



등록특허 10-2499303



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월10일
(11) 등록번호 10-2499303
(24) 등록일자 2023년02월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 265/30 (2006.01) *C07C 211/24* (2006.01)
C07D 207/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 265/30 (2013.01)
C07C 211/24 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7007494
- (22) 출원일자(국제) 2017년08월21일
심사청구일자 2020년08월07일
- (85) 번역문제출일자 2019년03월14일
- (65) 공개번호 10-2019-0040979
- (43) 공개일자 2019년04월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/047720
- (87) 국제공개번호 WO 2018/039096
국제공개일자 2018년03월01일
- (30) 우선권주장
62/377,879 2016년08월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
비특허: J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1975)

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

(72) 발명자
라만나 월리엄 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
불린스키 마이클 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)

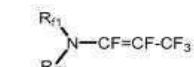
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이현준

(54) 발명의 명칭 **프로페닐아민 및 이의 제조 및 사용 방법****(57) 요 약**

조성물은 하기 일반 화학식 (1)로 나타낸 퍼플루오르화 프로페닐아민을 포함한다:



각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2} 는 (i) 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하거나; 또는 (ii) 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 고리 구조를 형성한다. 조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%의 퍼플루오르화 프로페닐아민은 E 이성질체 형태이다.

(52) CPC특허분류

C07D 207/10 (2022.08)

(72) 발명자

스미스 션 엠

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

몬테일 알렉산더 알

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

오웬스 존 지

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

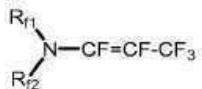
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반 화학식 (1)로 나타낸 퍼플루오르화 프로페닐아민을 포함하는 조성물로서,

[화학식 (1)]



(여기서, 각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2} 는,

(i) 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형(catenated) 헤테로원자를 포함하거나; 또는

(ii) 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 고리 구조를 형성함);

조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 70 중량%의 퍼플루오르화 프로페닐아민이 E 이성질체 형태인, 조성물.

청구항 2

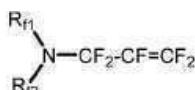
삭제

청구항 3

제1항의 조성물의 제조 방법으로서,

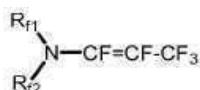
일반 화학식 (2)의 퍼플루오르화 알릴아민을 활성 이성질화 촉매와 접촉시키는 단계; 및

[화학식 (2)]



선택적 촉매 이성질화를 수행하여 일반 화학식 (1)의 1-프로페닐아민을 형성하는 단계를 포함하며,

[화학식 (1)]



화학식 (1)의 E 이성질체의 형성에 대한 선택성은 조성물 중의 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%이고,

상기 활성 이성질화 촉매는 TaF_5 , ZrF_4 , TiF_4 , NbF_5 , SbF_5 , AlCl_3 , 및 SbCl_5 로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 따른 조성물을 포함하는 작동 유체로서,

조성물은 작동 유체의 총 중량을 기준으로 적어도 25 중량%의 양으로 작동 유체 중에 존재하는, 작동 유체.

청구항 5

열 전달 장치로서,
디바이스; 및
디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함하며,
메커니즘은 제1항에 따른 조성물을 포함하는 열 전달 유체를 포함하는, 열 전달 장치.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 프로페닐아민 및 이의 제조 및 사용 방법과, 이를 포함하는 작동 유체에 관한 것이다.

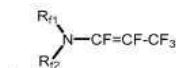
배경 기술

[0002] 다양한 프로페닐아민 화합물이, 예를 들어 T. 아베(T. Abe)의 JP 01070444A호; T. 아베의 JP 0107445A호; 및 M. 불린스키(M. Bulinski)의 국제 특허 출원 공개 WO 2015/095285호에 기재되어 있다.

발명의 내용

[0003] 일부 실시 형태에서, 조성물이 제공된다. 본 조성물은 하기 일반 화학식 (1)로 나타낸 퍼플루오르화 프로페닐 아민을 포함하며:

[0004] [화학식 (1)]



[0006] (여기서, 각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2} 는,

[0007] (i) 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형(catenated) 헤테로원자를 포함하거나; 또는

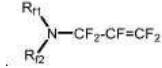
[0008] (ii) 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤�테로원자를 포함하는

고리 구조를 형성함);

[0009] 퍼플루오르화 프로페닐아민의 적어도 60 중량%는 조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 E 이성질체 형태이다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 상기에 기재된 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 본 방법은 일반 화학식 (2)의 퍼플루오르화 알릴아민을 활성 이성질화 촉매와 접촉시키는 단계;

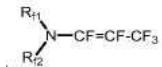
[0011] [화학식 (2)]



[0012]

및 선택적 촉매 이성질화를 수행하여 일반 화학식 (1)의 1-프로페닐아민을 형성하는 단계를 포함하며,

[0014] [화학식 (1)]



[0015]

화학식 (1)의 E 이성질체의 형성에 대한 선택성은 조성물 중의 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%이다.

[0017] 일부 실시 형태에서, 작동 유체가 제공된다. 작동 유체는 상기에 기재된 조성물을 포함한다. 상기에 기재된 조성물은 작동 유체의 총 중량을 기준으로 적어도 25 중량%의 양으로 작동 유체 중에 존재한다.

[0018]

일부 실시 형태에서, 열 전달 장치가 제공된다. 본 장치는 디바이스; 및 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함한다. 메커니즘은 상기에 기재된 조성물 또는 작동 유체를 포함하는 열 전달 유체를 포함한다.

[0019]

일부 실시 형태에서, 열 전달 방법이 제공된다. 본 방법은 디바이스를 제공하는 단계; 및 상기에 기재된 조성물 또는 작동 유체를 포함하는 열 전달 유체를 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하는 단계를 포함한다.

[0020]

본 발명의 상기 발명의 내용은 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항은 또한 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용과 청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

환경 친화적이면서 독성이 낮은 화학 화합물에 대한 증가하는 수요를 고려할 때, 환경 영향 및 독성에 있어서 추가의 감소를 제공하고, 다양한 상이한 응용(예를 들어, 열 전달, 2상 침지 냉각, 폼 블로우(foam blowing agent), 용매 세정, 침착 코팅 용매, 및 전해질 용매 및 첨가제)의 성능 요건(예를 들어, 불연성, 용해성, 안정성 및 작동 온도 범위)을 충족시킬 수 있고, 비용 효과적으로 제조될 수 있는 새로운 작동 유체에 대한 계속적인 요구가 존재하는 것으로 인식된다.

[0022]

대체로 본 발명은, 적어도 하나의 카테나형 질소 원자를 포함하고 E (또는 트랜스) 이성질체가 고도로 풍부화된 프로페닐아민 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 E-풍부화된 화합물을 제조하는 고수율 방법을 기재한다. 놀랍게도, E-풍부화된 프로페닐아민은 상응하는 Z (또는 시스) 이성질체 또는 E 이성질체와 Z 이성질체의 평형 혼합물과 대비하여 상당히 더 짧은 대기중 수명(atmospheric lifetime)을 가지며, 이에 따라 그에 상응하여 더 낮은 지구 온난화 지수를 갖는다는 것을 알아내었다. 본 발명의 프로페닐아민은 또한 일반적으로 불연성이고, 오존 파괴 지수(ozone depletion potential)가 제로이고, 안전한 취급에 적합한 낮은 독성을 제공한다.

[0023]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "카테나형 혜테로원자"는 (선형 또는 분지형 또는 고리 내의) 탄소 사슬 내의 적어도 2개의 탄소 원자에 결합되어 탄소-혜테로원자-탄소 결합을 형성하도록 하는 탄소 이외의 원자 (예를 들어, 산소, 질소 또는 횡)를 의미한다.

[0024]

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "플루오로-" (예를 들어, "플루오로알킬렌" 또는 "플루오로알킬" 또는 "플루오로카본"의 경우에서와 같이 기 또는 모이어티(moiety)에 관하여) 또는 "플루오르화"는 (i) 부분적으로 플루

오르화되어 적어도 하나의 탄소-결합된 수소 원자가 존재하는 것, 또는 (ii) 퍼플루오르화된 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "퍼플루오로-" (예를 들어, "퍼플루오로알킬렌" 또는 "퍼플루오로알킬" 또는 "퍼플루오로카본"의 경우에서와 같이 기 또는 모이어티에 관하여) 또는 "퍼플루오르화"는 완전히 플루오르화되어, 달리 지시될 수도 있는 경우를 제외하고는, 불소로 대체가능한 탄소-결합된 수소 원자가 전혀 존재하지 않는 것을 의미한다.

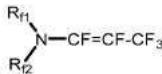
[0026] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태 ("a", "an" 및 "the")는 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 실시예에 사용된 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다.

[0027] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).

[0028] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시예에 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 실시예의 목록에 기재된 수치 파라미터는 본 발명의 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한으로, 그리고 청구된 실시예의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 보고된 유효 숫자의 수의 관점에서 그리고 통상의 반올림 기법을 적용함으로써 적어도 해석되어야 한다.

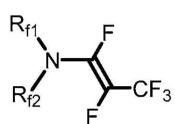
[0029] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 일반 화학식 (1)의 프로페닐아민에 관한 것이다.

[0030] [화학식 (1)]

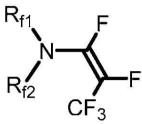


[0031]

[0032] 일반 화학식 (1)의 프로페닐아민은, 각각 일반 화학식 (1A) 및 화학식 (1B)로 하기로 나타낸 2개의 이성질체 형태, E 또는 Z 이성질체 중 하나로 존재할 수 있다.



(1A)



(1B)

[0033]

E-이성질체

Z-이성질체

[0034]

놀랍게도, E-이성질체 [일반 화학식 (1A)]는 Z 이성질체 [구조 (1B)]보다 상당히 더 짧은 대기중 수명, 및 이에 상응하여 더 낮은 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 환경 지속성 관점에서, 프로페닐아민이 더 낮은 GWP의 E-이성질체가 풍부화될 수 있다면 (따라서, 혼합물의 평균 GWP를 감소시킬 수 있다면) 유리하다.

[0035]

일부 실시 형태에서, 본 발명은 추가로 일반 화학식 (1)의 상기에 기재된 E-이성질체 풍부화된 프로페닐아민을 제조하는 방법에 관한 것이다. 그러나 지금까지, 이것은 불가능하였는데, 그 이유는, 그러한 프로페닐아민을 제조하는 모든 공지된 방법은 E 이성질체와 Z 이성질체의 혼합물을 발생시키고, 아울러 열역학적으로 더 안정한 Z 이성질체가 일반적으로 주요 이성질체로서 존재하기 때문이다. 추가적으로, E 및 Z 이성질체를 이성질화하도록 설계된 공지된 방법은 열역학적으로 더 안정한 Z 이성질체를 선호하는 경향이 있을 것이다. 또한, E 이성질체와 Z 이성질체의 비율은 전형적으로 (서로 수°C 이하 이내로) 매우 유사하며, 이에 따라 E 이성질체의 임의의 상당한 수준의 풍부화를 달성하기 위하여 불가능하거나 비실용적인 종류에 의해 분리를 수행한다. 본 발명은, 열역학적으로 덜 안정한 E 이성질체가 고도로 풍부화된 프로페닐아민, 및 전체 수율을 희생시키지 않고서 그리고 덜 바람직한 Z 이성질체의 쳐분할 필요없이 그러한 E-풍부화된 혼합물을 제조하기 위한 고수율 방법을 폭넓게 기재한다는 점에서 이러한 문제에 대한 해결책을 제공한다.

