



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597156 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080049536. 2

代理人 张爽 樊卫民

(22) 申请日 2010. 10. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 5/04 (2006. 01)

12/610, 765 2009. 11. 02 US

C07C 19/08 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 05. 02

US 2007/0051916 A1, 2007. 03. 08,

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 许庆蕾

PCT/US2010/054237 2010. 10. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/053628 EN 2011. 05. 05

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 理查德·M·弗林

迈克尔·G·科斯特洛

迈克尔·J·布林斯基

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

使用氢氟醚作为热传递流体的方法

(57) 摘要

本发明提供一种装置, 其包括器件和用于进行热传递的机构。所述机构包括氢氟醚热传递流体, 其中所述热传递流体由以下结构表示: $Y-R_f-CH_2OCH_2R_f-Y$ 其中 R_f 可相同或不同并且独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基、具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基、以及它们的其中一个或多个碳原子被一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物, 其中各 R_f 包含至多一个氢原子, 其中 Y 表示 H、F 或 $R_fCH_2OCH_2-$ 基团, 并且其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。还提供一种传递热量的方法, 其包括所述器件和所提供的热传递流体。

1. 一种需要热传递的装置,其包括:

器件 ;和

用于将热量传递至所述器件或将热量从所述器件传出的机构,所述机构包括使用热传递流体,

其中所述热传递流体包含由以下结构所表示的化合物:



其中各 R_f 任选相同或不同并且独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的任选为直链、环状或支链的全氟化亚烷基、具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基以及所述具有 1 至 10 个碳原子的任选为直链、环状或支链的全氟化亚烷基或所述具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物,其中各 R_f 包含至多一个氢原子,其中各 Y 任选相同或不同且 Y 表示 H 或 F,并且其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。

2. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含其上键合有一个氢原子和一个氟原子的仲碳原子。

3. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含 3 至 8 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含 3 至 5 个碳原子。

5. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含至少 3 个氟原子。

6. 根据权利要求 5 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含至少 4 个氟原子。

7. 根据权利要求 6 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含至少 6 个氟原子。

8. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含具有 1 至 10 个碳原子的任选为直链、环状或支链的全氟化亚烷基。

9. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基。

10. 根据权利要求 1 所述的装置,其中至少一个 R_f 包含全氟化亚烷基或部分氟化亚烷基的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物,其中各 R_f 包含至多一个氢原子,

其中 Y 表示 H 或 F,并且

其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。

11. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述器件选自微处理器、用于制造半导体器件的晶片、功率控制半导体、配电开关设备、电力变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体器件、化学反应器、核反应堆、燃料电池、激光器和导弹元件。

12. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述器件被加热。

13. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述器件被冷却。

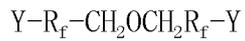
14. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述器件保持在选定温度下。

15. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述用于传递热量的机构选自 PECVD 工具中的温控晶片夹具、用于模具性能测试的温控测试头、半导体处理设备内的温控工作区、热冲击测试浴贮液器和恒温浴。

16. 一种用于传递热量的方法,其包括:

提供器件 ;和

使用热传递流体将热量传递至所述器件或将热量从所述器件传出，
其中所述热传递流体包含由以下结构所表示的化合物：



其中 R_f 任选相同或不同并且独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的任选为直链、环状或支链的全氟化亚烷基；具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基；以及所述具有 1 至 10 个碳原子的任选为直链、环状或支链的全氟化亚烷基或所述具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物，其中各 R_f 包含至多一个氢原子，其中各 Y 任选相同或不同，其中 Y 表示 H 或 F，并且其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。

使用氢氟醚作为热传递流体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括氢氟醚作为热传递流体的装置和方法。

背景技术

[0002] 目前,多种流体被用于热传递。热传递流体的适宜性取决于应用过程。例如,某些电子应用需要这样的热传递流体:其为惰性的,具有高的介电强度,具有低毒性,具有良好的环境特性,以及在宽泛的温度范围内具有良好的热传递特性。其他应用要求精确的温度控制,因此要求热传递流体在整个处理温度范围内为单相,并且要求热传递流体的特性是可预测的,即组成保持相对恒定从而粘度、沸点等可以预测,从而可维持精确的温度并从而可恰当地设计设备。

