



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월29일
 (11) 등록번호 10-1772721
 (24) 등록일자 2017년08월23일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09K 5/10</i> (2006.01) <i>B23K 35/02</i> (2006.01)
 <i>B23K 35/36</i> (2006.01) <i>C07C 225/06</i> (2006.01)
 <i>C07C 229/16</i> (2006.01) <i>C07D 207/10</i> (2006.01)
 <i>C07D 211/38</i> (2006.01) <i>C07D 295/108</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7027541
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월21일
 심사청구일자 2016년02월26일
 (85) 번역문제출일자 2012년10월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0018267
 (43) 공개일자 2013년02월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/029132
 (87) 국제공개번호 WO 2011/119456
 국제공개일자 2011년09월29일
 (30) 우선권주장
 12/732,608 2010년03월26일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090010061 A
 KR1020070104892 A
 KR10200900089365 A
 KR1020060111574 A</p> | <p>(73) 특허권자
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
 플린 리처드 엠.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 코스텔로 마이클 지.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 김영</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 **고온 열전달을 위한 질소 함유 플루오로케톤**

(57) 요약

디바이스와 열을 전달용 메커니즘을 포함하는 장치에 유용할 수 있는 질소 함유 불소화합물계 케톤이 제공된다. 제공된 불소화합물계 케톤은 170℃ 초과 온도에서 안정하며, 친환경적이며, 제조하기에 경제적이다. 제공된 장치는 전자 디바이스의 증기상 솔더링에 유용할 수 있다.

(72) 발명자

블린스키 마이클 제이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

비트카 다니엘 알.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

튜마 필립 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

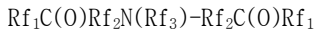
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I을 갖는 불소화합물계 질소 함유 다이케톤 화합물.

[화학식 I]

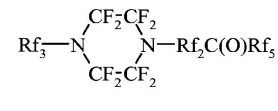


(상기 식에서, Rf₁은 분지형 또는 환형 또는 그의 조합인 3 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기를 나타내고, Rf₂는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오르화 알킬렌 기이고, Rf₃은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 -Rf₂C(O)Rf₅이고, Rf₅는 -CF(CF₃)₂이다.)

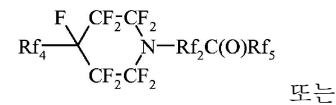
청구항 2

하기 화학식 II, III, 및 IV 중 하나를 갖는 불소화합물계 질소 함유 모노케톤.

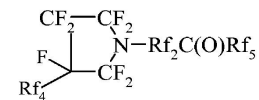
[화학식 II]



[화학식 III]



[화학식 IV]



(상기 식에서, Rf₂는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오르화 알킬렌 기이고, Rf₃은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 -Rf₂C(O)Rf₅이고, Rf₄는 F- 또는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, Rf₅는 -CF(CF₃)₂이다.)

청구항 3

열전달 장치로서,

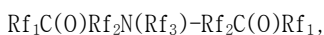
디바이스; 및

디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘

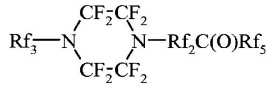
을 포함하고,

상기 메커니즘은 하기 화학식 I을 갖는 불소화합물계 질소 함유 다이케톤 화합물, 및 하기 화학식 II, III, 및 IV 중 하나를 갖는 불소화합물계 질소 함유 모노케톤 화합물 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 열전달 유체를 포함하는, 열전달 장치.

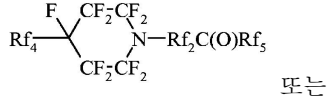
[화학식 I]



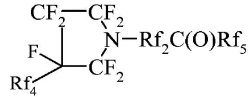
[화학식 II]



[화학식 III]



[화학식 IV]



(상기 식에서, Rf₁은 분지형 또는 환형 또는 그의 조합인 3 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기를 나타내고, Rf₂는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오르화 알킬렌 기이고, Rf₃은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 -Rf₂C(O)Rf₅이고, Rf₄는 F- 또는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, Rf₅는 -CF(CF₃)₂이다.)

청구항 4

제3항에 있어서, 디바이스는 마이크로프로세서, 반도체 디바이스를 제조하는 데 사용되는 반도체 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 전기화학 전지(리튬-이온 전지를 포함함), 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기판, 멀티-칩 모듈, 패키징되거나 패키징되지 않은 반도체 디바이스, 연료 전지, 및 레이저로부터 선택되는, 열전달 장치.

