(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0092603
(43) 공개일자 2012년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 68/06 (2006.01) *C07C 69/96* (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01) *C07D 317/42* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7010849
(22) 출원일자(국제) 2010년09월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/064221
(87) 국제공개번호 WO 2011/036283
국제공개일자 2011년03월31일
(30) 우선권주장
09171491.5 2009년09월28일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이 플루오르 게엠베하
독일 30173 한노베르 한스-뵈클레르-알레 20
(72) 발명자
올쉼케, 옌스
독일 30519 하노버 보트머스트라쎄 22
제퍼, 디르크
독일 31535 노이스타트 뵐케스트라쎄 14아
봄캄프, 마르틴
독일 30539 하노버 파펜캄프 31
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법**

(57) 요 약

원소형 불소, 및 낮은 불소화도를 가진 에틸렌 카보네이트 또는 불소화 에틸렌 카보네이트 사이의 반응에 의해 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성한다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상(liquid phase)에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계; 또는

b) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계; 또는

c) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 디플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계를 포함하는, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및/또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

I) 상압보다 높은 압력에서 수행하고/하거나,

II) 오프가스 라인(off-gas line)에서 응축기 또는 냉각 트랩(trap), 또는 응축기 및 냉각 트랩 둘 다 사용하여 수행되는 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 출발물질과 원소형 불소 사이의 반응을 3 bar의 절대압력 이상의 압력에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 출발물질과 원소형 불소 사이의 반응을 12 bar의 절대압력 이하의 압력에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트를 출발물질로서 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 및 이들의 임의 혼합물 중에서 선택되는 디플루오로에틸렌 카보네이트를 출발물질로서 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 및 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 화합물을 함유하는 혼합물을 출발물질로서 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 형성된 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 단리시키고 저장하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 형성된 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 내성재(resistant material)와만 접촉시키는 것인 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 내성재는 스테인레스강 또는 유기 중합체성 재료인 제조 방법.

청구항 11

반도체, 평판 디스플레이 및 TFT의 제조를 위한 에칭제로서, 합성에서의 용제 또는 구성요소(building block)로서, 냉매로서, 난연제로서, 또는 반도체, 평판 디스플레이 및 태양전지판의 제조를 위한 에칭가스로서의, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 용도.

청구항 12

디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 루이스산 또는 루이스산 전구체와 접촉시키지 않는 것인, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 취급 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 유리, 세라믹, 알루미늄 부품, 알루미늄 합금-함유 부품과 접촉시키지 않는 것인 취급 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 스테인레스강, 인코넬(Inconel), 하스텔로이(Hastelloy) 또는 중합체성 재료와 접촉시키는 것인 취급 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 중합체성 재료가 과불소화된 것인 취급 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 2009년 9월 28일자로 출원된 유럽특허출원 제09171491.5호의 이점을 주장하며 그 전체 내용이 본원에 참조로써 통합된 본 발명은 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스 또는 트랜스 4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 또는 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트와 원소형 불소와의 반응에 의한 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법, 및 트리플루오로에틸렌 카보네이트와 원소형 불소와의 반응에 의한 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트는 리튬이온 전지용 용제 및 첨가제로서, 그리고 커패시터용 유전체로서 유용하다. 일본특허출원 제08-222485호는 디플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 커패시터용 유전체로서 적합하며, 에틸렌 카보네이트의 불소화 반응에 의해 제조될 수 있다고 언급하였다.

발명의 내용

[0003] 본 발명에 따른 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및/또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법은

[0004] a) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상(liquid phase)에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계; 또는

[0005] b) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계; 또는

[0006] c) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 디플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계를 포함한다.

[0007] 상기 예시된 출발물질과 원소형 불소와의 불소화 반응이 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 제조하는데 적합한 방식이라는 것이 밝혀졌다.

[0008] 바람직한 일 구현예에서, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조는

[0009] d) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계;

[0010] e) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계; 또는

[0011] f) 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며 낮은 불소화도를 가진 출발물질을 액상에서 원소형 불소(F_2)와 반응시켜 디플루오로에틸렌 카보네이트를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 반응을

[0012] I) 상압보다 높은 압력에서 수행하고/하거나

[0013] II) 오프가스 라인(off-gas line)에서 응축기 또는 냉각 트랩(trap), 또는 둘 다 사용하여 수행한다.

[0014] 이러한 바람직한 구현예에 따라 수행하면, 우수한 수율을 얻는다.