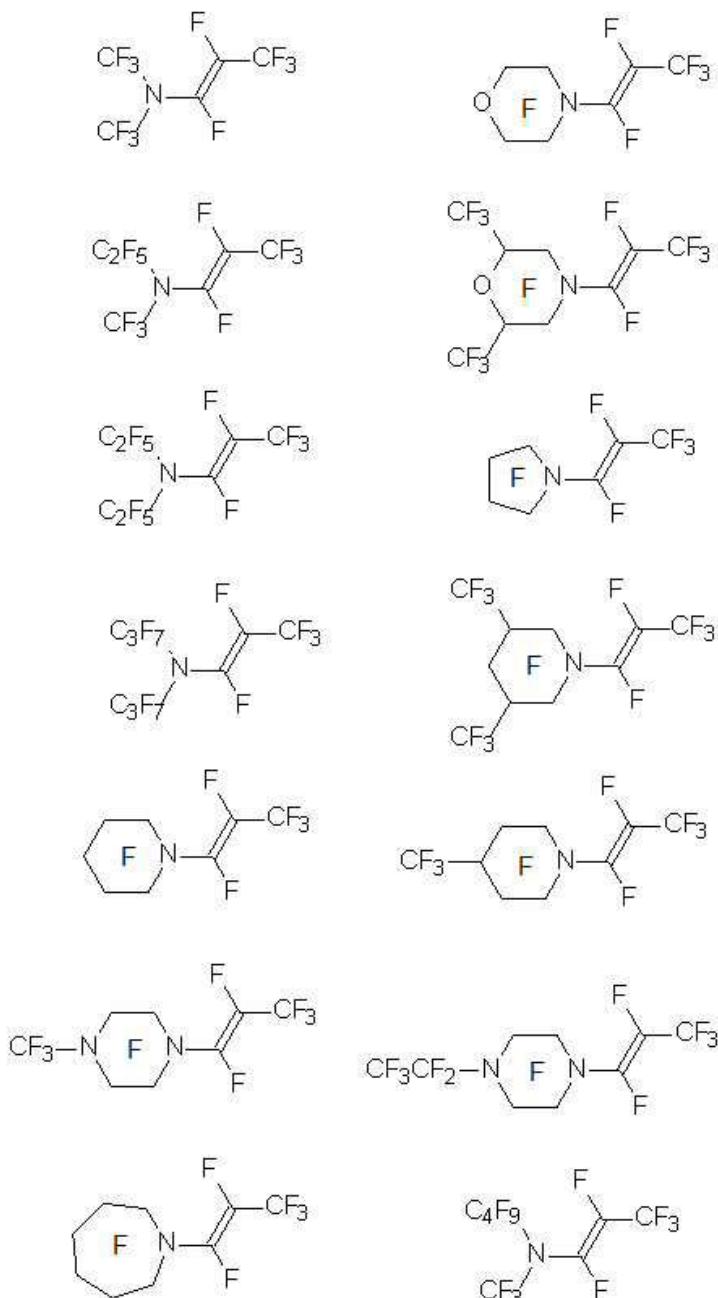
[0036]

일부 실시 형태에서, 본 발명은 일반 화학식 (1)의 프로페닐아민을 포함하는 조성물에 관한 것으로, 조성물 중의 일반 화학식 (1)의 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%, 70% 중량%, 80 중량%, 90 중량%,

95 중량% 또는 98 중량%의 프로페닐아민이 E 이성질체 (화학식 (1A)) (나머지는 Z 이성질체 (화학식 (1B)임)의 형태이다.

[0037] 예시적인 실시 형태에서, 일반 화학식 (1) 내의 R_{f1} 및 R_{f2} 는 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, R_{f1} 과 R_{f2} 는 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자, 4 내지 6개의 탄소 원자 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 고리 구조를 형성할 수 있다. 선택적으로, R_{f1} 및 R_{f2} 는 하나 이상의 카테나형 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, R_{f1} 및 R_{f2} 가 함께 결합되어, 제2 질소 혼합물을 포함하는 고리 구조를 형성하는 경우, 상기 제2 질소 혼합물은 3차일 수 있고 1 내지 3개, 또는 2개 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기에 결합될 수 있다.

[0038] 다양한 실시 형태에서, 일반 화학식 (1)의 화합물의 대표적인 예에는 하기가 포함된다:



[0039]

[0040] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 E 이성질체 풍부화된 프로페닐아민 화합물은 소수성이고, 비교적 화학적으로 비반응성이고, 열적으로 안정할 수 있다. 상기에 논의된 바와 같이, E 이성질체 풍부화된 프로페닐아민 화합물은 환경 영향이 적을 수 있다. 이러한 점에 있어서, E 이성질체 풍부화된 1-프로페닐아민 화합물은 500 미만, 300

미만, 200 미만, 100 미만, 80 미만 또는 60 미만의 지구 온난화 지수(GWP, 100년 ITH에 결침)를 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, GWP는 화합물의 구조에 기초한 화합물의 지구 온난화 지수의 상대 측정값이다. 1990년에 기후 변화에 대한 정부간 협의체(Intergovernmental Panel on Climate Change; IPCC)에 의해서 정의되고, 2007년에 개신된 바와 같은 화합물의 GWP는 특정 누적 시간 범위(integration time horizon; ITH)에 결친 CO₂ 1 킬로그램의 방출로 인한 온난화에 대한 화합물 1 킬로그램의 방출로 인한 온난화로서 계산된다.

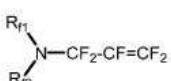
$$[0041] GWP(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_i e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} C_{CO_2} dt}$$

[0042] 이 수학식에서, a_i는 대기중의 화합물의 단위 질량 증가당 복사 강제력(그 화합물의 IR 흡광으로 인한, 대기를 통한 복사의 선속의 변화)이고, C는 화합물의 대기중 농도이며, τ는 화합물의 대기중 수명이고, t는 시간이며, i는 관심 대상인 화합물이다. 통상 허용되는 ITH는 100년이며, 이는 단기간 효과(20년)와 장기간 효과(500년 이상) 간의 타협점을 나타낸다. 대기중의 유기 화합물 i의 농도는 유사 1차 속도론(즉, 지수적 감소)을 따르는 것으로 추정된다. 동일한 시간 간격에 결친 CO₂의 농도는 대기로부터 CO₂의 교환 및 제거에 대한 더 복잡한 모델(베른(Bern) 탄소 순환 모델)을 포함한다.

[0043] 일반 화학식 (1)의 퍼플루오르화 프로페닐아민은, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 T. 아베의 JP 01070444A호; T. 아베의 JP 0107445A호; 또는 M. 불린스키의 국제 특허 출원 공개 WO 2015/095285호에 기재된 것들을 포함하여 당업계에 잘 알려진 절차를 사용하여, 적절한 질소 함유 탄화수소 카르복실레이트 유도체의 전기화학적 퍼플루오르화를 수행한 후에, 퍼플루오르화 질소-함유 카르복실레이트, 카르보닐 플루오라이드, 또는 에스테르의 탈카르복실화를 수행함으로써 제조될 수 있다. 그러나, 상기에 논의된 바와 같이, 그러한 방법들은 퍼플루오르화 E- 및 Z-1-프로페닐아민의 혼합물을 생성하며, 여기서는 열역학적으로 바람직한 Z 이성질체가 주요 성분이다.

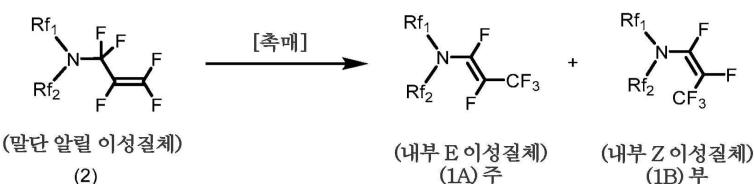
[0044] 일부 실시 형태에서, 본 발명은, 더 높은 GWP의 Z 이성질체의 처분과 관련된 비용 및 폐기물, 및 비실용적인 분리 방법에 의지함이 없이, E 이성질체가 풍부화된 일반 화학식 (1)의 프로페닐아민을 합성하는 고수율의 선택적인 방법에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 일반 화학식 (2)의 퍼플루오르화 알릴아민을 이성질화 촉매로 선택적으로 이성질화하여, 일반 화학식 (1B)의 열역학적으로 더 안정한 Z-1-프로페닐아민의 상당한 형성을 피하면서, 일반 화학식 (1A)의 E-1-프로페닐아민을 주로 형성하는 단계를 포함한다.

[0045] [화학식 (2)]



[0046] [0047] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 합성 방법은 일반 구조 (2)의 퍼플루오르화 알릴아민을 놀라울 정도로 높은 선택도로 일반 구조 (1A)의 상응하는 E-1-프로페닐아민으로 이성질화하기 위한 메커니즘을 제공하는 촉매 이성질화 공정을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 공정은 퍼플루오르화 알릴아민의 말단 올레핀을 상응하는 내부 올레핀으로 촉매 이성질화하는 것을 포함할 수 있는데, 이때 (Z 이성질체가 열역학적으로 더 안정한 이성질체이더라도) (Z와 대비하여) E 내부 올레핀 이성질체에 대해 놀라울 정도로 강한 선호도를 갖는다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 촉매 이성질화 공정은 반응도식 1에 나타낸 반응에 의해 기재될 수 있으며, 여기서 E-1-프로페닐아민은 이성질화 주생성물이고, Z-1-프로페닐아민은 이성질화 부생성물이다.



[0049]

[0050] 반응도식 1: 밀단 알릴아민의 내부 E-1-프로페닐아민으로의 선택적 촉매 이성질화

[0051]

일부 실시 형태에서, 반응도식 1에 나타낸 촉매 이성질화 공정에 사용하기 위한 촉매는, 예를 들어 TiF_4 , ZrF_4 , NbF_5 , TaF_5 , BF_3 , SbF_5 중 임의의 것 또는 전부를 포함하는 루이스산 금속 불화물 및 준금속 불화물을 포함할 수 있다. 다양한 실시 형태에서, 촉매는 TiF_4 , NbF_5 , TaF_5 , 및 SbF_5 중 임의의 것 또는 전부를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 촉매는 NbF_5 및 TaF_5 중 임의의 것 또는 전부를 포함할 수 있다. 예시적인 실시 형태에서, 전술한 촉매에 더하여 또는 대안으로서, 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 촉매는 소정의 다른 플루오르화 루이스 산(페플루오르화 루이스산 및 소정의 루이스산 혼합 클로로불화물을 포함함), 예컨대 ACF(클로로불화알루미늄), 희토류 금속 불화물(란탄족 및 악티늄족 금속 불화물을 포함함), 클로로불화안티몬($SbCl_2F_3$ 및 $SbCl_4F$ 를 포함함)뿐만 아니라 브뢴스테드산 $HsbF_6$ 를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 촉매는 루이스산 금속 염화물 및 준금속 염화물을 포함할 수 있으며, 이에는, 예를 들어 $AlCl_3$, $SbCl_5$, $TiCl_4$ 등 중 임의의 것 또는 전부가 포함된다. 후자의 루이스산 촉매는 출발 플루오르화 알릴아민에 의한 할로겐 교환 반응을 통해 원위치에서(*in situ*) 혼합 클로로불화물을 형성하고, 이를 혼합 클로로불화물은 활성 이성질화 촉매인 것으로 여겨진다. 놀랍게도, 루이스산 금속 염화물 및 준금속 염화물은 그들의 불화물 대응물(counterpart)만큼이나 효과적인 것으로 밝혀졌는데, 이는 이들 염화물이 상당히 더 낮은 재료 비용으로 입수될 수 있기 때문에 의미가 있다. 본 발명의 방법에서 촉매로서 유용한 루이스산 금속 및 준금속 불화물, 클로로불화물, 및 염화물은 란탄족 및 악티늄족 계열을 포함한 (현대의 IUPAC 규약) 주기율표의 3족 내지 15족으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 촉매는 주기율표의 4족, 5족, 13족 및 15족으로부터 선택된다.

[0052]

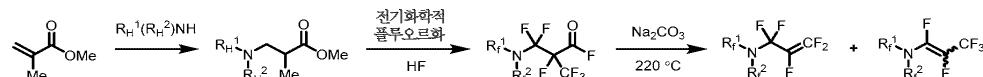
일부 실시 형태에서, 반응도식 1에 기재된 반응은 아무것도 타지 않은(neat) 상태로 (즉, 용매의 부재 하에서) 수행될 수 있지만, 필요하다면, 페플루오르화 탄화수소와 같은 불활성 용매가 또한 이용될 수 있다. 반응 온도 및 반응 시간은 사용되는 촉매에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, 일부 촉매의 경우, 저온(예를 들어, 0 °C 이하) 및 짧은 반응 시간(예를 들어, 약 1시간)이 사용될 수 있는데, 그 이유는, 더 높은 온도에서 촉매는 E/Z 이성질화를 촉매하여, 선택성의 손실을 초래할 것이기 때문이다. 추가의 예로서, 20 내지 100°C 및 그 이상의 반응 온도가 사용되어, 대략 1 내지 20시간 또는 그보다 더 짧은 기간 내에 이성질화 반응이 완료되거나 거의 완료되도록 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 촉매를 사용하는 경우, 반응도식 1의 촉매 이성질화 공정은 무시할 수 있는 부반응과 함께 진행될 수 있으며, 이에 따라 검출가능한 부산물이 전혀 형성되지 않거나 비교적 적게(5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만 또는 1 중량% 미만) 형성되는데, 이들은 그렇지 않으면 프로페닐아민 생성물을 오염시킬 수 있을 것이다.

[0053]

일부 실시 형태에서, 일반 화학식 (2)의 페플루오르화 알릴아민은 T. 아베의 JP 01070444A호; 및 T. 아베의 JP 0107445A호(이들 둘 모두는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함됨)에 기재되고 반응도식 2에 기재된 방법을 포함한 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 제1 단계는 메틸 메타크릴레이트에 대한 2차 아민($R_H^1(R_H^2)NH$)의 마이클 첨가(Michael addition)로 이루어진다. 각각의 베타-아미노에스테르는 전기화학적 플루오르화를 거쳐서 원하는 페플루오르화 산 불화물 중간체를 제공하며, 이는 Na_2CO_3 의 존재 하에서 열분해를 거쳐서 페플루오르화 알릴아민 및 페플루오르화 1-아미노프로펜의 혼합물을 제공한다. 원하는 페플루오르화 알릴아민 생성물은 종류에 의해 정제될 수 있으며, 플루오로중합체 합성을 위한(문헌[Y. Hayakawa et al. *Polymer* 1995, 36, 2807]) 그리고 비스(트라이플루오로메틸)아미노-옥실 시약에 의한 첨가(문헌[G. Newsholme et al. *J. Fluorine Chem.* 1994, 69, 163])를 위한 순수한 형태로 사용되어 왔다.

