

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C07C 17/00
 C07C 19/08
 C07C 21/18

(11) 공개번호 10-2005-0120684
 (43) 공개일자 2005년12월22일

(21) 출원번호 10-2005-7018537
 (22) 출원일자 2005년09월30일
 번역문 제출일자 2005년09월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/006113
 국제출원일자 2004년02월27일

(87) 국제공개번호 WO 2004/094025
 국제공개일자 2004년11월04일

(30) 우선권주장 10/404,234 2003년04월01일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 장, 종성
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
 퀴우, 자이-밍
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
 비트캐크, 다니엘 알.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
 플라인, 리차드 엠.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 장수길
 김영

심사청구 : 없음

(54) 혼사플루오로프로필렌 이량체의 제거방법

요약

유체로부터 혼사플루오로프로필렌 이량체 ("HFP 이량체"), 이량체 하이드라이드 및 기타 올리고머를 제거하는 방법이 기재된다. 상기 방법은 상기 유체를 가열하여 HFP 이량체를 열역학적 이성질체로 이성질체화시키는 단계; 상기 용액을 3차 아민 또는 3차 아민염과 접촉시켜 혼사플루오로프로필렌 아민-이량체 첨가생성물을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 상기 첨가생성물을 반응 혼합물로부터 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

색인어

혼사플루오로프로필렌, 이량체, 이성질체화, 아민염, 아민-이량체 첨가생성물

명세서

기술분야

본 발명은 유체로부터 헥사플루오로프로필렌 이량체 및 기타 올리고머 오염물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 플루오르화 유체는, 전자 소자 (예컨대, 수퍼컴퓨터)용 냉각제, 불활성 용매 및 유체, 소화제 및 열전달제와 같은 다수의 산업적 용도를 갖는다. 그러나, 이들의 제조에 사용되는 공정에서, 또는 일시적인 가열 후, 이들 플루오르화 유체의 다수는 이량체와 같은 올리고머 부생성물을 형성한다. 이들 이량체는 오염된 액체를 함유하는 장비를 구동시키거나 액체를 취급하는 사람에게 유해할 수 있거나, 사용 조건하에서 반응성이어서 바람직하지 않을 수 있다.

U.S. 3,696,156는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 플루오로페할로탄소 화합물로부터, 상기 불순 플루오로페할로탄소를 약 180 내지 250 °C에서 증기상으로 염기성 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속 히드록사이드 또는 옥사이드를 함유하는 알루미나와 접촉시킴으로써, 퍼플루오르올레핀 및 퍼플루오르클로로올레핀 불순물을 제거하는 방법을 기재하고 있다.

U.S. 5,233,107는 제올라이트 위에서 200 내지 400 °C에서 기상으로 수소-함유 클로로플루오로탄소로부터 올레핀 불순물을 제거하는 방법을 기재하고 있다. 상기 오염된 고비점 클로로플루오로탄소는 미리 액체를 기상으로 전환시키기 위해 예비가열된다. 공정 스트림에 대해 0.5 내지 10부피%의 공기 또는 산소의 첨가가, 매우 낮은 수준으로 코킹을 방지하기 때문에 바람직하다. 고온을 사용하는 공정의 단점 중 하나는, 유해 화합물로 오염된 고온 기체를 취급하는 것을 요구한다는 점이다. 또한, 특정 플루오로탄소는 불안정하여, 고온에서 다양한 올레핀 및 지방족 불순물을, 특히 촉매 표면의 존재하에서, 발생시킨다.

올레핀 불순물을 제거함으로써 포화 플루오로페할로탄소 액체를 정제하는 시스템 및 방법이 U.S. 5,300,714 및 US 5,507,941에 개시되어 있다. 무기 산화물, 히드록사이드, 카르보네이트, 또는 포스페이트 입자가 상기 방법에서 사용된다.

문헌[England 등., J Fluorine Chem. 1981, 17, 265-288]는 헥사플루오로프로펜으로부터 제조된 헥사플루오로프로펜 이량체 및 퍼플루오로비닐 술파이드와 아민과의 반응을 기재하고 있다. 무수 암모니아가 헥사플루오로프로펜 이량체의 용액에 첨가되어 (1-아미노-2,2,3,3-펜타플루오로프로필리덴)프로판디니트릴을 형성하였다. .

유기 아민-함침된 활성 탄소 조성물 (바람직하게는 예비처리됨)은 U.S. 5,462,908에 개시된 바와 같은 다양한 독성 퍼플루오르탄소의 제거를 향상시키기 위한 호흡성 기체 필터에서 사용되어져 왔다. 플루오로알켄을 갖는 안정한 고정화 첨가 생성물을 형성하기 사용된 친핵체의 특성 또는 처리된 물질의 조성에 대해서는 개시된 바가 없다.

U.S. 6,521,461 (Mueller 등.)는 N-, S-, 또는 P-함유 친핵체-플루오로알켄 첨가생성물을 형성하기에 충분한 시간동안 N-, S-, 또는 P-함유 친핵체와 유체를 접촉시킴으로써, 유체로부터 하나 이상의 플루오르화 알켄을 제거하는 방법을 기재하고 있다. 상기 친핵체, 즉 첨가생성물은, 다공성 섬유상 웹에 집어넣을 수 있는 입자상 지지체에 공유적으로 결합, 코팅 또는 흡착될 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

헥사플루오로프로필렌 (HFP)은 다수의 유용한 플루오르화 화합물 및 중합체의 제조에 사용되어져 왔으며, 이들은 헥사플루오로프로필렌의 친전자체에 대한 플루오라이드-촉매화 부가반응에 의해 제조된다. 그러나, 이들 방법은 HFP 이량체 또는 기타 올리고머 부생성물을 항상 발생시키는데, 이들 부생성물은 원하는 생성물을 오염시키고, 건강 또는 노출 위험을 야기하고, 제거하기 어렵다. 상기 올리고머 부생성물을 제거하기 위한 공지된 수단은 빈번히 고가이고, 시간소모적이거나 유해 제제의 사용을 포함한다. 단순 중류는 원하는 생성물과 원하지 않는 이량체 사이의 비점이 유사하므로 빈번히 어렵다. 중류는 또한, 독성 이량체와 이량체 하이드라이드를 농축시킬 수 있다. 더 구체적으로, 현존 방법의 다수는 원하지 않는 이량체 부생성물 뿐만 아니라 원하는 반응 생성물과도 반응성이어서, 원하는 중요한 생성물의 수율을 감소시킬 수 있다.

