

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021611号  
(P4021611)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 207/10 (2006.01)

C O 7 D 207/10

C O 7 D 211/38 (2006.01)

C O 7 D 211/38

C O 9 K 5/08 (2006.01)

C O 9 K 5/00

E

C 1 O M 105/58 (2006.01)

C 1 O M 105/58

C 1 O M 105/70 (2006.01)

C 1 O M 105/70

請求項の数 15 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-311058 (P2000-311058)  
 (22) 出願日 平成12年10月11日(2000.10.11)  
 (65) 公開番号 特開2002-121184 (P2002-121184A)  
 (43) 公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)  
 審査請求日 平成15年7月16日(2003.7.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-243518 (P2000-243518)  
 (32) 優先日 平成12年8月11日(2000.8.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

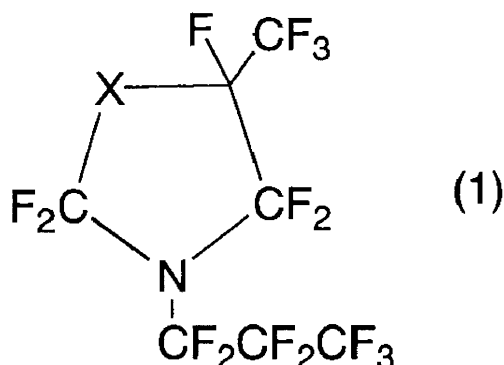
(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (74) 代理人 100094178  
 弁理士 寺田 實  
 (72) 発明者 菅野 清光  
 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
 工株式会社内  
 (72) 発明者 長島 敏夫  
 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
 工株式会社内  
 (72) 発明者 ガリーナ I. カウーロヴァ  
 193171 ロシア サンクトペテルブ  
 ルグ市 マチュージェンコ通り 14号棟  
 18号室  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロ環状アミン、定沸点組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリアリルアミンを、無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することを特徴とする下記一般式(1)



(式中、- X - は - C F ( C F <sub>3</sub> ) - または - C F <sub>2</sub> C F <sub>2</sub> - を表す。) で表されるパーフルオロ環状アミンの製造方法。

## 【請求項 2】

トリアリルアミンの無水液体フッ化水素中での濃度が 1 ~ 20 質量 % の範囲である請求項 1 に記載のパーフルオロ環状アミンの製造方法。

## 【請求項 3】

電流密度が  $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  の範囲である請求項 1 または 2 に記載のパーフルオロ環状アミンの製造方法。

## 【請求項 4】

反応温度が  $-20 \sim 50$  の範囲である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のパーフルオロ環状アミンの製造方法。

## 【請求項 5】

反応を加圧下で行う請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のパーフルオロ環状アミンの製造方法。

10

## 【請求項 6】

トリアリルアミンを、無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することを特徴とするシス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、トランス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン及びパーフルオロトリプロピルアミンを含有する定沸点組成物の製造方法。

## 【請求項 7】

トリアリルアミンの無水液体フッ化水素中での濃度が 1 ~ 20 質量 % の範囲である請求項 6 に記載の定沸点組成物の製造方法。

20

## 【請求項 8】

電流密度が  $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  の範囲である請求項 6 または 7 に記載の定沸点組成物の製造方法。

## 【請求項 9】

反応温度が  $-20 \sim 50$  の範囲である請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の定沸点組成物の製造方法。

## 【請求項 10】

反応を加圧下で行う請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の定沸点組成物の製造方法。

## 【請求項 11】

シス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、トランス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン及びパーフルオロトリプロピルアミンを含有する定沸点組成物。

30

## 【請求項 12】

パーフルオロトリプロピルアミンの含有量が 55 % 以下である請求項 11 に記載の定沸点組成物。

## 【請求項 13】

沸点が  $127 \sim 129$  であり、凝固点が  $-100$  以下である請求項 11 または 12 に記載の定沸点組成物。

## 【請求項 14】

請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の定沸点組成物を用いることを特徴とする電気絶縁体。

40

## 【請求項 15】

請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の定沸点組成物を用いることを特徴とする熱媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は新規な化合物であるパーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、それを含有する定沸点組成物及びその製造方法、並びに定沸点組成物の用途に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

50

従来、半導体デバイスの製造プロセスにおいては、高電圧のプラズマを利用したエッチング過程におけるチャンバー内のウェーハ温度制御用として、またウェーハのサーマルショックテスト用や性能検査時の高温あるいは低温維持用等として、電気絶縁性に優れた液状パーフルオロカーボン類（以下「 $\text{PFCS}$ 」という。）が熱媒体として広く用いられてきた。

近年、地球温暖化の問題が提起され、'97年の京都会議において採択された議定書に基づき、我国も $\text{PFCS}$ を含めた6種類のガスについて排出削減目標を策定し、具体的な行動を開始したところである。

#### 【0003】

$\text{PFCS}$ は熱的、化学的に極めて安定（不活性）であり、分子中に塩素原子を含まないためオゾン破壊係数（ $\text{ODP}$ ）はゼロであり、オゾン層を破壊するおそれがないと言われている。また、低毒性で不燃性という、その優れた特性から、特に耐腐食性、耐絶縁性等が要求される半導体デバイス製造分野で広く使用されてきた。代表的な液状の $\text{PFCS}$ としては、 $\text{C}_5\text{F}_{12}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{14}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{18}$ 等が挙げられるが、 $\text{PFCS}$ の安定性が極めて高いために、温暖化への影響が顕著であることが知られており、その地球温暖化係数（ $\text{GWP}$ ）は5000～7000（積分期間；100年、 $\text{CO}_2$ を1とする）と言われている。

#### 【0004】

これらの $\text{PFCS}$ を前記の熱媒体として使用する場合、その使用形態において開放型である場合や、密閉型でも装置設計上または構造上、完全密閉が困難であり、実質的に大気圧条件となる場合が多く、特にその沸点に近い温度条件においては大気への大量の揮散が避けられないという問題がある。その結果、熱媒体の追加補充に要するコスト負担のみならず、温暖化ガス排出の点でも大きな問題となっている。

