之

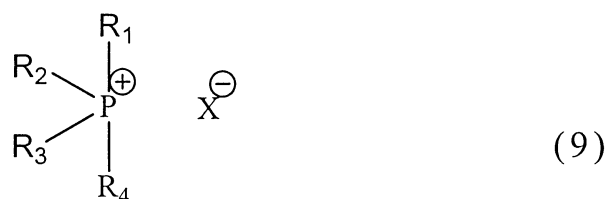
方法可選擇性的更包括一步驟(d)清洗該產物，較佳係以水洗此產物。而且，本發明之方法可選擇性的更包括一步驟(e)將TFPX由該產物分離出來，較佳為以乙醚萃取此產物，再以蒸餾將TFPX分離出來。本發明之方法中，氟鹽和TCPX之莫爾比介於1到16之間，較佳為4到8之間。

本發明之方法中，使用之PTC可為四級銨鹽，其具有如下式(8)之結構：



其中，X為Cl、Br或I， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 為烷基(alkyl group)、芳香基(aryl group)或其組合，這些烷基較佳為 C_1 至 C_8 之烷基，這些芳香基較佳為苯基(phenyl group)或苯甲基(benzyl group)。因此，在本發明中此四級銨鹽之 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 較佳可為相同之烷基，或不相同之烷基。此四級銨鹽可為 $(CH_3)_4NCl$ 、 $(C_4H_9)_4NBr$ 、或 $(C_8H_{17})(CH_3)_3NBr$ 。或者，此四級銨鹽可為 R_1 、 R_2 和 R_3 為相同之烷基， R_4 為芳香基。此四級銨鹽可為 $(C_6H_5)(CH_3)_3NCl$ 、 $PhCH_2N(CH_3)_3Br$ 、或 $PhN(CH_3)_3Br$ 。

本發明之方法中，使用之PTC亦可為四級磷鹽，具有如下式(9)之結構：



其中，X為Cl、Br或I， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 為烷基(alkyl group)、芳香基(aryl group)、或其組合。這些烷基較佳為 C_1 至 C_8 之烷基，這些芳香基較佳為苯基或苯甲基。因此，
5 在本發明中此四級磷鹽之 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 較佳可為相同之烷基、相同之芳香基、不相同之烷基、或不相同之芳香基。此四級磷鹽可為 $(Ph)_4PBr$ 、 $(C_4H_9)_4PBr$ 、或 $(Ph)_3CPPh_3Cl$ 。

本發明之方法中，PTC可為四級銨鹽、四級磷鹽或其組合，較佳為四級銨鹽和四級磷鹽之組合，其中此四級銨
10 鹽和此四級磷鹽之重量比介於0.5至5之間，較佳為1至2.5之間。

【實施方式】

實施例一：製備 TFPX-單一 PTC

15 將 TCPX 和乾燥 KF 依莫爾數比 1：8 之比例混合，加熱至 $240^{\circ}C$ ，反應 36 小時。蒸餾反應液得到之產物(以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物：4F 96.04%，3F 3.86%)，此產物作為第一反應物。將 22.5 克(0.093 mole)的 TCPX 和 45 克(0.77 mole)的乾燥 KF(莫爾數比 1：8.3)混合加入反應
20 瓶中，再加入 1.2 克(0.011 mole)的 PTC(tetramethyl ammonium chloride)和 35 克之第一反應物(TFPX)。反應前取樣 GC 分析(peak area%)得到 4F(TFPX) 54.4%、3F 2.1% 及 TCPX 43.5%。然後，攪拌加熱至 $190^{\circ}C$ 反應，待反應 21 小時，再以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX)

79.2%、3F 0%、2F 2.18%、1F 1.68%及未反應的 TCPX
 16.7%。反應 27 小時，以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產
 物為 4F(TFPX) 80.9%、3F 0%、2F 2.31%、1F 1.98%及未
 反應的 TCPX 14.73%。反應 44 小時，以 GC 分析獲得取代
 5 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX) 82.2%、3F 0%、2F 3.22%、1F
 2.09%及未反應的 TCPX 11.25%。