[0054]

[반응도식 2]



[0055]

일부 실시 형태에서, 본 발명은 추가로, 주요 성분으로서 상기에 기재된 프로페닐아민 화합물을 포함하는 작동 유체에 관한 것이다. 예를 들어, 작동 유체는 작동 유체의 총 중량을 기준으로 적어도 25 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 적어도 99 중량%의 상기에 기재된 프로페닐아민 화합물을 포함할 수 있다. 프로페닐아민 화합물에 더하여, 작동 유체는 작동 유체의 총 중량을 기준으로 총 최대 75 중량%, 최대 50 중량%, 최대 30 중량%, 최대 20 중량%, 최대 10 중량%, 또는 최대 5 중량%의 하나 이상의 하기 성분을 포함할 수 있다: 알코올, 에테르, 알칸, 알켄, 할로알켄, 페플루오로카본, 페플루오르화 3차 아민, 페플루오로에테르, 사이클로알칸, 에스테르, 케톤, 옥시란, 방향족 물질, 실록산, 하이

드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 하이드로플루오로에테르, 또는 이들의 혼합물. 그러한 추가 성분은 특정 용도를 위해 조성물의 특성을 변경 또는 향상시키도록 선택될 수 있다.

[0057] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 추가로, 디바이스, 및 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함하는 열 전달 장치에 관한 것이다. 열을 전달하기 위한 메커니즘은 본 발명의 1-프로페닐아민 화합물을 포함하는 열 전달 작동 유체를 포함할 수 있다.

[0058] 제공되는 열 전달 장치는 디바이스를 포함할 수 있다. 디바이스는 미리 결정된 온도 또는 온도 범위에서 냉각, 가열 또는 유지되는 구성요소, 공작물, 조립체 등일 수 있다. 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, 패키징된 그리고 패키징되지 않은 반도체 디바이스, 레이저, 화학 반응기, 연료 전지, 열 교환기, 및 전기화학 전지가 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 디바이스는 칠러(chiller), 히터 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0059] 또 다른 실시 형태에서, 디바이스는 마이크로프로세서를 비롯한 프로세서와 같은 전자 디바이스를 포함할 수 있다. 이를 전자 디바이스가 더 강력해질수록, 단위 시간당 발생되는 열의 양이 증가한다. 따라서, 열 전달 메커니즘은 프로세서 성능에서 중요한 역할을 한다. 열 전달 유체는 전형적으로 낮은 독성, 난연성(또는 불연성) 및 낮은 환경적 영향뿐만 아니라 양호한 열 전달 성능, (냉각판을 사용하는 것과 같은) "간접 접촉" 응용에 사용되더라도) 양호한 전기적 상용성을 갖는다. 양호한 전기적 상용성은 열 전달 유체 후보가 높은 절연 강도, 높은 체적 저항성 및 극성 재료에 대해 불량한 용해성을 나타낸다는 것을 시사한다. 추가적으로, 열 전달 유체는 양호한 기계적 상용성을 나타내어야 하는데, 즉 열 전달 유체는 불리한 방식으로 구조의 전형적인 재료에 영향을 주지 말아야 한다.

[0060] 제공되는 장치는 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함할 수 있다. 이 메커니즘은 열 전달 유체를 포함할 수 있다. 열 전달 유체는 본 발명의 하나 이상의 1-프로페닐아민 화합물을 포함할 수 있다. 열 전달 메커니즘은 디바이스와 열 접촉된 상태로 배치함으로써 열이 전달될 수 있다. 열 전달 메커니즘은, 디바이스와 열 접촉된 상태로 배치된 때에, 디바이스로부터 열을 제거하거나 디바이스에 열을 제공하거나, 또는 디바이스를 선택된 온도 또는 온도 범위에서 유지한다. (디바이스로부터 또는 디바이스로의) 열 흐름의 방향은 디바이스와 열 전달 메커니즘 사이의 상대적인 온도 차이에 의해 결정된다.

[0061] 열 전달 메커니즘은 열 전달 유체를 관리하기 위한 설비를 포함할 수 있는데, 이에는 펌프, 밸브, 유체 보관 시스템, 압력 제어 시스템, 응축기, 열 교환기, 열원, 히트 싱크(heat sink), 냉동 시스템, 능동 온도 제어 시스템 및 수동 온도 제어 시스템이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 적합한 열 전달 메커니즘의 예에는 플라즈마 강화 화학 증착(PECVD) 도구 내의 온도 제어형 웨이퍼 척(wafer chuck), 다이(die) 성능 시험용 온도-제어형 시험 헤드, 반도체 공정 장비 내의 온도 제어형 작업 구역, 열 충격 시험조용 액체 저장소 및 항온조가 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 에칭기(etcher), 애싱기(ahser), PECVD 챔버, 증기상 솔더링 디바이스 및 열 충격 시험기와 같은 일부 시스템에서, 원하는 상한 작동 온도는 170°C 만큼 높거나, 200°C 만큼 높거나, 또는 심지어 230°C 만큼 높을 수 있다.

[0062] 열 전달 메커니즘은 디바이스와 열 접촉된 상태로 배치함으로써 열이 전달될 수 있다. 열 전달 메커니즘은, 디바이스와 열 접촉된 상태로 배치된 때에, 디바이스로부터 열을 제거하거나 디바이스에 열을 제공하거나, 또는 디바이스를 선택된 온도 또는 온도 범위에서 유지한다. (디바이스로부터 또는 디바이스로의) 열 흐름의 방향은 디바이스와 열 전달 메커니즘 사이의 상대적인 온도 차이에 의해 결정된다. 또한, 제공되는 장치는 냉동 시스템, 냉각 시스템, 시험 장비 및 기계 가공 장비를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제공되는 장치는 항온조 또는 열 충격 시험조일 수 있다.

[0063] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 소화(fire extinguishing) 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물 및 하나 이상의 공소화제(co-extinguishing agent)를 포함할 수 있다.

[0064] 예시적인 실시 형태에서, 공소화제에는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로폴리에테르, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 하이드로브로모카본, 요오도플루오로카본, 플루오르화 케톤, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르, 하이드로플루오로에테르, 하

이드로플루오로폴리에테르, 클로로플루오로카본, 브로모플루오로카본, 브로모클로로플루오로카본, 요오도플루오로카본, 하이드로브로모플루오로카본, 플루오르화 케톤, 하이드로브로모카본, 플루오르화 올레핀, 하이드로플루오로올레핀, 플루오르화 셀론, 플루오르화 비닐에테르, 불포화 플루오로-에테르, 브로모플루오로올레핀, 클로로플루오로올레핀, 요오도플루오로올레핀, 플루오르화 비닐 아민, 플루오르화 아미노프로펜 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

[0065] 그러한 공소화제는 특정 유형 (또는 크기 또는 위치)의 화재에 대하여 소화 조성물의 소화 역량을 향상시키거나 물리적 특성을 변경하기 위하여 (예를 들어, 추진체로서 작용함으로써 도입 속도를 변경함) 선택될 수 있으며, 바람직하게는, 생성되는 조성물이 공기 중에서 자연성 혼합물을 형성하지 않도록 하는 비(공소화제 대 프로페닐 아민 화합물의 비)로 이용될 수 있다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 프로페닐아민 화합물 및 공소화제는 화재를 진압하거나 소화하기에 충분한 양으로 소화 조성물 중에 존재할 수 있다. 프로페닐아민 화합물 및 공소화제는 약 9:1 내지 약 1:9의 중량비일 수 있다.

[0067] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 랭킨 사이클(Rankine cycle)에서 열 에너지를 기계 에너지로 전환하는 장치에 관한 것이다. 본 장치는 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 작동 유체를 포함할 수 있다. 본 장치는 작동 유체를 기화시켜, 기화된 작동 유체를 형성하는 열원, 기화된 작동 유체가 통과함으로써 열 에너지를 기계 에너지로 전환하는 터빈, 기화된 작동 유체가 터빈을 통과한 후 기화된 작동 유체를 냉각시키는 응축기, 및 작동 유체를 재순환시키는 펌프를 추가로 포함할 수 있다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 랭킨 사이클에서 열 에너지를 기계 에너지로 전환하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 열원을 사용하여 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 작동 유체를 기화시켜, 기화된 작동 유체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열은 증발기 또는 보일러에서 열원으로부터 작동 유체로 전달된다. 기화된 작동 유체는 가압될 수 있고, 팽창에 의해서 일을 하는 데 사용될 수 있다. 열원은 화석 연료로부터와 같은 임의의 형태, 예를 들어, 오일, 석탄 또는 천연 가스일 수 있다. 추가로, 일부 실시 형태에서, 열원은 원자력 발전, 태양열 발전 또는 연료 전지로부터 유래할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 열은 그렇지 않다면 대기로 손실될, 다른 열 전달 시스템으로부터의 "폐열"일 수 있다. 일부 실시 형태에서, "폐열"은 제2 랭킨 사이클 시스템으로부터 또는 제2 랭킨 사이클 내의 응축기 또는 다른 냉각 디바이스로부터 회수된 열일 수 있다.

[0069] "폐열"의 추가 공급원은 메탄 가스가 발생되는 쓰레기 매립지(landfill)에서 발견될 수 있다. 환경에 메탄 가스가 공급되어, 지구 온난화의 원인이 되는 것을 방지하기 위해서, 쓰레기 매립지에서 생성되는 메탄 가스는 지구 온난화 지수의 관점에서 메탄보다 환경에 덜 유해한 이산화탄소와 물을 생성하는 "화염"의 방식으로 연소될 수 있다. 제공되는 방법에서 유용할 수 있는 "폐열"의 다른 공급원은 지열 공급원 및 다른 유형의 엔진, 예컨대 배기 가스 중에 그리고 냉각 액체, 예컨대 물 및 윤활제에 상당한 열을 발생하는 가스 터빈 엔진으로부터의 열이다.

[0070] 제공되는 방법에서, 기화된 작동 유체는 가압된 작동 유체를 기계 에너지로 전환시킬 수 있는 디바이스를 통해 팽창될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기화된 작동 유체는 기화된 작동 유체 팽창의 압력으로부터 샤프트를 회전시킬 수 있는 터빈을 통해 팽창된다. 이어서, 터빈을 사용하여 기계적 일을 할 수 있고, 예컨대 일부 실시 형태에서, 발전기를 작동시켜 전기를 발생시킬 수 있다. 다른 실시 형태에서, 터빈을 사용하여 벨트, 훨, 기어, 또는 부착되거나 연결된 디바이스에서 사용하기 위해서 기계적 일 또는 에너지를 전달할 수 있는 다른 디바이스를 구동시킬 수 있다.

[0071] 기화된 작동 유체가 기계 에너지로 전환된 후, 기화된 (그리고 이제 팽창된) 작동 유체는 냉각원을 사용하여 응축되어 재사용을 위해서 액화될 수 있다. 응축기에 의해서 방출된 열은 동일한 또는 다른 랭킨 사이클 시스템으로의 재순환을 비롯한 다른 목적을 위해서 사용되어 에너지를 절약할 수 있다. 최종적으로, 응축된 작동 유체는 폐쇄 시스템에서의 재사용을 위해서 펌프에 의해 보일러 또는 증발기로 다시 펌핑될 수 있다.

[0072] 유기 랭킨 사이클 작동 유체에 대해 요구되는 열역학적 특성은 당업자에게 잘 알려져 있고, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2010/0139274호 (지호스키(Zyhowski) 등)에 논의되어 있다. 열원의 온도와 응축된 액체 또는 응축 후 제공되는 히트 싱크의 온도 사이의 차이가 클수록, 랭킨 사이클 열역학 효율이 더 크다. 열역학 효율은 작동 유체를 열원 온도에 매칭시키는 것에 의해 영향을 받는다. 작동 유체의 증발 온도가 공급원 온도에 가까울수록, 시스템의 효율이 더 크다. 톨루엔은, 예를 들어 79°C 내지 약 260°C의 온도 범위에서 사용될 수 있지만, 톨루엔은 독성 및 자연성 문제를 갖는다. 유체, 예컨대 1,1-다이클로로-2,2,2-트라이플루오로에탄 및

1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판이 이러한 온도 범위에서 대안으로서 사용될 수 있다. 그러나, 1,1-다이클로로-2,2,2-트라이플루오로에탄은 300°C 미만에서 독성 화합물을 형성하고, 약 93°C 내지 약 121°C의 증발 온도로 제한될 필요가 있을 수 있다. 따라서, 가스 터빈 및 내연 기관 배기 가스와 같은 공급원 온도가 작동 유체에 더 우수하게 매칭될 수 있도록 더 높은 임계 온도를 갖는 다른 환경 친화적 랭킨 사이클 작동 유체에 대한 요구가 있다.