청구항 5

열전달 방법으로서,

디바이스를 제공하는 단계; 및

메커니즘을 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하는 단계

를 포함하고,

상기 메커니즘은 열전달 유체를 포함하고,

상기 열전달 유체는 제1항에 따른 불소화합물계 질소 함유 다이케톤 화합물을 포함하는, 열전달 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 디바이스는 솔더링되는 전자 부품이고, 상기 솔더링은 증기상 솔더링인, 열전달 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전달 유체로서 질소 함유 플루오로케톤을 포함하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 현재 다양한 유체가 열전달용으로 사용되고 있다. 열전달 유체의 적합성은 응용 공정에 좌우된다. 예를 들어, 몇몇 전자적 응용은, 불활성이고, 높은 절연 내력을 가지며, 낮은 독성, 우수한 환경적 특성 및 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 열전달 특성을 갖는 열전달 유체를 필요로 한다. 다른 응용은 정확한 온도 제어를 필요로 하고, 따라서 열전달 유체는 전체 공정 온도 범위에 걸쳐 단일상일 것이 요구되고 열전달 유체의 특성은 예측가능할 것이 요구되는데, 즉 점도, 비등점 등이 예측될 수 있어서 정확한 온도가 유지될 수 있고, 장비가 적절하게 디자인될 수 있도록 조성이 상대적으로 일정하게 유지될 것이 요구된다.
- [0003] 퍼플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르(PFPE), 및 몇몇 하이드로플루오로에테르가 열전달용으로 사용되어 왔다. 퍼플루오로카본(PFC)은 높은 절연 내력 및 높은 저항률을 가질 수 있다. PFC는 불연성일 수 있으며, 일반적으로 구성 재료와 기계적으로 적합하여 제한된 용해성(solubility)을 나타낸다. 추가적으로, PFC는 일반적으로 낮은 독성 및 우수한 조작자 친화성을 보인다. PFC는 좁은 분자량 분포를 갖는 생성물을 생성하도록 하는 방법으로 제조될 수 있다. 그러나, PFC 및 PFPE는 한 가지 중요한 단점, 즉 장기적 환경 잔류성(long environmental persistence)을 나타낼 수 있는데, 이는 높은 지구 온난화 지수를 야기시킬 수 있다. 전자 기기 또는 전기 장비를 냉각하기 위한 열전달 유체로서 현재 사용되는 물질에는 PFC, PFPE, 실리콘유, 및 탄화수소유가 포함된다. 각각의 이들 열전달 유체는 몇 가지 불리한 점을 갖고 있다. PFC 및 PFPE는 환경적으로 잔류할 수 있다. 실리콘유 및 탄화수소유는 전형적으로 가연성이다.
- [0004] 퍼플루오로케톤 화합물은 광범위한 특성들을 나타내는 상업적으로 가치 있는 화학적 화합물 부류를 포함한다. 일 부류로서의 화합물은 중성이며, 몇몇 경우, 놀랍도록 불활성이며, 열적으로 안정되며, 가수분해적으로 안정된다. 그러한 특성들에 의해 이들은 열전달제로서, 윤활제로서, 그리고 심지어 소화제(fire extinguishing agent)로서 유용해지게 되었다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0005] 예를 들어 증기상 솔더링에서 사용하기 위한 것과 같이 시장의 고온에 대한 요구에 적합한 열전달 유체가 계속하여 필요하다. 또한, 사용 온도에서 열안정성을 갖는 그리고 짧은 대기중 수명을 가져서 온실 온난화 지수가 감소된 열전달 유체가 계속하여 필요하다. 제공된 불소화합물계 케톤은 제조가 용이하며, 고온에서 열전달 유체로서 잘 작용하며, 일관성 있게 제조될 수 있는 생성물을 산출해낸다. 추가적으로, 이들은, 전형적으로 170 °C 초과인 사용 온도에서 열안정성일 수 있으며, 종래의 물질보다 상대적으로 더 짧은 대기중 수명을 가질 수 있다. 또한, 이들 불소화합물계 케톤을 포함하는 고온 열전달을 위한 장치 및 방법에 대한 필요성이 있다.
- [0006] 본 명세서에서:
- [0007] "사슬 내(in-chain) 헤테로원자"는 탄소 사슬 내의 탄소 원자에 결합되어 탄소-헤테로원자-탄소 사슬을 형성하게 되는 탄소 이외의 원자(예를 들어, 산소 및 질소)를 말하며;
- [0008] "디바이스(device)"는 가열되거나, 냉각되거나, 또는 소정 온도로 유지되는 물체 또는 수단(contrivance)을 말하며;
- [0009] "불활성(inert)"은 일반적으로 정상 사용 조건 하에서 화학적으로 반응하지 않는 화학 조성물을 말하며;
- [0010] "메커니즘(mechanism)"은 부품들의 시스템 또는 기계적 기기(mechanical appliance)를 말하며;
- [0011] "퍼플루오로-"(예를 들어, "퍼플루오로알킬렌" 또는 "퍼플루오로알킬카르보닐" 또는 "퍼플루오르화된"의 경우)에 서와 같은 기 또는 부분(moiety)과 관련하여)는, 달리 지시될 수도 있는 경우를 제외하고는, 불소로 대체가능한 탄소-결합된 수소 원자가 전혀 존재하지 않도록 완전히 플루오르화됨을 의미하며;
- [0012] "3급 질소"는 수소 이외의 치환체가 3개인 질소 원자를 말하며;
- [0013] "말단"은 분자의 말단에 있거나 그에 부착된 기가 단지 하나인, 부분 또는 화학 기를 말한다.
- [0014] 일 태양에서, 불소화합물계 질소 함유 다이케톤 화합물이 제공되는데, 상기 화합물은 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - ; 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기에 부착된 4

개 이상의 사슬 내 탄소 또는 질소 원자를 갖는 적어도 하나의 선형, 분지형, 또는 환형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트 - 상기 퍼플루오로알킬렌 세그먼트는 하나 이상의 사슬 내 3급 질소 원자를 함유함 - ; 및 제2 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - 를 포함하고, 여기서 제2 퍼플루오로알킬카르보닐 기는 퍼플루오로알킬렌 세그먼트에 부착된다. 전형적으로, 제공된 불소화합물계 다이케톤은 주위 압력에서의 비등점이 170°C 이다.

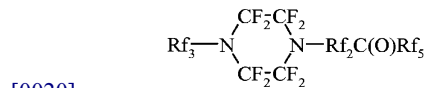
[0015] 다른 태양에서, 불소화합물계 질소 함유 모노케톤 화합물이 제공되는데, 상기 화합물은 제1 말단 치환 또는 비치환된 환형 퍼플루오로알킬 기 - 여기서 상기 환형 퍼플루오로알킬 기는 퍼플루오로피페라지닐, 퍼플루오로피페리디닐, 또는 퍼플루오로피롤리디닐 기를 포함하며, 상기 기들은 선택적으로 1 내지 4개의 탄소의 퍼플루오로알킬 기로 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있음 - ; 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 제1 말단 환형 퍼플루오로알킬 기에 부착된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트; 및 제2 말단 분지형 헵타플루오로아이소프로필카르보닐 기를 포함한다.

[0016] 다른 태양에서, 하기 화학식을 갖는 화합물이 제공된다:

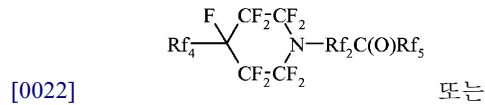
[0017] [화학식 I]

[0018] $Rf_1C(O)Rf_2N(Rf_3)-Rf_2C(O)Rf_1$,

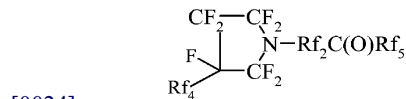
[0019] [화학식 II]



[0021] [화학식 III]



[0023] [화학식 IV]



[0025] 여기서, Rf1은 분지형 또는 환형 또는 그의 조합인 3 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기를 나타내고, Rf2는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오르화 알킬렌 기이고, Rf3은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는

[0026] $-Rf_2C(O)Rf_5$ 이고, Rf4는 F- 또는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고,

[0027] Rf5는 $-CF(CF_3)_2$ 이다. 일부 실시 형태에서, Rf1은 적어도 하나의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0028] 다른 태양에서, 열전달 장치가 제공되는데, 상기 장치는 디바이스와; 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함하며, 상기 메커니즘은 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - ; 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기에 부착된 4개 이상의 사슬 내 탄소 또는 질소 원자를 갖는 적어도 하나의 선형, 분지형, 또는 환형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트 - 상기 퍼플루오로알킬렌 세그먼트는 하나 이상의 사슬 내 3급 질소 원자를 함유함 - ; 및 제2 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - 를 포함하고, 여기서 제2 퍼플루오로알킬카르보닐 기는 퍼플루오로알킬렌 세그먼트에 부착되는 불소화합물계 질소 함유 다이케톤 화합물, 또는 선택적으로, 제1 말단 치환 또는 비치환된 환형 퍼플루오로알킬 기 - 여기서 상기 환형 퍼플루오로알킬 기는 퍼플루오로피페라지닐, 퍼플루오로피페리디닐, 또는 퍼플루오로피롤리디닐 기를 포함하며, 상기 기들은 선택적으로 1 내지 4개의 탄소의 퍼플루오로알킬 기로 치환

될 수 있거나 또는 비치환될 수 있음 - ; 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 제1 말단 환형 퍼플루오로알킬 기에 부착된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트; 및 제2 말단 분지형 헵타플루오로아이스프로필카르보닐 기를 포함하는 불소화합물계 질소 함유 모노케톤 화합물을 포함하는 열전달 유체를 포함한다. 디바이스는 전자 부품일 수 있다. 메커니즘은 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하며, 불소화합물계 케톤을 포함한다. 장치는, 예를 들어 전자 부품의 증기상 솔더링에 사용될 수 있다.