요약해서, 본 발명은 헥사플루오로프로필렌 이량체 ("HFP 이량체"), 이량체 하이드라이드 및 기타 올리고머를 유체로부터 제거하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 HFP 이량체를 열역학적 이성질체로 이성질체화시키기 위해 유체를 가열하는 것; 및 유체를 3차 아민 (또는 그의 염, 바람직하게는 그의 HF 염)과 접촉시켜 헥사플루오로프로필렌 이량체-3차 아민 첨가생성물을 형성하는 것으로 이루어진다. 상기 방법은, 상기 반응 혼합물로부터 상기 이량체 첨가생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

본 발명은 쉽게 입수할 수 있는 물질 및 장치를 사용하여 원하지 않은 올리고머 부생성물을 제거하는 단순한 방법을 제공한다. 바람직하게, 상기 방법은 잠재적으로 유해 제제 또는 반응 조건을 포함하지 않으며, 상기 제제는 실질적으로 원하는 HFP-유도된 생성물의 수율을 감소시키지 않는다.

상기 방법은 특히, 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 플루오르화 화합물 (예컨대 플루오르화 케톤, HFP 삼량체, 및 플루오르화 방향족 화합물)로부터 HFP 이량체를 제거하는데 유용하다. 따라서, 본 발명은 HFP을 플루오라이드 이온의 존재하에 친전자체와 접촉시키는 단계; 임의로 상기 미정제 반응 생성물을 분리하는 단계; HFP 이량체를 이성질체화시키기 위해 상기 미정제 반응 생성물을 가열하는 단계; 및 상기 이성질체화된 이량체를 3차 아민 (또는 3차 아민염)으로 처리하는 단계를 포함하는 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 플루오르화 화합물의 생산 방법을 추가로 제공한다.

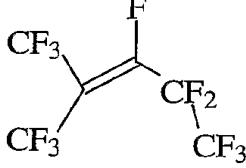
필요한 경우, 3차 아민은, 다공성 또는 비다공성 지지체와 같은 지지체상에 흡착되거나, 또는 코팅되거나 또는 결합될 수 있다. 유용한 지지체로는, 입자상 지지체, 다공성 또는 비다공성인 필름 또는 웹, 또는 포ーム이 포함될 수 있다.

본원에서 사용되는 바와 같이, "첨가생성물" 또는 "이량체-아민 첨가생성물"은 부생성물의 제거와 함께 또는 제거없이 3차 아민과 HFP 이량체의 부가 생성물을 의미한다. "유체"는 25 °C, 760 mmHg, 즉 표준 조건에서 액체인 물질을 지칭한다. "HFP 이량체"는 헥사플루오로프로필렌의 이량체화에 의해 형성된 화학식 C_6F_{12} 의 불포화 화합물을 지칭한다. "HFP 이량체 하이드라이드" 또는 "HFP 이량체의 하이드라이드"는 HFP 이량체에 HF가 부가반응하여 형성된 화학식 $C_6F_{13}H$ 의 화합물을 지칭한다. "HFP 올리고머"는 헥사플루오로프로필렌의 이량체, 삼량체 및 4량체를 지칭한다.

헥사플루오로프로필렌은, 플루오라이드 이온의 존재하에서, 적절한 친전자체에 부가하여 유용한 플루오르화 화합물을 형성할 수 있는 화학식 $(CF_3)_2CF^-$ 의 헵타플루오로프로필렌 음이온을 형성한다. 예컨대, 헵타플루오로프로필렌 음이온은 퍼플루오르화 아실 플루오라이드에 부가하여 퍼플루오르화 케톤을 형성할 수 있다. 그러나, 상기 음이온은 또한 헥사플루오로프로필렌 자체와 반응하여 부생성물 이량체, 삼량체, 그리고 그 이상의 고분자량의 올리고머를 형성할 수 있으며, 이들은 원하는 생성물을 오염시킬 수 있다. 문헌[Probst 등, J. Fluorine Chem, 37 (1987) 223-245]에서 나타낸 바와 같이, 상기 HFP 이량체 및 이량체 하이드라이드는 그 독성으로 인해 노출 독성을 나타낼 수 있다.

일반적으로, 반응속도론적 HFP 이량체 이성질체는 플루오라이드 이온의 존재하에 신속히 형성되고, 시간에 지나면서 열역학적 이량체로 전환된다. 이량체 부생성물은 다음 화학식으로 표시되는 2개의 반응속도론적 이성질체와 하나의 열역학적 이성질체를 가진다.

	퍼플루오르- <i>E</i> -(메틸펜트-2-엔) (트랜스 반응속도론적 이량체)
	퍼플루오르- <i>Z</i> -(4-메틸펜트-2-엔) (시스 반응속도론적 이량체)

	퍼플루오르-2-메틸펜트-2-엔 (열역학적 이량체)
--	-----------------------------

본 발명의 방법에서, HFP 이량체를 포함하는 유체는 가열되어 HFP 이량체를 열역학적 이성질체로 이성질체화시키고, 이는 3차 아민 (또는 이의 염)과 접촉하여 헥사플루오로프로필렌 이량체-3차 아민 첨가생성물을 형성한다. 많은 경우, 상기 유체는 소량인, 1% 미만의 이량체 또는 하이드라이드만을 포함할 수 있다. 놀랍게도, 상기 3차 아민이 시스- 또는 트랜스-반응속도론적 이량체에는 감지할 수 있을 속도로 부가하지 않으나, 열역학적 이량체는 부가한다는 것이 발견되었다. 따라서, 상기 이량체 이성질체는, 우선 상기 혼합물을 이성질체화한 후 3차 아민 (또는 그의 염)으로 처리하여 제거될 수 있다. HFP 이량체 하이드라이드도 또한 본 발명의 방법에 의해 제거될 수 있다. 상기 하이드라이드는 상기 반응 조건 하에서 탈불화수소화되어 HFP 이량체를 생성한다고 여겨진다.