[0073] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 폼(foam)의 생성 및 특히 폴리우레탄 폼 및 폐놀계 폼의 제조에 있어서 핵화제로서의 본 발명의 프로페닐아민 화합물의 용도에 관한 것이다. 이와 관련하여, 일부 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 발포성 중합체 또는 이의 전구체 조성물, 및 본 발명의 1-프로페닐아민 화합물을 포함하는 하나 이상의 핵화제를 포함하는 발포성 조성물에 관한 것이다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 중합체를 발포하기 위해 기화되는 액체 또는 기체 발포제, 또는 중합체를 발포하기 위해 원위치에서 발생되는 기체 발포제를 포함한 다양한 발포제가 제공되는 발포성 조성물에서 사용될 수 있다. 발포제의 예시적인 예에는 하이드로클로로플루오로카본(HCFC), 하이드로플루오로카본(HFC), 하이드로클로로카본(HCC), 요오도플루오로카본(IFC), 탄화수소, 하이드로플루오로올레핀(HFO) 및 하이드로플루오로에테르(HFE)가 포함된다. 제공되는 발포성 조성물에 사용하기 위한 발포제는 대기압에서 약 -45°C 내지 약 100°C의 비점을 가질 수 있다. 전형적으로, 발포제는 대기압에서 약 15°C 이상, 더욱 전형적으로는 약 20°C 내지 약 80°C의 비점을 갖는다. 발포제는 약 30°C 내지 약 65°C의 비점을 가질 수 있다. 사용될 수 있는 발포제의 추가의 예시적인 예에는 약 5 내지 약 7개의 탄소 원자를 갖는 지방족 및 지환족 탄화수소, 예컨대 n-펜탄 및 사이클로펜탄, 에스테르, 예컨대 메틸 포르메이트, HFC, 예컨대 CF₃CF₂CHFCHFCF₃, CF₃CH₂CF₂H, CF₃CH₂CF₂CH₃, CF₃CF₂H, CH₃CF₂H (HFC-152a), CF₃CH₂CH₂CF₃ 및 CHF₂CF₂CH₂F, HCFC, 예컨대 CH₃CCl₂F, CF₃CHCl₂, 및 CF₂HCl, HCC, 예컨대 2-클로로프로판, 및 IFC, 예컨대 CF₃I, 및 HFE, 예컨대 C₄F₉OCH₃ 및 HFO, 예컨대 CF₃CF=CH₂, CF₃CH=CHF, CF₃CH=CHCl 및 CF₃CH=CHCF₃가 포함된다. 소정 제형에서는, 물과 발포 전구체(foam precursor), 예컨대 아이소시아네이트의 반응으로부터 발생된 CO₂가 발포제로서 사용될 수 있다.

[0075] 다양한 실시 형태에서, 제공되는 발포성 조성물은 또한 하나 이상의 발포성 중합체 또는 이의 전구체 조성물을 포함할 수 있다. 제공되는 발포성 조성물에 사용하기에 적합한 발포성 중합체에는, 예를 들어, 폴리올레핀, 예컨대 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드) 및 폴리에틸렌이 포함된다. 종래의 압출 방법을 사용하여 스티렌 중합체로부터 폼을 제조할 수 있다. 발포제 조성물을 압출기 내의 열-가소화(heat-plastified) 스티렌 중합체 스트립 내로 주입하고 압출 전에 그와 혼합하여 폼을 형성할 수 있다. 적합한 스티렌 중합체의 대표적인 예에는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 고리-알킬화 스티렌 및 고리-할로겐화 스티렌의 고체 단일중합체뿐만 아니라, 이를 단량체와 소량의 다른 용이하게 공중합 가능한 올레핀계 단량체, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산, N-비닐카르바졸, 부타디엔 및 다이비닐벤젠의 공중합체가 포함된다. 적합한 비닐 클로라이드 중합체에는, 예를 들어, 비닐 클로라이드 단일 중합체 및 비닐 클로라이드와 다른 비닐 단량체의 공중합체가 포함된다. 에틸렌 단일중합체 및 에틸렌파, 예를 들어, 2-부텐, 아크릴산, 프로필렌 또는 부타디엔의 공중합체가 또한 유용할 수 있다. 상이한 유형의 중합체들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0076] 다양한 실시 형태에서, 본 발명의 발포성 조성물은 핵화제 대 발포제의 물비가 1:50, 1:25, 1:9, 또는 1:7, 1:3 또는 1:2 이하일 수 있다.

[0077] 폼 제형의 다른 종래의 성분이, 선택적으로, 본 발명의 발포성 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 가교결합제 또는 사슬 연장제, 폼-안정제 또는 계면활성제, 촉매 및 난연제가 사용될 수 있다. 다른 가능한 성분에는 충전제(예를 들어, 카본 블랙), 착색제, 살진균제, 살균제, 산화방지제, 보강제, 정전지 방지제 및 다른 첨가제 또는 가공 보조제가 포함된다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 발포성 중합체 또는 이의 전구체 조성물 및 상기에 기재된 바와 같은 핵화제의 존재 하에서 적어도 하나의 기체 발포제를 발생시키거나 적어도 하나의 액체 또는 기체 발포제를 기화시킴으로써 중합체 폼이 제조될 수 있다. 추가의 실시 형태에서, 상기에 기재된 바와 같은 핵화제, 적어도 하나의 유기 폴리아이소시아네이트, 및 적어도 2개의 반응성 수소 원자를 함유하는 적어도 하나의 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 발포제를 (예를 들어, 전구체 반응열을 이용하여) 기화시킴으로써, 제공되는 발포성 조성물을 사용하여 중합체 폼을 제조할 수 있다. 폴리아이소시아네이트계 폼의 제조에 있어서, 일반적으로 폴리아이소시아네이트, 반응성 수소-함유 화합물 및 발포제 조성물을 조합하고, (예를 들어, 다양한 공지된 유형의 믹싱 헤

드 및 분무 장치 중 임의의 것을 사용하여) 완전히 혼합하고, 셀형 중합체로 팽창 및 경화되게 할 수 있다. 폴리아이소시아네이트와 반응성 수소-함유 화합물의 반응 전에, 발포성 조성물의 소정의 성분들을 예비혼합하는 것이 흔히 편리하나, 반드시 필요한 것은 아니다. 예를 들어, 반응성 수소-함유 화합물, 발포제 조성물 및 폴리아이소시아네이트를 제외한 임의의 다른 성분(예를 들어, 계면활성제)을 먼저 블렌딩한 후, 얻어진 혼합물을 폴리아이소시아네이트와 조합하는 것이 흔히 유용하다. 대안적으로, 발포성 조성물의 모든 성분을 별도로 도입할 수 있다. 반응성 수소-함유 화합물의 전부 또는 일부를 폴리아이소시아네이트와 예비-반응시켜 예비중합체를 형성하는 것이 또한 가능하다.

[0079] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 유전성 유체뿐만 아니라, 그러한 유전성 유체를 포함하는 전기 디바이스(예를 들어, 커패시터, 스위치 기어, 변압기 또는 전기 케이블 또는 버스(bus))에 관한 것이다. 본 출원의 목적상, 용어 "유전성 유체"는 액체 유전체 및 기체 유전체 둘 모두를 포함한다. 기체 또는 액체인, 유체의 물리적 상태는 이것이 사용되는 전기 디바이스의 온도 및 압력의 작동 조건에서 측정된다.

[0080] 일부 실시 형태에서, 유전성 유체는 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물, 및 선택적으로 하나 이상의 제2 유전성 유체를 포함한다. 적합한 제2 유전성 유체에는, 예를 들어, 공기, 질소, 헬륨, 아르곤 및 이산화탄소 또는 이들의 조합이 포함된다. 제2 유전성 유체는 비응축 가스 또는 불활성 가스일 수 있다. 일반적으로, 제2 유전성 유체는 증기압이 25°C에서 또는 전기 디바이스의 작동 온도에서 70 kPa 이상이 되게 하는 양으로 사용될 수 있다.

[0081] 본 출원의 유전성 유체는 전기 절연을 위해 그리고 전기 에너지의 송전 및 분배에 사용되는 아크 켄칭(arc quenching) 및 전류 차단 장비를 위해 유용하다. 일반적으로, 본 발명의 유체가 사용될 수 있는 3가지 주요 유형의 전기 디바이스가 있다: (1) 가스-절연 회로 차단기 및 전류-차단 장비, (2) 가스-절연 송전선, 및 (3) 가스-절연 변압기. 그러한 가스-절연 장비는 전력 송전 및 분배 시스템의 주요 구성요소이다.

[0082] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 기체 유전체가 전극들 사이의 공간을 충전하도록 서로 이격된 금속 전극을 포함하는, 커패시터와 같은, 전기 디바이스를 제공한다. 전기 디바이스의 내부 공간은 또한 기체 유전성 유체와 평형을 이루는 액체 유전성 유체의 저장소를 포함할 수 있다. 따라서, 저장소는 유전성 유체의 임의의 손실을 보충할 수 있다.

[0083] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 용매 조성물, 및 용매 조성물 중에 용해될 수 있거나 분산될 수 있는 하나 이상의 코팅 재료를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0084] 다양한 실시 형태에서, 코팅 조성물의 코팅 재료는 안료, 윤활제, 안정제, 접착제, 산화방지제, 염료, 중합체, 약제, 이형제, 무기 산화물 등, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 코팅 재료에는 퍼플루오로폴리에테르, 탄화수소, 및 실리콘 윤활제; 테트라플루오로에틸렌의 비정질 공중합체; 폴리테트라플루오로에틸렌; 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 적합한 코팅 재료의 추가의 예에는 이산화티탄, 산화철, 산화마그네슘, 퍼플루오로폴리에테르, 폴리실록산, 스테아르산, 아크릴 접착제, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌의 비정질 공중합체 또는, 이들의 조합이 포함된다.

[0085] 일부 실시 형태에서, 상기에 기재된 코팅 조성물은 코팅 침착에 유용할 수 있으며, 여기서 프로페닐아민 화합물은 코팅 재료를 위한 담체로서 기능하여 기재의 표면 상으로의 재료의 침착을 가능하게 한다. 이와 관련하여, 본 발명은 또한 코팅 조성물을 사용하여 기재 표면 상에 코팅을 침착하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 기재의 적어도 한쪽 표면의 적어도 일부분에 (a) 하나 이상의 1-프로페닐아민 화합물을 함유하는 용매 조성물; 및 (b) 용매 조성물 중에 용해될 수 있거나 분산될 수 있는 하나 이상의 코팅 재료를 포함하는 액체 코팅 조성물의 코팅을 적용하는 단계를 포함한다. 용매 조성물은 하나 이상의 공분산제(co-dispersant) 또는 공용매 및/또는 하나 이상의 첨가제(예를 들어, 계면활성제, 착색제, 안정제, 산화방지제, 난연제 등)를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이 방법은 예를 들어, (예를 들어, 열 또는 전기의 적용에 의해 보조될 수 있는) 증발을 허용하여, 용매 조성물을 코팅으로부터 제거하는 단계를 추가로 포함한다.

[0086] 다양한 실시 형태에서, 코팅 조성물을 형성하기 위해, 코팅 조성물의 성분들(즉, 프로페닐아민 화합물(들), 코팅 재료(들) 및 임의의 공분산제(들) 또는 공용매(들))은 코팅 재료를 용해, 분산 또는 유화시키는 데 사용되는 임의의 종래의 혼합 기술에 의해, 예를 들어 기계적 교반, 초음파 교반, 수동 교반 등에 의해 조합될 수 있다. 용매 조성물 및 코팅 재료(들)는 원하는 코팅 두께에 따라 임의의 비로 조합될 수 있다. 예를 들어, 코팅 재료(들)는 코팅 조성물의 약 0.1 내지 약 10 중량%를 구성할 수 있다.

