



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0109404  
(43) 공개일자 2020년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 17/392 (2006.01) C07C 23/18 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 17/392 (2013.01)  
C07C 23/18 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0027930  
(22) 출원일자 2019년03월12일  
심사청구일자 2019년03월12일

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
시너스텍 주식회사  
경기도 성남시 분당구 대왕판교로395번길 8 (백현동)  
(72) 발명자  
박기호  
서울특별시 성동구 행당로3길 13, 지층  
김현중  
경기도 부천시 부흥로 150 (상동 사랑마을 벽산아파트) 1607동 704호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 다해

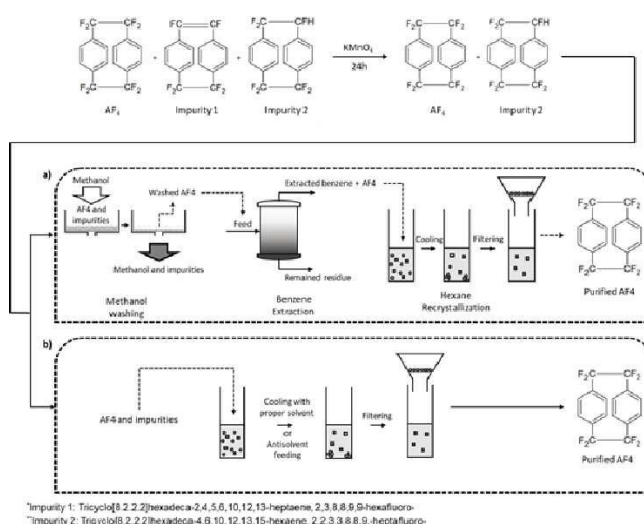
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 용매의 종류에 따른 AF4의 용해도 차이를 이용하여 parylene HT의 단량체인 AF4 제조공정 중 냉각 재결정화를 통하여 불순물을 제거할 수 있는 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 AF4(1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane)의 정제방법으로, AF4 및 불순물을 용매에 녹이는 단계; 및 상기 용매를 냉각시키는 단계를 포함하며, 상기 냉각시키는 단계에서의 온도 변화에 따른 AF4의 상기 용매에 대한 용해도(g/100g 용매) 차이는 70% 이상인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법을 제공한다.

### 대표도 - 도1



(72) 발명자

**양대륙**

서울특별시 성북구 길음로9길 40 111동 1903호 (길음동, 삼성래미안1차아파트)

**김성현**

서울특별시 강남구 영동대로 210 5동 1008호 (대치동, 쌍용아파트)

**김주현**

경기도 성남시 분당구 대왕판교로395번길 8

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

AF4(1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane)의 정제방법으로,

AF4 및 불순물을 용매에 녹이는 단계; 및

상기 용매를 냉각시키는 단계를 포함하며, 상기 냉각시키는 단계에서의 온도 변화에 따른 AF4의 상기 용매에 대한 용해도(g/100g 용매) 차이는 80% 이상인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름 또는 메탄올인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름이며, 상기 냉각시키는 단계는 섭씨 40도의 용매를 섭씨 영하 30도로 냉각시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법.

#### 청구항 4

제 3항에 있어서,

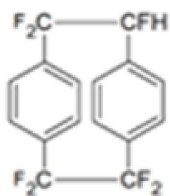
상기 섭씨 40도에서 클로로포름에 용해시킨 AF4의 용해도는 2.3358 (g/100g 용매) 이상이며, 섭씨 영하 30도에서의 용해도는 0.1751 (g/100g 용매) 이하인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 불순물은 하기의 화학식 1을 포함하는 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법.