[0015] 물론, 상기 방법이 디플루오로에틸렌 카보네이트 또는 트리플루오로에틸렌 카보네이트의 제조에 관한 것이라면, 언제나 약간의 트리- 또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트와 같은 고불소화 생성물이 후속의 불소화 단계에서 생성된다.

[0016] 일 구현예에 따르면, 상기 반응은 상압보다 높은 압력에서 수행된다. 이것이 바람직한 구현예이며, 추후에 상세히 설명하기로 한다.

[0017] 다른 구현예에 따르면, 오프가스 라인 내에 응축기를 위치시킨다. 이러한 응축기를 통해, 오프가스 내에 비말동반되어 있는 트리- 또는 테트라불소화 카보네이트의 상당 부분 또는 모두를 회수할 수 있다. 종종, 심지어는 일반적으로, 원소형 불소를 희석 형태로 반응혼합물에 도입한다. 바람직한 희석제로는 질소가 있으며, 기타 다른 비활성 가스(예컨대, 희가스)를 희석제로 사용할 수도 있다. 불소는 반응혼합물 중의 카보네이트 화합물 또는 화합물들과 반응하지만, 질소(또는 기타 다른 비활성 가스)는 오프라인을 통해 반응기를 빠져나간다. 본 발명가들은 주로 질소로 구성된 가스 스트림이 일부 유기 물질, 특히는 다소 휘발성인 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 (2개의 거울상 이성질체) 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 비말동반한다는 것을 발견하였다. 물로 작동되거나 산성 또는 염기성 수용액으로 작동되는 세정기 또는 스크러버에서 오프가스를 일반적으로 처리하고, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 쉽게 가수분해되는 것으로 확인되었기 때문에, 본 발명의 일 구현예에 따라, 응축기를 폐가

스용 오프라인 내에 배치한다. 응축기를 반응기의 상부 또는 상부에 인접하게 위치시킴으로써, 응축된 가스 성분들이 반응혼합물 내로 다시 흘러가도록(역류) 하는 것이 바람직하다. 응축기는 냉각수 또는 냉각액으로 작동될 수 있다. 필수적으로 모든 디-, 트리- 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 응축되어 반응기 내로 역류되도록 응축기의 온도를 조절한다. 응축기의 온도를 기술적으로 가능한 낮게 할 수 있다. 예를 들어, 크라이요메이트(cryomate)는 냉각액의 온도를 약 -100℃까지 냉각시킬 수 있다. 냉각액의 온도가 -80℃ 내지 5℃의 범위에 속하는 것이 바람직하다.

[0018] 대안으로는, 오프가스 라인 내에 1개 이상의 냉각 트랩을 위치시킨다. 트랩의 내용물은 주로 디-, 트리- 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트 및 일부 불화수소를 함유한다. 이러한 내용물을 증류법으로 분리시켜 각각의 순수 유기 탄산염을 회수할 수 있다. 액체 질소로 냉각된 1개 이상의 트랩을 적용할 수 있다. 트랩 내에 응축되어 있는 질소에 의해 시스템이 초과 가압 되는 것을 막도록 트랩의 내용물을 승온시킬 때 주의해야 한다. 트랩의 온도가 -80℃ 내지 +5℃의 범위에 속하는 것이 바람직하다. 물론, 원한다면, 여러 개(2개, 3개 또는 심지어 4개 이상)의 트랩을 오프가스 라인 내에 연속적으로 배치하여도 된다. 바람직하게는, 하류 트랩들을 상류 트랩들보다 낮은 온도에 유지한다. 예를 들어, +5℃, -30℃ 및 -80℃로 냉각된 오프가스 라인 내에 트랩들을 연속적으로 배치할 수 있다

[0019] 상승된 압력에서 반응을 수행하는 구성과 응축기 및/또는 트랩을 사용하는 구성을 조합하는 것도 가능하다. 또한, 응축기 및 냉각 트랩을 사용하는 구성을 조합하는 것이 가능하다.

[0020] 바람직한 일 구현예에서는, 상압보다 높은 압력에서 반응을 수행한다.

[0021] 물론, 트리플루오로에틸렌 카보네이트의 제조를 위해, 출발물질에 트리플루오로에틸렌 카보네이트가 함유되어 있을 수도 있다. 불소화도가 낮은 출발물질을 상기 비불소화 또는 불소화 카보네이트로 이루어진 군에서 선택한다는 것은 불소와 반응하지 않는 화합물(예컨대, 전술된 바와 같은 비활성 용제)을 원한다면 반응혼합물 내에 함유시킨다는 것을 물론 배제하지는 않는다.