상기 이성질체화는, 유체에 첨가될 수 있는 플루오라이드 이온에 의해 촉매화될 수 있다. 그러나, 추가의 플루오라이드는 필요하지 않을 수 있는 많은 경우에, 상기 유체는 충분한 플루오라이드 이온을 함유하여 제조 수단의 결과로서 이성질체화를 행할 수도 있다. 예컨대, 퍼플루오르화 케톤의 제조에서, 플루오라이드 이온은 햅타플루오로프로필렌 음이온의 부가시에 퍼플루오르화 아실 플루오라이드로부터 제거된다. 많은 상용 플루오르화 유체는 이들의 제조 수단으로 인해 존재하는 소량의 플루오라이드 이온을 갖는다. 통상적으로, 이량체의 총량에 대해 0.5 내지 10 중량%의 플루오라이드 양은 반응속도론적 이량체를 열역학적 이량체로 이성질체화하기에 충분하지만, 더 많은 양이 사용될 수 있다.

플루오라이드 이온의 유용한 원료로는, 단순 및 복합 무기 플루오라이드 염, 단순 및 복합 유기 플루오라이드 염 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 유용한 무기 플루오라이드 염은 알칼리- 및 알칼리토 플루오라이드 염이며, 예컨대, 나트륨 플루오라이드, 칼륨 플루오라이드, 세륨 플루오라이드, 칼슘 플루오라이드이다. 유기 플루오라이드 염으로는, 암모늄 플루오라이드; 모노-, 디-, 트리- 및 테트라알킬 암모늄 플루오라이드가 포함된다.

다른 친핵체도 이성질체화를 행하기에 사용될 수 있으며, 그 예로는 할라이드 (브로마이드, 클로라이드)와 아민이 포함된다. 그러나, 그러한 친핵체는 이량체와 부가/제거 반응하여 플루오라이드 이온을 방출하고, 이는 이성질체화를 더 촉매화시킨다고 여겨진다. 따라서, 플루오라이드 이온의 제거와 동시에 발생하는 이량체와의 부가 제거 반응할 수 있는 친핵체는 상기 촉매 이성질체화를 행하기에 사용될 수 있다. 또한, 플루오라이드-촉매화 이성질체화는 상전이 촉매의 첨가에 의해 향상될 수 있다. 몇 유체에서 플루오라이드의 용해도는 낮으며, 상전이제의 첨가는 용해도를 바람직하게 증가시켜 이성질체화 속도를 향상시킬 수 있다. 유용한 상전이제로는, 예컨대 테트라알킬 암모늄 할라이드, 예컨대 아도젠™ 464 (Aldrich Chemical 시판중)가 포함된다.

이성질체화는 75 내지 150 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 실온을 포함하는 보다 낮은 온도도 사용될 수 있으나, 상업적인 공정을 위해서는 반응 속도가 너무 느릴 수 있다. 바람직하게는, 상기 온도는 100 °C 이상이다.

요구되는 시간은 플루오라이드 이온 농도, 존재하는 이량체의 농도, 처리될 유체 부피, 및 온도에 좌우되며, 이들은 일반적으로 이성질체화가 1일 미만, 바람직하게는 1 내지 6 시간동안으로 수행되도록 선택된다.

HFP-아민 첨가생성물을 형성하기 위한 3차 아민은 모노-, 디-, 또는 폴리 아민일 수 있다. 상기 아민은 말단 또는 측쇄 3차 아미노기를 갖는 고분자 화합물일 수 있다. 가장 단순한 3차 아민은 트리메틸아민이며, 이 화합물 및 이의 C₂, C₃, C₄ 내지 C₈ 동족체가 사용될 수 있다. 물론, 혼합된 알킬 기를 함유하는 3차 아민, 예컨대 메틸디에틸아민을 사용하는 것도 가능하다. 상기 3차 아민은 하나 이상의 3차 아민 잔기를 함유할 수 있다. 또한, 다른 관능기가 요구된 반응을 간섭하지 않거나 다른 관능기가 요구된 반응에 바람직하게 참여한다는 전제하에, 다른 관능기를 함유할 수 있다. 간섭하지 않는 관능기의 예로서 에테르 기가 있다.

유용한 3차 아민으로는, 예컨대, N-메틸 모르폴린, 비스-(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸 퍼페라진, 디메틸 벤질아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리메틸아민, 페닐메틸에틸아민, 디메틸프로필아민, 피리딘, 10-디메틸아미노피리딘, 이미다졸 (예컨대, 2-에틸이미다졸 및 2-에틸-4-메틸이미다졸), 구아니딘 (예컨대, 테트라메틸구아니딘); 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필)헥사하이드로-s-트리아진, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸시클로헥실아민, 1,8-디아자바이시클로(5,4,0)-운데스-7-엔 (DBU), 1,4- 디아자바이시클로(2,2,2) 옥탄, 테트라에틸트리에틸렌 디아민, 메틸렌-비스 (시클로헥실 아민), N,N,N,N-테트라부틸 에틸렌디아민, 테트

라메틸렌에틸렌 디아민, 디페르디노메탄, 테트라메틸디아미노메탄, 웬타메틸디에틸렌 트리아민 등이 포함된다. 적절한 고분자 아민으로는 폴리비닐아민, 폴리에틸렌디아민, 폴리프로필렌디아민 및 폴리알릴아민으로부터 유도된 3차 아민이 포함된다.