- [0087] 예시적인 실시 형태에서, 본 발명의 침착 공정은 임의의 종래의 기술에 의해 코팅 조성물을 기재에 적용함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 기재 상으로 브러싱되거나 (예를 들어, 에어로졸로서) 분무될 수 있거나, 기재는 스핀-코팅될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기재는 조성물 중의 침지에 의해 코팅될 수 있다. 침지는 임의의 적합한 온도에서 수행될 수 있으며, 임의의 편리한 길이의 시간 동안 유지될 수 있다. 기재가 카테터와 같은 배관이고, 조성물이 내강 벽을 코팅함을 보장하는 것이 요구되는 경우, 감압을 적용함으로써 조성물을 내강 내로 흡인할 수 있다.
- [0088] 다양한 실시 형태에서, 코팅이 기재에 적용된 후, 용매 조성물은 코팅으로부터 (예를 들어, 증발에 의해) 제거될 수 있다. 원한다면, 증발 속도는 감압 또는 약간의 열을 적용함으로써 가속화될 수 있다. 코팅은 임의의 적절한 두께를 가질 수 있고, 실제로, 두께는 코팅 재료의 점도, 코팅이 적용되는 온도, 및 (침지가 이용되는 경우) 회수율(rate of withdrawal)과 같은 요인에 의해 결정될 것이다.
- [0089] 유기 기재 및 무기 기재 둘 모두가 본 발명의 방법에 의해 코팅될 수 있다. 기재의 대표적인 예에는 금속, 세라믹, 유리, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 면, 실크, 모피, 스웨이드, 가죽, 리넨 및 양모와 같은 천연 섬유 (및 이로부터 유도된 천(fabric)), 폴리에스테르, 레이온, 아크릴류, 나일론 또는 이들의 블렌드와 같은 합성 섬유 (및 천), 천연 섬유와 합성 섬유의 블렌드를 포함하는 천, 및 전술한 재료들의 복합재가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 코팅될 수 있는 기재는, 예를 들어, 퍼플루오로폴리에테르 유후제를 갖는 자기 하드 디스크 또는 전기 커넥터 또는 실리콘 유후제를 갖는 의료 디바이스를 포함한다.
- [0090] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물 및 하나 이상의 공용매를 포함하는 세정 조성물에 관한 것이다.
- [0091] 일부 실시 형태에서, 프로페닐아민 화합물은 프로페닐아민 화합물 및 공용매(들)의 총 중량을 기준으로 50 중량% 초과, 60 중량% 초과, 70 중량% 초과 또는 80 중량% 초과의 양으로 존재할 수 있다.
- [0092] 다양한 실시 형태에서, 세정 조성물은 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 계면활성제에는 플루오르화 올레핀에 충분히 용해될 수 있고, 오물을 용해하거나, 분산시키거나, 끓김으로써 오물 제거를 촉진하는 계면활성제가 포함된다. 하나의 유용한 계면활성제 부류는 친수성-친유성 평형(HLB) 값이 약 14 미만인 비이온성 계면활성제이다. 예에는 에톡실화 알코올, 에톡실화 알킬 폐놀, 에톡실화 지방산, 알킬아릴설포네이트, 글리세롤 에스테르, 에톡실화 플루오로알코올 및 플루오르화 설폰아미드가 포함된다. 하나의 계면활성제가 세정 조성물에 첨가되어 유성(oily) 오물 제거를 촉진하고, 다른 것이 첨가되어 수용성 오일 제거를 촉진하는, 상보적인 특성을 갖는 계면활성제들의 혼합물이 사용될 수 있다. 사용되는 경우, 계면활성제는 오물 제거를 촉진하기에 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 전형적으로, 계면활성제는 세정 조성물의 약 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.2 내지 2.0 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0093] 예시적인 실시 형태에서, 공용매에는 알코올, 에테르, 알칸, 알켄, 할로알켄, 퍼플루오로카본, 퍼플루오르화 3차 아민, 퍼플루오로에테르, 사이클로알칸, 에스테르, 케톤, 옥시란, 방향족 물질, 할로방향족 물질, 실록산, 하이드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 하이드로플루오로에테르, 또는 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 세정 조성물에 사용될 수 있는 공용매의 대표적인 예에는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, t-부틸 알코올, 메틸 t-부틸 에테르, 메틸 t-아밀 에테르, 1,2-다이메톡시에탄, 사이클로헥산, 2,2,4-트라이메틸펜탄, n-데칸, 테르펜 (예를 들어, a-피넨, 캄펜 및 리모넨), 트랜스-1,2-다이클로로에틸렌, 시스-1,2-다이클로로에틸렌, 메틸사이클로펜탄, 테칼린, 메틸 테카노에이트, t-부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 다이에틸 프탈레이트, 2-부타논, 메틸 아이소부틸 케톤, 나프탈렌, 톨루엔, p-클로로벤조트라이플루오라이드, 트라이플루오로톨루엔, 비스(트라이플루오로메틸)벤젠, 헥사메틸 다이실록산, 옥타메틸 트라이실록산, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로헵탄, 퍼플루오로옥탄, 퍼플루오로트라이부틸아민, 퍼플루오로-N-메틸 모르폴린, 퍼플루오로-2-부틸 옥사사이클로펜탄, 메틸렌 클로라이드, 클로로사이클로헥산, 1-클로로부탄, 1,1-다이클로로-1-플루오로에탄, 1,1,1-트라이플루오로-2,2-다이클로로에탄, 1,1,1,2,2-펜타플루오로-3,3-다이클로로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로-1,3-다이클로로프로판, 2,3-다이하이드로퍼플루오로펜탄, 1,1,1,2,2,4-헥사플루오로부탄, 1-트라이플루오로메틸-1,2,2-트라이플루오로사이클로부탄, 3-메틸-1,1,2,2-테트라플루오로사이클로부탄, 1-하이드로펜타데카플루오로헵탄 또는 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0094] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 기재를 세정하는 방법에 관한 것이다. 이러한 세정 방법은 오염된 기재를 상기 논의된 바와 같은 세정 조성물과 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 프로페닐아민 화합물은 단독으로 사용될 수

있거나, 또는 서로 혼합되어 또는 다른 통상적으로 사용되는 세정 용매, 예를 들어, 알코올, 에테르, 알칸, 알켄, 할로알켄, 퍼플루오로카본, 퍼플루오르화 3차 아민, 퍼플루오로에테르, 사이클로알칸, 에스테르, 케톤, 옥시란, 방향족 물질, 할로방향족 물질, 실록산, 하이드로클로로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 하이드로플루오로에테르, 또는 이들의 혼합물과 혼합되어 사용될 수 있다. 그러한 공용매는 특정 용도를 위해 세정 조성물의 용해성 특성을 변경하거나 항상시키도록 선택될 수 있고, 생성되는 조성물이 인화점을 갖지 않도록 하는 비(공용매 대 1-프로페닐아민 화합물의 비)로 사용될 수 있다. 특정 용용에 바람직한 경우, 세정 조성물은 하나 이상의 용해되거나 분산된 기체, 액체 또는 고체 첨가제(예를 들어, 이산화탄소 가스, 계면활성제, 안정제, 산화방지제 또는 활성탄)를 추가로 함유할 수 있다.

[0095] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물, 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 세정 조성물에 관한 것이다. 적합한 계면활성제에는 프로페닐아민 화합물 중에 충분히 용해될 수 있고, 오물을 용해, 분산, 또는 끓김으로써 오물 제거를 촉진하는 그러한 계면활성제가 포함된다. 하나의 유용한 계면활성제 부류는 친수성-친유성 평형(HLB) 값이 약 14 미만인 비이온성 계면활성제이다. 예에는 에톡실화 알코올, 에톡실화 알킬페놀, 에톡실화 지방산, 알킬아릴 설포네이트, 글리세롤 에스테르, 에톡실화 플루오로알코올 및 플루오르화 설폰아미드가 포함된다. 하나의 계면활성제가 세정 조성물에 첨가되어 유성 오물 제거를 촉진하고, 다른 것이 첨가되어 수용성 오물 제거를 촉진하는, 상보적인 특성을 갖는 계면활성제들의 혼합물이 사용될 수 있다. 사용되는 경우, 계면활성제는 오물 제거를 촉진하기에 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 전형적으로, 계면활성제는 세정 조성물의 0.1 내지 5.0 중량% 또는 0.2 내지 2.0 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

[0096] 본 발명의 세정 방법은 또한 기재의 표면으로부터 대부분의 오염물을 용해하거나 제거하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 경질 탄화수소 오염물; 고분자량 탄화수소 오염물, 예컨대 광유 및 그리스; 플루오로카본 오염물, 예컨대 퍼플루오로폴리에테르, 브로모트라이플루오로에틸렌 올리고머(자이로스코프(gyroscope) 유체) 및 클로로트라이플루오로에틸렌 올리고머(유압 유체, 윤활제); 실리콘 오일 및 그리스; 땀납 플럭스(solder flux); 미립자; 물; 및 정밀, 전자, 금속 및 의료 디바이스 세정 시 조우하는 다른 오염물과 같은 재료가 제거될 수 있다.

[0097] 세정 조성물은 기체 또는 액체 상태(또는 둘 모두)로 사용될 수 있고, 기재를 "접촉시키기" 위한 임의의 공기된 기술 또는 장래 기술이 사용될 수 있다. 예를 들어, 액체 세정 조성물을 기재 상에 분무하거나 브러싱할 수 있거나, 기체 세정 조성물을 기재를 가로질러 블로잉할 수 있거나, 또는 기재를 기체 또는 액체 조성물 중에 침지할 수 있다. 승온, 초음파 에너지 및/또는 교반을 사용하여 세정을 촉진할 수 있다. 다양한 상이한 용매 세정 기술이 문헌[B. N. Ellis in *Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies*, Electrochemical Publications Limited, Ayr, Scotland, pages 182-94 (1986)]에 기재되어 있다.

[0098] 유기 기재 및 무기 기재 둘 모두가 본 발명의 방법에 의해 세정될 수 있다. 기재의 대표적인 예에는 금속; 세라믹; 유리; 폴리카르보네이트; 폴리스티렌; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체; 면, 실크, 모피, 스웨이드, 가죽, 리넨 및 양모와 같은 천연 섬유(및 이로부터 유도된 천); 폴리에스테르, 레이온, 아크릴류, 나일론 또는 이들의 블렌드와 같은 합성 섬유(및 천); 천연 섬유와 합성 섬유의 블렌드를 포함하는 천; 및 전술한 재료들의 복합재가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 이 방법은 전자 구성요소(예를 들어, 회로 기판), 광학 또는 자기 매체 또는 의료 디바이스의 정밀 세정에 사용될 수 있다.

[0099] 일부 실시 형태에서, 추가로 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 전해질 조성물은 (a) 하나 이상의 1-프로페닐아민 화합물을 포함하는 용매 조성물; 및 (b) 적어도 하나의 전해질 염을 포함할 수 있다. 본 발명의 전해질 조성물은 탁월한 산화 안정성을 나타내고, 고전압 전기화학 전지(예컨대, 재충전 가능한 리튬 이온 배터리)에서 사용되는 경우, 현저한 사이클 수명을 제공한다. 예를 들어, 그러한 전해질 조성물이 흑연화 탄소 전극을 갖는 전기화학 전지에서 사용되는 경우에, 전해질은 Li/Li^+ 에 대해 4.5 V 이상 6.0 V 이하의 최대 전하 전압에 이르기까지 안정한 사이클링을 제공한다.

[0100] 본 발명의 전해질 조성물을 제조하는 데 사용하기에 적합한 전해질 염은 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 약하게 배위하는 음이온(산도가 탄화수소 설폰산보다 크거나 동일한 음이온(예를 들어, 비스(퍼플루오로알칸 설포닐)이미드 음이온)의 짹산)을 포함하는 염; 선택된 프로페닐아민 화합물(또는 하나 이상의 다른 프로페닐아민 화합물 또는 하나 이상의 종래의 전해질 용매와의 이의 블렌드) 중에 적어도 부분적으로 용해될 수 있는 염; 및 적어도 부분적으로 해리되어 전도성 전해질 조성물을 형성하는 염을 포함한다. 염은 작동 전압 범위에 걸쳐

서 안정할 수 있으며, 비부식성이고, 열적으로 및 가수분해적으로 안정하다. 적합한 양이온으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIIB족 금속, IIIIB족 금속, 전이 금속, 희토류 금속, 및 암모늄(예를 들어, 테트라알킬암모늄 또는 트라이알킬암모늄) 양이온뿐만 아니라 양성자가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 배터리 용도를 위한 양이온에는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온이 포함된다. 적합한 음이온에는 불소-함유 무기 음이온, 예컨대 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , 및 SbF_6^- ; ClO_4^- ; HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; 유기 음이온, 예컨대 알칸, 아릴 및 알크아릴 설포네이트; 불소-함유 및 비-플루오르화 테트라아릴보레이트; 카르보란 및 할로겐-, 알킬-, 또는 할로알킬 치환된 카르보란 음이온 - 메탈로카르보란 음이온을 포함함 -; 및 불소-함유 유기 음이온, 예컨대 퍼플루오로알칸 설포네이트, 시아노퍼플루오로알칸설포닐아미드, 비스(시아노)퍼플루오로알칸설포닐메타이드,

[0101] 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)메타이드 및

[0102] 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메타이드 등이 포함된다. 배터리 용도로 바람직한 음이온에는 불소-함유 무기 음이온(예를 들어, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, BF_4^- , PF_6^- 및 AsF_6^-) 및 불소-함유 유기 음이온(예를 들어, 퍼플루오로알칸설포네이트, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메타이드)이 포함된다. 불소-함유 유기 음이온은 (이의 유기 부분에서) 완전히 플루오르화, 즉, 퍼플루오르화되거나 부분 플루오르화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불소-함유 유기 음이온은 약 80% 이상 플루오르화된다(즉, 음이온의 탄소-결합된 치환체의 약 80% 이상이 불소 원자이다). 일부 실시 형태에서, 음이온은 퍼플루오르화된다(즉, 완전 플루오르화되는데, 이 경우에 탄소-결합된 치환체는 모두 불소 원자이다). 퍼플루오르화 음이온을 포함하는 음이온은 하나 이상의 카테나형 혜테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 함유할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불소-함유 유기 음이온은 퍼플루오로알칸설포네이트, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메타이드를 포함한다.