[0022] 상기 반응을 배치식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 트리플루오로에틸렌 카보네이트의 선택적 제조를 위해, 반응을 일련의 반응기에서 수행할 수 있다. 이는 공정의 선택도를 향상시킨다.

[0023] 바람직하게는, 1 bar의 절대압력보다 높은 압력에서 반응을 수행한다. 더 바람직하게는, 2 bar의 절대압력 이상의 압력에서 반응을 수행한다. 특히 바람직하게는, 3 bar의 절대압력 이상의 압력에서 반응을 수행한다.

[0024] 바람직하게는, 20 bar의 절대압력 이하의 압력에서 반응을 수행한다. 더 바람직하게는, 15 bar의 절대압력 이하의 압력에서 반응을 수행한다. 특히 바람직하게는, 12 bar의 절대압력 이하의 압력에서 반응을 수행한다. 바람직한 압력 범위는 4 bar 내지 8 bar의 절대압력이며, 더 바람직한 압력 범위는 5 bar 내지 7 bar의 절대압력이다.

[0025] C-H 결합과 F_2의 반응시 형성되는 각 C-F 결합에 대해, 1 몰의 HF가 형성된다는 것을 주목해야 한다. 따라서, 에틸렌 카보네이트와 불소(F_2) 사이의 화학양론적 반응을 가정할 때, F_2/H의 비는 4이어야 하며, 다시 말해서 1 몰의 에틸렌 카보네이트를 출발물질로서 사용하는 경우, 에틸렌 카보네이트의 완전한 불소화를 이루기 위해서는 4 몰의 F_2가 화학양론적으로 필요하다. 그러므로, 본 발명에서, F_2/H의 비는 하나의 C-F 결합을 형성하기 위해 치환되는 카보네이트 출발물질의 H 원자당 F_2의 몰수를 가리킨다.

[0026] 일반적으로, 상기 반응을 출발물질의 용융점 이상 내지 80℃ 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 바람직한 반응온도를 아래에 표시하였다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 에틸렌 카보네이트를 원소형 불소와 반응시켜 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성한다. 반응 초기의 온도는 40℃ 이상일 수 있다. 원하는 생성물의 선택도 및 양을 향상시키도록, 반응이 진행되는 동안 반응혼합물의 온도를 낮출 수 있다. 0℃ 이상의 온도에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 10℃ 이상의 온도에서 반응을 수행한다. 바람직하게, 50℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다. 더 바람직하게는, 45℃ 이하의 온도에서, 더욱더 바람직하게는 35℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다.

[0028] 에틸렌 카보네이트로부터 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면 F_2/H 비가 3 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 4 이하이다.

[0029] 에틸렌 카보네이트와 F_2 사이의 반응에 의해 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면, F_2/H 비가 4 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 6 이하이다.

[0030] 제2 구현예에 따르면, 플루오로에틸렌 카보네이트를 원소형 불소와 반응시켜 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 형성한다. 반응 초기의 온도는 25℃ 이상일 수 있다. 원하는 생성물의 선택도 및 양을 향상시키도록, 반응이 진행되는 동안 반응혼합물의 온도를 낮출 수 있다. 0℃ 이상의 온도에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 10℃ 이상의 온도에서 반응을 수행한다. 바람직하게, 50℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다. 더 바람직하게는, 45℃ 이하의 온도에서, 더욱더 바람직하게는 35℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다.

[0031] 플루오로에틸렌 카보네이트로부터 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면 F_2/H 비가 2 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 4 이하이다. 본 구현예에서 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면, F_2/H 비가 3 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 5 이하이다.

[0032] 제3 구현예에 따르면, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트(시스 이성질체, 트랜스 이성질체, 또는 시스 및 트랜스 이성질체) 또는 이들의 혼합물을 원소형 불소와 반응시킨다. 상기 반응을 혼합물의 용융점 이상의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 0℃ 이상의 온도에서 수행한다. 바람직하게, 50℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다. 더 바람직하게는, 45℃ 이하의 온도에서, 더욱더 바람직하게는 35℃ 이하의 온도에서 반응을 수행한다.