[화학식 1]



## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 1,1,2,2,9,9,10,10-

octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용매의 종류에 따른 AF4의 용해도 차이를 이용하여 parylene HT의 단량체인 AF4 제조과정 중 냉각 재결정화를 통하여 불순물을 제거할 수 있는 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] Parylene polymer는 불활성이고, 투명하며 우수한 차단성을 지니고 있어서, 자동차, 제약, 전자제품, 반도체 산업 등 다양한 분야에서 코팅 소재로 널리 사용되는 물질이다. Parylene은 단량체의 종류에 따라 다양하게 분류가 가능하며 그중 parylene AF4는 물질 내 불소가 인하여 그 물성이 우수하기 때문에 많은 주목을 받고 있다.
- [0003] 하지만 parylene AF4의 단량체인 AF4는 물질 내 불소가 존재하여 다른 parylene 단량체에 비하여 제조과정이 더 복잡하다. 주로 AF4 물질의 제조 과정 중 발생하는 불순물은 색상을 띄고 있으므로, 코팅소재로 사용되는 AF4는 매우 높은 순도가 요구된다.
- [0004] 물질을 정제하는 분리 공정은 증류, 이온교환, 크로마토그래피 등 다양한 방법이 존재하며, 기존의 AF4 제조 공정에서 AF4의 순도를 높이기 위해 메탄올 세척, 벤젠 추출 그리고 헥산 재결정화로 이루어진 3가지 방법을 사용한다.
- [0005] 재결정화 공정은 분리 공정에서 높은 순도와 수율을 얻을 수 있는 방법으로 평가받고 있으므로, AF4가 요구하는 높은 순도를 얻기 위해서 본 발명에서 사용한 분리 방법은 재결정화 공정을 사용하였다. 재결정화 공정을 사용하기 위해서는 몇 가지 고려해야할 사항이 존재한다. 재결정화 공정에서 높은 수율을 얻기 위해서는 정제를 목표로 하는 물질의 용해도 차이가 높아야 하며, 또한 높은 순도를 얻기 위해서는 불순물의 용해도 차이가 낮아야 한다. 본 발명에서는 위 조건에 해당하는 용매를 선정하며 최종적으로 새로운 AF4 분리 공정을 제안한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) (0001) 대한민국 등록특허 제10-0544446호

## 발명의 내용

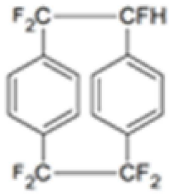
### 해결하려는 과제

- [0007] 진술한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 용매의 종류에 따른 AF4의 용해도 차이를 이용하여 parylene HT의 단량체인 AF4 제조과정 중 냉각 재결정화를 통하여 불순물을 제거할 수 있는 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 AF4(1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane) 제조 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 AF4(1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane)의 정제방법으로, AF4 및 불순물을 용매에 녹이는 단계; 및 상기 용매를 냉각시키는 단계를 포함하며, 상기 냉각시키는 단계에서의 온도 변화에 따른 AF4의 상기 용매에 대한 용해도(g/100g 용매) 차이는 80% 이상인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법을 제공한다.
- [0009] 상기 용매는 클로로포름 또는 메탄올일 수 있다.
- [0010] 상기 용매는 클로로포름이며, 상기 냉각시키는 단계는 섭씨 40도의 용매를 섭씨 영하 30도로 냉각시키는 방식으로 진행될 수 있다.
- [0011] 상기 섭씨 40도에서 클로로포름에 용해시킨 AF4의 용해도는 2.3358 (g/100g 용매) 이상이며, 섭씨 영하 30도에서의 용해도는 0.1751 (g/100g 용매) 이하일 수 있다.
- [0012] 상기 불순물은 하기의 화학식 1을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 의한 냉각 재결정화 분리 기술을 활용한 고 순도, 고 수율의 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane (AF4) 제조 방법은 불순물과 AF4간 용해도 차이가 온도에 따라 차이가 큰 용매를 이용하여, AF4의 순도를 향상시킨다. 이로써, 최종적으로 더 높은 순도와 수율의 AF4를 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 AF4의 제조방법을 나타낸 것으로 a)는 기존의 정제방법 b)는 본 발명의 정제방법을 각각 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 용매와 각 온도에 따른 AF4의 용해도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 각 용매에 따른 AF4의 냉각 재결정화 이후 순도를 표기한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 impurity1을 제거한 결과 그래프이다.