#### 【0005】

$\text{PFCS}$ の代替品としては、温暖化への影響が小さいと言われるハイドロフルオロエーテル類（以下「 $\text{HFEs}$ 」という。）やハイドロフルオロカーボン類（以下「 $\text{HFCs}$ 」という。）が開発されている。代表的な $\text{HFEs}$ としては、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ が挙げられ、 $\text{HFCs}$ としては環状 $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_8$ が挙げられる。しかしながら、沸点が比較的低い（ $\text{max}$ 、約80）ために、100に至る高温側では使用が困難であること、従来の $\text{PFCS}$ に比べて電気特性で劣ること、から半導体デバイス製造分野での使用には限界があり、専ら洗浄剤や溶剤として使用されている。

#### 【0006】

半導体デバイス製造プロセスにおける熱媒体の使用形態は、それ自身が伝熱のための経路（熱交換器等）を循環して吸熱あるいは放熱を繰り返す間接伝熱の形態である場合と、直接物体が熱媒体中に浸漬されるなどのように、熱媒体が物体に直接接触する状態でその物体の温度を変化または維持させる直接伝熱である場合がある。どちらの場合も、概略-50の極低温から100の高温域までの広い温度領域を連続的、断続的にカバーする必要性から、1品種の熱媒体で伝熱操作する方式が求められている。例えば高温域で沸騰しない、少なくとも100以上の高沸点物質の場合、同時に使用範囲である-50の極低温域まで液相を保持する特性が求められ、また適度な流動特性も求められる。そのためには、その物質の凝固点または流動を開始する温度（流動点）が少なくともその最低使用温度以下であることが望ましい。

#### 【0007】

また昨今では-70レベルの極低温条件が検討されており、低温側での特性が求められている。また一方では温暖化対策の観点から、揮散ロスを低減するための高温側での特性が求められている。従って、実用上は使用温度範囲 $\pm 30$ 、すなわちこれらの熱媒体の凝固点から沸点までの範囲が-100～130程度であれば好ましいとされている。既存の $\text{HFEs}$ あるいは $\text{HFCs}$ の場合、凝固点は比較的低いが、絶縁破壊電圧及び体積抵抗率等の電気特性面で $\text{PFCS}$ より劣ることが知られている。一方、 $\text{PFCS}$ はこれらの電気特性面において優れた特性を有するが、凝固点が高いものは分子量が小さく、沸点も低くなる傾向がある。このように、従来の $\text{HFEs}$ 、 $\text{HFCs}$ あるいは $\text{PFCS}$ は、単独

10

20

30

40

50

の化合物として考えた場合、凝固点～沸点の温度範囲において、実用的に広い温度範囲を有し、かつ良好な電気特性を兼ね備えた、物性的にバランスの取れた熱媒体としては好ましい化合物であるとはいえない。

#### 【 0 0 0 8 】

そこで、例えば、特定成分を混合して共沸組成物または共沸様組成物とした定沸点の混合物とするか、または使用条件に応じてその混合比を調整してこれらの特性を制御する方法が考えられる。しかしながら、このような熱媒体用途では定沸点組成物であることが不可欠な要素であり、既存の H F E s、H F C s 及び P F C s の組合せでは非共沸組成物となり、混合比を調整する方法も実用上有利とは言えず、組成変化を避けることは困難である。

10

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は以上の状況を鑑みてなされたものであり、温暖化ガス排出削減に配慮した高沸点特性を有し、かつ低凝固点であるため広い使用温度範囲で液相を保持でき、しかも優れた電気絶縁特性を兼ね備えた熱媒体を提供することを課題とする。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【 課題を解決するための手段 】

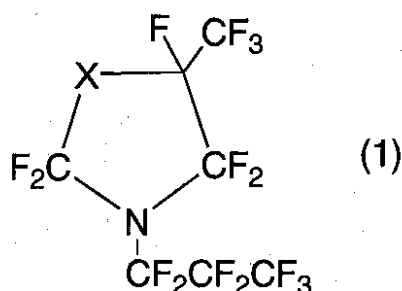
本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン及びパーフルオロトリプロピルアミンを含有する定沸点組成物が半導体デバイス製造プロセスにおける熱媒体として優れた特性を有することを見出し、またその製造方法について鋭意研究を重ねた結果、原料として汎用性の高いトリアリルアミンを用い、無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することにより簡便に合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

#### 【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明 (I) は、トリアリルアミンを、無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することを特徴とする下記一般式 (1)

##### 【 化 2 】



30

(式中、- X - は - C F ( C F<sub>3</sub>) - または - C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> - を表す。) で表されるパーフルオロ環状アミンの製造方法であり、トリアリルアミンの無水液体フッ化水素中での濃度が 1 ~ 20 質量% の範囲であること、電流密度が 0 . 1 ~ 1 0 A / d m<sup>2</sup> の範囲であること、は好ましい実施の形態である。

40

#### 【 0 0 1 2 】

本発明 (II) は、新規な化合物であるパーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジンであり、前記の一般式 (1) で表される化合物のうち、- X - が - C F ( C F<sub>3</sub>) - である化合物である。

本発明 (III) は、トリアリルアミンを、無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することを特徴とするシス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、トランス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン及びパーフルオロトリプロピルアミンを含有する定沸点組成物の製造方法である。ここで、トリアリルアミンの無水液体フッ化水素中での濃度が 1

50

～ 20 質量 % の範囲であること、電流密度が  $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  の範囲であること、は好ましい実施の形態である。

【0013】

また、本発明(IV)は、シス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン、トランス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン、パーフルオロ-1-プロピル-3-メチルピペリジン及びパーフルオロトリプロピルアミンを含有することを特徴とする定沸点組成物であり、パーフルオロトリプロピルアミンの含有量が55%以下であること、沸点が127～129であり、凝固点が-100以下であること、は好ましい実施の形態である。