[0003] 全氟化碳、全氟聚醚和某些氢氟醚已用于热传递。全氟化碳(PFC)可具有高介电强度及高电阻率。PFC可为不易燃的且通常可与构造材料机械相容,其表现出有限的溶解能力。另外,PFC通常表现出低毒性及良好的易操作性。可以产生具有窄分子量分布的产物的方式制备PFC。然而,其会表现出一个关键性的缺点,即长期环境持久性。

[0004] 全氟聚醚(PFPE)表现出许多针对PFC所述的相同的有利属性。它们也具有相同的主要缺点,即,长期环境持久性。此外,为制备这些材料所开发的方法可产生分子量不一致的产物,且因此性能可发生变化。

[0005] 氢氟聚醚(HFPE)(一类氢氟醚(HFE))可表现出某些与PFC相同的有利属性,但在两方面有很大不同。值得称道的是,其可表现出明显更低的环境持久性,并产生大约数十年而非千年的大气寿命。然而,某些作为热传递流体所教导的HFPE可为分子量广泛不同的组分的混合物。因此,其物理性质可随时间改变,这使得难以预测其性能。

发明内容

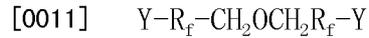
[0006] 某些氢氟醚已作为热传递流体被公开。然而,需要这样的热传递流体:其是惰性的,具有高度介电强度、低电导率、化学惰性、热稳定性以及有效的热传递性,其在宽泛的温度范围内为液体,在宽泛的温度范围内具有良好的热传递特性,并且还具有良好的环境特性,包括较短的大气寿命和较低的全局变暖可能性。还需要一种装置,其需要器件和用于使用具有这些性质的热传递流体将热量传递至该器件或将热量从该器件传出的机构。

[0007] 在一个方面,提供一种需要热传递的装置,其包括器件和用于将热量传递至该器件或将热量从该器件传出的机构,其中所述机构包括使用热传递流体,其中所述热传递流体包含由以下结构所表示的化合物:

[0008] $Y-R_f-CH_2OCH_2R_f-Y$

[0009] 其中各 R_f 可相同或不同并且独立地选自具有1至10个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基、具有1至10个碳原子的部分氟化亚烷基以及它们的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物,其中各 R_f 包含至多一个氢原子,其中各 Y 可相同或不同且 Y 表示 H 、 F 或 $R_fCH_2OCH_2-$ 基团,并且其中所述分子中的碳原子总数为至少6。

[0010] 在另一个方面,提供一种用于传递热量的方法,其包括提供器件和使用热传递流体将热量传递至该器件或将热量从该器件传出,其中所述热传递流体包含由以下结构所表示的化合物:



[0012] 其中各 R_f 可相同或不同并且独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基;具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基;以及它们的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物,其中各 R_f 包含至多一个氢原子,其中各 Y 可相同或不同且 Y 表示 H 、 F 或 $R_fCH_2OCH_2-$ 基团,并且其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。

[0013] 如本文所用:

[0014] “烷基基团”是指可为直链、支链、环状或它们的任何组合的单价非芳族烃基基团;

[0015] “链中杂原子”指在碳链中或环状化合物中键合至碳原子以形成碳-杂原子-碳链的氮原子或氧原子;

[0016] “ F ”表示氟原子;

[0017] “部分氟化亚烷基”是指烷基的至少一个 H 原子已被氟取代;

[0018] “ H ”表示氢原子;

[0019] “nonaflate”是指全氟正丁基磺酸酯;

[0020] “全氟化”是指所有键合至碳的 H 原子均被 F 原子取代;

[0021] “triflate”是指三氟甲磺酸酯;

[0022] “极性非质子溶剂”是指基本上不含 $-OH$ 和 $-NH-$ 基团的溶剂(即,不含大于偶然量(adventitious amounts)的 $-OH$ 和 $-NH-$ 基团);以及

[0023] “ Y ”表示可变化学基团。

[0024] 所提供的装置和方法包括具有比目前使用的热传递流体更高的比热容量的热传递流体。所提供的装置包括具有高介电强度、低导电率、化学惰性、热稳定性及有效热传递性的热传递流体。其在宽泛的温度范围内为液体,并在宽泛的温度范围内具有良好的热传递特性。