[0033] 디플루오로에틸렌 카보네이트 중의 임의의 것으로부터 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면 F_2/H 비가 1 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 3 이하이다. 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면, F_2/H 비가 2 이상인 것이 바람직하다. 상기 비는 바람직하게 4 이하이다.

[0034] 제4 구현예에 따르면, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌 카보네이트, 시스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 트랜스-4,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 및 트리플루오로에틸렌 카보네이트 중 2종 이상을 함유하는 출발물질 혼합물을 사용한다. 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면, 출발물질 내에 트리플루오로에틸렌 카보네이트가 존재하여도 되지만, 테트라플루오로에틸렌 카보네이트로의 추가 반응도를 낮추기 위해서는 출발물질 내에 트리플루오로에틸렌 카보네이트가 부재하거나 미량으로만 존재하는 경우가 바람직하다. 각 C-H 결합을 하나의 C-F 결합에 의해 치환하려면, 1 내지 1.5 몰의 F_2를 적용하는 것이 바람직하다.

[0035] 출발물질로서 사용가능하며, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 디플루오로에틸렌 카보네이트의 이성질체들을 함유하는 혼합물은 예를 들어 저비점 물질 증류액, 고비점 물질 증류액, 또는 저불소화 에틸렌 카보네이트의 제조공정에서 수득된 고비점 물질 증류액 잔류물에 해당하는 혼합물이다. 원한다면, 원소형 불소(F_2)를 순수 형태로 적용할 수 있다. 이러한 경우에는, 불소화 반응에 의해 높은 열이 방출되므로, 위에 주어진 범위의 낮은 영역에 반응온도를 유지시키는 것이 바람직하다.

[0036] 바람직하게는, 불소를 희석된 형태로 반응에 도입한다. 바람직한 희석가스로는 질소가 있지만, 원한다면, 희가스(예컨대, 헬륨 및/또는 아르곤)를 희석가스(들) 또는 추가 희석가스들로서 적용할 수 있다. F_2 및 비활성 가스의 부피비는 1:99 내지 99:1 범위에 속하는 어떠한 부피비도 적합하지만, 불소와 비활성 가스(들)의 혼합물 내 불소의 부피가 2 내지 50%의 농도인 것이 매우 적합하다. 원소형 불소와 질소의 혼합물이 바람직하다. 불소의 농도는 0 부피%를 초과한다. 바람직하게는 5 부피% 이상이다. 더 바람직하게는 12 부피% 이상이다. 불소의 농도가 25 부피% 이하인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 18 부피% 이하이다.

[0037] 위에 주어진 반응온도 및 반응압력은 반응 도중에 변경될 수 있다. 예를 들어, 출발물질로서 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들의 혼합물을 사용한 경우에는, 반응온도를 상기 주어진 범위의 낮은 영역에서 선택하는 것이 바람직한데, 그 이유는 낮은 불소화도에 대한 카보네이트의 높은 반응성 때문이다.

[0038] 트리플루오로에틸렌 카보네이트 생성이 유리해지도록 불소와 출발물질 사이의 반응을 조절할 수 있다. 이때, 불소와 출발물질 사이의 몰비는 에틸렌 카보네이트 또는 불소치환된 에틸렌 카보네이트 모두를 트리플루오로에틸렌 카보네이트로 전환시키는데 필요한 화학양론적 양 이하가 되도록 선택되며; 또한, 압력은 1 bar 초과 내지 약 6 bar의 절대압력 같은 낮은 범위에 유지될 수 있다. 이는 트리플루오로에틸렌 카보네이트의 일부가 반응혼

합물로부터 증발되게 하고 따라서 추가로 불소화되는 것을 피하도록 한다.

[0039] 주로 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 생성하고자 한다면, 모든 C-H 결합이 C-F 결합에 의해 치환될 수 있도록 불소와 출발물질 사이의 몰비를 정한다. 또한, 압력을 높은 범위(예컨대, 5 bar 내지 12 bar의 절대압력 범위)에 유지할 수 있는데, 이는 지나치게 많은 트리플루오로에틸렌 카보네이트가 증발되는 것을 방지하고 따라서 과불소화되는 것을 막기 때문이다.

[0040] 원한다면, 출발물질과 불소 사이의 반응을 용제의 존재 하에 수행한다. 적합한 용제는 원치않는 부산물을 생성하지 않도록 불소와 반응하지 않는 용제이다. 선형 또는 환형 퍼플루오로카본, 예를 들어, Galden® 및 Fomblin® 상표로 솔베이 솔렉시스사가 시판 중인 불소화된 에테르, 테트라플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 불화수소를 용제로서 적용할 수 있다.