本発明(V)、(VI)は本発明(IV)の定沸点組成物を用いることを特徴とする電気絶縁体、本発明(IV)の定沸点組成物を用いることを特徴とする熱媒体である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

パーフルオロ第三級アミンの製造方法としては、米国特許第2519983号公報(Simons)、同第2567011号公報(Simonsら)及び同第2616927号公報(Kauck)に、トリエチルアミンを無水液体フッ化水素中で電解フッ素化してパーフルオロトリエチルアミンを製造する方法が記載されており、また、L. ConteらはJ. Fluorine Chem. 30, 89(1985)において、アルキル第三級アミンであるトリプロピルアミンを、同様に無水液体フッ化水素中で電解フッ素化してパーフルオロトリプロピルアミン(以下「PFTPA」という。)を製造する方法について報告している。このように、従来、パーフルオロ第三級アミンは対応するアルキル第三級アミンから製造される。

【0015】

また、パーフルオロ環状アミンの製造方法としては、E. HayashiらはJ. Fluorine Chem. 26, 417(1984)において、N-(3-クロロプロピル)-3-ピペコリン等のピペコリン類を無水液体フッ化水素中で電解フッ素化し、その電解フッ素化生成物中に、複数のパーフルオロピロリジン異性体が存在することを報告している。

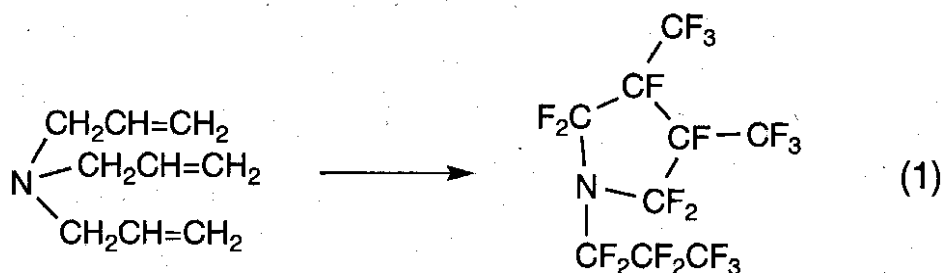
【0016】

このように、対応するアルキル第三級アミンから、電解フッ素化によりそのパーフルオロアルキル第三級アミンを製造する方法は知られており、また環状アミンについても、目的の環状構造を有する化合物を出発原料とする電解フッ素化により、そのパーフルオロ環状アミンを製造する方法が知られている。しかしながら、不飽和アルキル基を有する第三級アミンであるトリアリルアミンを電解フッ素化してパーフルオロ環状アミンを製造する本発明の方法はこれまで知られていない新規な方法である。

【0017】

本発明は、原料として比較的容易に入手できるトリアリルアミンを使用し、下記の式(1)及び(2)に示されるようにその分子内の3個のアリル基のうちの2個がプロピルラジカルとして電解フッ素化過程で結合、環化して異性化するという新規な知見に基づき達成されたものである。

【化3】



【化4】

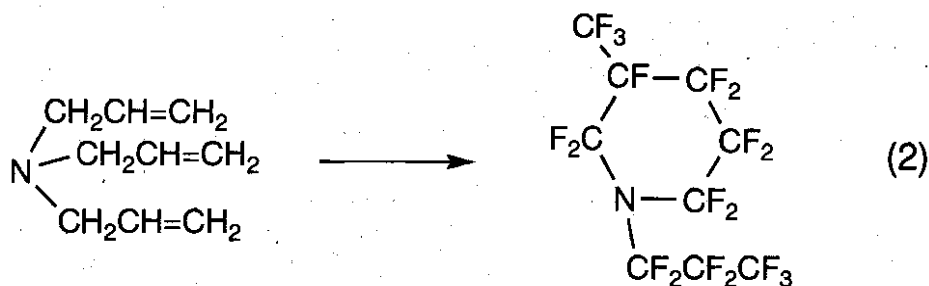
10

20

30

40

50



## 【 0 0 1 8 】

10

本発明(1)は、環状アミンである、シス - パーフフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン(以下「*c i s* - P F P D M P」という。)、トランス - パーフフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン(以下「*t r a n s* - P F P D M P」という。 )とパーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン(以下「P F P M P」という。 )の製造方法であり、トリアリルアミンを無水液体フッ化水素中で電解フッ素化することにより製造する。この電解フッ素化反応では、従来電解フッ素化反応で常用されている S i m o n s 式電解槽等の公知の電解方法を用いることができる。

この反応は無水液体フッ化水素中で行われ、原料のトリアリルアミンの無水液体フッ化水素中での濃度は1 ~ 20 質量%の範囲から選ぶことができるが、好ましくは5 ~ 10 質量%の範囲から選ぶことができる。トリアリルアミンの濃度が20 質量%を越えると収率が低下する傾向にあり、1 質量%未満では反応の進行が遅くなる傾向にあるので好ましくない。

20

## 【 0 0 1 9 】

電流密度は0 . 1 ~ 10 A / d m<sup>2</sup>の範囲から選ぶことができるが、好ましくは2 ~ 4 A / d m<sup>2</sup>の範囲から選ぶことができる。この電流密度が高すぎると電解電力が高くなりすぎて副反応が生じやすくなるので好ましくない。

また、電解温度は - 20 ~ 50 の範囲から選ぶことができるが、好ましくは - 10 ~ 20 の範囲から選ぶことができる。反応温度が低すぎると電解電圧が高くなりやすく、一方、高すぎるとフッ化水素の揮散が起こりやすくなるので好ましくない。

## 【 0 0 2 0 】

30

電解反応は通常常圧で行うことができるが、所望に応じ加圧下で行うこともできる。加圧下で行う場合は、フッ化水素の沸点が上昇するために、反応系の冷却を緩和できる長所があるので好ましい。

また、効率よく電解フッ素化を行い、目的生成物の収率を向上させるために、反応中は電解液を攪拌・混合することが望ましく、そのためには、機械的な強制攪拌や、不活性ガスの導入による攪拌等の方法を用いることができる。