實施例二

將 6.08 克(0.025 mole)的 TCPX 和 12 克(0.206 mole)
 10 的乾燥 KF(莫爾數比 1:8.2)混合加入反應瓶中，再加入 0.3
 克(0.0007 mole)的 PTC(tetraphenyl phosphonium bromide)
 和 10.5 克之第一反應物(TFPX)。反應前取樣 GC 分析(peak
 area%) 得到 4F(TFPX) 72.02%、2F 1.03%及 TCPX
 26.93%。接著，攪拌加熱至 170°C，反應 6 小時，再以 GC
 15 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX) 78.01%、3F
 0.45%、2F 12.03%、1F 0.71%及未反應的 TCPX 8.78%。繼
 續反應 22 小時，以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為
 4F(TFPX) 91.21%、3F 0.62%、2F 6.28%、1F 0%及未反應
 的 TCPX 1.01%。

20

實施例三：製備 TFPX

將 6.03 克(0.025 mole)的 TCPX 和 12.3 克(0.21 mole)
 的乾燥 KF(莫爾數比為 8.4)混合加入反應瓶中，再加入第
 一反應物(crude TFPX)及 PTC(tetra n-butylammonium

iodide 0.3 克)。反應前，將此混合物取樣做 GC 分析(peak area%) 得到 4F(TFPX) 73.17%、3F 0.38%、2F 1.05%、1F 0.29%及 TCPX 24.53%。接著，攪拌加熱至 170°C，反應 5 小時，再取樣做 GC 分析：4F(TFPX) 79.78%、3F 0.32%、2F 1.82%、1F 1.08%及未反應的 TCPX 16.19%。繼續反應 24 小時，取樣 GC 分析：4F(TFPX) 83.53%、3F 0.33%、2F 1.82%、1F 1.57%、未反應的 TCPX 11.26%及其他約 1.5%(unidentified products)。

10 實施例四：製備 TFPX-雙 PTC

將 20 克(0.082 mole)的 TCPX 和 40 克(0.69 mole)的乾燥 KF(莫爾數比 1:8.4)混合，再加入 40 克的 TFPX(第一反應物)和雙 PTC (tetramethyl ammonium chloride 2 克(0.018 mole), tetraphenyl phosphonium bromide 2 克(0.004 mole))

15 置於反應瓶中混合，得到一混合物。接著，攪拌加熱至 190 °C，進行反應 5 小時，以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX) 94.63%、3F 0%、2F 5.37%、1F 0%和 TCPX 0%。將此混合物經過水洗後，再以乙醚萃取此混合物，經過蒸餾即可得到純 TFPX (b.p 85°C /30mm)51 克，產率為 74.8%。最後得到之產物分析如下：

GC 分析(varian chrompack capillary column CP7735): single peak

^1H NMR 分析： δ_{TMS} 7.52 ppm(singlet 4H)

δ_{TMS} 6.68 ppm(triplet 2H)

F^{19} NMR 分析： δ_{CFCl_3} -111.8 ppm(doublet $J_{HF}=57$ cps)

元素分析： $C_8H_6F_4$

	C%	H%
理論值	53.93	3.37
實測值	54.70	3.30

實施例五：製備 TFPX—減少 PTC 用量

將 20.5 克(0.084 mole)的 TCPX 和 42 克(0.72 mole)的乾燥 KF(莫爾數比 1:8.5)混合，再加入 42 克的之 TFPX(第一反應物)和較實施例四少量之雙 PTC (tetramethyl ammonium chloride 2 克(0.018 mole), tetraphenyl phosphonium bromide 1 克(0.002 mole))置於反應瓶中混合，此一混合液，攪拌並加熱至 190°C，進行反應 5 小時。以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX) 88.89%、3F 0%、2F 8.02%、1F 0%、TCPX 0.99%及其他 2.1% (unidentified products)。反應 8 小時，以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX) 90.74%、3F 1.21%、2F 3.92%、1F 0%、TCPX 0%及其他 4.1%(unidentified products)，顯示 TCPX 已被完全轉化。