[0041] 바람직한 일 구현예에서는, 상기 반응을 용제의 부재 하에 수행한다. 따라서, 순수하고, 비희석된 카보네이트를 사용하여 상기 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[0042] 출발물질과, 불소 가스 또는 불소 가스와 비활성 가스의 혼합물을 잘 혼합하는 것이 유리하다. 예를 들면, 바람직한 F_2/N_2 혼합물을 프릿(frit)에 의해 반응혼합물에 도입시켜, 작은 가스 버블들이 액상 출발물질 또는 반응혼합물에 잘 분포되도록 한다. 대안으로는, 미국특허 제7,268,238호에 기재된 바와 같이 불소 가스 또는 불소 가스-함유 가스 혼합물을 출발물질 또는 반응혼합물과 접촉시킬 수 있다. 반응혼합물을 순환시키고, 액상 반응물과 기상 반응물 사이의 접촉을 반응기 내부의 패킹(충전물)에 의해 개선한다.

[0043] 임의의 HF 및 기타 다른 수용성 불순물을 제거하도록 반응혼합물을 물과 접촉시킴으로써 반응후 처리를 수행할 수 있다. 이렇게 얻은 예비정제된 반응혼합물을 선택적으로는 건조 목적으로 적용되는 염(예컨대, 황산마그네슘) 상부에서 건조한 후 증류시켜 원하는 순수 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 수득한다. 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 가수분해에 민감하다는 것을 주목해야 한다.

[0044] 대안으로, 반응혼합물을 증류한다. 선택적으로는, 증류 조작 이전에, 예컨대 비활성 가스를 이용하여 반응혼합물을 탈거(strip)시킴으로써 HF를 제거한다. 질소가 탈거용 가스로서 매우 적합하지만; 아르곤 또는 헬륨 또는 이들의 혼합물을 질소와 함께 사용할 수도 있다. NaF 또는 KF를 이용한 흡수 조작에 의해 소량의 HF를 제거할 수 있다.

[0045] 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 제조 방법을 수행하되, 형성된 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 유리 및 루이스산(특히, 유리에 존재하는 루이스산, 또는 HF와 접촉하는 유리의 성분들로부터 형성되는 루이스산)과 접촉하지 않도록 수행하는 것이 바람직하다.

[0046] 유리 또는 세라믹은 Si-O 결합을 함유한다. 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트는 가수분해에 대해 민감하다. Si-O 결합을 갖는 유리와 세라믹은 종종 불화수소에 민감한데, 그 이유는 물 및 SiF_4 형성 하에 HF가 반응하기 때문이다. 위에 언급한 바와 같이, 물은 트리- 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 가수분해를 일으킨다. 유리 물품에 부착되어 있거나 불소화 카보네이트 내에 있는 극소량의 물 또는 HF를 배제할 수 없기 때문에, 전술한 바와 같은 반응이 일어날 수 있다. 유리에 함유되어 있던 루이스산 또는 루이스산 전구체는 자유롭게 되어 HF와 반응한다. 예를 들어, 산화알루미늄은 많은 유리에 함유되어 있으며, HF와 접촉되면 Al-F 결합을 형성한다. 이렇게 생성되는 성분들이 루이스산이며, 이들이 트리- 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 분해를 가속화하는 것으로 여겨진다. 또한, 트리- 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트가 루이스산 전구체-함유 금속과 접촉하는 것을 피해야 하는 것으로 가정한다.

[0047] 따라서, 유리 부품, 세라믹 부품, 또는 금속/금속합금 부품(루이스산 전구체를 함유하며(예컨대, 알루미늄 또는 알루미늄-함유 합금) HF에 내성을 띠지 않음)을 함유하고, 트리- 또는 테트라플루오로에틸렌 카보네이트와 접촉할 수 있거나 접촉하게 되는 장치 내에서 본 발명의 방법을 수행하지 않는 것이 바람직하다. HF-내성 금속 또는 중합체성 재료로 만들어진 부품들만 함유된 장치 내에서, 본 발명의 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 스테인레스강, HF-내성 합금(예컨대, Inconel(인코넬) 또는 Hastelloy(하스텔로이))으로 만들어진 부품이 바람직하다. 적합한 중합체로는, 예를 들어, 부분적으로 불소화된 중합체 또는 과불소화된 중합체는 물론, 폴리알킬렌 중합체 및 기타 다른 종류의 중합체가 있다. 예를 들어, PFA(퍼플루오로알콕시알칸 공중합체), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PE(폴리에틸렌), 또는 PVDF(폴리비닐리덴 디플루오라이드)가 매우 적합하다. 기타 다른 중합체의