## 【 0 0 2 1 】

このようにして得られた前記のパーフルオロ環状アミンは、目的生成物以外にフッ素化過程で開裂により生成した沸点の低い低分子物質や再結合して生成した高分子物質を含んでいる。目的生成物を含む高沸点物はその比重がフッ化水素より高く、ほとんどが電解槽内底部に残留する。これは液体フッ化水素中に溶解せずに分離して2層を形成するので、電解終了後、下層を分離して取り出すことができる。

40

## 【 0 0 2 2 】

分離した下層排出液は、苛性ソーダ水溶液等を用いる公知の方法で洗浄し、フッ化水素を中和除去後、乾燥して粗製品とする。得られた粗製品から、最終的には分取ガスクロマトグラフィーや蒸留、好ましくは精密蒸留による単離法を用いることにより、少なくとも3種のパーフルオロ環状アミン異性体を単離することができる。各成分の構造は、構造解析を行うことにより、原料であるトリアリルアミンが前記のように環化及び異性化することによってパーフルオロ環状アミンである、*c i s* - P F P D M P、*t r a n s* - P F P D M P 及び P F P M P に変換していることを確認することができる。次に、この混合成分を

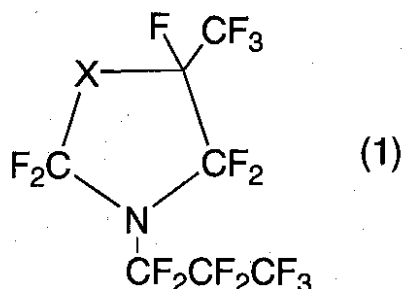
50

さらに段数を上げて精密蒸留する方法や後述する方法などにより、各々の成分を分離することができる。

【0023】

本発明(II)は、パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン(PFPDMP)であり、本発明(I)の製造方法によって得ることができる。この化合物は新規な化合物であり、前記の一般式(1)

【化5】



10

で表される化合物のうち、-X-が-CF(CF<sub>3</sub>)-である化合物であり、立体異性体が存在し、シス-3,4-トリフルオロメチル体(cis-PFPDMP)とトランス-3,4-トリフルオロメチル体(trans-PFPDMP)を含むものである。

【0024】

20

本発明(III)は、シス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン(cis-PFPDMP)、トランス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン(trans-PFPDMP)、パーフルオロ-1-プロピル-3-メチルピペリジン(PFPMP)及びパーフルオロトリプロピルアミン(PFTPA)を含有する定沸点組成物の製造方法であり、トリアリルアミンの電解フッ素化反応により製造することができる。

【0025】

電解フッ素化の条件としては、前記のパーフルオロ環状アミンを製造する条件と同様の条件を用いることができ、電解反応後に得られる下層の排出液を苛性ソーダ水溶液等を用いる公知の方法で洗浄し、フッ化水素を中和除去後、乾燥して粗製品とする。得られた粗製品は、前記のcis-PFPDMP、trans-PFPDMP及びPFPMPの他にPFTPAを含んでいる。PFTPAは、原料であるトリアリルアミンの一部が、アリル基が結合、環化することなくフッ素化されてPFTPAに変換したものであり、本発明の製造方法によれば4種類のパーフルオロ第三級アミン(環状アミンを含む)を主成分とする混合組成物を得ることができる。

30

【0026】

この混合組成物中に含まれる4種類のパーフルオロ第三級アミンは各々類似した沸点を有しており、工業的に単一成分に分離することは一般的に容易ではない。そこで、本発明(IV)は、前記の4種類のパーフルオロ第三級アミンを主成分とする混合組成物を、例えば簡便な回分式蒸留により不要な低沸分及び高沸分をカットする方法で中間留分として分離し、そのまま混合物として使用するものである。4種類のパーフルオロ第三級アミンは各々類似した沸点を有しているため、特に単一成分に分離する必要はなく、この方法によれば、4成分で99%(GC面積)以上の純度の混合組成物を得ることができる。この純度は特に限定されるものではなく、これらの主成分以外に含まれる不純物は基本的に類似環状構造のパーフルオロ第三級アミン類であり、これらは特性も同等なものであるため微量混入していても何ら問題はなく、少なくとも主成分として95%以上含有すれば本発明の効果が期待できる。また、GC分析の条件としては、フッ素化合物を分析する一般的な条件を用いることができる。

40

【0027】

前記の方法で得られる混合組成物について、各種組成における沸点を調べた結果、組成に

50

よって沸点はほとんど変化せず、混合組成物は127～129 の定沸点組成物として挙動する。従って、混合組成物の沸点に関しては4成分の組成比に特に制限はない。また、本発明(IV)の混合組成物は、凝固点が-100 以下であることが好ましく、TFTPAの組成比が55%以下であることが好ましい。TFTPAの組成比はGC面積百分率から求めることができる。

#### 【0028】

尚、本発明(IV)の定沸点組成物は上記の製造方法によって得られる混合組成物に限定されるものではなく、例えば別途単離されたcis-PFPDMP、trans-PFPDMP、PFPMP及びPFTPAとを各々個別に混合、調製したものであってもよい。

いずれの場合でも基本的に128 付近の定沸点組成物、すなわち共沸様混合物を形成し、沸点における気相と液相の組成がほぼ同一であるので、使用途中での揮発に伴う組成変化が無視でき、物性変化を起こすおそれも少なく、実用上極めて有用である。

#### 【0029】

凝固点が約-100 以下であり、かつ沸点が127～129 であるパーフルオロ環状アミンとPFTPAを含有する本発明(IV)の定沸点組成物は、いずれも絶縁破壊電圧が45kV以上、体積抵抗率が $10^{15} \sim 10^{16}$ のオーダーであり、従来のPFCsからなる熱媒体に匹敵し、HFEsより優れた特性を有する。本発明(V)は、本発明(IV)の定沸点組成物を電気絶縁体として提供するものである。これらの電気絶縁体は半導体製造分野のみならず通常の絶縁油の代替として変圧器や電源遮断器、コンデンサ等に封入して使用可能である。