도 5는 본 발명의 기존의 공정에 의한 수율과 본발명의 일 실시예에 의한 수율을 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 실험방법을 간략히 도시한 것으로 a)는 AF4 용해도 측정을 위한 실험, b)는 p-bis(chlorodifluoromethyl)benzene (BCFMB)에서 AF4를 제조하는 방법, c)는 b)에서 제조된 AF4를 활용해서 정제 공정을 수행하고 분석하는 일련의 절차를 간략히 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0018] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예를 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 본 발명은 AF4(1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2.2]paracyclophane)의 정제방법으로, AF4 및 불순물(impurity)을 용매에 녹이는 단계; 및 상기 용매를 냉각시키는 단계를 포함하며, 상기 냉각시키는 단계에서의 온도 차이에 따른 AF4의 상기 용매에 대한 용해도(g/100g 용매) 차이는 80% 이상인 것을 특징으로 하는 AF4 정제방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 AF4 제조 및 재결정화 분리 공정 구성은 도 1에 나타나 있고 이를 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0022] 본 발명의 AF4 제조과정은 기존의 문헌과 동일한 방식으로 제조되며, KMnO<sub>4</sub> 교반이 끝난 이후 도 1의 a는 기존

문헌의 분리 방법이며, b는 본 발명의 실시예에 의한 재결정화 분리 방법이다.

[0023] AF4의 제조는 다음과 같은 방법으로 진행된다. 3necked 500mL 둥근 플라스크(Flask)에 150mL N,N-dimethylacetamide(DMA), 15.25g zinc dust를 각각 주입하고 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 활발하게 교반을 시작한다. 150mL DMA와 15.25g Zinc dust를 반응기에 주입한 다음, 질소를 1-2 분 정도 연속적으로 주입하여 반응기 내의 공기(산소)가 질소로 교체되어 산소가 없는 조건에서 교반을 시작한다. 이후 질소는 반응이 끝날 때까지 계속 주입한다. 15g p-bis(chlorodifluoromethyl)benzene (BCFMB),를 상기 둥근플라스크에 주입하고, 100℃에서 4 시간 동안 교반을 하면서 반응을 시킨다. BCFMB가 모두 반응하면 반응 용액은 노란색(yellow)으로 변화 된다.

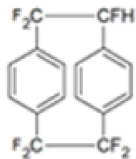
[0024] 반응 용액을 상온 까지 냉각한 후에 여과지를 이용하여 여과한다. 여과지 위에 고형물질(oligomeric solids)에 남아 있는 미량의 AF4 물질을 회수하기 위하여 12.5mL DMA로 세척(washing) 한다.

[0025] 여과 용액에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 1.25g KMnO<sub>4</sub>를 주입하여 상온에서 6시간 ~24시간 동안 교반한다. 교반한 KMnO<sub>4</sub>가 포함된 혼합 용액을 여과 용지를 이용하여 다시 여과 한다. 여과된 용액은 무색의 맑은 용액이다.

[0026] 무색의 맑은 여과 용액을 100℃ 진공 하에서 증발시켜 DMA를 제거 한다. 100℃로 가열을 시작하면서 진공 펌프를 이용하여 진공을 걸어 주어 용매인 DMA가 완전히 제거 될 때까지 건조시킨다.

[0027] 여기까지 AF4 제조 공정이 동일하며 이후 분리 공정에서 tricyclo[8.2.2.2] hexadeca-4,6,10,12,13,15-hexaene, 2,2,3,3,8,8,9,-heptafluoro- (이하 impurity2, 화학식 1)을 제거하는 공정에서 기존의 공정과 다르게 진행한다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0031] 기존의 분리 공정은 불순물이 섞인 AF4를 증류수와 차가운 메탄올로 세척(washing)한 이후 벤젠을 사용하여 추출을 진행한다. 벤젠을 증발한 이후 헥산 재 결정화 과정을 거쳐 AF4를 분리하였다.