적합성을 쉽게 확인할 수 있다. 바람직하게, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트와 접촉되는 반응기, 파이프, 탈거장치, 증류탑, 저장조, 및 기타 다른 물품은 스테인레스강, Inconel, Hastelloy 또는 기타 다른 내성재(resistant material)로 만들어지거나, 또는 상기 중 합체성 재료로 만들어지거나 라이닝된다. "내성재"란 용어는 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트와 바람직하지 않은 방식으로 반응하지 않는 재료를 가리킨다.

[0048] 전술한 바와 같이, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 제조하는 동안에 이들 화합물을 분해시키지 않는 부품들하고만 이들 화합물이 접촉되도록 하는 것이 바람직하다. 다른 구현예에서는, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 이러한 방식으로 제조공정 동안뿐만 아니라, 이들 화합물을 제조하는 순간부터 예컨대 전지 용제로서 적용할 때까지(저장, 포장, 수송, 추가 정제 단계들, 전해질 혼합물 또는 전해질 용액의 기타 성분과의 혼합(이를테면, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 선택적으로는 $LiPF_6$와 같은 Li염을 포함한 이들의 혼합물)을 포함함) 취급(handle)한다.

[0049] "취급"이란 용어는 상기 화합물들이 제조공정을 통해 존재하게 되는 순간부터 시작하여 이들의 기술적 사용 목적이 없어지는 순간까지(즉, 더 이상 적용되지 않고 파괴, 폐기될 준비가 되었거나 또는 기술적으로 무용지물이 되었을 때)의 생애주기 중 임의의 단계를 가리킨다. "취급"이란 용어는 특히 상기 화합물들의 제조, 상기 화합물들의 저장 및 사용되는 동안의 임의의 단계를 포함한다. "취급"이란 용어는 제조 또는 사용 동안에 카보네이트를 파이프, 밸브, 혼합 장치에 통과시키고, 상기 카보네이트 또는 상기 카보네이트-함유 혼합물을 전지 하우징 등에 충전시키는 조작을 포함한다.

[0050] 본 발명의 방법은 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트를 쉽고 신뢰성 있는 방식으로 제조할 수 있게 한다. 바람직한 구현예에 의하면, 디플루오로에틸렌 카보네이트의 선택적인 제조, 트리플루오로에틸렌 카보네이트의 선택적인 제조, 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트의 선택적인 제조가 가능하다.

[0051] 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트는 리튬이온 전지용 첨가제로서 적용될 수 있다. 이들 화합물이 반도체, 평판 디스플레이 및 태양전지판 제조를 위한 에칭가스로서도 유용한 것으로 밝혀졌다. 이들 화합물은 오존층에 영향을 미치지 않으며, 이들 화합물이 물의 존재 하에 가수분해되는 경향이 있으므로 이들 화합물의 GWP가 매우 낮을 것으로 예측된다. 예를 들어, 이들 화합물은 본원에 그 내용의 전체가 통합된 비공개 PCT 특허출원 PCT/EP2009/058996에 기재되어 있는 바와 같은 유사한 방식으로 적용될 수 있다. 이들 화합물은 비교적 낮은 압력에서 플라즈마 장치에 보통 적용된다. 선택적으로, 이들 화합물은 질소, 헬륨, 아르곤, 제논 또는 기타 다른 첨가제 또는 희석가스로 희석된다. 주된 희석가스는 헬륨 및 특히는 질소이다. 아르곤 및 제논은 불소화된 불포화 C4 화합물(들)을 희석시키지만 에칭 공정의 선택도에 영향을 미칠 수도 있는 첨가제 가스이다.

[0052] 흔히, 플라즈마 챔버 내의 압력은 150 Pa 이하이다. 바람직하게는, 압력이 1 내지 120 Pa이다.

[0053] 반도체, 평판 디스플레이 및 TFT의 제조에서 물품을 에칭하기 위한 공정에 이들 화합물을 사용하는 것이 본 발명의 다른 목적이다.

[0054] 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트 및 테트라플루오로에틸렌 카보네이트는 또한 합성에서의 용제 또는 구성요소(building block)로서, 냉매로서 또는 난연제로서 적합하다.