#### 【0030】

また、本発明の、凝固点が-100 以下であり、かつ沸点が127～129 であるパーフルオロ環状アミンとPFTPAを含有する定沸点組成物は、例えば大気圧下では、-70～100 の使用温度範囲において液相を保持する。従って、本発明(VI)は、本発明(IV)の定沸点組成物を熱媒体として提供するものである。この熱媒体の役割は自らが伝熱経路を循環し間接的に被伝熱物体を加熱または冷却せしめることに限定されるものではなく、直接的に被伝熱物体に接触する状態で物体を加熱または冷却せしめることを含むものである。また、使用温度範囲は-70～100 に限定されるものではなく、より高温条件下では完全密閉し大気圧以上の加圧下で液状態を保持させて使用することも可能である。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (実施例1)

内容積2Lの内部冷却コイル及び外部冷却ジャケット付カーボンスチール製Simons式電解槽を使用した。電極として、厚さ約1.5mmのニッケル板製の陽極2枚と陰極3枚を極間距離2mmで交互に配列し、有効陽極面積は $3.15 \text{ dm}^2$ であった。電解槽の蓋上部にはフッ化ナトリウム塔につながる還流コンデンサーが接続され、常時-50～-40 に冷却した。また、電解槽には、液体フッ化水素の補給口と温度検出センサーも設け、電解槽底部には抜き出し口とそれに続くのぞき窓付きの液液分離器を接続した。

#### 【0032】

無水液体フッ化水素約1270gを電解槽に導入し、予備電解して精製した後、純度99%の原料トリアリルアミン約115gを無水液体フッ化水素に溶解させ、約8質量%のトリアリルアミン濃度とした。大気圧下、電流値を9.5Aで一定とし、電流密度 $3 \text{ A/dm}^2$ で117時間通電してこの電解液を電解した。この間の電解電圧は5.9～6.7Vであり、合計通電量は1111A・hrであった。

電解液の温度は還流コンデンサーと内部及び外部からの水冷により15～20 に保持し、副生物として生成する低沸点ガスに同伴されるフッ化水素ガスの流出を抑制すると共に、一部流出するフッ化水素はフッ化ナトリウム塔で除去した。また電解の間は、不足する

10

20

30

40

50



無水液体フッ化水素を定期的に補給口より補給した。

#### 【0033】

電解終了後、電解槽底部より高沸点液体を抜き出し、液液分離器で無水液体フッ化水素を分離し、除去した。得られた高沸点液体を水酸化カリウムとエタノールの混合液を用いて中和し、水洗後、シリカゲルで乾燥させて粗生成物 381.4 g を得た。次に、この粗生成物を、充填塔式の回分蒸留装置で分留し、低沸点物と高沸点物の不純物を除去することにより、収率 35% で目的物 142 g (仕込みのトリアリルアミン基準) を得た。除去した低沸点物は、主に炭素数が 4 ~ 8 のパーフルオロ化合物であり、高沸点物は、主に炭素数が 9 以上のトリアリルアミンの部分フッ素化合物や高重合物等であった。

上記の方法で得られた目的物をガスクロマトグラフィーで分析 [ キャリヤーガス ; He、カラム ; Fused Silica、30m ] したところ、目的物は 4 種類の主成分からなる混合組成物であり、各成分組成の合計 ( GC 面積基準 ) が 99% 以上であることを確認した。

#### 【0034】

この混合組成物を精密蒸留装置 ( 理論段数 ; 200 ) に導入し、先ず、沸点約 127 の化合物、約 5 g を単離した。<sup>19</sup>F - NMR、GC - MS 測定等を行うことによりこの化合物の構造を確認したところ、得られた化合物は、トランス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン ( trans - PFPDMP ) ( 分子式 ; C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N ) であることが分かった。<sup>19</sup>F - NMR の測定データは表 1 に示した。<sup>19</sup>F - NMR スペクトルの測定は運転周波数 188.3 MHz で行い、外部標準物質としてはトリフルオロ酢酸を使用した。また、GC - MS の測定データと元素分析のデータを以下に示した。

GC - MS 測定データ ; C<sub>9</sub>F<sub>18</sub>N<sup>+</sup> 464 ( M<sup>+</sup> )

元素分析データ ( C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N )

実測値 ( % ) : C 22.14、F 74.90

計算値 ( % ) : C 22.36、F 74.74

#### 【0035】

さらに同様の条件で精密蒸留を継続し、続いて沸点が約 127.5 の化合物、約 10 g を単離した。同様にして構造を確認した結果、シス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3, 4 - ジメチルピロリジン ( cis - PFPDMP ) ( 分子式 ; C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N ) であることが分かった。<sup>19</sup>F - NMR データを表 1 に示した。GC - MS の測定データと元素分析のデータを以下に示したが、トランス異性体と同一のデータが得られた。

GC - MS 測定データ ; C<sub>9</sub>F<sub>18</sub>N<sup>+</sup> 464 ( M<sup>+</sup> )

元素分析データ ( C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N )

実測値 ( % ) : C 22.18、F 74.83

計算値 ( % ) : C 22.36、F 74.74

#### 【0036】

上記の蒸留後の釜残液を、分取ガスクロマトグラフィー [ 液相 ; 20% スクワラン、担体 ; クロマトロン N - A ( 0.2 ~ 0.25 mm )、長さ 8 m、径 9 mm ] に導入し、分取を繰り返すことにより、沸点が約 128.5 の化合物、約 8 g を単離した。この化合物の構造を前記の方法と同様にして確認した結果、パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 - メチルピペリジン ( PFPMP ) ( 分子式 ; C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N ) であることが分かった。<sup>19</sup>F - NMR データを表 1 に示した。また、GC - MS の測定データと元素分析のデータを以下に示した。