先水洗再以乙醚萃取此混合物，經過蒸餾即可得到純 TFPX 52 克，產率為 66.4%。

實施例六：製備 TFPX—減少 PTC 用量

將 6.0 克(0.025 mole)的 TCPX 和 12 克(0.206 mole)的

乾燥 KF(莫爾數比 1 : 8)混合入反應瓶中，再加入 10 克的
 之第一反應物(crude TFPX)和雙 PTC (tetra n-butyl
 ammonium iodide 0.3 克, tetra n-butyl phosphonium chloride
 0.3 克)。反應前取樣 GC 分析(peak area)得到 4F(TFPX)
 5 72.11%、3F 0.36%、2F 1.03%、1F 0.25%和 TCPX 26.23%。
 然後，攪拌加熱至 170°C，反應 5 小時，以 GC 分析：4F(TFPX)
 86.84%、3F 0.86%、2F 7.32%、1F 0.52%和 TCPX 4.44%。
 繼續反應 24 小時，取樣 GC 分析：4F(TFPX) 95.04%、3F
 2.84%、2F 0.39%、1F 0%、TCPX 0.16%及其他約
 10 1.5%(unidentified products)。

實施例七：製備 TFPX—降低氟化劑 KF 用量

將 25 克(0.102 mole)的 TCPX 和 38 克(0.656 mole)的
 乾燥 KF(莫爾數比 1 : 6.4)混合，再加入 30 克的之 TFPX(第
 15 一反應物)和雙 PTC (tetramethyl ammonium chloride 2.5 克,
 tetraphenyl phosphonium bromide 1.25 克)置於反應瓶中混
 合，得到一混合液，攪拌並加熱至 170°C，進行反應 5 小
 時。以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F(TFPX)
 71.33%、3F 0.64%、2F 17.77%、1F 0.71%及未反應之 TCPX
 20 9.54%。繼續加熱反應 21 小時，以 GC 分析獲得取代 1~4
 個 F 的產物為 4F(TFPX) 91.88%、3F 0.50%、2F 7.61%和
 TCPX 0%，顯示 TCPX 幾乎已被完全轉化。

比較例一：製備 TFPX—無添加 PTC

將 50 克 (0.205 mole) TCPX 和 100 克 (1.722 mole) 乾燥 KF 依莫爾數比 1 : 8.4 之比例混合，再加入 50 克的 TFPX (第一反應物)，攪拌加熱至 170°C，反應 22 小時。取樣以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 3F 1.29% 和 2F 1.81%，未有明顯的產物 4F (TFPX) 增加。由此可知，無添加 PTC 的氟化取代反應，依實施例之反應條件 (溫度、時間) 是無法獲得所希望之產物 TFPX (4F)。

比較例二：以固相反應製備 TFPX—無添加 PTC 和第一反應物

將 TCPX 和乾燥 KF 依莫爾數比 1 : 8 之比例混合，加熱至 240°C，反應 36 小時。待反應完成，以 GC 分析獲得取代 1~4 個 F 的產物為 4F (TFPX) 20%、3F 3%、2F 40%，1F 32% 和 TCPX 5%。

由上可知，習知之方法 (見比較例二) 係直接將 TCPX 和氟鹽反應，以使 TCPX 之四個氯原子被氟化取代為氟原子。然而，由比較例二之實驗結果可明顯看出，以 GC 分析比較例二之產物，僅獲得 20% 之完全取代產物 TFPX (4F)，75% 的不完全轉換的氟取代物 (3F、2F、1F)，以及 5% 的未反應物 TCPX。亦即，習知之方法製備 TFPX 之產率偏低。而且會有嚴重之膠化結塊問題，無法應用於擴量製程，更遑論進一步用於製備成 parylene polymer。相較之下，本發明之方法在加入 PTC 後，可以大幅增進 TCPX 氟化為 TFPX，使 TFPX 之產率大為提高。尤其是加入雙 PTC 之反應，其氟化取代反

應之效果更好，以GC分析實施例四之產物，於反應5小時，含氯原子之有機化合物TCPX幾乎可完全轉換為TFPX(4F) 94%，及部分氟取代物2F 5%，產率有明顯的提昇。而且，加入雙PTC之反應時間，甚至可以縮短至5小時。因此，本發明不僅是在TCPX轉換為TFPX之轉換比例上具有進步性，反應溫度有明顯降低，反應時間更有明顯的縮短。此外，由於本發明之第一反應物可作為溶劑，反應無結膠結塊之虞，因此本發明還有利於擴量製程，具有優良之產業利用性。