상기 3차 아민은 아민 염, 즉 4차 아민염의 형태일 수 있으며, 이는 유기 또는 무기 음이온을 가질 수 있다. 본 발명의 염은 암모늄, 유기 또는 무기 3차 아민 염일 수 있으며, 온화한 조건하에서 적절한 산으로 3차 아민을 처리하여 제조될 수 있다. 상기 4차 아민이 다른 유기 또는 무기 음이온을 포함할 수 있다면, 폴리오라이드가 바람직하다. 가장 바람직한 것은 3차 아민의 불화 수소 염이다.

상기 3차 아민은 존재하는 이량체의 양에 당량인 몰량으로 또는 그 초과량으로 일반적으로 첨가된다. 오염물 이량체는 통상적으로 반응 생성물의 5 중량% 미만일 때, 이들이 원하는 생성물에 대해 반응성일 경우에도 이들 3차 아민의 양은 원하는 폴루오르화 생성물의 수율을 실질적으로 감소시키지 않는다. 통상적으로, 유체 중에 존재하는 이량체의 양에 대해 1 내지 5배의 아민이 충분하다 (몰 기준). 사용된 양은 통상적으로 처리될 유체의 5 중량%를 초과하지 않는다. 본 발명의 방법을 사용하여, 유체는 처리되어 존재하는 이량체의 양을 5000 ppm 미만, 바람직하게는 1000 ppm 미만, 가장 바람직하게는 500 ppm 미만으로 감소시킬 수 있다. 특정 유체 규격은 더 낮은 한계, 예컨대 100 ppm을 요구할 수 있으며, 이는 본 발명의 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 유체 중 이량체의 양은 종래의 분석 수단 (예컨대, 가스 크로마토그래피/매스 스펙트로스코피, IR, ¹H 및 ¹⁹F NMR)을 사용하여 측정될 수 있다. HFP-아민 첨가생성물 형성에 대한 유용한 온도는 실온 이상, 예컨대 20 내지 100 °C이다.

이량체-아민 첨가생성물은 화합물들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이론에 국한되기를 의도함없이, 아민은 이량체의 2종 결합에 부가하여 양쪽이온성 중간체를 형성하고, 이는 제거반응을 통해 비닐 암모늄 화합물을 형성하거나 양성자화 반응을 통해 β -히드로아미노 화합물을 형성할 수 있다고 여겨진다. 다르게는, 상기 이량체 하이드라이드 화합물은 3차 아민과 반응하여 염을 형성하거나 탈불화수소화로 반응하여 하나 이상의 불포화 이량체 이성질체를 생성할 수 있다. 아민 염이 사용되는 경우, 이들은 이중 결합을 불화수소화시켜 이량체 하이드라이드를 형성하는 것으로 여겨진다.

필요한 경우, 상기 3차 아민 (또는 이들의 염)은 다공성 또는 비다공성 매트릭스 상에 흡착되거나 또는 코팅되거나, 또는 상기 매트릭스를 향해 결합될 수 있다. 상기 매트릭스는 컬럼 또는 카트리지 형태일 수 있으며, 이를 통해 처리될 유체가 통과할 수 있다. 그러한 매트릭스의 사용은 처리된 유체 또는 원하는 폴루오르화 생성물로부터 이량체-아민 첨가생성물을 분리하는 것을 촉진할 수 있다.

이성질체화 단계 및 첨가생성물 형성 단계가 바람직하게는 순차적이기는 하지만, 상기 단계들이 동시에 발생하여 그에 의해 유체가 실온 또는 고온에서 폴리오라이드 이온 및 3차 아민 또는 3차 아민의 불화수소 염으로 처리될 수 있다.

본 발명은 원하지 않은 이량체 및 이량체 하이드라이드를, 헥사플루오로프로필렌에서 유도된 반응 생성물로부터 제거하는데 특히 유용하다. 공지된 바와 같이, 헥사플루오로프로필렌은 약친핵성 헵타플루오로프로필렌 음이온을 형성할 것이고, 이는 강친전자성 화합물에 부가하여 유용한 폴루오르화 생성물을 형성할 수 있다. 유용한 친전자체로는 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오르부텐과 같은 기타 폴루오르화 올레핀; 퍼플루오르화-, 비플루오르화- 또는 부분적 폴루오르화 아실 화합물 (아실 할라이드, 에스테르, 및 안하이드라이드 포함); 및 폴루오르화 방향족 화합물이 포함된다.

폴루오르화 케톤 (즉, 퍼플루오르케톤)은 예컨대 U.S. 3,185,734 (파우세트 등) 및 문헌 [J. Am. Chem. Soc., v. 84, pp. 4285-88, 1962]에 기재된 바와 같이, 통상적으로 약 50 내지 80 °C 등과 같은 고온에서 무수 폴리오라이드 이온의 존재하에 무수 환경 (예컨대, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 또는 "디글라임")에서 퍼플루오르아실 할라이드 (예컨대, CF_3CF_2COF)에 헥스플루오로프로필렌의 부가반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 디글라임/폴리오라이드 이온 혼합물을, 습기에 대한 노출을 최소화시켜 이후의 폴루오르화 케톤 제조용으로 재활용할 수 있다. 이 반응 스킴이 사용되는 경우, 헥사플루오로프로필렌 이량체 및(또는) 삼량체는 분지형 퍼플루오르케톤 생성물에서 부생성물로서 생성된다. 이량체 및(또는) 삼량체의 양은 연장된 시간, 예컨대 수시간에 걸쳐, 퍼플루오르아실 할라이드에 헥사플루오로프로필렌을 점진적으로 첨가함으로써 감소될 수 있다.