GC - MS 測定データ ; C<sub>9</sub>F<sub>18</sub>N<sup>+</sup> 464 ( M<sup>+</sup> )

元素分析データ ( C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>N )

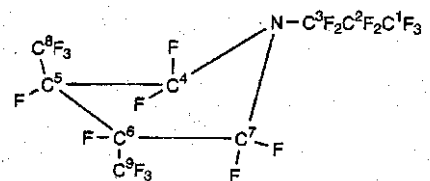
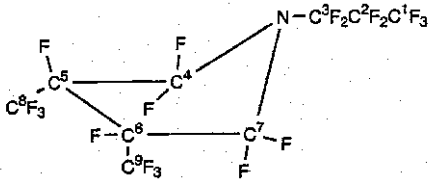
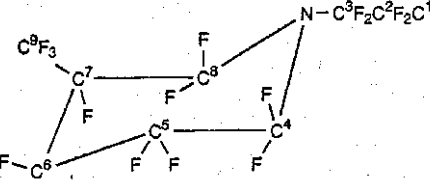
実測値 ( % ) : C 22.44、F 74.80

計算値 ( % ) : C 22.36、F 74.74

同時に、沸点が約 128 の化合物、約 10 g を単離して分析した結果、ガスクロマトグラフィーの保持時間、GC - MS データ等を既知の化合物と比較して、この化合物はパーフルオロトリプロピルアミン ( PFTPA ) であることを確認した。

【0037】

【表1】

化合物	化学シフト (ppm)	結合定数 (Hz)
 trans-PFPDMP	4.9 (C <sup>1</sup> F <sub>3</sub> ) 50.4 (C <sup>2</sup> F <sub>2</sub> ) 13.6 (C <sup>3</sup> F <sup>a</sup> ) 21.0 (C <sup>3</sup> F <sup>e</sup> ) 2.0 (C <sup>4</sup> F <sup>a</sup> , C <sup>7</sup> F <sup>a</sup> ) 13.6 (C <sup>4</sup> F <sup>e</sup> , C <sup>7</sup> F <sup>e</sup> ) 105.3 (C <sup>5</sup> F, C <sup>6</sup> F) 3.8 (C <sup>8</sup> F <sub>3</sub> , C <sup>9</sup> F <sub>3</sub> )	245 188
 cis-PFPDMP	4.4 (C <sup>1</sup> F <sub>3</sub> ) 49.8 (C <sup>2</sup> F <sub>2</sub> ) 16.2 (C <sup>3</sup> F <sub>2</sub> ) 3.2 (C <sup>4</sup> F <sup>a</sup> , C <sup>7</sup> F <sup>a</sup> ) 7.4 (C <sup>4</sup> F <sup>e</sup> , C <sup>7</sup> F <sup>e</sup> ) 104.8 (C <sup>5</sup> F, C <sup>6</sup> F) -4.0 (C <sup>8</sup> F <sub>3</sub> , C <sup>9</sup> F <sub>3</sub> )	178
 PFPMP	4.9 (C <sup>1</sup> F <sub>3</sub> ) 49.5 (C <sup>2</sup> F <sub>2</sub> ) 12.0 (C <sup>3</sup> F <sub>2</sub> ) 1.8 (C <sup>4</sup> F <sup>a</sup> ) 26.0 (C <sup>4</sup> F <sup>e</sup> ) 45.2 (C <sup>5</sup> F <sup>a</sup> ) 55.9 (C <sup>5</sup> F <sup>e</sup> ) 45.9 (C <sup>6</sup> F <sup>a</sup> ) 63.5 (C <sup>6</sup> F <sup>e</sup> ) 105.0 (C <sup>7</sup> F) -5.7 (C <sup>8</sup> F <sup>a</sup> ) 15.5 (C <sup>8</sup> F <sup>e</sup> ) -6.7 (C <sup>9</sup> F <sub>3</sub> )	227 291 273 209

【0038】

以上説明した方法を用いて各成分を分離したことにより、初期に得られた4種類の成分からなる混合組成物の成分名及び概略の組成はガスクロマトグラフィーの分析結果(面積%)から、表2に示す組成比であることがわかった。これらの主成分以外の不純物は微量のため同定が困難であったが、主に炭素数が9である環状異性体と考えられる。

【0039】

【表2】

化合物	組成比
トランス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン(trans-PFPDMP)	13%
シス-パーフルオロ-1-プロピル-3,4-ジメチルピロリジン(cis-PFPDMP)	32%
パーフルオロ-1-プロピル-3-メチルピペリジン(PFPMP)	24%
パーフルオロトリプロピルアミン(PFTPA)	30%

【0040】

(実施例2)

実施例1と同じ電解槽を使用し、電解液中のトリアリルアミン濃度、電流密度を変化させた以外は同様の方法で電解し、得られる混合組成物の収率を調べた。その結果を表3に示

した。

【0041】

【表3】

電解液中のトリアリルアミン濃度[質量%]	電流密度[A/dm <sup>2</sup> ]	混合組成物の収率[%]
3～5	1～2	25
5～10	1～2	25
5～10	2～4	35
5～10	4～6	20
15～20	4～6	15

10

表3に示した結果から、トリアリルアミンの濃度が5～10質量%、電流密度が2～4 A/dm<sup>2</sup>の条件が比較的収率が高いことがわかった。

【0042】

(実施例3)

実施例1と同じ条件でトリアリルアミンを電解フッ素化後、同じ手順で精製処理し、純度99%の混合組成物を得た。ガスクロマトグラフィーで組成を確認したところ、実施例1とほぼ同じ組成であった。

20

得られた混合組成物と別途入手したパーフルオロプロピルアミン(PFTPA)とを種々の組成比で混合し、各50mlに調製した。これらの試料を上部が大気開放で還流器を備えた100mlのフラスコに採り、上部還流器を水冷しながら、その下部をブンゼンバーナーでゆっくり加熱し、系内を還流状態に保持した。沸騰液体の温度を白金抵抗温度計を使用して正確に測定し、大気圧下の沸点データを表4に示した。