[0055] 본원에 참조로 통합된 모든 특허, 특허출원 및 공개문헌의 개시물이 용어를 불명확하게 만들 수 있는 범위까지 본 출원의 명세서와 대립되면, 본 명세서가 우선한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명을 한정하고자 함이 아닌 이하 실시예들에서 본 발명을 더 설명하기로 한다.

[0057] 일반 과정:

[0058] 가스 유입구들과 가스 배출구가 구비된 반응기를 활용하였다. 출발물질은 에틸렌 카보네이트였다. 불소를 10 부피%의 불소 및 90 부피%의 질소로 구성된 혼합물의 형태로 금속 디퓨져를 통해 도입하였다. 그 외에도, 질소를 별도로 반응기에 도입하였다. 최저 온도는 20.7℃인 실시예 4를 제외하고는, 반응혼합물의 온도를 표시된 평균 온도의 ±약 7℃ 범위 내로 유지하였다. 반응혼합물의 조성물을 가스 크로마토그래피에 의해 정기적으로 측정하

였다. 하기의 표 1에 측정 데이터를 작성하였다.

표 1

[0059]

반응 데이터						
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
출발 생성물 [g]	2820	2860	2900	2760	2727	2749
조 수율(raw yield) [g]	1406	2299	2891	2761	2760	3840
온도* 액체 [℃]	41.9	37.1	36.1	35.3	23.9	20.8
온도 기상 [℃]*	38.9	36.9	36.5	36.4	31.2	25.8
압력 디퓨저 [bar]*	2.64	3.64	5.07	5.97	0.17	2.6
반응기 내의 압력 [bar]*	2.5	3.5	4.93	5.83	0.02	2.5
N_2 유량 [l/h]*	20.6	18.7	11	10	39.5	20.9
F_2/N_2 유량 [l/h]*	63	55.3	37.3	29.5	138.3	70.7
총 부피 F_2/N_2 [l]	20.900	20.200	20.000	21.540	17.000	16.950

[0060] * 평균값

[0061] 특정 부피의 F_2/N_2를 첨가한 후에, 정기적으로 반응기 내 액상(반응혼합물)의 조성물을 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

[0062] 선택된 결과들을 표 2 내지 표 7에 제공하였다.

표 2

[0063]

실시예 1의 분석 데이터 (GC - %)							
F_4EC	0	0	0	0.06	0.2	0.8	2.44
F_3EC	0	0.9	2.9	5.9	16.5	34.7	69.5
트랜스-F_2EC	0	4.1	12.5	27.6	44.4	44.8	24.4
4,4-F_2EC	0	1	2.9	5.7	7.1	3.8	0.3
시스-F_2EC	0	1.85	5.8	12.6	17.9	14.7	3.3
F_1EC	0	38.5	58.4	46.9	13.8	1.3	0.05
EC	100	53.7	17.7	1.2	0	0	0
첨가된 F_2/N_2의 부피 [l]	0	4.800	8.800	12.000	15.250	17.650	20.950

표 3

[0064]

실시예 2의 분석 데이터 (GC - %)							
F_4EC	0	0	0	0	0	0.5	4.2
F_3EC	0	2.1	2.9	4.2	9.1	22	65.3
트랜스-F_2EC	0	3.3	6.4	15.5	33.7	46.1	25.7
4,4-F_2EC	0	0.5	1.3	3.4	6.6	6.5	0.5
시스-F_2EC	0	1.1	2.4	6.6	13.2	17.3	4.3
F_1EC	0	24.6	40.4	57.1	36.6	7.6	0.02

EC	100	68.3	46.6	13.2	0.7	0.02	0
첨가된 F_2/N_2의 부피 [1]	0	2.700	4.900	9.100	12.800	16.400	20.800

표 4

[0065]

실시예 3의 분석 데이터 (GC - %)							
F_4EC	0	0	0	0.13	0.5	1.7	2.9
F_3EC	0	2.3	5	11.1	16.6	38.6	56.1
트랜스-F_2EC	0	5.1	15.8	35	42.5	41.9	33.1
4,4-F_2EC	0	1.0	4.3	6.9	7.2	4	1.3
시스-F_2EC	0	1.8	6.7	13.3	15.3	12.5	6.6
F_1EC	0	36.0	56.6	33.2	18	1.3	0
EC	100	53.7	11.6	0.4	0	0	0
첨가된 F_2/N_2의 부피 [1]	0	4.800	10.100	13.500	14.800	18.000	20.000