[0032] 반면에 본 발명에서 제시하는 방법은 40℃에서 -30℃로 냉각 재결정화 공정이다. 이때 용해도의 차이는 70%이상인 것이 바람직하다. 구체적으로 클로로포름은 92.31%일 수 있으며 메탄올은 89.02%일 수 있다. 따라서 이러한 클로로포름 또는 메탄올 사용하는 경우 용해도 차이를 80%이상, 바람직하게는 85%이상으로 할 수 있어 효율적인 분리가 가능하다.

[0033] 본 발명에서 냉각 재결정화 공정에 사용할 적절한 용매를 선정하기 위하여 두 가지의 선택기준을 적용하였다. 첫째, 문헌에서 AF4 제조 공정에 자주 사용되는 용매가 선택되었는데, 이는 이들 용매에 대하여 AF4의 안정성이 확인되었으며, 또한 AF4가 용매에 녹는 것이 확인되었기 때문이다. 두 번째 기준은 이러한 용매의 녹는점 및 끓는점이 재결정화 공정을 사용하기에 적합한 온도 범위 내에 존재해야 한다는 것이다. 따라서 제시된 기준으로 선정된 용매는 클로로포름(chloroform), 메탄올(methanol), DMA, n-헥산(n-hexane), 에탄올(ethanol), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane, EDC), 아세톤(acetone) 및 톨루엔(toluene)이다.

[0034] 냉각 재결정화 공정에 적합한 용매는 정제를 목적으로 하는 물질에 대하여 온도에 따른 용해도 차이가 커야 하며, 반면에 제거하고자 하는 불순물에 대하여 온도에 따른 용해도 차이가 적어야한다. 전자는 AF4의 수율에 중요한 영향을 끼치며, 후자는 AF4의 최종 순도에 중요한 영향을 끼치게 된다.

[0035] 위 조건에서 가장 적합한 용매는 클로로포름(chloroform)이며 본 발명은 최종적으로 클로로포름(chloroform)을 사용하여 impurity2를 제거할 수 있다.

[0037] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실

시할 수 있도록 설명하기로 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 공지의 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 그리고 도면에 제시된 어떤 특징들은 설명의 용이함을 위해 확대 또는 축소 또는 단순화된 것이고, 도면 및 그 구성요소들이 반드시 적절한 비율로 도시되어 있지는 않다. 그러나 당업자라면 이러한 상세 사항들을 쉽게 이해할 것이다.

[0039] **실시예**

[0040] 도 2는 본 발명의 실시예를 나타낸 것으로 온도에 따른 AF4의 용해도를 나타낸 그래프이다.

[0041] 하기의 실험에서 용해도측정을 위한 실험은 도 6의 (a)에 나타난 방법을 이용하여 실시하였다.

[0042] 도 2를 참조하면 용매에 따라 AF4의 용해도에서 차이가 발생하며, 이를 통해 40℃에서 -30℃로 온도를 낮출 경우 용해도 차이가 가장 크게 나타나는 용매(클로로포름 및 메탄올)를 확인할 수 있다.

[0043] 실제 공정에 적용을 위하여 도 6의 (b)에 나타난 방법을 이용하여 p-bis(chlorodifluoromethyl)benzene (BCFMB)에서 AF4를 제조하였다.

[0044] 도 3은 본 발명의 실시예로서 도 2에서 찾은 온도에 따른 용해도의 차이가 큰 용매를 사용하여 AF4의 냉각 재결정화 순도를 측정한 그래프이다. Crude AF4는 냉각 재결정화 이전의 AF4이며 그 이후 EDC, 클로로포름(chloroform), 메탄올(methanol), n-헥산(n-Hexane) 4개의 용매를 사용하여 crude AF4를 정제가 진행된다. 도 3을 통해 냉각 재결정화를 진행하였을 경우 제거되는 불순물의 비율을 확인할 수 있다.