10 上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

15 無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種 TCPX(α , α , α' , α' tetrachloro-p-xylene) 轉換成 TFPX(α , α , α' , α' tetrafluoro-p-xylene) 之方法，包括下列步驟：(a) 提供一包括有 TFPX 的第一反應物；(b) 將該第一反應物、氟鹽、TCPX 和相轉移觸媒 (PTC) 混合形成一混合物，其中該氟鹽為 KF、CsF、NaF、LiF 或其組合，該 PTC 為四級銨鹽、四級磷鹽或其組合；以及 (c) 加熱該混合物，取其產物。

六、英文發明摘要：

A method for transferring TCPX(α , α , α' , α' tetrachloro-p-xylene) into TFPX(α , α , α' , α' tetrafluoro-p-xylene) is disclosed, which comprises the following steps: (a) providing a first reactant comprising TFPX, (b) mixing the first reactant, a fluoride salt, TCPX and a phase transfer catalyst to form a mixture, wherein the fluoride salt is KF、CsF、NaF、LiF or the combination thereof, the phase transfer catalyst is a quaternary ammonium salt, a quaternary phosphonium salt or the combination thereof; and (c) heating the mixture.



十、申請專利範圍：

1. 一種TCPX($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrachloro-p-xylene)轉換成TFPX($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ tetrafluoro-p-xylene)之方法，包括下列步驟：

5 (a)提供一包括有TFPX的第一反應物；

(b)將該第一反應物、氟鹽、TCPX和相轉移觸媒(PTC)混合形成一混合物，其中該氟鹽為KF、CsF、NaF、LiF或其組合，該PTC為四級銨鹽、四級磷鹽或其組合；以及

(c)加熱該混合物取一產物。

10 2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該第一反應物為純TFPX或粗TFPX。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中步驟(c)之加熱溫度介於130°C至250°C之間。

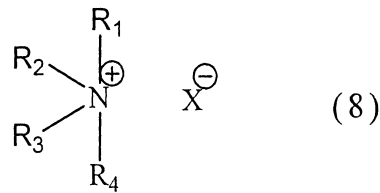
15 4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中步驟(c)之加熱時間為3小時以上。

5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中更包括一步驟(d)清洗該產物。

6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中更包括一步驟(e)將TFPX由該產物分離出來。

20 7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中氟鹽和TCPX之莫爾比介於1到16之間。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該四級銨鹽具有如下式(8)之結構：

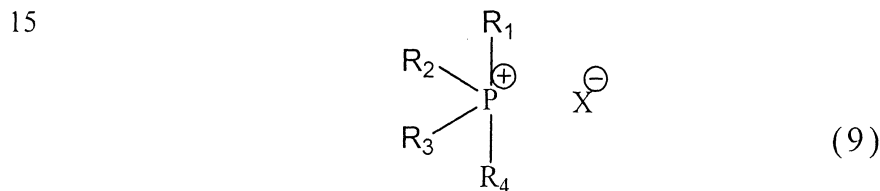


5 其中，X為Cl、Br或I， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 為烷基(alkyl group)、芳香族(aryl group)或其組合。

9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該烷基為 C_1 至 C_8 之烷基，該芳香基為苯基(phenyl group)或苯甲基(benzyl group)。

10 10. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該四級銨鹽為 tetramethyl ammonium chloride 或 tetra n-butylammonium iodide。

11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該四級磷鹽具有如下式(9)之結構：



15 其中，X為Cl、Br或I， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 為烷基(alkyl group)、
20 芳香基(aryl group)或其組合。

12. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中該烷基為 C_1 至 C_8 之烷基，該芳香基為苯基或苯甲基。

13. 如申請專利範圍第11項所述之方法，其中該四級磷鹽為 tetraphenyl phosphonium bromide 或 tetra n-butyl
25 phosphonium chloride。

14. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該PTC為該四級銨鹽和該四級磷鹽之混合物，且該四級銨鹽和該四級磷鹽之重量比介於0.5至5之間。

15. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該PTC和該
5 TCPX之重量比介於0.01至0.20之間。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 無 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

「 無 」