그러한 퍼플루오르화 케톤은 U.S. 6,478,979 (리버스 등)에 기재된 바와 같이 HALON 1301 및 HALON1211과 같은 브롬-함유 화합물의 대체용 소화 조성물로서 유용하다. $(CF_3)_2CF-CO-CF_2CF_3$ 의 제조에 있어서, 상기 생성물은, 안전 기준을 만족시키기 위해 감소되어야 하는 부생성물 이량체에 의해 오염된다. 종류는, 원하는 생성물 (~49 °C)과 트랜스- 및 시스- 반응속도론적 이성질체 (~46 °C), 열역학적 이성질체 (~50 °C)와의 비점이 거의 비슷하므로 효과적이지 않고, 본 발명의 방법에 의해 제거될 수 있다.

플루오르화 아실 플루오라이드는, 공지되어 있으며, 무수 불화수소 (Simons ECF) 또는 KF/2HF (Phillips ECF)를 전해질로서 사용하여 대응 탄화수소 카르복실산 (또는 이들의 유도체)의 전기화학적 불소화 (ECF)에 의해 제조될 수 있다. 플루오로알킬 에스테르 및 플루오로알킬 카르보네이트도 또한 화학 업계에 공지되어 있으며, 적절한 유기 전구체의 불소화와 같은 공지된 방법에 의해 직접 제조되거나, 플루오르화 아실 플루오라이드로부터 제조될 수 있다.

플루오르화 친전자체로서 유용할 수 있는 화합물의 예로는, 플루오르화 아실 플루오라이드, 플루오르화 아실 클로라이드, 플루오로알킬 에스테르, 플루오르화 안하이드라이드, 및 플루오로알킬 카르보네이트가 포함되고, 이하와 같이 예시된다:

$\text{CF}_3\text{C(O)F}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C(O)F}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C(O)F}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C(O)F}$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C(O)F}$, $\text{CF}_3\text{C(O)Cl}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C(O)Cl}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C(O)Cl}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C(O)Cl}$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C(O)Cl}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$, $\text{CF}_3\text{C(O)-O-C(O)CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C(O)-O-C(O)C}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C(O)-O-C(O)C}_3\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C(O)-O-C(O)C}_4\text{F}_9$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C(O)-O-C(O)C}_5\text{F}_{11}$, $\text{CF}_3\text{OC(O)OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OC(O)OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC(O)OC}_3\text{F}_7$, 및 이들의 부분적 플루오르화 유사체.

플루오르화 화합물은 플루오라이드 이온의 존재하에 친전자체와 HFP를 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 일반적으로, 반응 유체의 가열이 바람직하지만, 상기 반응은 주변 온도(상온)에서 진행될 수도 있다. 또한, 0 내지 100 °C 사이의 임의의 온도가 사용될 수 있다. 예컨대, 약 60 °C 이상으로 온화하게 가열하는 것은, 헵타플루오로프로필렌 음이온의 생성을 야기하는데, 또는 상기 음이온과 친전자체의 반응 속도를 증가시키기 위해 유용할 수 있다. 표준 분석 기술, 예컨대 가스 크로마토그래피를 사용하여 반응 진행을 모니터링하여, 반응물의 전환율과 생성물 형성을 관찰할 수 있다.

따라서, 본 발명은, 헥사플루오로프로필렌을 친전자체의 존재하에 플루오라이드 이온과 접촉시켜 원하는 플루오르화 생성물 및 원하지 않은 이량체 (또는 이량체 하이드라이드, 기타 삼량체와 같은 올리고머)를 생성하고, 상기 반응 혼합물을 플루오라이드 이온 (또는 기타 적절한 이성질체화 촉매)의 존재하에 가열시켜 상기 이량체를 이성질체화시키고, 이어서 상기 반응 혼합물을 3차 아민(또는 그의 염)과 접촉시켜 이량체-아민 침가생성물을 생성시킴으로써, 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 플루오르화 생성물의 제조 방법을 제공한다.

필요한 경우, 처리될 유체는 극성 비양성자성 용매를 더 포함할 수 있다. 용매는, 이량체, 이량체 침가생성물 또는 원하는 반응 생성물과 비반응성이도록 선택된다. 적절한 극성 비양자성 용매로는, 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 비시클릭 에테르; 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 및 에틸렌 카르보네이트와 같은 카르복실산 에스테르; 아세토니트릴과 같은 알킬 니트릴; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 및 N-메틸파롤리돈과 같은 알킬 아미드; 디메틸 술록사이드와 같은 알킬 술록사이드; 디메틸술폰, 테트라메틸렌 술폰, 및 기타 술폴란과 같은 알킬 술폰; N-메틸-2-옥사졸리돈과 같은 옥사졸리돈; 및 이들의 혼합물이 포함된다.

이량체-아민 침가생성물은 당업계에 공지된 통상적 수단을 사용하여 용액으로부터 분리될 수 있다. 일 실시태양에서, 처리될 유체는, 플루오르화 생성물 및 이량체-아민 침가생성물 중 하나만이 용해될 수 있는 용매를 포함한다. 이 실시태양에서, 예컨대 용매는 이량체 침가생성물이 선택된 용매 중에 용해될 수 있으나 원하는 생성물은 용해되지 않도록 선택된다. 다른게는, 용매는 원하는 생성물이 선택된 용매 중에 용해될 수 있으나 이량체 침가생성물은 용해되지 않도록 선택될 수 있다. 또다른 실시태양에서, 처리될 유체는, 어덕트 침가 생성물에 대해 우선 친화도를 갖는 실리카 또는 알루미나와 접촉된다. 또다른 실시태양에서, 상기 생성물 플루오르화 화합물은, 임의로 공비혼합물로, 유체로부터 증류된다. 3차 아민의 불화수소염이 아민-이량체 침가생성물을 생성시키기 위해 사용되는 경우, 증류 온도는 바람직하게는 어덕트 침가 생성물의 분해 온도 미만으로 유지된다. 또다른 실시태양에서, 상기 이량체-아민 침가생성물은 처리된 유체로부터 침전 또는 "상-분할"되어 기울여 따름으로써 분리될 수 있다.

실시예

이하의 실시예에 대해서는, 모든 퍼센트(%)는 가스 크로마토그래피-화염 이온화 검출 분석 (GC-FID)의 면적%로서 주어진다. 이 면적%는 중량%에 매우 근사하다.