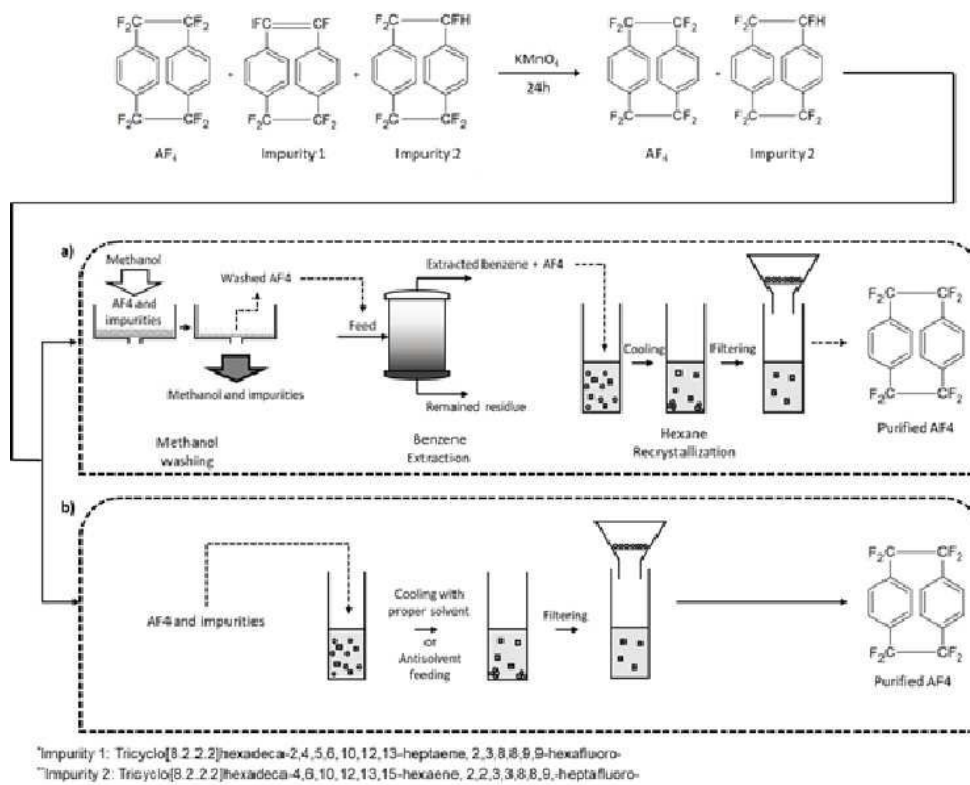
[0045] 도 4는 본 발명의 실시 예로서 도 3의 결과에서 impurity1을 제거한 결과를 나타낸 그래프이다. Impurity1의 경우 KMnO4 교반 과정을 통해 제거되는 것이 확인되었으므로, 본 발명에서 제시한 재결정화 방법의 impurity2 제거 효율을 확인하기 위하여 도 4의 실시예를 시행하였다. Impurity1을 제거한 최종 순도를 비교하였을 경우 클로로포름(chloroform)을 용매로 사용한 냉각 재결정화가 가장 높은 순도를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0046] 도 5는 본 발명의 실시예로서 기존 공정(도 1의 (a))의 수율 및 순도 결과와, 새로 제시한 냉각 재결정화 공정(도 6의 (c))의 수율 및 순도 결과를 비교한 그래프이다. 본 발명에서 클로로포름(chloroform)을 사용한 냉각 재결정화를 사용한다고 했을 때, 40℃에서 -30℃로 냉각했을 때 AF4의 순도와 수율이 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 기존의 공정을 사용하였을 경우와 비교하여 최종적으로 더 높은 순도와 수율의 AF4를 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