[0029] 마지막으로, 다른 태양에서, 열전달 방법이 제공되는데, 상기 방법은 디바이스를 제공하는 단계와 메커니즘을 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하는 단계를 포함하며, 상기 메커니즘은 열전달 유체를 포함하며, 열전달 유체는 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - ; 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기에 부착된 4개 이상의 사슬 내 탄소 또는 질소 원자를 갖는 적어도 하나의 선형, 분지형, 또는 환형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트 - 상기 퍼플루오로알킬렌 세그먼트는 하나 이상의 사슬 내 3 급 질소 원자를 함유함 - ; 및 제2 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - 를 포함하고, 여기서 제2 퍼플루오로알킬카르보닐 기는 퍼플루오로알킬렌 세그먼트에 부착되는 불소화합물계 케톤 화합물, 또는 선택적으로, 제1 말단 치환 또는 비치환된 환형 퍼플루오로알킬 기 - 여기서 상기 환형 퍼플루오로알킬 기는 퍼플루오로피페라지닐, 퍼플루오로피페리디닐, 또는 퍼플루오로피롤리디닐 기를 포함하며, 상기 기들은 선택적으로 1 내지 4개의 탄소의 퍼플루오로알킬 기로 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있음 - ; 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 제1 말단 환형 퍼플루오로알킬 기에 부착된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트; 및 제2 말단 분지형 헵타플루오로아이스프로필카르보닐 기를 포함하는 불소화합물계 질소 함유 모노케톤 화합물을 포함한다.

[0030] 제공된 질소 함유 불소화합물계 모노케톤 및 다이케톤은 열전달 유체에 유용할 수 있는 화합물을 제공한다. 제공된 불소화합물계 케톤은 놀랍도록 우수한 열안정성을 갖는다. 이들은 또한 높은 절연 내력, 낮은 전기 전도성, 화학적 불활성, 및 우수한 환경적 특성을 갖는다. 제공된 불소화합물계 케톤은 또한 증기상 솔더링에 유용할 수 있다.

[0031] 상기의 개요는 본 발명의 모든 구현예의 각각의 개시된 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 하기의 상세한 설명이 예시적인 실시 형태를 더 구체적으로 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 하기의 설명에서, 본 발명의 범주 또는 사상을 벗어나지 않고도 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

[0033] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 특징부의 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 개시된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0034] 예를 들어, 증기상 솔더링에서와 같이 시장의 고온에 대한 요구에 특히 적합한 열전달 유체가 계속하여 필요하다. 그러한 응용에서, 170°C 내지 250°C의 온도가 전형적으로 사용되는데, 200°C가 납 기재 솔더를 사용하는 솔더링 응용에 특히 유용하며, 230°C가 더 높은 용점의 무연 솔더에 유용하다. 현재, 이 응용에 사용되는 재료는 퍼플루오로폴리에테르 부류의 것이다. 과거에는, 이 응용 분야에 있어서 소정 퍼플루오르화 아민이 시판되었다. 퍼플루오로폴리에테르는, 이용되는 온도에서 필요한 열안정성을 갖지만, 그의 높은 불소 함량으로 인하여 이것이 극도로 긴 대기중 수명 및 수반되는 높은 지구 온난화 지수와 함께 매우 환경적으로 난분해성이라는 것을 결점으로 또한 갖는다. 이와 같이, 대기중 수명이 훨씬 더 짧지만 증기상 솔더링과, 다른 고온 열전달 응용에서 유용하기에 충분한 안정성을 여전히 보유하는 새로운 재료에 대한 필요성이 있다.

[0035] 몇몇 하이드로플루오로에테르가 열전달 유체로서 개시되었다. 예시적인 하이드로플루오로에테르는 2008년 11월 3일자로 출원된 발명의 명칭이 "플루오르화 에테르의 제조 방법, 플루오르화 에테르 및 그의 용도"(Methods of Making Fluorinated ethers, Fluorinated ethers and Uses Thereof)인 미국 특허 출원 제12/263,661호, 및 미국 특허 공개 제2007/0267464호(비트카크(Vitcak) 등) 및 제2008/0139683호(플린(Flynn) 등)와 미국 특허 제

7,128,133호 및 제7,390,427호(코스텔로(Costello) 등)에서 찾을 수 있다. 그러나, 불활성이며, 높은 절연 내력, 낮은 전기 전도성, 화학적 불활성, 열안정성 및 효과적인 열전달을 가지며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 액체이며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 열전달 특성을 가지며, 또한 상당히 짧은 대기중 수명을 가져서 지구 온난화 지수가 상대적으로 낮게 되는 열전달 유체에 대한 필요성이 존재한다.

[0036] 비등점이 170°C 이상인 적합한 구조의 퍼플루오르화 케톤은 이들이 이들의 고온 열전달 응용에 있어서 실행가능한 후보가 되게 하도록 필요한 안정성뿐만 아니라 필요한 짧은 대기중 수명 및 그에 따른 낮은 지구 온난화 지수를 갖는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 저분자량 케톤, C₂F₅COCF(CF₃)₂는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 노벡(NOVEC) 649로 입수가 가능하며, 이는 더욱 낮은 대기압에서 광화학적으로 활성을 갖고, 대기중 수명이 약 5일이다. 더욱 높은 분자량의 퍼플루오르화 질소 함유 모노케톤 또는 다이케톤은 UV 스펙트럼에서 흡광도가 유사하여서 그의 구조로 인하여 단지 약간의 변화가 예상되면서 광화학적 수명이 유사해지게 될 것으로 예상될 것이다. 제공된 질소 함유 불소화합물계 케톤은 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬 카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - ; 제1 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기에 부착된 4개 이상의 사슬 내 탄소 또는 질소 원자를 갖는 적어도 하나의 선형, 분지형, 또는 환형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트 - 상기 퍼플루오로알킬렌 세그먼트는 하나 이상의 사슬 내 3급 질소 원자를 함유함 - ; 및 제2 말단 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기 - 여기서 상기 퍼플루오로알킬 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소를 가지며 이는 선택적으로 하나 이상의 사슬 내 산소 원자를 포함할 수 있음 - 를 포함하고, 여기서 제2 퍼플루오로알킬카르보닐 기는 퍼플루오로알킬렌 세그먼트에 부착되며, 또는 선택적으로, 제1 말단 치환 또는 비치환된 환형 퍼플루오로알킬 기 - 여기서 상기 환형 퍼플루오로알킬 기는 퍼플루오로피페라지닐, 퍼플루오로피페리디닐, 또는 퍼플루오로피롤리디닐 기를 포함하며, 상기 기들은 선택적으로 1 내지 4개의 탄소의 퍼플루오로알킬 기로 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있음 - ; 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 제1 말단 환형 퍼플루오로알킬 기에 부착된 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트; 및 제2 말단 분지형 헵타플루오로아이스프로필카르보닐 기를 포함하는 불소화합물계 질소 함유 모노케톤 화합물을 포함한다.

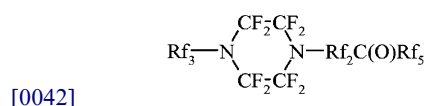
[0037] 분지형 퍼플루오로알킬카르보닐 기는 3 내지 10개의 사슬 내 탄소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬 기를 갖는다. 추가적으로, 퍼플루오로알킬카르보닐 기의 알킬 부분은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 분지형 퍼플루오로알킬 기를 가질 수 있으며, 또한 하나 이상의 사슬 내 산소 기를 포함할 수 있다.