[0025] 上述发明内容并非旨在描述本发明的每种实施方式的每一个公开的实例。下面的具体实施方式更具体地举例说明本发明的示例性实例。

具体实施方式

[0026] 在以下说明中,应当理解,可预期其他实施例并且可以在不脱离本发明的范围或精神的情况下实施。因此,以下的具体实施方式不应被理解成具有限制性意义。

[0027] 除非另外指明,否则在所有情况下,本说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理性能的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的指示,否则上述说明书和所附权利要求书中提出的数值参数均为近似值,并且根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容获得的所需特性,这些近似值可有所不同。使用端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0028] 提供一种需要热传递的装置,其包括器件和用于将热量传递至该器件或将热量从

该器件传出的机构。该机构包括热传递流体。所提供的热传递流体可包括如下所公开的氢氟醚化合物。还包括一种用于传递热量的方法或工艺,其包括器件和用于将热量传递至该器件或将热量从该器件传出的包括所提供的热传递流体的机构。

[0029] 在半导体行业中,有许多器件或工艺需要具有选择特性的热传递流体。该热传递流体可用于排热、加热或维持温度。以下描述的各半导体工艺采用器件或工件,该器件或工件经排热或加热。与排热或加热相关的热传递可在宽泛的温度范围内发生。因此,在每种情况下,通常使用具有其他使其“易于操作”的属性的热传递流体。为使热传递流体被认为“易于操作”,该热传递流体可表现出低毒性及低可燃性。

[0030] 在一个实施例中,所述器件可包括用于测试半导体晶粒的性能的设备。该晶粒为从半导体基板的晶圆切割的单独“芯片”。该晶粒来自半导体加工厂且必须经检验以确保其满足功能需求及处理器速度需求。该测试用于区分“已知良好晶粒”(KGD)与不满足性能需求的晶粒。通常在约 -80°C 至约 100°C 的温度范围内进行此测试。

[0031] 在一些情况下,将晶粒逐一测试,并且将单独晶粒固定在夹具上。此夹具提供(作为其设计的一部分)冷却晶粒的条件。在其他情况下,将若干个晶粒固定在夹具中并依序或平行测试。在此情况下,夹具在测试工序期间冷却若干个晶粒。可能有利的是,在高温下测试晶粒以测定其在高温条件下的性能特性。在此情况下,在远高于室温下具有良好冷却性质的热传递流体是有利的。在一些情况下,在极低温度下测试晶粒。例如,互补金属氧化物半导体(“CMOS”)器件特别在更低温度下运行更快。如果一件自动化测试设备(ATE)采用“板上”CMOS器件作为其永久逻辑硬件的一部分,则可能有利的是将该逻辑硬件保持在低温下。

[0032] 因此,为使ATE具有最大的灵活性,热传递流体通常在低温及高温下均运行良好(即,通常在宽泛的温度范围内具有良好的热传递特性)、呈惰性(即,为不易燃的、低毒性的、非化学反应性的)、具有高介电强度、具有低环境影响、并且在整个操作温度范围内具有可预知的热传递特性。

[0033] 在另一个实施例中,所述器件可包括蚀刻器。蚀刻器可在约 70°C 至约 150°C 的温度范围内操作。通常,在蚀刻期间,使用反应性等离子体以将特征各向异性地蚀刻进半导体中。所述半导体可包括硅片或包括II-VI族或III-V族半导体。在一些实施例中,所述半导体材料可包括(例如)III-V族半导体材料,诸如GaAs、InP、AlGaAs、GaInAsP或GaInNAs。在其它实施例中,所提供工艺可用于蚀刻II-VI半导体材料,例如可以包括镉、镁、锌、硒、碲、和它们的组合的材料。示例性II-VI半导体材料可以包括CdMgZnSe合金。诸如CdZnSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnSe、ZnTe、ZnSeTe、HgCdSe、和HgCdTe之类的其他II-VI半导体材料也可以使用所提供工艺来蚀刻。待加工的半导体通常保持在恒定温度下。因此,通常使用在整个温度范围内可具有单相的热传递流体。此外,该热传递流体通常在整个范围内具有可预知的性能,使得可精确保持该温度。