[0103] 일부 실시 형태에서, 전해질 염은 리튬 염을 포함할 수 있다. 적합한 리튬 염에는, 예를 들어 육불화인산리튬, 리튬 비스(트라이플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 사불화봉산리튬, 과염소산리튬, 육불화비산리튬, 리튬 트라이플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리스(트라이플루오로메탄설포닐)메타이드, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(Li-FSI), 및 이들의 둘 이상의 혼합물이 포함된다.

[0104] 본 발명의 전해질 조성물은 적어도 하나의 전해질 염과, 본 발명의 적어도 하나의 프로페닐아민 화합물을 포함하는 용매 조성물을, 염이 원하는 작동 온도에서 용매 조성물 중에 적어도 부분적으로 용해되도록 조합함으로써 제조될 수 있다. 프로페닐아민 화합물(또는 이를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 이로 본질적으로 이루어진 통상의 액체 조성물)이 그러한 제조에 사용될 수 있다.

[0105] 일부 실시 형태에서, 전해질 염은 전해질 조성물의 전도율이 그의 최대값이거나 그 부근이 되도록 하는 농도(전형적으로, 예를 들어, 리튬 배터리용 전해질의 경우, 약 0.1 내지 4.0 M, 또는 1.0 내지 2.0 M의 Li 몰농도)로 전해질 조성물에서 사용되지만, 광범위한 다른 농도가 또한 사용될 수 있다.

[0106] 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 종래의 전해질 용매가 (예를 들어, 프로페닐아민(들)이 생성되는 용매 조성물의 약 1 내지 약 80 또는 90%를 구성하도록) 프로페닐아민 화합물(들)과 혼합된다. 유용한 종래의 전해질 용매는, 예를 들어, 유기 및 불소-함유 전해질 용매(예를 들어, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 다이메톡시에탄, 7-부티로락톤, 다이글라임(즉, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르), 테트라글라임(즉, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르), 모노플루오로에틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 테트라하이드로푸란, 알킬-치환된 테트라하이드로푸란, 1,3-다이옥솔란, 알킬-치환된 1,3-다이옥솔란, 테트라하이드로피란, 알킬-치환된 테트라하이드로피란 등 및 이들의 혼합물)를 포함한다. 원한다면, 다른 종래의 전해질 첨가제(예를 들어, 계면활성제)가 또한 존재할 수 있다.

[0107] 추가로 본 발명은 상기에 기재된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지(예를 들어, 연료 전지, 배터리, 커페시터, 전기변색 윈도우(electrochromic window))에 관한 것이다. 그러한 전기화학 전지는 양극, 음극, 세퍼레이터, 및 상기에 기재된 전해질 조성물을 포함할 수 있다.

[0108] 다양한 음극 및 양극이 전기화학 전지에 사용될 수 있다. 대표적인 음극에는 흑연질 탄소(graphitic carbon), 예를 들어, (002) 결정면들 사이의 간격, d_{002} 가 $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 이고 분말, 박편, 섬유 또는 구체(예를 들어, 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead))와 같은 형태로 존재하는 것들; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, 발명의 명칭

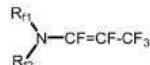
이 "리튬 배터리용 전극(ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)"인 미국 특허 제6,203,944호 (터너(Turner) '944) 및 발명의 명칭이 "전극 재료 및 조성물(ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS)"인 국제 특허 출원 공개 WO 00103444호 (터너 PCT)에 기재된 리튬 합금 조성물; 및 이들의 조합이 포함된다. 대표적인 양극에는 LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiMn₂O₄, LiCoO₂ 및 이들의 조합이 포함된다. 음극 또는 양극은 당업자에게 친숙한 것과 같은 첨가제, 예를 들어, 음극용으로는 카본 블랙을, 그리고 양극용으로는 카본 블랙, 흑연 박판 등을 함유할 수 있다.

[0109] 본 발명의 전기화학 디바이스는 컴퓨터, 전동 공구, 자동차, 통신 디바이스 등과 같은 다양한 전자 물품에 사용될 수 있다.

[0110] 실시 형태

[0111] 1. 하기 일반 화학식 (1)로 나타낸 퍼플루오르화 프로페닐아민을 포함하는 조성물로서,

[0112] [화학식 (1)]



[0113]

[0114] (여기서, 각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2}는,

[0115] (i) 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 혼테로원자를 포함하거나; 또는

[0116] (ii) 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 카테나형 혼테로원자를 포함하는 고리 구조를 형성함);

[0117] 퍼플루오르화 프로페닐아민의 적어도 60 중량%는 조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 E 이성질체 형태인, 조성물.

[0118] 2. 실시 형태 1에 있어서, 퍼플루오르화 프로페닐아민의 적어도 70 중량%는 조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 E 이성질체 형태인, 조성물.

[0119] 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2}는 독립적으로, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 혼테로원자를 포함하는, 조성물.

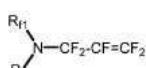
[0120] 4. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 각각의 경우의 R_{f1} 및 R_{f2}는 함께 결합되어, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 하나 이상의 카테나형 혼테로원자를 포함하는 고리 구조를 형성하는, 조성물.

[0121] 5. 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 하나에 있어서, 퍼플루오르화 프로페닐아민은 GWP가 100 미만인, 조성물.

[0122] 6. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 조성물을 제조하는 방법으로서,

[0123] 일반 화학식 (2)의 퍼플루오르화 알릴아민을 활성 이성질화 촉매와 접촉시키는 단계; 및

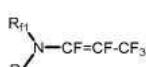
[0124] [화학식 (2)]



[0125]

[0126] 선택적 촉매 이성질화를 수행하여 일반 화학식 (1)의 1-프로페닐아민을 형성하는 단계를 포함하며,

[0127] [화학식 (1)]



[0128]

[0129] 화학식 (1)의 E 이성질체의 형성에 대한 선택성은 조성물 중의 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 적어도 70

중량%인, 방법.

- [0130] 7. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나에 따른 조성물을 포함하는 작동 유체로서, 조성물은 작동 유체의 총 중량을 기준으로 적어도 25 중량%의 양으로 작동 유체 중에 존재하는, 작동 유체.
- [0131] 8. 열 전달 장치로서,
- [0132] 디바이스; 및
- [0133] 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하기 위한 메커니즘을 포함하며,
- [0134] 메커니즘은 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 또는 실시 형태 7 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 작동 유체를 포함하는 열 전달 유체를 포함하는, 열 전달 장치.
- [0135] 9. 실시 형태 8에 있어서, 디바이스는 마이크로프로세서, 반도체 디바이스를 제조하는 데 사용되는 반도체 웨이퍼, 전력 제어 반도체, 전기화학 전지, 배전 스위치 기어, 전력 변압기, 회로 기판, 멀티-칩 모듈, 패키징된 또는 패키징되지 않은 반도체 디바이스, 연료 전지 및 레이저로부터 선택되는, 열 전달 장치.
- [0136] 10. 실시 형태 8에 있어서, 열을 전달하기 위한 메커니즘은 전자 디바이스의 온도 또는 온도 범위를 유지하기 위한 시스템 내의 구성요소인, 열 전달 장치.
- [0137] 11. 열 전달 방법으로서,
- [0138] 디바이스를 제공하는 단계; 및
- [0139] 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 또는 실시 형태 7 중 어느 하나에 따른 조성물 또는 작동 유체를 포함하는 열 전달 유체를 사용하여 디바이스로 또는 디바이스로부터 열을 전달하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0140] 12. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 또는 실시 형태 7에 있어서, 퍼플루오르화 프로페닐아민의 적어도 95 중량%는 조성물 중의 퍼플루오르화 프로페닐아민의 총 중량을 기준으로 E 이성질체 형태인, 조성물 또는 작동 유체.
- [0141] 본 발명의 실시가 이하의 상세한 실시예들과 관련하여 추가로 기술될 것이다. 이를 실시예는 다양한 특정 실시 형태 및 기술을 추가로 예시하기 위하여 제공된다. 그러나, 본 발명의 범주 내에 남아 있는 채로 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0142] **실시예**
- [0143] 본 발명의 목적 및 이점이 하기 비교예 및 예시적인 실시예에 의해 추가로 예시된다.

[0144]

재료 목록:

명칭	설명	공급처
불화안티몬(V)	SbF ₅	미국 뉴저지주 소재의 아크로스 오가닉스(Acros Organics)
불화니오븀(V)	NbF ₅	미국 사우스 캐롤라이나주 더블유 콜럼비아 소재의 오크우드 케미칼(Oakwood Chemical)
불화티타늄(IV)	TiF ₄	미국 매사추세츠주 워드 헐 소재의 알파 에이사(Alfa-Aesar)
불화지르코늄(IV)	ZrF ₄	미국 매사추세츠주 워드 헐 소재의 알파 에이사
불화탄탈륨(V)	TaF ₅	미국 사우스 캐롤라이나주 더블유 콜럼비아 소재의 오크우드 케미칼
플루오로안티모산	H ₂ SbF ₆	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치(Aldrich)
다이클로로불화안티몬(V)	SbCl ₂ F ₃	미국 사우스 캐롤라이나주 더블유 콜럼비아 소재의 오크우드 케미칼
테트라클로로일불화안티몬(V)	SbCl ₄ F	미국 사우스 캐롤라이나주 더블유 콜럼비아 소재의 오크우드 케미칼
트라이플산(무수)	CF ₃ SO ₃ H (99% 초과)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치
불화수소 피리딘	피리딘-HF (70% HF)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치
이불화칼륨	KF-HF (99%)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치
불화수소산(무수)	HF(g)	미국 미네소타주 뉴브라이턴 소재의 마테슨(Matheson)
불화세슘(무수)	CsF 분말	미국 매사추세츠주 보스턴 소재의 캐보트 코포레이션(Cabot Corp.)
탄산칼륨	K ₂ CO ₃	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치

[0145]

비교예 1: 탄산칼륨에 의한 퍼플루오르화 산 불화물의 탈카르복실화에 의해 제조된 프로페닐아민 이성질체 분포

[0147]

표 1에 열거된 퍼플루오르화 산 불화물을, 상응하는 탄화수소 에스테르의 전기화학적 플루오르화에 의해 제조하였으며, 이때 상응하는 탄화수소 에스테르는 다시, 당업계에 잘 알려진 이전에 기재된 방법을 사용하여 적절한 2차 탄화수소 아민을 메틸 메타크릴레이트에 마이클 첨가함으로써 제조하였다. 국제 특허 출원 공개 WO 2015/095285호에 기재된 방법에 따른 과량의 탄산칼륨에 의한 이들 퍼플루오르화 산 불화물의 열적 탈카르복실화는 퍼플루오르화 프로페닐아민 이성질체의 혼합물의 형성을 가져왔다. 반응 조건, 프로페닐아민의 총 수율(모든 3가지 이성질체들의 합계) 및 GC-FID에 의해 결정된 바와 같은 이성질체 분포가 표 1에 요약되어 있다. GC 피크 배치가 GC-MS 및 NMR 분광법에 의해 확인되었다. GC-FID 면적 피센트에 의해 결정된 바와 같은, 각각의 존재하는 이성질체의 피센트가 하기 표 1에 열거되어 있다. 이러한 결과는 내부 올레핀의 Z-이성질체가 일관되게, 형성된 주요 이성질체임을 보여주는데, 이는, 이것이 열역학적으로 가장 안정한 이성질체라는 본 발명자들의 조사결과와 일치한다.