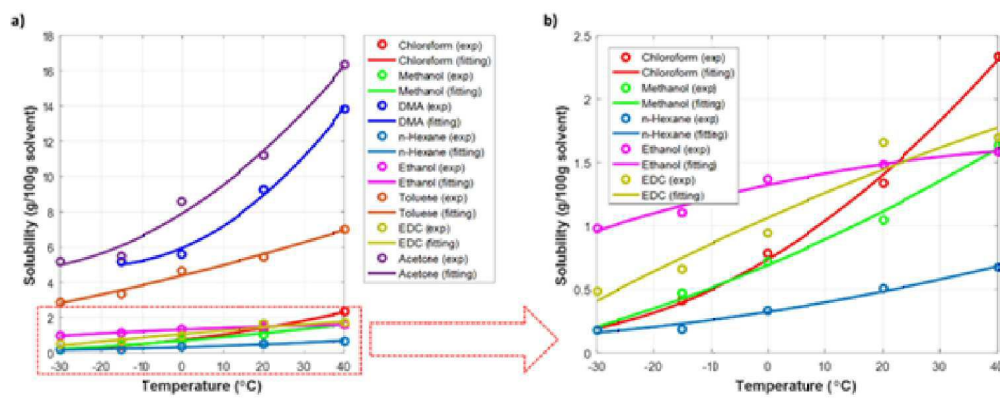
[0047] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