[0038] 제공된 질소 함유 불소화합물계 케톤은 1개 또는 2개의 카르보닐 기를 포함한다. 제공된 불소화합물계 질소 함유 다이케톤은 전형적으로, 실질적으로 2개의 말단 퍼플루오로알킬 카르보닐 기들 사이에 부착된 4개 이상의 사슬 내 탄소 또는 질소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 퍼플루오로알킬렌 세그먼트의 각 말단 상의 말단 퍼플루오로알킬카르보닐 기들을 가지며, 상기 퍼플루오로알킬렌 세그먼트는 하나 이상의 사슬 내 3급 질소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 제공된 다이케톤은 A-B-A 구조의 대칭형 분자이며, 여기서 A는 퍼플루오로알킬 카르보닐 기이고, B는 퍼플루오로알킬렌 세그먼트이다. 제공된 불소화합물계 질소 함유 모노케톤은 퍼플루오로피페라지닐, 퍼플루오로피페리디닐, 또는 퍼플루오로피롤리디닐 기를 포유하는 퍼플루오로알킬 기를 가지며, 상기 기들은 선택적으로 1 내지 4개의 탄소의 퍼플루오로알킬 기로 치환될 수 있다. 제공된 질소 함유 불소화합물계 케톤은 하기를 포함하는 화학 구조를 갖는다:

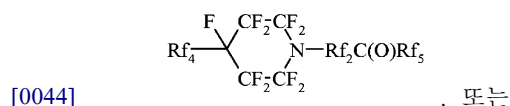
[0039] [화학식 I]



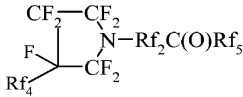
[0041] [화학식 II]



[0043] [화학식 III]



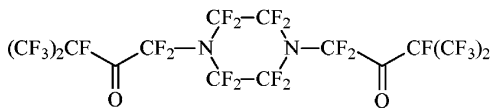
[0045] [화학식 IV]



[0046]

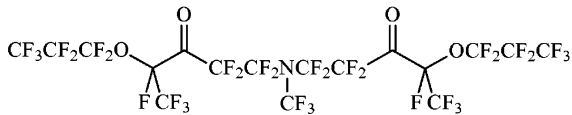
[0047] Rf₁은 분지형 또는 환형 또는 그의 조합인 3 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기 - 이는 선택적으로 적어도 하나의 사슬 내 산소를 함유함 - 를 나타내고; Rf₂는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고; Rf₃은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 -Rf₂C(O)Rf₅이고; Rf₄는 F- 또는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고; Rf₅는 (CF₃)₂CF-이다. 예시적인 Rf₁ 기에는 (CF₃)₂CF-, C₃F₇OCF(CF₃)-, CF₃OC₃F₆OCF(CF₃)-, C₄F₉OCF(CF₃)- 및 CF₃OCF(CF₃)-이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 제공된 불소화합물계 케톤은 하기를 포함한다:

[0048] [화학식 V]



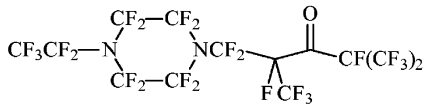
[0049]

[0050] [화학식 VI]



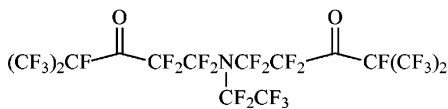
[0051]

[0052] [화학식 VII]



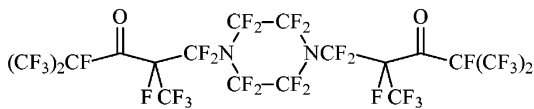
[0053]

[0054] [화학식 VIII]



[0055]

[0056] [화학식 IX]



[0057]

[0058] 일부 실시 형태에서, 열전달을 필요로 하는 장치가 제공된다. 본 장치는 디바이스와, 열전달 유체를 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함한다. 예시적인 장치에는 냉동 시스템, 냉각 시스템, 시험 장비, 및 기계 가공 장비가 포함된다. 다른 예에는 반도체 다이스의 성능을 시험하기 위한 자동 시험 장비에 사용되는 시험 헤드; 애싱기(asher), 스텝퍼(stepper), 에칭기(etcher), PECVD 툴(tool)에서 규소 웨이퍼를 고정하기 위해 사용되는 웨이퍼 척(wafer chuck); 항온조 및 열충격 시험조가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 또 다른 실시 형태에서, 제공된 장치에는 냉동 수송 차량, 열 펌프, 수퍼마켓 식품 쿨러(cooler), 상업용 디스플레이 케이스(case), 보관 창고 냉동 시스템, 지열 난방 시스템 태양열, 난방 시스템, 유기 랭킨(Rankine) 사이클 디바이스, 및 그 조합이 포함될 수 있다.

[0059] 소정 실시 형태에서, 제공된 장치에는 디바이스가 포함된다. 본 명세서에서 디바이스는 냉각되거나 가열되거나 선택된 온도로 유지될 구성요소, 가공물, 조립품 등으로 정의된다. 그러한 디바이스는 전기적 구성요소, 기계적 구성요소 및 광학적 구성요소를 포함한다. 본 발명의 디바이스의 예에는 마이크로프로세서, 반도체 디바이스를 제조하는 데 사용되는 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기판, 멀티-칩 모듈, 패키징 및 패키징되지 않은 반도체 디바이스, 레이저, 화학 반응기, 연료 전지, 및 전기화학 전지가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 디바이스는 칠러, 히터 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 디바이스는 솔더링될 전자 부품 및 솔더를 포함할 수 있다. 전형적으로, 솔더링에 필요한 열은 온도가 170°C 초과, 200°C 초과, 230°C 초과, 또는 심지어 그보다 더 높은 증기상에 의해 공급될 수 있다.

[0060] 소정 실시 형태에서, 본 발명은 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함한다. 열은 열전달 메커니즘을 디바이스와 열 접촉되도록 위치시킴으로써 전달된다. 열전달 메커니즘은 디바이스와 열 접촉되도록 위치되었을 때, 디바이스로부터 열을 제거하거나 디바이스로 열을 공급하거나 디바이스를 선택된 온도로 유지한다. (디바이스로부터 또는 디바이스로의) 열 흐름의 방향은 디바이스와 열전달 메커니즘 사이의 상대 온도차에 의해 결정된다.

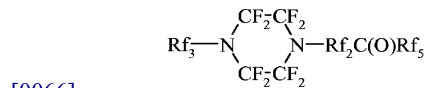
[0061] 열전달 메커니즘은 열전달 유체를 관리하기 위한 설비를 포함할 수 있는데, 이에겐 펌프, 밸브, 유체 보관 시스템, 압력 제어 시스템, 응축기, 열교환기, 열원, 히트 싱크(heat sink), 냉동 시스템, 능동 온도 제어 시스템, 및 수동 온도 제어 시스템이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 열전달 메커니즘의 예에는 PECVD 튜 내의 온도 제어형 웨이퍼 척, 다이 성능 시험을 위한 온도 제어형 시험 헤드, 반도체 공정 장비 내의 온도 제어 작업 영역, 열충격 시험조용 액체 저장소, 및 항온조가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 예칭기, 애싱기, PECVD 챔버, 증기상 솔더링 디바이스, 및 열충격 시험기와 같은 일부 시스템에서, 원하는 작동 온도의 상한은 170°C만큼 높거나, 200°C만큼 높거나, 또는 심지어 그보다 더 높을 수 있다.