【0043】

【表4】

混合組成物中のPFTPAの濃度[%]	沸点[℃](1010hPa)
30 (original)	127.7
40	127.8
55	127.9
70	127.9

30

表4に示した測定結果から、沸点は0.2℃の変化にとどまり、混合組成物が大気圧下において広い組成範囲で実質的に定沸点組成物であることが分かった。

【0044】

(実施例4)

実施例1と同様の方法で得られた混合組成物と別途単離して得られたパーフルオロ-1-プロピル-3-メチルピペリジン(PFPMPP)とを種々の組成比で混合し、各50mlに調製した。実施例3と同様にして沸点を測定し、その結果を表5に示した。

40

【0045】

【表5】

混合組成物中の P F P M P の濃度 [%]	沸点 [°C] (1015hPa)
2 4 (original)	1 2 7 . 7
4 0	1 2 7 . 9
5 0	1 2 8
6 0	1 2 8

表 5 に示した測定結果から、沸点は 0 . 3 の変化にとどまり混合組成物が実質的に定沸  
点組成物であることが分かった。

【 0 0 4 6 】

( 実施例 5 )

実施例 3 及び実施例 4 と同様、実施例 1 と同様の方法で得られた混合組成物と別途単離し  
て得られたトランス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 , 4 - ジメチルピロリジン ( t r  
a n s - P F P D M P ) とシス - パーフルオロ - 1 - プロピル - 3 , 4 - ジメチルピロリ  
ジン ( c i s - P F P D M P ) の組成比が約 2 9 % / 7 1 % の混合物を種々の組成比で混  
合し、各 5 0 m l に調製した。各溶液の沸点を同様にして測定し、その結果を表 6 に示し  
た。

【 0 0 4 7 】

【表 6】

混合組成物中の P F P D M P の濃度 [%]		沸点 [°C] (1008hPa)
t r a n s	c i s	
1 3	3 2	1 2 7 . 7
1 7	4 3	1 2 7 . 6
2 0	5 0	1 2 7 . 6
2 3	5 7	1 2 7 . 5

表 6 に示した測定結果から、沸点は 0 . 2 の変化にとどまり混合組成物は実質的に定沸  
点組成物であることが分かった。

【 0 0 4 8 】

( 実施例 6 )

実施例 1 と同じ条件でトリアリルアミンを電解フッ素化後、同じ手順で精製処理し、純度  
9 9 % の混合組成物を得た。ガスクロマトグラフィーで組成を確認したところ、実施例 1  
とほぼ同じ組成であった。

この試料 1 0 0 m l を 2 0 0 m l の蒸留フラスコに採り、下部をブンゼンバーナーでゆっ  
くり加熱し、単蒸留により試料を留出させた。フラスコ上部は斜め下方に枝分かれし、水  
冷式凝縮器を経て目盛付の受器に接続されている。系内は大気圧に保たれ、沸点と累積留  
出量 ( 体積 ) を経時的に記録した。温度は白金抵抗温度計を使用して正確に測定した。各  
留出率 ( 仕込み試料体積に対する累積試料留出体積の割合 ) における沸点データを表 7 に  
示した。

【 0 0 4 9 】

【表 7】

10

20

30

40

留出率[%]	沸点[℃](1004hPa)
20	127.8
40	127.9
60	128.0
80	128.1

得られた混合組成物は大気圧下の単蒸留過程において沸点変化は0.3程度であり、実質的に定沸点組成物、すなわち共沸様組成物と言える。

【0050】

(実施例7)

実施例1と同じ条件でトリアリルアミンを電解フッ素化後、同じ手順で精製処理し、純度99%の混合組成物を得た。ガスクロマトグラフィーで組成を確認したところ、実施例1とほぼ同じ組成であった。さらに、精密蒸留などを繰り返し、cis及びtrans-PFPDMP及びPFPMPの各試料を単離した。

絶縁破壊電圧は25、電極間距離2.5mm、3KV/sec昇圧条件、体積抵抗率は25、電極間距離1mm、電極面積100cm<sup>2</sup>条件で各々測定し、そのデータを表8に示した。併せて、電気絶縁特性の判定結果を表8に示した。電気絶縁特性の判定は、

【0051】

【表8】

試料	絶縁破壊電圧[kV]	体積抵抗率[Ωcm]	電気絶縁特性
混合組成物 (original)	45	$9 \times 10^{15}$	◎
cis-PFPDMP	45	$> 1 \times 10^{16}$	◎
trans-PFPDMP	45	$> 1 \times 10^{16}$	◎
PFPMP	46	$> 1 \times 10^{16}$	◎

【0052】

(比較例1)

実施例7と同じ条件で、炭素数が6及び8のPFCsと、炭素数が6のHFEsであるC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>について絶縁破壊電圧と体積抵抗率を測定し、そのデータを表9に示した。また、電気絶縁特性についても同様の基準で判定した。

【表9】

試料	絶縁破壊電圧[kV]	体積抵抗率[Ωcm]	電気絶縁特性
PFCs (C6)	39	$1 \times 10^{15}$	◎
PFCs (C8)	40	$8 \times 10^{15}$	◎
HFEs (C6)	20	$4 \times 10^8$	×

本発明のパーフルオロ環状アミン及びこれらを含む混合組成物は従来のPFCsやHFEsと比べて同等以上の電気絶縁特性を有しているので、電気絶縁体として各種用途に使用可能である。

【0053】

(実施例8)

実施例 1 と同じ条件でトリアリルアミンを電解フッ素化後、同じ手順で精製処理し、純度 99% の混合組成物を得た。ガスクロマトグラフィーで組成を確認したところ、実施例 1 とほぼ同じ組成であった。

さらに、精密蒸留などを繰り返し、cis 及び trans - PFPDMP 及び PFPMP の試料を単離した。また PFTPA を別途用意した。これらの各成分を適宜混合し、50 ml の試料を計 5 種類調製した。