[0148]

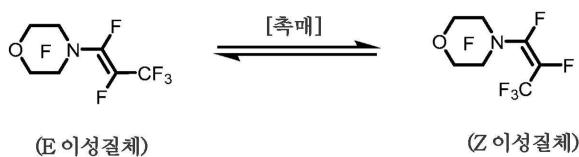
[표 1]

비교예 1의 반응 조건 및 이성질체 분포

투입된 산 불화물	반응 온도 (°C)	총 올레핀 수율 (%)	생성물 이성질체 분포		
			(1A) E-이성질체	(1B) Z-이성질체	(2) (열단암릴 이성질체)
	220	50	40.5	54.2	5.2
	220	62	38.5	58.2	3.3

[0149]

비교예 2: 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로필-1-에닐)모르폴린의 E/Z 이성질화를 위한 촉매 스크리닝 및 평형 E:Z 이성질체 비의 결정



(E 이성질체)

(Z 이성질체)

[0151]

[0152]

2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐)모르폴린을 국제 특허 출원 공개 WO 2015/095285호의 실시예 2에 기재된 절차를 사용하여 GC에 의해 44:56 비의 E 이성질체와 Z 이성질체로서 그리고 98.5%의 전체 수율로서 제조하였다. 이어서, 초기 및 후기 증류 컷(cut)의 분별 증류 및 단리에 의해 E 이성질체와 Z 이성질체의 비평형 혼합물을 생성하였다. 이어서, 이들 고순도 혼합물을 촉매 스크리닝 실험에 사용하여, 어느 촉매가 20 내지 88 °C 범위의 온도에서 E/Z 이성질화에 대해 활성인지를 결정하였다. 촉매된 이성질화 반응은 건조 질소 분위기 하에서 니트 상태로 (용매의 부재 하에서) 진행시켜 물에 의한 촉매 피독을 방지하였다. 각각의 실험에 사용된 촉매 및 조건, 그리고 출발 및 최종 E:Z 비가 하기 표 2에 요약되어 있다.

[0153]

발음 조건 및 E:Z 비 - 비교 예 2

반응 조건 및 E:Z 비 - 미리보기 2						
촉매	촉매 로딩률 (중량%)	반응 시간 (hr)	반응 온도 (°C)	출발 E:Z 비	최종 E:Z 비	활성 여부 (Y/N)
SbF ₅	2.82	67.0	20	20:80	22:78	Y
SbF ₅	8.27	67.5	20	62:38	33:67	Y
SbF ₅	5.55	24.0	88	20:80	32:68	Y
H ₂ SbF ₆	11.49	67.5	20	20:80	25:75	Y
H ₂ SbF ₆	10.36	67.5	20	62:38	32:68	Y
NbF ₅	7.37	97.0	20	62:38	62:38	N
TaF ₅	9.30	97.0	20	62:38	62:38	N
SbCl ₄ F	7.31	97.0	20	62:38	62:38	N
SbCl ₂ F ₃	8.83	97.0	20	62:38	62:38	N
TiF ₄	7.67	97.0	20	62:38	62:38	N
ZrF ₄	7.02	97.0	20	62:38	62:38	N
CsF (무수 분말)	6.56	21.5	20	20:80	20:80	N
CF ₃ SO ₃ H (무수)	22.2	67.5	20	62:38	62:38	N
HF (무수)	4.85	67.0	20	20:80	20:80	N
KF-HF	4.69	67.0	20	20:80	20:80	N
HF-페리딘 (70% HF)	12.42	67.0	20	20:80	20:80	N

[0154]

[0155]

이들 조건 하에서 스크리닝된 촉매들 중에서, 단지 SbF_5 및 $HgSbF_6$ 만이 E/Z 이성질화에 대해 상당한 촉매 활성을 나타내었다. 예상된 바와 같이, 촉매 활성 및 이성질화 속도는 더 높은 온도에서 더 컸다. 흥미롭게도, SbF_5 또는 $HgSbF_6$ 촉매의 경우, E-풍부화된 또는 Z-풍부화된 출발 물질로 출발하여 32:68의 대략 동일한 최종 E:Z 비율을 얻어졌는데, 이는, 이것이 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐)모르폴린에 대한 이성질체들의 열역학적 평형비여야 함을 나타낸다. 더욱이, E-풍부화된 출발 혼합물은 유사한 반응 조건 하에서 Z-풍부화된 출발 혼합물보다 더 신속하게 평형에 도달하였는데, 이는, Z-이성질체가 저에너지 및 열역학적으로 바람직한 이성질체라는 결론을 뒷받침한다. 따라서, Z 이성질체는 E 이성질체로의 이성질화 동안, E가 Z로 이성질화되는 역반응과 대비하여 더 큰 활성화 장벽을 극복해야 한다.

[0156]

비교예 3: 다양한 퍼플루오르화 1-프로페닐아민에 대한 열역학적으로 유리한 이성질체의 결정정



(E 이성질체)

(Z 이성질체)

[0157]

[0158]

실시예 2에 따른 상응하는 페플루오르화 알릴아민의 선택적 촉매 이성질화에 의해 제조된, 고순도 페플루오르화 1-프로페닐아민의 비평형 E-풍부화된 혼합물을 N₂ 분위기 하에서, 수냉식 응축기 및 N₂ 주입구가 구비된 건조 25 mL 2구 등근바닥 플라스크 내로 장입하였다. 저비점 페플루오르화 1-프로페닐아민, 예컨대 1,2,3,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)프로프-1-엔-1-아민의 경우에는, 스테이리스 강 압력 헤드를 구비한 유리

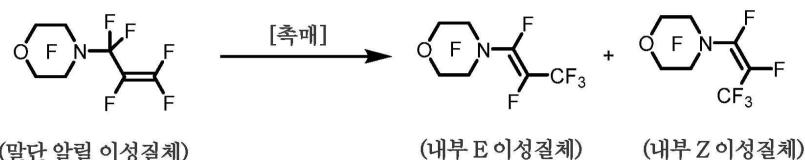
피셔-포터(Fischer-Porter) 병을 반응기로서 사용하여 증발 손실 없이 비점보다 높은 온도에서의 가열을 가능하게 하였다. 각각의 경우에, 촉매량의 SbF_5 를 플라스틱 피펫을 통해 니트 상태의 프로페닐아민 혼합물에 첨가하고 플라스크 (또는 압력 베셀)를 즉시 밀봉하고, 반응 혼합물을 N_2 하에서 교반하면서 반응 온도로 가열하고, 이 온도에서 표 3에 나타낸 시간 동안 유지하였다. 반응의 종료 시점에서, 반응 혼합물을 $-10^{\circ}C$ 미만으로 냉각시키고, 메탄올, 이어서 과량의 물의 점진적인 첨가에 의해 켄칭하였다. 격렬하게 교반한 후에, 켄칭된 반응 혼합물을 상 분리되게 하고, 하부 불소화합물계 상을 단리하고, 시린지를 통해 0.2 마이크로미터 테플론 막을 통해 여과하여 불용성 미립자를 제거하였다. 이어서, 투명한 여과액을 GC-FID에 의해 니트 상태로 분석하였다. GC에 의해 결정된 바와 같은, 단리된 생성물에서의 최종 E:Z 이성질체 비가 표 3에 요약되어 있으며, 출발 E:Z 이성질체 비가 비교를 위해 제공된다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다. 상당한 부산물이 GC에 의해 검출되지 않았는데, 이는, 이들 촉매된 이성질화 반응물이 매우 깨끗함을 나타낸다. 이러한 결과는, 이들 이성질화 반응 모두가 E 이성질체에 비하여 Z 이성질체가 유리한 이성질체들의 평형비를 향해 진행됨을 보여준다. 따라서, 이 데이터는, 표 3에서의 각각의 실시예에 대해, 1-프로페닐아민의 Z 이성질체가 열역학적으로 더 안정한 이성질체이고 E 이성질체는 열역학적으로 덜 안정함을 나타낸다. 더욱이, 이 데이터는 Z 이성질체에 대한 열역학적 선호는 일반 화학식 (1)의 1-프로페닐아민에 대한 일반적인 현상임을 시사한다.

[豆 3]

반응 조건 및 E:Z 비 - 비교 예 3

1-프로페닐아민	촉매	촉매 로딩률 (중량%)	반응 시간 (hr)	반응온도 (°C)	출발 E:Z 비	최종 E:Z 비
	SbF ₅	18.51	15	70	91.3 : 8.7	31.1 : 68.9
	SbF ₅	12.5	20	80	99.7 : 0.3	33.3 : 66.7

실시예 1: 다양한 전이 금속 불화물 촉매를 사용한 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(페플루오로알릴)모르폴린의 E-2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로파-1-에닐)모르폴린으로의 선택적 이성질화



98% 순도 초파의 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(페플루오로알릴)모르폴린의 샘플 (국제 특허 출원 공개 WO 2015/095285호의 실시예 2에 기재된 절차를 사용하여 제조됨)을 수냉식 응축기 및 질소 주입구가 구비된 건조 파이렉스(Pyrex) 등근바닥 플라스크에 장입하였다. 이어서, 페플루오르화 알릴-모르폴린 출발 물질을 질소 분위기 하에서 촉매량의 다양한 무수 전이 금속 불화물과 조합하고, 표 4에 나타낸 온도에서 그리고 시간 동안 용매의 부재 하에서 자기 교반하면서 반응되게 하였다. 반응의 종료 시점에서, 반응 혼합물을 시린지를 통해 0.45 마이크로미터 테플론 막을 통해 주위 온도에서 여과하여 불용성 촉매를 제거하고, 이어서 투명한 여과액을 GC-FID로 니트 상태로 분석하였다. GC에 의해 결정된 바와 같은, 말단 알릴 출발 물질의 내부 올레핀 이성질체 (합해진 E 및 Z)로의 % 전환율 및 최종 단리된 생성물에서의 E:Z 이성질체 비가 표 4에 요약되어 있다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ¹⁹F NMR 분광법에 의해 확인되었다. 상당한 부산물이 GC에 의해 검출되지 않았는데, 이는, 이들 촉매된 이성질화 반응물이 매우 깨끗함을 나타낸다. 이러한 결과는 놀랍게도 이들 이성질화 촉매가 내부 올레핀의 열역학적으로 불리한 E-이성질체로 페플루오르화 알릴모르폴린을 이성질화하는 데 있어서 고도로 선택적임을 나타낸다. 각각의 경우에, 열역학적으로 유리한 Z 이성질체는 아주 거의 형성되지 않았는데, 이는 심지어 최대 85°C까지의 비교적 높은 온도에서도 그러하다. 따라서, 이러한 촉매 이성질화 반응은 고도로 E-풍부화된 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐)모르폴린을 고수율로 그리고 높은 전체 순도로 생성하는 선택적이고 비용 효과적인 방법을 나타낸다.

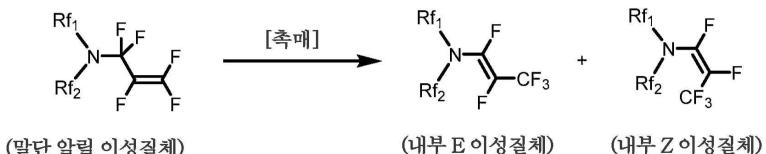
[0164]

[豆 4]

반응 조건 및 E:Z 비 - 실시 예 1					
촉매	촉매 로딩률 (중량 %)	반응 시간 (hr)	반응 온도 (°C)	% 전환율 (GC-FID 예 의함)	최종 E:Z 이성질체 비
TaF ₅	12.61	88.5	20	99.60	98.1 : 1.9
ZrF ₄	8.06	18.5	85	84.09	96.6 : 3.4
TiF ₄	9.77	18.5	85	99.89	92.9 : 7.1
NbF ₅	1.19	3.0	85	99.99	98.3 : 1.7

[0165]

[0166] 실시예 2: NbF_5 촉매를 사용한 다양한 다른 페플루오르화 알릴아민의 E-1-프로페닐아민으로의 선택적 이성질화



[0167]

[0168] 표 5에서의 퍼플루오르화 알릴아민의 고순도 샘플들을 독립적으로, 수냉식 응축기 및 질소 주입구가 구비된 건조 파이렉스 등근바닥 플라스크에 장입하였다. 저비점 퍼플루오르화 알릴아민, 예컨대 1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)프로포-2-엔-1-아민의 경우에는, 스테인리스 강 압력 헤드를 구비한 유리 피셔-포터 병을 반응기로서 사용하여 증발 손실 없이 비점보다 높은 온도에서의 가열을 가능하게 하였다. 이어서, 퍼플루오르화 알릴아민 출발 물질을 질소 분위기 하에서 촉매량의 무수 NbF_5 와 조합하고, 표 5에 나타낸 온도에서 그리고 시간 동안 용매의 부재 하에서 교반하면서 반응되게 하였다. 반응의 종료 시점에서, 반응 혼합물을 시린지를 통해 0.45 마이크로미터 텤플론 막을 통해 실온에서 여과하여 불용성 촉매를 제거하고, 이어서 투명한 여과액을 GC-FID로 니트 상태로 분석하였다. GC에 의해 결정된 바와 같은, 말단 알릴 출발 물질의 내부 올레핀 이성질체 (합해진 E 및 Z)로의 % 전환율 및 단리된 생성물에서의 E:Z 이성질체 비가 표 5에 요약되어 있다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다. 상당한 부산물이 GC에 의해 검출되지 않았는데, 이는, 이들 촉매된 이성질화 반응물이 매우 깨끗함을 나타낸다. 이러한 결과는 이들 이성질화 반응 전첨가 내부 올레핀의 열역학적으로 불리한 E-이성질체를 형성하는 데 있어서 고도로 선택적임을 나타낸다. 각각의 경우에, 열역학적으로 유리한 Z 이성질체는 아주 거의 형성되지 않는다. 따라서, 이들 촉매 이성질화 반응은 고수율로 그리고 높은 전체 순도로 고도로 E-풍부화된 1-프로페닐아민을 선택적으로 생성하는 일반적인 방법을 나타낸다.