1.1.1.2.2.4.5.5.5-노노플루오로-4 트리플루오로메틸 펜탄-3-온의 제조 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF}(\text{CF}_3)_2$)

미정제 C₆ 퍼플루오르화 케톤(CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂)이 US 6,478,979에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다. C₂F₅COF 을, 용매로서 디글라임을, 촉매로서 KF를 사용하여 HFP와 반응시켰다. 상기 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤은 HFP 트랜스-반응속도론적 이량체, HFP 시스-반응속도론적 이량체, HFP 열역학적 이량체, 및 이량체 하이드라이드((CF₃)₂CH-CF₂CF₂CF₃)를 불순물로서 함유하였다. 이하의 실시예에 사용된 상기 용어 "C₆ PFK"는 이 방법으로 제조된 미정제 C₆ 퍼플루오르화 케톤을 지칭한다.

실시예 1 반응속도론적 이량체의, 삼량체와 열역학적 이량체로의 전환

미정제 C₆ 퍼플루오르케톤 300g을 교반기, 히터 및 써모커플이 구비된 600 mL 스테인레스 스틸 파르 반응기에 첨가하였다. 상기 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤은 가스 크로마토그래피 (GC-FID)에 의해 분석하였을 때 다음 불순물을 가졌다: HFP 트랜스-반응속도론적 이량체-0.57%, HFP 시스-반응속도론적 이량체-0.06%, HFP 열역학적 이량체-0.24%, 이량체 하이드라이드-0.02%, 및 HFP 삼량체-0.31 %. 30g의 KF (Aldrich) 및 150g의 디글라임 (Aldrich)을 또한 상기 파르 반응기에 첨가하였다. 반응기 중 혼합물을 교반하면서 140 °C로 가열하였고, 상기 온도에서 6시간동안 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 이어서 실온으로 냉각시켰다. C₆ 퍼플루오르케톤 상의 GC 분석은 이하의 결과를 나타내었다. HFP 트랜스-반응 속도론적 이량체-0.12%, HFP 시스-반응속도론적 이량체- 0.06%, HFP 열역학적 이량체-0.43%, 이량체 하이드라이드-0.02%, 및 HFP 삼량체- 0.35%.

실시예 2 반응속도론적 이량체의, 삼량체와 열역학적 이량체로의 4차 암모늄염을 사용한 전환

300g의 미정제 C₆ PFK (실시예 1 참조), 30g의 KF, 150g의 디글라임, 및 6g의 아도젠/디글라임(50/50 중량비)를 교반기, 가열기 및 써모커플이 구비된 파르 반응기에 충진하였다. 상기 아도젠/디글라임을 디글라임의 존재하에 아도젠 464 (메틸트리알킬 4차 암모늄 클로라이드 상전이 촉매, Aldrich 시판)로부터 잔여 알코올을 스트립핑하여 제조하였다. 반응기 중 상기 혼합물을 교반하면서 105 °C로 가열하고, 6시간동안 이 온도를 유지하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. C₆ 퍼플루오르화 케톤 상의 GC 분석은 다음 결과를 나타내었다: HFP 트랜스-반응속도론적 이량체-0.03%, HFP 시스-반응속도론적 이량체- 0.04%, HFP 열역학적 이량체-0.36%, 이량체 하이드라이드-0.02%, 및 HFP 삼량체- 0.48%.

실시예 3 반응속도론적 이량체의, 삼량체로의 4차 암모늄염을 사용한 전환.

미정제 C₆ 퍼플루오르케톤 300g을 교반기, 히터 및 써모커플이 구비된 600 mL 스테인레스 스틸 파르 반응기에 충전하였다. 상기 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤은 GC에 의해 분석하였을 때 다음 불순물을 가졌다: HFP 트랜스-반응속도론적 이량체-0.81 %, HFP 시스-반응속도론적 이량체-0.16%, HFP 열역학적 이량체-0.81%, 이량체 하이드라이드-0.04%, 및 HFP 삼량체-0.83%. 30g의 KF, 150g의 디글라임, 및 6g의 아도젠/디글라임(실시예 2에서 제조된 것과 같이 50/50 중량비)를 상기 반응기에 또한 충전하였다. 상기 반응기중 혼합물을 교반하면서 130 °C로 가열하고, 6시간동안 상기 온도를 유지하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. C₆ 퍼플루오르화 케톤 상의 GC 분석은 다음 결과를 나타내었다: HFP 트랜스-반응속도론적 이량체-0.06%, HFP 시스-반응속도론적 이량체-0.14%, HFP 열역학적 이량체-0.64%, 이량체 하이드라이드-0.04%, 및 HFP 삼량체-1.23%.

실시예 4. 반응속도론적 이량체의, 삼량체와 열역학적 이량체로의 트리부틸아민을 사용한 전환.

미정제 C₆ 퍼플루오르케톤 300g (실시예 3 참조), 30g의 KF, 150g의 디글라임, 및 2g의 트리부틸아민 (Aldrich)을 교반기, 히터 및 써모커플이 구비된 파르 반응기에 충전하였다. 반응기중 혼합물을 교반하면서 105 °C로 가열하고, 6시간동안 상기 온도를 유지하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 얻어진 C₆ 퍼플루오르화 케톤 상의 GC 분석은 다음 결과를 나타내었다: HFP 트랜스-반응속도론적 이량체-0.17%, HFP 시스-반응속도론적 이량체-0.06%, HFP 열역학적 이량체-0.98%, 이량체 하이드라이드-0.09%, 및 HFP 삼량체-1.03%.