[0034] 在其他实施例中,所述器件可包括在约 40°C 至约 150°C 的温度范围内操作的灰化机(asher)。灰化机为可除去由正或负型光致抗蚀剂制成的感光性有机掩模的器件。在蚀刻期间使用这些掩模来在经蚀刻的半导体上提供图案。

[0035] 在一些实施例中,所述器件可包括可在约 40°C 至约 80°C 的温度范围内操作的步进式光刻机。步进式光刻机为用于半导体制造的光刻法的必要部分,其中产生制造所需的

中间掩膜。中间掩膜为包含需要使用步进式光刻机步进并重复以暴露整个晶片或掩模的图案图像的工具。中间掩膜为用于产生暴露感光掩模所需的光及阴影的图案。用于步进式光刻机的膜通常保持在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口内,以保持所形成的中间掩膜的良好性能。

[0036] 在其他实施例中,所述器件可包括可在约 50°C 至约 150°C 的温度范围内操作的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 室。在 PECVD 的工艺中,可通过在试剂气体混合物 (其包含硅和下列之一:1) 氧;2) 氮;或 3) 碳) 中引发的化学反应,在晶片上生长氧化硅、氮化硅及碳化硅的膜。在每个选定的温度下,固定该晶片的夹具保持均一、恒定的温度。

[0037] 在其他实施例中,这些器件可包括电子器件,如处理器 (包括微处理器)。由于这些电子器件的功率变得越来越大,因此每单位时间产生的热量增加。因此,热传递机构在处理器性能中起重要作用。热传递流体通常具有良好的热传递性能、良好的电相容性 (甚至用于“间接接触”应用中,例如那些使用冷却板的应用)、及低毒性、低 (或非) 可燃性及低环境影响。良好的电相容性需要候选热传递流体表现出高介电强度、高体积电阻率、及对极性物质的低溶解能力。此外,该热传递流体必须表现出良好的机械相容性,即,其不可以不利方式影响典型的构造材料。

[0038] 所提供的器件在本文中定义为待冷却、加热或维持在选定温度的元件、工件、组件等。这种器件包括电子元件、机械元件和光学元件。本发明的器件的例子包括 (但不限于): 微处理器、用于制造半导体器件的晶片、功率控制半导体、配电开关设备、电力变压器、电路板、多芯片模块、封装和未封装的半导体器件、化学反应器、核反应堆、燃料电池和激光器。

[0039] 所提供的装置包括用于传递热量的机构。热是通过将热传递机构设置成与器件热接触来传递。当设置成与器件热接触时,热传递机构从该器件除去热量或向该器件提供热量,或将该器件维持在选定温度。热流的方向 (从器件流出或流向器件) 由器件和热传递机构之间的相对温差决定。

[0040] 所提供的装置还可包括制冷系统、冷却系统、测试设备及加工设备。在一些实施例中,所提供的装置可为恒温浴或热冲击测试浴。

[0041] 热传递机构包括所提供的热传递流体。另外,热传递机构可以包括用于管理热传递流体的设施,包括 (但不限于): 泵、阀门、流体容载系统、压力控制系统、冷凝器、热交换器、热源、散热器、制冷系统、主动温度控制系统和被动温度控制系统。合适的热传递机构的例子包括 (但不限于): PECVD 工具中的温控晶片夹具、用于模具性能测试的温控测试头、半导体处理设备内的温控工作区、热冲击测试浴贮液器和恒温浴。恒温浴通常在宽泛的温度范围内操作。因此,所需的热传递流体优选具有宽泛的液体范围及良好的低温热传递特性。具有这些性质的热传递流体允许该恒温浴具有极宽泛的操作范围。通常,大多数测试流体需要针对宽泛的温度极限进行流体改变。另外,良好的温度控制对准确预测热传递流体的物理特性必要的。

[0042] 目前用作用于冷却电子或电气设备的热传递流体的材料包括 PFC、PFPE、硅酮油和烃油。这些热传递流体各具有一些缺点。PFC 和 PFPE 可具有环境持久性。硅酮油和烃油通常为易燃的。

[0043] 所提供的装置包括器件和用于传递热量至该器件或将热量从该器件传出的包括热传递流体的机构。热传递流体包括由以下结构所表示的化合物:

[0044] $\text{Y-R}_f\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{R}_f\text{-Y}$