[0062] 열전달 메커니즘은 제공된 열전달 유체를 포함한다. 제공된 열전달 유체는 하기 화학 구조를 갖는 질소 함유 불소화합물계 케톤으로 나타낼 수 있다:

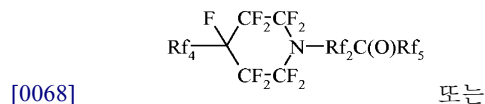
[0063] [화학식 I]



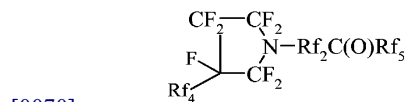
[0065] [화학식 II]



[0067] [화학식 III]



[0069] [화학식 IV]



[0071] Rf₁은 분지형 또는 환형 또는 그의 조합인 3 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기 - 이는 선택적으로 적어도 하나의 사슬 내 산소를 함유함 - 를 나타내고; Rf₂는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오르화알킬렌 기이고; Rf₃은 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기 또는 -Rf₂C(O)Rf₅이고; Rf₄는 F- 또는 1 내지 4개의 탄소의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고; Rf₅는 (CF₃)₂CF-이다. 예시적인 Rf₁ 기에는 (CF₃)₂CF-, C₃F₇OCF(CF₃)-, CF₃OC₃F₆OCF(CF₃)-, C₄F₉OCF(CF₃)- 및 CF₃OCF(CF₃)-이 포함된다. 제공된 장치 및 열전달 유체는 고온 열전달 유체에 대한 시장 요구를 충족시킨다. 제공된 질소 함유 불소화합물계 케톤은 안정된 고온 열전달 유체를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 제공된 질소 함유 불소화합물계 케톤은 7일 이상 동안 231°C의 온도에서 가열되고 유지될 때, 기체 크로마토그래피/질량 분석법(CG/MS)에 의해 측정된 순도가 실질적

으로 변하지 않는 안정된 고온 열전달 유체를 제공한다.

- [0072] 일 실시 형태에서, 디바이스에는 반도체 다이스의 성능 시험에 사용되는 장비가 포함될 수 있다. 다이스는 반도체 기관의 웨이퍼로부터 절단된 개개의 "칩"이다. 다이스는 반도체 파운드리(foundry)에서 공급되며, 이들이 기능성 요건 및 프로세서 속도 요건을 충족시키는 것을 보장하기 위하여 반드시 점검되어야 한다. 시험은 "공지의 우수한 다이스(known good dice; KGD)"를 성능 요건을 충족하지 못하는 다이스로부터 분류하기 위하여 사용된다. 이 시험은 일반적으로 약 -80°C 내지 약 100°C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0073] 몇몇 경우에는, 다이스가 하나씩 시험되며 개개의 다이가 척(chuck)에 고정된다. 이 척은 그 설계의 일부로서 다이를 냉각하는 설비를 제공한다. 다른 경우에는, 여러 다이스가 척에 고정되고 순차적으로 또는 동시에 시험된다. 이러한 상황에서, 척은 시험 과정 중 여러 다이스를 냉각시킨다. 승온 조건 하에서의 성능 특성을 결정하기 위하여 승온에서 다이스를 시험하는 것이 유리할 수 있다. 이 경우, 실온보다 상당히 높은 온도에서 냉각 특성이 우수한 열전달 유체가 유리하다. 몇몇 경우, 다이스는 매우 낮은 온도에서 시험된다. 예를 들어, 특히 상보성 금속 산화막 반도체(complementary metal-oxide semiconductor, "CMOS") 디바이스가 더 낮은 온도에서 더 신속하게 작동한다. 만약 자동 시험 장비(automated testing equipment; ATE)가 영구 논리 하드웨어의 부품으로서 "기관 상의(on board)" CMOS 디바이스를 이용한다면, 논리 하드웨어를 저온으로 유지하는 것이 유리할 수 있다.
- [0074] 따라서, ATE에 최대 다능성(versatility)을 제공하기 위해서, 열전달 유체는 전형적으로 저온 및 고온 둘 모두에서 잘 작동하고 (즉, 전형적으로 넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 열전달 특성을 갖고), 불활성이고 (즉, 불연성이고, 독성이 낮으며, 화학적으로 비반응성이고), 높은 절연 내력을 갖고, 환경적 영향이 낮으며, 전체 작동 온도 범위에 걸쳐 예측가능한 열전달 특성을 갖는다.
- [0075] 다른 실시 형태에서, 디바이스는 에칭기를 포함할 수 있다. 에칭기는 약 70°C 내지 약 150°C 범위의 온도에 걸쳐 작동할 수 있다. 전형적으로, 에칭 동안, 반응성 플라즈마를 이용하여 특징부를 반도체 내로 이방성 에칭을 한다. 반도체는 규소 웨이퍼를 포함하거나 또는 II-VI족 또는 III-V족 반도체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어 반도체 재료는 예를 들어 GaAs, InP, AlGaAs, GaInAsP, 또는 GaInNAs와 같은 III-V족 반도체 재료를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 제공된 방법은, 예를 들어 카드뮴, 마그네슘, 아연, 셀레늄, 텔루륨, 및 그의 조합을 포함할 수 있는 재료와 같은 II-VI족 반도체 재료를 에칭하기에 유용하다. 예시적인 II-VI족 반도체 재료는 CdMgZnSe 합금을 포함할 수 있다. CdZnSe, ZnSSe, ZnMgSSe, ZnSe, ZnTe, ZnSeTe, HgCdSe 및 HgCdTe와 같은 다른 II-VI족 반도체 재료가 또한 제공된 방법을 사용하여 에칭될 수 있다. 가공될 반도체는 전형적으로 일정한 온도에서 유지된다. 따라서, 전체 온도 범위에 걸쳐 단일 상을 가질 수 있는 열전달 유체가 전형적으로 사용된다. 부가적으로, 온도가 정확히 유지될 수 있도록 하기 위하여 전형적으로 열전달 유체는 전체 범위에 걸쳐 예측가능한 성능을 갖는다.
- [0076] 다른 실시 형태에서, 디바이스는 약 40°C 내지 약 150°C 범위의 온도에 걸쳐 작동하는 에칭기를 포함할 수 있다. 에칭기는 포지티브 또는 네거티브 포토레지스트로 형성된 감광성 유기 마스크를 제거할 수 있는 디바이스이다. 이들 마스크는 에칭된 반도체 상에 패턴을 제공하기 위하여 에칭 동안 사용된다.
- [0077] 일부 실시 형태에서, 디바이스는 약 40°C 내지 약 80°C 범위의 온도에 걸쳐 작동할 수 있는 스텝퍼를 포함할 수 있다. 스텝퍼는 반도체 제조에서 사용되는 포토리소그래피의 필수 구성요소이며, 여기서 제조에 필요한 레티클이 생성된다. 레티클은 전체 웨이퍼 또는 마스크를 노출시키기 위하여 스텝퍼를 사용하여 스텝핑되고 반복될 필요가 있는 패턴 이미지를 포함하는 틀이다. 레티클은 감광 마스크를 노출시키는 데 필요한 명암의 패턴을 생성하기 위하여 사용된다. 스텝퍼에서 사용되는 필름은 전형적으로 완성된 레티클의 우수한 성능을 유지하기 위하여 +/- 0.2°C의 온도 범위 내에서 유지된다.
- [0078] 또 다른 실시 형태에서, 디바이스는 약 50°C 내지 약 150°C 범위의 온도에 걸쳐 작동할 수 있는 플라즈마 화학 기상 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 챔버를 포함할 수 있다. PECVD 공정에서는, 산화규소, 질화규소 및 탄화규소의 필름이 규소 및 산소, 질소 또는 탄소 중 적어도 어느 하나를 함유하는 시약 가스 혼합물 내에서 개시된 화학 반응에 의해 웨이퍼 상에 성장될 수 있다. 웨이퍼가 놓인 척은 각 선택된 온도에서 균일하고 일정한 온도로 유지된다.
- [0079] 또 다른 실시 형태에서, 디바이스는 마이크로프로세서를 비롯한 프로세서와 같은 전자 디바이스를 포함할 수 있다. 이들 전자 디바이스가 더 강력해질수록, 단위 시간당 발생하는 열의 양은 증가한다. 따라서, 열전달 메커니즘은 프로세서 성능에서 중요한 역할을 한다. 열전달 유체는 전형적으로 낮은 독성, 난연성(또는 불연성) 및