실시예 5. HFP 열역학적 이량체(CF₃)₂C=CFCF₂CF₃의 제조

교반기, 써모워치(THERMOWATCH) 및 응축기가 구비된 2 L 플라스크에, 5.8 g의 세슘 플루오라이드 (Aldrich), 100 g의 메틸 술폴사이드 (Aldrich) 및 10 g의 아도젠/디글라임(실시예 2에 기재된 것과 같이 50/50 중량비)를 첨가하였다. 1926g의 반응속도론적 HFP 이량체 (U.S. 5,254,774에 따라 제조됨)를 상기 용액에 첨가한 후, 환류하도록 48 °C로 가열하고 교반하면서 밤새 유지시켰다. 상기 물질은 반응기로부터 분별 중류하여 정제하여, 50 내지 51 °C의 비점을 갖고 97.8%의 열역학적 이량체를 함유하는 1548 g의 물질을 얻었다. 이 물질 510 g을, 75 °C로 세팅된 파르 반응기에서 100 g의 디글라임, 100 g의 칼륨 플루오라이드 및 62.4 g의 상전이 촉매 (PTC) 용액으로 재처리하고 17시간동안 유지시켰다. 상기 생성물을 파르 반응기로부터 중류하고, 물로 3회 세척하고, 분별증류하여 NMR 분석으로 측정하였을 때 99.4%의 열역학적 이량체 80 g을 얻었다. 상기 PTC 용액은, 등몰량의 트리펜틸 아민 (Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis MO 소재)으로부터 시판중인 97% 이성질체 혼합물)과 디메틸술페이트(Aldrich)를 디글라임과 함께 50% 용액 중에서 60 °C에서 밤새 반응시킨 반응 생성물이었다.

실시예 6 테트라메틸디아미노메탄 (TMDM)에 의한 HFP 열역학적 이량체의 제거

0.43% 열역학적 이량체의 마스터배치를, 실시예 5에서 제조된 열역학적 이량체를 순수한 노벡 1230™ 소화액 (3M Company, St. Paul, MN)안에 투여함으로써 제조하였다. 이 마스터배치의 40g 분취량을 100 mL 플라스크에서 TMDM (2.2 g, 0.215 몰, (Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis MO 소재)으로부터 시판중)으로 처리하고, 자기 교반하면서 2시간동안 49 °C로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 이어서 실온으로 냉각시키고, 분별 깔때기에 이동시켜 출발 마스터배치 수율 97.6%를 얻었다. 얻어진 C₆ 퍼플루오르화 케톤의 GC-FID 분석은, 열역학적 HFP 이량체가 FID 검출 한계인 10 ppm 미만으로 감소되었음을 나타내었다. 이량체 하이드라이드는 관찰되지 않았다.

실시예 7 HFP 열역학적 이량체의 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)에 의한 제거

실시예 6에서 제조된 동일한 마스터배치의 40 g 분취량을 실시예 6에 기재된 바와 같이 2.3 g의 TMEDA (Sigma Aldrich, St. Louis MO)로 처리하였다. 얻어진 출발 물질의 80%를 상 분할로부터 회수하였고, GC-FID 분석은, 열역학적 이량체가 FID 검출 한계인 10 ppm 미만으로 감소되었음을 나타내었다. 이량체 하이드라이드는 관찰되지 않았다.

실시예 8 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU)에 의한 HFP 열역학적 이량체와 이량체 하이드라이드의 제거

250g의 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤을 250 mL 플라스틱 병에 위치시켰다. 상기 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤은 0.4 % 열역학적 HFP 이량체와 0.07 % 이량체 하이드라이드를 함유하였다. 7g의 DBU (Aldrich)를 상기 병에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 교반기상에 위치시키고, 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 얻어진 C₆ 퍼플루오르케톤의 GC분석은, 열역학적 HFP 이량체와 이량체 하이드라이드가 모두 10 ppm 미만으로 감소되었음을 나타내었다.

실시예 9 펜타메틸디에틸렌트리아민에 의한 HFP 열역학적 이량체와 이량체 하이드라이드의 제거

250g의 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤 (실시예 8에서 사용된 것과 동일함)을 250 mL 플라스틱 병에 위치시켰다. 7g의 펜타메틸디에틸렌트리아민 (Aldrich)과 25 g의 디글라임을 상기 병에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 교반기상에 위치시키고, 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 얻어진 C₆ 퍼플루오르케톤의 GC분석은, 열역학적 HFP 이량체와 이량체 하이드라이드가 모두 10 ppm 미만으로 감소되었음을 나타내었다.

실시예 10 1,8-디아자바이시클로[5.4.0] 운데스-7-엔 (DBU)에 의한 HFP 열역학적 이량체와 HFP 삼량체의 제거

미정제 C₆ 퍼플루오르케톤 250g을 교반기, 히터 및 써모커플이 구비된 600 mL 스테인레스 스틸 파르 반응기에 첨가하였다. 상기 미정제 C₆ 퍼플루오르케톤은 GC에 의해 분석하였을 때 0.4 중량% 열역학적 HFP 이량체와 1.0 중량% HFP 삼량체를 함유하였다. 3g의 DBU 및 25g의 디글라임을 상기 파르 반응기에 첨가하였다. 반응기 중 혼합물을 교반하면서 93 °C로 가열하였고, 상기 온도에서 16 시간동안 교반을 계속하면서 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 이어서 실온으로 냉각시켰다. C₆ 퍼플루오르케톤 상의 GC 분석은, 열역학적 HFP 이량체가 10 ppm 미만으로, HFP 삼량체는 0.1 중량% 미만으로 감소되었음을 나타내었다.

실시예 11 하이드로플루오로에테르 (HFE)로부터 HFP 열역학적 이량체를 제거하기 위한 1차 아민의 사용

30 g의 HFE 7100 하이드로플루오로에테르 (3M Company)를 30 mL 폴리 병에 위치시켰다. 상기 HFE 7100에 HFP 반응속도론적 이량체 (U.S. 5,254,774에서와 같이 제조됨)와 HFP 열역학적 이량체 (실시예 5에서 제조됨)를 투여하여, 8,000 ppm HFP 반응속도론적 이량체, 3,200 ppm HFP 열역학적 이량체, 및 15 ppm의 열역학적 HFP 이량체의 이량체 하이드라이드를 함유하도록 하였다. 1.2g의 알릴아민 (Aldrich)을 상기 병에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 교반기상에 위치시키고, 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 얻어진 HFE 7100의 GC분석은, HFP 열역학적 이량체가 17 ppm으로, 이량체 하이드라이드가 검출가능하지 않을 정도로 감소되었고 HFP 반응속도론적 이량체는 변화되지 않았음을 나타내었다.