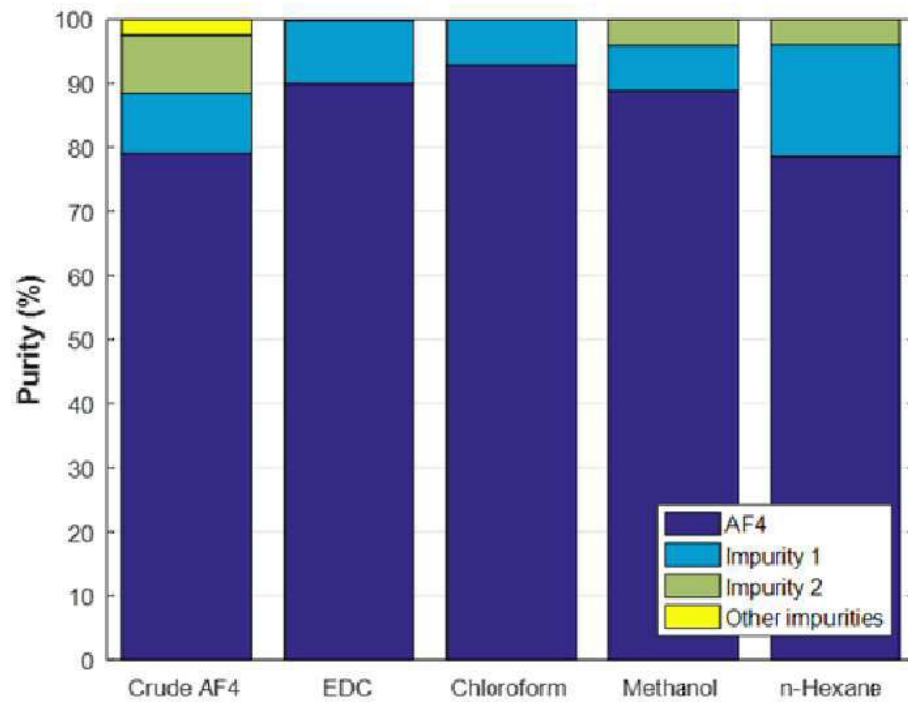
도면1



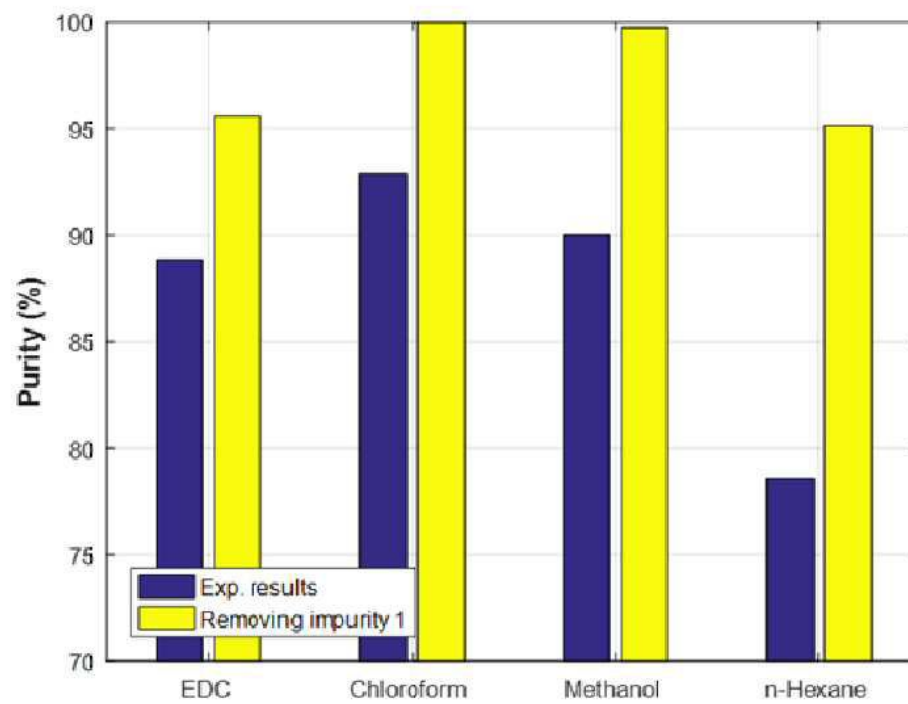
도면2



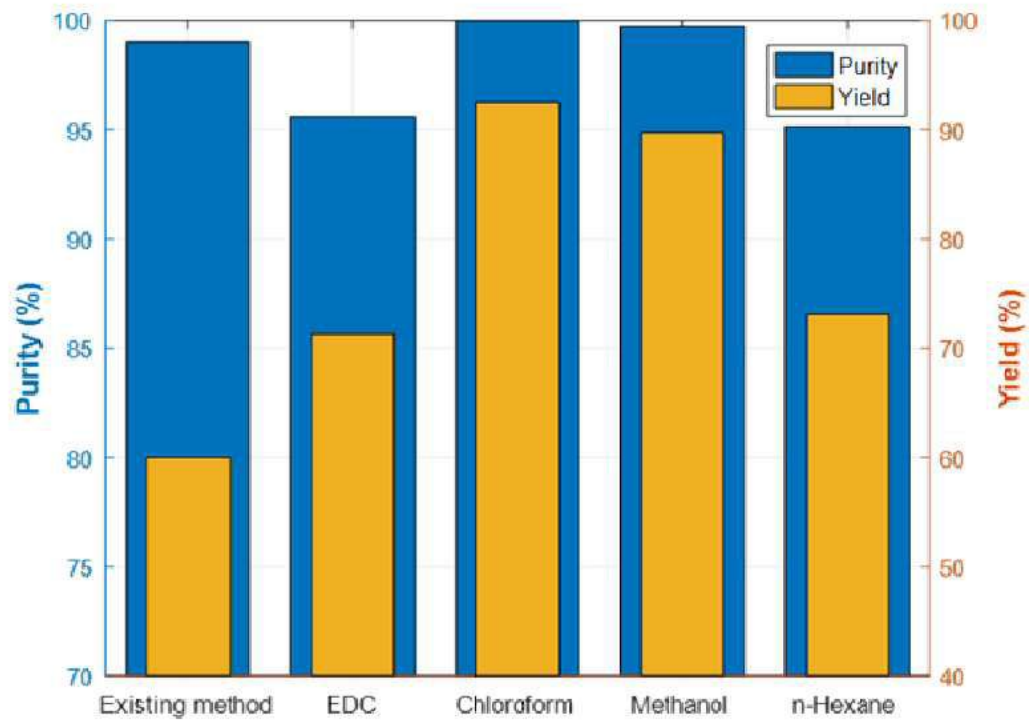
도면3



도면4



도면5



도면6