#### 【0054】

先ず低温側の挙動について確認した。充分保冷された真空ジュワー瓶の中に透明アクリル製蓋付の内容量 100 ml のステンレス製円筒容器を固定できるようにした。その蓋の中心部には外部モーターで駆動するプロペラ翼を底部付近まで挿入してある。また乾燥窒素

ガスを系内に常時微量流通させ、外気水分の混入による氷結の影響を防ぐようにした。試料 50 ml をステンレス容器に採り、ジュワー瓶の中に設置した。両容器内部温度は低温用熱電対式温度計により記録した。寒剤としてエタノール/ドライアイスを使用し、-70 付近まで冷却し、試料温度を安定させた。さらに低温に到達させるために、エタノール/ドライアイスに代えて液体窒素ガスを保冷配管を通して供給し、その供給量を制御することで -100 付近に試料温度を安定させた。

#### 【0055】

次に高温側の挙動について確認した。真空ジュワー瓶の代わりに電気ヒーター温度制御方式のシリコンオイル浴を使用し、100 付近まで加熱して試料温度を安定させた。各試料の各温度における液相の状況、流動性及び揮発性の程度を観察し、その結果を表 10 に示した。結果は下記の基準に従って判定し、各試料は沸点、凝固点を別途測定し、併せて表 10 に示した。

液相の状況： ；透明液相保持、 ；混濁、×；固結

流動性： ；良好、 ；流動可、×；流動不可

揮発性： ；小、 ；大、×；極大（沸騰）

#### 【0056】

【表 10】

化合物	凝固点 [℃]	沸点 [℃]	設定温度				
			-100℃		-70℃		100℃
			液相	流動性	液相	流動性	揮発性
混合組成物 (original)	-125	127.7	○	△	○	○	○
混合組成物 (55%PFTPA)	-100	127.9	△	×	○	△	○
trans/cis-PFPDMP (29%/71%) 混合物	-150	127.2	○	△	○	○	○
cis-PFPDMP	-150	127.5	○	△	○	○	○
PFPMP	-140	128.5	○	△	○	○	○

#### 【0057】

（比較例 2）

実施例 8 と同じ手順で、炭素数が 6 及び 8 の PFCs、炭素数が 6 の HFEs である  $C_4F_9OC_2H_5$  について、各温度における液相の状況、流動性及び揮発性の程度を観察し、その結果を表 11 に示した。

【表 11】

化合物	凝固点 [℃]	沸点 [℃]	設定温度				
			-100℃		-70℃		100℃
			液相	流動性	液相	流動性	揮発性
P F C s ( C 6 )	-92	56	×	×	◎	◎	×
P F C s ( C 8 )	-88	100	×	×	◎	△	×
H F E s ( C 6 )	-135	77	◎	◎	◎	◎	×

本発明のパーフルオロ環状アミン及びこれらを含む混合組成物は従来の P F C s や H F S 10  
s に比べて広い温度範囲で液相を保持するため、熱媒体として使用可能である。

【 0 0 5 8 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によると、容易に入手しうるトリアリルアミンを電解フッ素化することにより、新  
規なパーフルオロ環状アミンが得られ、特にこれらの混合組成物は定沸点組成物であるた  
め使用中の組成変化が少なく、実用上有用な化合物である。また、本発明のパーフルオロ  
環状アミンは沸点が比較的高く、凝固点もかなり低いため、広い温度範囲で液相を保持で  
きるばかりでなく、優れた電気絶縁特性を有しているため、従来の P F C s 等に代わり得  
る電気絶縁体や熱媒体として使用可能である。しかも、これらは沸点が比較的高いため温  
暖化ガス排出削減にも寄与でき、また塩素原子を含まないため、オゾン層の破壊のおそれ 20  
もない。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 0 M 111/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 0 M 111/02	
<b>C 2 5 B 3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B 3/08	
C 1 0 N 20/00	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	A
C 1 0 N 40/16	(2006.01)	C 1 0 N 20:00	Z
		C 1 0 N 40:16	

(72)発明者 ドゥミトゥリー D. モルダブスキー  
 197198 ロシア サンクトペテルブルグ市 ドゥプロリユーボワ通り 7/2号棟 49号  
 室

(72)発明者 ヴラジーミル I. グリーベル  
 195257 ロシア サンクトペテルブルグ市 ナウカ通り 10-2号棟 45号室

審査官 井上 典之

(56)参考文献 米国特許第02519983 (US, A)  
 米国特許第02616927 (US, A)  
 米国特許第04985556 (US, A)  
 特開平08-092174 (JP, A)  
 HAYASHI, E. et al., "The electrochemical fluorination of N-( -chloroalkyl)pipecolines and N-( -chloroalkyl)hexamethyleneimines", Journal of Fluorine Chemistry, 1984年, Vol.26, No.4, pp.417-434  
 CONTE, L. et al., "Correlation between yield and operating conditions in the electrochemical fluorination of tripropylamine", Journal of Fluorine Chemistry, 1985年, Vol.30, No.1, pp.89-95  
 ONO, T. et al., "Synthesis of perfluorochemicals for use as blood substitutes, Part II : electrochemical fluorination of partly fluorinated compounds", Journal of Fluorine Chemistry, 1985年, Vol.27, No.3, pp.333-346  
 LACHAISE, I. et al., "A straightforward synthesis of [3.3.0] bicyclic compounds", Synthetic Communications, 1995年, Vol.25, No.22, pp.3529-3536  
 OZAKI, S. et al., "Cyclization of vinyl and aryl radicals generated by a nickel (II) complex catalysed electroreduction", Tetrahedron Letters, 1994年, Vol.35, No.5, pp.725-728  
 MOELLER, K. D. et al., "Intramolecular anodic olefin coupling reactions: the use of bis enol ether substrates", Journal of American Chemical Society, 1992年, Vol.114, No.3, pp.1033-1041

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C07D 207/00 ~ 207/50  
 C07D 211/00 ~ 211/98  
 REGISTRY(STN)  
 CA(STN)