실시예 12 하이드로플루오로에테르 (HFE)로부터 HFP 열역학적 이량체를 제거하기 위한 2차 아민의 사용

HFP 이량체 (실시예 11에 기재한 바와 같음)를 투여한 30 g의 HFE7100 하이드로플루오로에테르를 30 mL 폴리 병에 위치시켰다. 1.2g의 모르폴린 (Aldrich)을 상기 병에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 교반기상에 위치시키고, 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 얻어진 HFE 7100의 GC분석은, HFP 열역학적 이량체가 26 ppm으로 감소되었고 HFP 반응속도론적 이량체는 변화되지 않았음을 나타내었다.

실시예 13 하이드로플루오로에테르 (HFE)로부터 HFP 열역학적 이량체를 제거하기 위한 3차 아민의 사용

HFP 이량체 (실시예 11에 기재한 바와 같음)를 투여한 30 g의 HFE7100 하이드로플루오로에테르를 30 mL 폴리 병에 위치시켰다. 1.2g의 1,8-디아자바이시클로 [5.4.0] 운데스-7-엔 (DBU)을 상기 병에 첨가하였다. 상기 병을 밀봉하고, 교반기상에 위치시키고, 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 얻어진 HFE 7100의 GC분석은, HFP 열역학적 이량체가 300 ppm으로 감소되었고 HFP 반응속도론적 이량체는 변화되지 않았음을 나타내었다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 쉽게 입수할 수 있는 물질 및 장치를 사용하여 원하지 않은 올리고머 부생성물을 제거하는 단순한 방법을 제공한다. 바람직하게, 상기 방법은 잠재적으로 유해 제제 또는 반응 조건을 포함하지 않으며, 상기 제제는 실질적으로 원하는 HFP-유도된 생성물의 수율을 감소시키지 않는다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

- 용액 중의 헥사플루오로프로필렌 이량체를 열역학적 이성질체로 이성질체화시키는 단계;
- 상기 용액을 3차 아민 또는 3차 아민염과 접촉시켜 아민-이량체 첨가생성물을 형성시키는 단계; 및
- 상기 첨가생성물을 용액으로부터 제거하는 단계

를 포함하는, 용액으로부터 헥사플루오로프로필렌 이량체를 제거하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 이성질체화 단계가 상기 이량체를 상기 이성질체화를 실행하는데 충분한 온도 및 시간동안 촉매량의 플루오라이드 이온과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 플루오라이드가, 이량체와 친핵체의 부가/제거 반응에 의해 반응계 내에서 생성되는 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 플루오라이드 이온이 존재하는 이량체의 총 중량대비 0.5 내지 10 중량%인 방법.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 이성질체화 단계가 상기 용액을 승온에서 유지시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 이성질체화 단계가 상기 용액을 100 °C 이상의 온도에서 가열시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 3차 아민이, N-메틸 모르폴린, 비스-(2-디메틸아미노에틸) 에테르, 1-메틸-4-디메틸아미노에틸 피페라진, 디메틸 벤질아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 트리메틸아민, 페닐메틸에틸아민, 디메틸프로필아민, 피리딘, 10-디메틸아미노피리딘, 2-에틸이미다졸 및 2-에틸-4-메틸이미다졸과 같은 이미다졸, 테트라메틸 구아니딘, 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필) 헥사하이드로-S-트리아진, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸 시클로헥실아민, 1,8-디아자바이시클로(5,4,0)-운데스-7-엔 (DBU), 1,4-디아자바이시클로 (2,2,2) 옥탄, 테트라에틸트리에틸렌 디아민, 메틸렌-비스(시클로헥실 아민), N,N,N,N- 테트라부틸 에틸렌디아민, 테트라메틸-테트라메틸렌에틸렌 디아민, 디페페리디노메탄, 테트라메틸디아미노메탄 및 펜타메틸디에틸렌 트리아민, 이들의 혼합물 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 아민-이량체 첨가생성물이 기울여 따르기에 의해 제거되는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 아민-이량체 첨가생성물이 증류에 의해 제거되는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 용액이 헥사플루오로프로필렌과 퍼플루오르화된 아실 화합물의 반응 생성물을 포함하는 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 용액에서의 아민-이량체 첨가생성물의 용해도를 감소시키기 위해 용매를 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 12.

제2항에 있어서, 상기 이성질체화가 상 전이 촉매의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 상전이 촉매가 테트라알킬 암모늄 할라이드인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 열역학적 이량체가 열역학적 이량체와 반응속도론적 이량체의 혼합물로부터 선택적으로 제거되는 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 이성질체화가 용매의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 16.

- a. 헥사플루오로프로필렌을 플루오라이드 이온의 존재하에 친전자체 화합물과 접촉시키는 단계;
- b. 상기 반응 혼합물을 가열하여, 생성된 헥사플루오로프로필렌 이량체를 열역학적 이성질체로 이성질체화시키는 단계;
- c. 반응 용액을 3차 아민 또는 3차 아민염과 접촉시켜 아민-이량체 첨가생성물을 형성하는 단계; 및
- d. 상기 플루오르화 화합물로부터 상기 첨가생성물을 분리하는 단계

를 포함하는 플루오르화 화합물의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 플루오르화 화합물이 퍼플루오르화 케톤인 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 친전자체가 퍼플루오르화 아실 할라이드, 퍼플루오르화 에스테르, 또는 퍼플루오르화 안하이드라이드인 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 상기 처리된 유체가 1000 ppm 미만의 이량체를 갖는 것인 방법.