낮은 환경적 영향뿐만 아니라 우수한 열전달 성능, 우수한 전기적 상용성(냉각관을 사용하는 것과 같은 "간접 접촉" 응용에 사용되더라도)을 갖는다. 우수한 전기적 상용성은 열전달 유체 후보물질이 높은 절연 내력, 높은 부피 저항률 및 극성 물질에 대한 불량한 용해성을 나타낼 것을 필요로 한다. 추가적으로, 열전달 유체는 우수한 기계적 상용성을 나타내어야 하며, 즉 열전달 유체는 전형적인 구성 물질에 불리한 방식으로 영향을 주지 않아야 한다.

[0080] 제공된 디바이스는 본 명세서에서 냉각되거나 가열되거나 또는 선택된 온도로 유지되는 구성요소, 가공물, 조립품 등으로 정의된다. 그러한 디바이스는 전기적 구성요소, 기계적 구성요소 및 광학적 구성요소를 포함한다. 본 발명의 디바이스의 예에는 마이크로프로세서, 반도체 디바이스를 제조하는 데 사용되는 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기판, 멀티-칩 모듈, 패키징 및 패키징되지 않은 반도체 디바이스, 화학 반응기, 연료 전지, 및 레이저가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0081] 제공된 장치는 열전달 메커니즘을 포함한다. 열은 열전달 메커니즘을 디바이스와 열 접촉되도록 위치시킴으로써 전달된다. 열전달 메커니즘은 디바이스와 열 접촉되도록 위치되었을 때, 디바이스로부터 열을 제거하거나 디바이스로 열을 공급하거나 디바이스를 선택된 온도로 유지한다. (디바이스로부터 또는 디바이스로의) 열 흐름의 방향은 디바이스와 열전달 메커니즘 사이의 상대 온도차에 의해 결정된다. 제공된 장치에는 또한 냉동 시스템, 냉각 시스템, 시험 장비 및 기계 가공 장비가 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제공된 장치는 항온조 또는 열충격 시험조일 수 있다.

[0082] 열전달 메커니즘은 제공된 열전달 유체를 포함한다. 추가적으로, 열전달 메커니즘은 열전달 유체를 관리하기 위한 설비를 포함할 수 있는데, 이에에는 펌프, 밸브, 유체 보관 시스템, 압력 제어 시스템, 응축기, 열 교환기, 열원, 히트 싱크, 냉동 시스템, 능동 온도 제어 시스템, 및 수동 온도 제어 시스템이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 열전달 메커니즘의 예에는 PECVD 튜브 내의 온도 제어형 웨이퍼 척, 다이 성능 시험을 위한 온도 제어형 시험 헤드, 반도체 공정 장비 내의 온도 제어 작업 영역, 열충격 시험조용 액체 저장소, 및 항온조가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 항온조는 전형적으로 넓은 온도 범위에 걸쳐 작동된다. 따라서, 바람직한 열전달 유체는 바람직하게는 넓은 액체 범위 및 우수한 저온 열전달 특성을 갖는다. 그러한 특성을 갖는 열전달 유체는 항온조에 대하여 매우 넓은 작동 범위를 허용한다. 전형적으로, 대부분의 시험 유체는 넓은 온도 극한치에 대해서는 유체 교환(fluid change-out)을 필요로 한다. 또한, 우수한 온도 제어는 열전달 유체의 물리적 특성을 정확히 예측하는 데 필수적이다.

[0083] 다른 태양에서, 열전달 방법이 제공되는데, 상기 방법은 디바이스를 제공하는 단계와, 메커니즘을 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하는 단계를 포함한다. 메커니즘은 본 명세서에 개시된 질소 함유 불소화합물계 케톤과 같은 열전달 유체를 포함할 수 있다. 제공된 방법은 증기상 솔더링을 포함할 수 있으며, 여기서 디바이스는 솔더링될 전자 부품이다.

[0084] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0085] 실시예

[0086] 달리 기재하지 않는다면, 모든 용매 및 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "노백-7200"은 에틸 퍼플루오로부틸 에테르를 말하며, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능하다. 또한 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "HFPO"는 헥사플루오로프로펜 옥사이드를 말하며, "HFP"는 헥사플루오로프로펜을 말한다. "다이글라임(Diglyme)"은 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르를 말한다.

[0087] 실시예 1: 1,1'-(퍼플루오로피페라진-1,4-다이일)비스(1,1,3,4,4,4-헥사플루오로-3-(트라이플루오로메틸)부탄-2-온) (V)의 제조.

[0088] 중간체의 제조: (4-에톡시카르보닐메틸-피페라진-1-일)아세트산 에틸 에스테르

[0089] 5 리터 3구 둥근바닥 플라스크에 오버헤드 교반기, 물 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기를 구비하고, 이 장치를 응축기 상부 상의 유리 T자관(tee)을 사용하여 질소 분위기 하에 두었다. 플라스크 내로 피페라진(230.9 g, 2.68 몰, 알드리치), 메틸 t-부틸 에테르(2.0 l) 및 아이소프로판올(280 g)을 넣었다. 혼합물을 50°C로 가열하고, 에틸 클로로아세테이트(CICH₂CO₂Et, 658 g, 5.37 몰, 알드리치)를 신속히 적가하였다. 추가 150 ml의 아이소프로판올을 첨가하여 혼합물이 이러한 첨가를 통해 도중에 유동 상태를 유지하게 하였다. 에틸 클로로아세테

이트 첨가의 마지막 무렵에, 트라이에틸아민(542 g, 5.37 몰, 알드리치)을 신속히 적가하여 반응에서 형성된 HCl을 흡수시키고, 반응 혼합물을 16시간 동안 55℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 고체 트라이에틸아민 하이드로클로라이드를 여과하고, 여과 케이크를 메틸 t-부틸 에테르로 1회 세척하였다. 에테르를 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 진공(140 내지 150℃/2 mmHg) 하에서 증류하여 97% 순도의 생성물을 제공하였다. 이 물질을 2개의 다른 제조물과 배합하고, 본질적으로 미국 특허 제2,713,593호(브라이스(Brice) 등) 및 문헌[R.E. Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19-43, Halsted Press, New York (1982)]에 기재된 유형의 시몬스(Simons) ECF 전지 내에서 전기화학적 플루오르화에 처하게 하여, 증류 후에 2,2'-(피플루오로피페라진-1,4-다이일)비스(2,2-다이플루오로아세틸 플루오라이드)를 생성하였다.