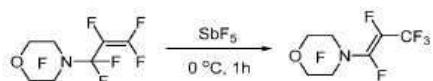
[0169]

[五 5]

반응 조건 및 E:Z 비 - 실시 예 2					
페플루오르화 알릴아민	NbFs 축매 로딩률 (중량 %)	반응 시간 (hr)	반응 온도 (°C)	% 전환율 (GC-FID 에 의함)	최종 E:Z 이성질체 비
	4.14	3	80	99.6	99.7 : 0.3
	5.58	3	90	99.4	97.3 : 2.7
	3.80	3	75	99.67	91.3 : 8.7

[0170]

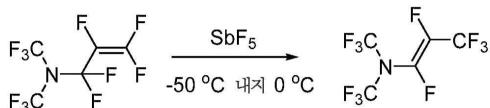
[0171] 실시예 3: SbF_5 촉매를 사용한 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로프로프-2-에닐)모르폴린의 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-[(E) -1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐]모르폴린으로의 선택적 이성질화



[0172]

[0173] 자석 교반 막대, 고무 격막, 및 건조 질소 공급원에 연결된 주입구 어댑터가 구비된 2구 등근바닥 플라스크 내에서, 니트 상태의 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로알릴)모르폴린 (20 g, 55.3 mmol)을 0°C에서 SbF₅ (0.6 g, 3 mmol)로 서서히 처리하였다. 생성된 용액을 0°C에서 1시간 동안 교반되게 하고, 이어서 반응물을 0°C의 물 (10 mL)을 첨가함으로써 켄칭하였다. 하부 불소화합물계 생성물 상을 분리하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 여과에 의해 건조제를 제거하여 18 g의 투명한 액체 생성물을 산출하였다. GC-FID에 의한 분석은 말단 알릴 이중 결합의 내부 이중 결합으로의 85% 전환율 및 생성된 1-프로페닐아민 생성물에 대한 97:3의 최종 E:Z 비를 나타내었다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ¹⁹F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0174] 실시예 4: SbF₅ 촉매를 사용한 1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)-프로프-2-엔-1-아민의 (E)-1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)-프로프-1-엔-1-아민으로의 선택적 이성질화



[0175]

[0176] 자석 교반 막대, 고무 격막, 및 건조 질소 공급원에 연결된 주입구 어댑터가 구비된 2구 등근바닥 플라스크 내에서, 니트 상태의 1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)-프로프-2-엔-1-아민 (25 g, 88.3 mmol)을 -50°C에서 SbF₅ (1.0 g, 4.6 mmol)로 서서히 처리하였다. 생성된 용액을 60분에 걸쳐 0°C로 서서히 가온되게 하고, 이 온도에서 30분 동안 교반하였다. 후속으로, 반응물을 0°C의 물 (10 mL)을 첨가함으로써 켄칭하였다. 하부 불소화합물계 상을 분리하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 여과에 의해 건조제를 제거하여 20 g의 투명한 액체 생성물을 산출하였다. GC-FID에 의한 생성물의 분석은 말단 알릴 이중 결합의 내부 이중 결합으로의 98% 전환율 및 생성된 1-프로페닐아민 생성물에 대한 93:7의 최종 E:Z 비를 나타내었다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ¹⁹F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0177] 실시예 5: E- 및 Z-1-프로페닐아민의 대기중 수명 및 추정된 GWP

[0178] 1-프로페닐아민의 대기중 수명은 하이드록실 라디칼과의 이들의 반응 속도로부터 결정되었다. 클로로메탄 및 에탄과 같은 기준 화합물에 대비하여 일련의 실험에서 기체 1-프로페닐아민과 하이드록실 라디칼의 반응에 대한 유사 1차 속도를 측정하였다. 측정은 폴리싱된 반도체-등급 석영 원도우가 구비된 5.7 L의 가열된 FTIR 가스 셀에서 수행하였다. 480W 수은-제논 전구가 구비된 오리엘 인스트루먼트스(Oriel Instruments) UV 램프, 모델 66921을 사용하여 수증기의 존재 하에 오존을 광분해함으로써 하이드록실 라디칼을 발생시켰다. 미택 코포레이션(Midac Corporation)으로부터의 I-시리즈 FTIR을 사용하여 반응 시간의 함수로서 1-프로페닐아민 및 기준 화합물의 농도를 측정하였다. 하기에 나타낸 바와 같이 기준 화합물 대비 1-프로페닐아민의 반응 속도 및 기준 화합물의 보고된 수명으로부터 대기중 수명을 계산하였다:

$$\tau_x = \tau_r \cdot \frac{k_r}{k_x}$$

[0179]

[0180] 여기서, τ_x 는 1-프로페닐아민의 대기중 수명이고, τ_r 은 기준 화합물의 대기중 수명이고, k_x 및 k_r 은 하이드록실 라디칼과 각각 1-프로페닐아민 및 기준 화합물의 반응에 대한 속도 상수이다.

[0181]

이러한 대기중 수명을 사용하여 1-프로페닐아민 이성질체들에 대해 지구 온난화 지수 (GWP)를 추정하였다. 100년 누적 시간 범위 (ITH)를 사용하여 기후 변화에 대한 정부간 협의체 (IPCC) 2013 방법에 따라 GWP를 계산하였다. 이러한 계산에 사용된 복사 효율은 각각의 1-프로페닐아민에 대한 E 이성질체와 Z 이성질체의 혼합물에 대해 측정된 적외 단면에 기초하였다. 1-프로페닐아민의 E 및 Z 이성질체에 대한 결과가 표 6에 나타나 있다.

[0182]

[표 6]

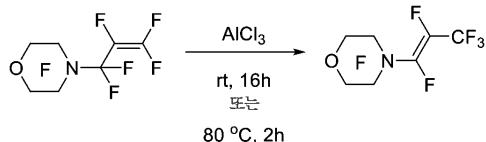
E- 및 Z-1-프로페닐아민의 측정된 대기중 수명 및 추정된 GWP

	대기중 수명 (yr)		추정된 GWP (100년 ITH)	
	E-이성질체	Z-이성질체	E-이성질체	Z-이성질체
1-프로페닐아민				
$(CF_3)_2N-CF=CFCF_3$	0.71	1.9	50	140
$C_2F_5(CF_3)N-CF=CFCF_3$	1.4	3.5	110	270
	0.80	2.6	80	250

[0183]

[0184]

실시예 6: $AlCl_3$ 에 의한 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로프로프-2-에닐)모르폴린의 (E)-2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐)모르폴린으로의 이성질화



[0185]

[0186]

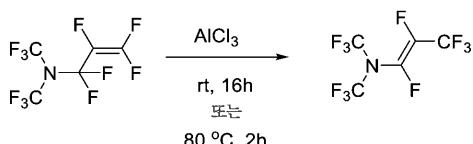
자석 교반 막대, 열전쌍, 및 투브를 통해 슈렌크 라인(Schlenk line)에 연결된 주입구 어댑터가 구비된 25 mL 2구 등근바닥 플라스크 내에서, 건조 질소, 이어서 $AlCl_3$ (5 몰%, 0.18 g, 1.4 mmol)의 스트림 하에서 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로프로프-2-에닐)모르폴린 (10 g, 27.7 mmol)을 도입하였다.

[0187]

생성된 혼탁액을 실온에서 16시간 동안 또는 80°C에서 2시간 동안 교반하였다. 후속으로, 반응물을 4°C의 물 (10 mL)을 첨가함으로써 켄칭하였다. 하부 불소화합물계 상을 분리하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다. 여과에 의해 건조제를 제거하여 9.3 g의 투명한 액체 생성물을 산출하였다. GC-FID에 의한 생성물의 분석은 말단 알릴 이중 결합의 내부 이중 결합으로의 98.9% 전환율 및 생성된 1-프로페닐아민 생성물에 대한 97:3의 최종 E:Z 비를 나타내었다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0188]

실시예 7: $AlCl_3$ 에 의한 1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)프로프-2-엔-1-아민의 (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)프로프-1-엔-1-아민으로의 이성질화



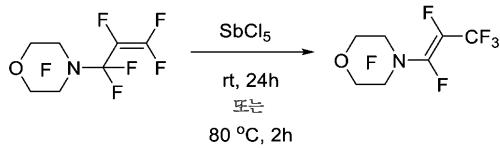
[0189]

[0190]

자석 교반 막대, 고무 격막, 및 투브를 통해 슈렌크 라인에 연결된 주입구 어댑터가 구비된 25 mL 2구 등근바닥 플라스크 내에서, 건조 질소, 이어서 $AlCl_3$ (5 몰%, 0.23 g, 1.76 mmol)의 스트림 하에서 1,1,2,3,3-펜타플루오로-N,N-비스(트라이플루오로메틸)프로프-2-엔-1-아민 (10 g, 35.3 mmol)을 도입하였다. 생성된 혼탁액을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 고온 이성질화 (즉, 80°C)의 경우, 기재 및 촉매를 유리 압력 베셀 내에 넣고 2시간 동안 가열하였다. 후속으로, 반응물을 4°C의 물 (10 mL)을 첨가함으로써 켄칭하였다. 하부 불소화합물계 상을 분리하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다. 여과에 의해 건조제를 제거하여 9.1 g의 투명한 액체 생성물을 산출하였다. GC-FID에 의한 생성물의 분석은 말단 알릴 이중 결합의 내부 이중 결합으로의 98.9% 전환율 및 생성된 1-프로페닐아민 생성물에 대한 97:3의 최종 E:Z 비를 나타내었다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0191]

실시예 8: $SbCl_5$ 에 의한 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로프로프-2-에닐)모르폴린의 (E)-2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,2,3,3,3-펜타플루오로프로프-1-에닐)모르폴린으로의 이성질화



[0192]

[0193] 자석 교반 막대, 열전쌍, 및 투브를 통해 슈랭크 라인에 연결된 주입구 어댑터가 구비된 25 mL 2구 등근바닥 플라스크 내에서, 건조 질소, 이어서 SbCl_5 (5 몰%, 0.42 g, 1.4 mmol)의 스트림 하에서 2,2,3,3,5,5,6,6-옥타플루오로-4-(1,1,2,3,3-펜타플루오로프로필-2-에닐)모르폴린 (10 g, 27.7 mmol)을 도입하였다.

[0194]

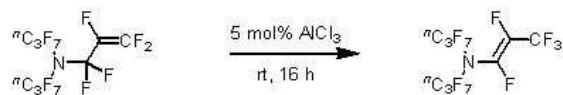
생성된 용액을 실온에서 24시간 동안 또는 80°C에서 2시간 동안 교반하였다.

[0195]

후속으로, 반응물을 4°C의 물 (10 mL)을 첨가함으로써 켄칭하였다. 하부 불소화합물계 상을 분리하고, Na_2SO_4 로 건조시켰다. 여과에 의해 건조제를 제거하여 9.5 g의 투명한 액체 생성물을 산출하였다. GC-FID에 의한 생성물의 분석은 말단 알릴 이중 결합의 내부 이중 결합으로의 각각 25°C 및 80°C에서의 90% 및 99.9% 전환율 및 두 경우 모두에 있어서의 생성된 1-프로페닐아민 생성물에 대한 97:3의 최종 E:Z 비를 나타내었다. E 및 Z 이성질체의 GC 배치가 GC-MS 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0196]

실시예 9: AlCl_3 에 의한 1,1,2,3,3-펜타플루오로- N,N -비스(퍼플루오로프로필)프로프-2-엔-1-아민의 (E)-1,2,3,3,3-펜타플루오로- N,N -비스(퍼플루오로프로필)프로프-1-엔-1-아민으로의 이성질화



[0197]

[0198] 교반 막대를 구비한 8 mL 바이알에 AlCl_3 (28 mg, 21 mmol, 5.0 몰%) 및 1,1,2,3,3-펜타플루오로- N,N -비스(퍼플루오로프로필)프로프-2-엔-1-아민 (2.0 g, 4.1 mmol)을 장입하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반되게 한 후에, 0.45 μm PVDF 시린지 필터를 통해 여과하여 무색 액체 여과액 (1.95 g)을 얻었다. 여과액의 GC 분석은 출발 물질의 99% 전환율 및 98:2의 E:Z-1-아미노프로펜 비를 확인시켜 주었다. GC 분석은 또한, 여과액의 적어도 96.5%가 예상된 이성질화 생성물, E- 및 Z-1-아미노프로펜을 포함하였음을 보여주었다. 모든 구조가 GC-MS 분석 및 ^{19}F NMR 분광법에 의해 확인되었다.

[0199]

본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명에 대한 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태들 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시예들 및 실시 형태들은 단지 예로서 제시되며, 이때 본 발명의 범주는 하기와 같이 본 명세서에 기재된 청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다. 본 명세서에 인용된 모든 참고문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.