표 5

[0066]

실시예 4의 분석 데이터 (GC - %)							
F_4EC	0	0.04	0	0.04	0	2	9.7
F_3EC	0	2.5	5.9	10.2	19.4	48.6	75.4
트랜스-F_2EC	0	6.1	18.4	31.8	45.2	38.6	13.6
4,4-F_2EC	0	1.2	3.8	6.2	7.5	2.7	0
시스-F_2EC	0	2.3	7.5	12	15	7.9	1
F_1EC	0	41	58.9	39.3	12.9	0.13	0.4
EC	100	46.9	7.6	0.3	0	0.03	0
첨가된 F_2/N_2의 부피 [1]	0	5.500	10.100	12.300	14.840	18.340	21.540

표 6

[0067]

실시예 5의 분석 데이터 (GC - %)							
F_3EC	0	0.3	0.5	1.0	1.2	2.7	4.7
트랜스-F_2EC	0	3.7	5.3	12.2	13.0	29.2	37.7
4,4-F_2EC	0	0.9	1.3	2.7	3.1	6.3	7.2
시스-F_2EC	0	2.2	3.1	6.2	7.9	16.3	22.9
F_1EC	0	42.6	50.9	62.6	63.8	44.7	27.5
EC	100	50.3	38.9	15.43	11.0	0.7	0.1
첨가된 F_2/N_2의 부피 [1]	0	4.000	5.700	8.000	9.300	14.000	17.000

표 7

[0068]

실시예 6의 분석 데이터 (GC - %)							
F_3EC	0	0.6	1.0	1.4	2.0	5.2	13.6
트랜스-F_2EC	0	4.3	7.5	11.8	16.3	33.2	47.0
4,4-F_2EC	0	1.1	1.9	2.9	3.8	6.7	7.3
시스-F_2EC	0	2.3	4.1	6.3	8.5	15.9	20.6
F_1EC	0	42.9	56.0	62.7	62.7	38.9	11.5
EC	100	48.8	29.5	14.9	6.7	0.04	0.03
첨가된 F_2/N_2의 부피 [1]	0	4.050	5.950	7.750	9.050	12.750	16.500

[0069] 그런 후에는 각각의 원료 생성물을 증류법에 의해 분리시킬 수 있었다. 표 1, 표 6 및 표 7은 반응을 압력 하에 수행하면 수율이 훨씬 높아진다는 것을 보여 준다. 실시예 5 및 실시예 6의 결과로 나타난 바와 같이, 반응기 압력은 각각 0.02 bar 및 2.5 bar였고, 실시예 5에서 트리플루오로에틸렌(F_3EC)의 양(i.e., 4.7%)은 실시예 6에서의 그것(i.e., 13.6%)보다 훨씬 적었다. 또한, 실시예 5에서 트랜스-F_2EC, 4,4-F_2EC 및 시스-F_2EC의 총량(i.e., 67.8%)은 실시예 6에서의 그것(i.e., 74.9%)보다 적었다. 이들 결과는 상압보다 높은 압력을 사용하면 디-, 트리- 또는 테트라플루오로에틸렌의 수율이 높아지며, 또한 상기 생성물 같이 휘발성 생성물의 손실을 막을 수 있다는 것을 분명하게 나타낸다.

[0070] 실시예 7: 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 유리병에 저장

[0071] 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 유리병에 저장하였다. 압력 상승을 관찰하였다. 이는 상기 화합물의 분해를 나타낸다. 기체 공간에서 SiF_4를 측정하였다. 이는, 물과 SiF_4의 형성 하에, 유리병으로부터의 SiO_2가 HF와 반응하였음을 나타낸다.

[0072] 실시예 8: 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 알루미늄 용기에 저장

[0073] 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 알루미늄 용기에 저장하였다. 저장된 생성물의 분해를 나타내는 압력 상승을 관찰하였다.

[0074] 실시예 9: 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 내압 유리병에 저장

[0075] 트리플루오로에틸렌 카보네이트를 내압 유리병에 저장하였다. 압력 상승을 관찰하였다. 이는 상기 화합물의 분해를 나타낸다. 기체 공간에서 SiF_4를 측정하였다. 이는, 물과 SiF_4의 형성 하에, 유리병으로부터의 SiO_2가 HF와 반응하였음을 나타낸다.