[0090] 2,2'-(피플루오로피페라진-1,4-다이일)비스(2,2-다이플루오로아세틸 플루오라이드)(70% 순도, 140 g, 0.33 몰), 불화칼륨(9.57 g, 0.16 몰) 및 다이글라임(270 g)을 600 ml 파르(Parr) 반응기 내에서 배합하였다. 반응기를 밀봉하고, 혼합물을 75℃로 가열하였다. 헥사플루오로프로펜(100 g, 0.66 몰, MDA)을 반응 혼합물에 기체로서 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 18시간 동안 교반하여 헥사플루오로프로펜과 반응하도록 이산 플루오라이드(di-acid fluoride)의 최대 반응을 가능하게 하였다. 18시간 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 염을 진공 여과를 통해 제거하였다. 이어서, 액체를 분리 깔때기로 옮기고, 여기서 하부 불소화합물계 상을 다이글라임 상으로부터 분리하였다. 조(crude) 생성물을 동심관 컬럼을 사용하여 분별 증류에 의해 정제하였다. 최종 샘플 순도는 GC-FID에 의하면 91.4%였다. 생성물 질량은 GC/MS에 의해 확인하였다. 760 mmHg에서의 생성물의 비등점은 209℃인 것으로 측정되었다.

[0091] 실시예 2: 5,5'-((트라이플루오로메틸)아잔다이일)비스(1,1,1,2,4,4,5,5-옥타플루오로-2-피플루오로프로폭시)펜탄-3-온) (VI)의 제조.

[0092] 중간체의 제조: $CH_3N(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$

[0093] 질소 분위기 하에서 오버헤드 교반기, 온도계, 기체 주입관 및 고체 이산화탄소/아세톤 충전된 응축기를 구비하고 수조 내에서 냉각된 3 L 둥근바닥 플라스크 내로 4-메톡시페놀(알드리치, 3.5 g) 및 메틸 아크릴레이트(알드리치, 907 g, 10.5 몰)를 넣었다. 메틸아민(알드리치, 163 g, 5.25 몰)을 온도를 약 30℃ 미만으로 유지하면서 기체 주입관을 통해 약 2시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응 혼합물을 주위 온도에서 16시간 동안 교반하였다. 이어서, 과량의 메틸 아크릴레이트 및 대부분의 1:1 부가 생성물을 3 mmHg의 진공 하에서 반응 혼합물로부터 증류하여 96.6%의 최종 생성물 순도로 원하는 $CH_3N(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$ 를 제공하였다.

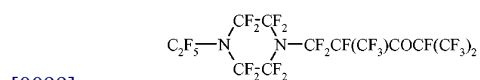
[0094] $CF_3N(CF_2CF_2COF)_2$ 의 제조

[0095] 이 물질을 미국 특허 제2,713,593호(브라이스 등) 및 문헌[R.E. Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19-43, Halsted Press, New York (1982)]에 기재된 유형의 시몬스 ECF 전지 내에서 $CH_3N(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$ 의 전기화학적 플루오르화에 의해 제조하였다. 분별 증류에 의해 정제하여, GC-FID 및 GC/MS 분석에 의해 결정했을 때 순도가 94.7%인 물질을 생성하였다.

[0096] $CF_3N(CF_2CF_2COF)_2$ (240 g 0.636 몰), 불화세슘(알드리치, 77 g 0.51 몰), 피플루오로프로필 비닐 에테르(다이네온(Dyneon), 618 g, 2.32 몰) 및 다이글라임 용매(400 ml)를 2 L 파르 압력 반응기 내에서 배합하였다. 반응기를 밀봉하고, 72시간 동안 65℃로 가열하였다. 72시간 후, 혼합물을 냉각시키고, 샘플을 GC-FID로 분석하였다. GC-FID는 87%의 전환율을 나타내었다. 생성 혼합물을 불화세슘 염으로부터 여과하고, 1 L 분리 깔때기로 옮겼다. 하부 플루오로케톤 생성물 상을 다이글라임 용매로부터 제거하였다. 이러한 플루오로케톤 상을 실리카 겔의 컬럼에 통과시켜 잔류 다이글라임을 제거하였다. 이어서, 케톤을 20 트레이 올더쇼(Oldershaw) 컬럼을 갖는 분별 증류를 사용하여 정제하였다. 생성물 질량은 GC/MS에 의해 확인하였으며, 구조 및 순도는 1H 및 ^{19}F NMR에 의해 확인하였다. 이 샘플의 순도는 98.9%였다. 760 mmHg에서의 비등점은 231℃로 측정되었다.

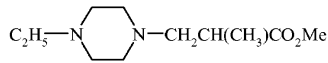
[0097] 실시예 3: (X)의 제조

[0098] [화학식 X]



[0100] 중간체의 제조:

[0101] [화학식 XI]

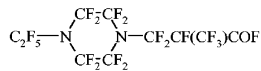


[0102]

[0103] 1-에틸피페라진(570 g, 5.0 몰, 알드리치)을 55℃에서 메탄올(375 ml) 중의 메틸 메타크릴레이트(500 g, 5.0 몰, 알드리치)의 용액에 신속히 적가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응 혼합물을 16시간 동안 55℃로 유지시켰다.

[0104] 추가 50 g의 메틸 메타크릴레이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 16시간 동안 65℃로 가열하였다. 메탄올 및 대부분의 과량의 메틸 메타크릴레이트를 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 진공(105 내지 110℃/4 mmHg) 하에서 증류하여 1051 g의 99% 초과 순도의 에스테르(XI)를 생성하고, 이어서 이를 분질적으로 실시예 1에 기재된 바와 같이 ECF에 처하게 하여 퍼플루오르화 아실 플루오라이드 생성물(XII)을 제공하였으며, 이를 추가로 증류에 의해 정제하였다(bp = 158℃, 90% 순도).

[0105] [화학식 XII]

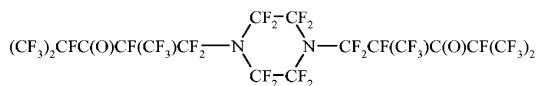


[0106]

[0107] 증류된 산 플루오라이드(75 g, 90% 순도, 0.124 몰), 불화세슘(6.21 g, 0.041 몰, 알드리치) 및 무수 다이글라임(28 g, 알드리치)을 600 ml 파르 반응기에 첨가하고, 반응기를 밀봉하고, 질소 하에서 탈기하고, 40℃로 가열하였다. 헥사플루오로프로필렌(66.4 g, 0.44 몰, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠)을 2시간에 걸쳐 여러 분액으로 첨가하고, 이어서 40℃에서 추가 88시간 동안 유지시켰다. 이어서, 반응기를 냉각시키고, 임의의 과량의 헥사플루오로프로필렌을 배기하고, 하부 불소화합물계 상을 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 용매로부터 분리하고 증류하여 95% 순도로 케톤 생성물을 생성하였다(bp = 200℃). 생성물 질량은 GC/MS에 의해 확인하였다. 이 케톤의 IR은 1770 cm⁻¹에서 카르보닐 흡수를 보여주었다.

[0108] 실시예 4: (IX)의 제조

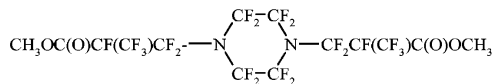
[0109] [화학식 IX]



[0110]

[0111] 중간체의 제조:

[0112] [화학식 XIII]



[0113]

[0114] 피페라진(502 g, 5.84 몰, 알드리치)을 약 60℃에서 메탄올(432 g) 중의 메틸 메타크릴레이트(1284 g, 12.84 몰, 알드리치)의 용액에 신속히 적가하였다. 첨가가 완료된 후에, 온도를 70℃로 증가시키고, 반응 혼합물을 18시간 동안 그 온도에서 유지시켰다. 메탄올 및 대부분의 과량의 메틸 메타크릴레이트를 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류물을 진공 하에서 증류하여(0.1 mmHg 당 155℃ 미만에서 비등하는 모든 물질을 폐기시킴) 95% 순도로 에스테르를 제공하였으며, 이어서 이를 분질적으로 실시예 1에 기재된 바와 같이 ECF에 처하게 하여 퍼플루오르화 아실 플루오라이드 생성물을 제공하였으며, 이를 더 낮은 비등점의 불순물의 증류에 의해 추가로 정제하였다. 산 플루오라이드 생성물은 고체였다.

[0115] 산 플루오라이드(약 90% 순도의 126.5 g), 불화세슘(18.2 g, 0.12 몰) 및 다이글라임(50 g)을 600 ml 파르 반응기 내에서 배합하고, 반응기를 밀봉하고, 질소 하에서 탈기하고, 이어서 40℃로 가열하였다. 헥사플루오로프로필렌(90 g, 0.6 몰, 쓰리엠)을 5시간에 걸쳐 여러 분액으로 첨가하고, 이어서 40℃에서 추가 68시간 동안 유

지시했다. 이어서, 반응기를 냉각시키고, 과량의 헥사플루오로프로필렌을 배기하고 불화세슘 고체를 여과하였다. 하부 불소화합물계 상을 용매로부터 분리하고, 이 물질(132 g)을 불화세슘(10 g) 및 다이글라임(27 g)과 함께 600 ml 파르 반응 용기 내에 넣고, 설명된 바와 같이 큰 과량의 HFP(210 g)를 첨가하여 반응을 반복하였다. 기재된 바와 같이 후처리(workup)한 후에, 하부 불소화합물계 상을 GC/MS에 의해 분석하여 약 6.3%의 원하는 케톤을 함유함을 확인하였다. 케톤을 83%의 순도로 증류하였다(bp > 218°C).

[0116] 실시예 5: $C_2F_5N[CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)]_2$ 의 제조

[0117] 중간체의 제조: $C_2H_5N(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$

[0118] 본질적으로 메틸아민과 2몰의 메틸 메타크릴레이트의 첨가에 대한 실시예 2에서 설명된 바와 같은 절차로 2 몰의 메틸 아크릴레이트를 에틸아민에 첨가하여 다이메틸 에스테르를 제조하였다.

[0119] $C_2F_5N(CF_2CF_2COF)_2$ 의 제조

[0120] 이 물질을 미국 특허 제2,713,593호(브라이스 등) 및 문헌[Banks, Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, pages 19-43, Halsted Press, New York (1982)]에 기재된 유형의 시몬스 ECF 전지 내에서 $C_2H_5N(CH_2CH_2CO_2CH_3)_2$ 의 전기화학적 플루오르화에 의해 제조하였다. 분별 증류에 의해 정제하여, GC-FID 및 GC/MS 분석에 의해 결정했을 때 순도가 76%인 물질을 제공하였다.

[0121] 깨끗하고 건조한 600 ml 스테인리스 강 파르 압력 반응기를 분무-건조된 불화칼륨(3.4 g), 무수 다이글라임(180 g), 노백-7200(124 g) 및 $C_2F_5N(CF_2CF_2COF)_2$ (165 g)로 충전시켰다. 용기를 밀봉하고, 76°C로 가열하였다. HFP(112.5 g)를 7시간에 걸쳐 첨가하고, 반응물을 추가 16시간 동안 교반하였다. 이어서, HFP(58.5 g)의 제2 충전분을 7시간에 걸쳐 첨가하고, 반응물을 16시간 동안 76°C로 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 40 mmHg 진공 1단 증류(one-plate distillation)를 위해 설정된 1 리터 둥근바닥 플라스크로 옮기고, 혼합물을 75°C로 가열하여 노백-7200을 제거하였다. 플라스크를 주위 온도로 냉각시키고, 500 ml 분리 깔때기로 옮겼다. 약 1시간 후, 하부 불소화합물계 상을 분리하고, 대략 동일한 부피의 물로 2회 세척하여 82.8% 순도로 하부 생성물 상을 얻었다(216 g). 대기압 분별법(atmospheric fractionation)에 의해 정제하여, GC-FID, GC/MS, 1H -NMR 및 ^{19}F -NMR 분석에 의해 결정했을 때 순도가 97.1%인 물질, $C_2F_5N[CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)]_2$ 를 제공하였다.

[0122] $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2N(CF_3)CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ 의 안정성 시험

[0123] $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2N(CF_3)CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ 의 50ml 샘플을 플럭스(flux)와 함께 0.73 g의 암테크(Amtech) NC559AS 솔더의 존재 하에 7일 동안 231°C의 그의 대기압 비등점에서 환류하였다. 솔더 없이 동일한 샘플을 또한 7일 동안 환류하였다. 이들 유체를 GCFID에 의해 상대 순도에 대해 분석하였다:

[0124] [표 1]

샘플 ID	GCFID 상대 순도
1. 실시예 2 (+ 솔더) VPS 시험	98.6984
2. 실시예 2 (- 솔더) VPS 시험	98.5048
3. 실시예 2 원상태(virgin) 샘플 (+ 솔더)	98.5873
4. 실시예 2 원상태 샘플 (- 솔더)	98.5058

[0125]

[0126] 플루오라이드 분석의 결과가 하기 표 2에 요약되어 있다.

[0127] [표 2]

샘플 ID	ppm (w/v) 플루오라이드
1. 실시예 2 (+ 솔더) VPS 시험	2.3 ± 0.01
2. 실시예 2 (- 솔더) VPS 시험	13.8 ± 0.6
3. 실시예 2 원상태 샘플 (- 솔더)	2.68*

[0128] * 이 중으로 분석하기에 불충분한 샘플.

[0129] 본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 개시된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하고자 하는 것이 아니며,

그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예시의 목적으로 제시되고, 본 발명의 범주는 이하의 본 명세서에 개시된 특허청구범위로만 제한하고자 함을 이해하여야 한다. 본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.