[0045] 其中各 R_f 可相同或不同并且可独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基、具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基以及它们的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物, 其中各 R_f 包含至多一个氢原子, 各 Y 可相同或不同且其中 Y 表示 H、F 或 $R_f\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基团, 并且其中所述分子中的碳原子总数为至少 6。代表性热传递流体公开于 (例如) 2008 年 11 月 3 日提交的申请人共同待决的专利申请 U. S. S. N. 12/263, 661 (Flynn 等人) 中。

[0046] 制备可用作所提供的装置和方法的热传递流体的组分的氟化醚的方法是在极性非质子溶剂中进行。许多此类溶剂在化学领域中是已知的且被使用。例子包括四氢呋喃 (THF)、丙酮、二甲基亚砷 (DMSO)、六甲基磷酰胺 (HMPA)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMA)、二乙二醇二甲基醚和 N, N-二甲基甲酰胺。极性非质子溶剂可包含极少量的非极性非质子化合物, 前提条件是保持混合溶剂的足够极性。在一些实施例中, 丙酮尤其理想。

[0047] 第一种方法涉及将氟化醇与氟化磺酸酯和碱在极性非质子溶剂中在氟化醚得以形成的条件下进行混合。

[0048] 氟化醇可由下式表示

[0049] $X-R_f-\text{CH}_2\text{OH}$

[0050] 其中:

[0051] R_f 选自具有 1 至 10 个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基和具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基以及它们的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物, 其中 R_f 包含至多一个氢原子, 并且 X 表示 H、F 或 $R_f-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基团。

[0052] 示例性二价基团 R_f 包括: 全氟化亚烷基, 例如全氟亚甲基、全氟亚乙基 (即, 全氟乙烷 -1, 2-二基)、全氟丙烷 -1, 3-二基、全氟丙烷 -1, 2-二基、全氟 (2-甲基丙烷 -1, 3-二基)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷 -1, 4-二基、全氟戊烷 -1, 5-二基、全氟己烷 -1, 6-二基、全氟环己烷 -1, 4-二基和全氟辛烷 -1, 8-二基; 以及部分氟化的烷基, 例如, 氟亚甲基及 1, 1, 2, 3, 3-五氟丙烷 -1, 3-二基。全氟化和部分氟化的烷基的示例性衍生物包括氟化烷氧基烷基, 例如 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCFHCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2-$ (其中 x 为大于或等于 1 的整数)、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{NC}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_6(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NC}_2\text{F}_4-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 。

[0053] X 表示 H、F 或 HOCH_2- 基团。在一些实施例中, 氟化醇可为多官能的, 这可产生相应的聚醚。多官能氟化醇的例子包括 $\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (其中 n 为正整数) 和 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_2\text{O})_j(\text{CF}_4\text{O})_k\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (其中 j 和 k 表示 1 至 50 范围内的整数)。在这些情况下, X 表示 HOCH_2- 。

[0054] 氟化磺酸酯由式 $R_f\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2R_f^1$ 表示, 其中 R_f 选自具有 1 至 10 个碳原子的可为直链、环状或支链的全氟化亚烷基、具有 1 至 10 个碳原子的部分氟化亚烷基以及它们的其中一个或多个碳原子被链中的氮或氧杂原子替代的衍生物, 其中各 R_f 包含至多一个氢原子, 并且 R_f^1 为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基, 尤其优选 CF_3 或 C_4F_9 。

[0055] 示例性 R_f 基团包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟异丙基、全氟丁基、全氟异丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟环己基和全氟辛基; 以及部分氟化的烷基, 如 (例如),

1,1,2,2-四氟乙基、1,1,2,3,3,3-六氟丙基和1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基；以及全氟化及部分氟化的烷基的衍生物，诸如 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ； $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ ； $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ ； $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ ； $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCFHCF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2-$ （其中 y 为大于或等于 1 的整数）、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4-$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{NC}_2\text{F}_4-$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 。

[0056] 通常，氟化醇和氟化磺酸酯为以大约相同的当量（1 : 1 当量比）组合，但是也可使用其他比率，例如，0.8 至 1.2 的范围内的摩尔比。可用的碱包括有机碱和无机碱。示例性的碱包括碱金属碳酸盐（任选地与四烷基铵卤化物组合）、叔胺、氢氧化钠以及它们的组合。

[0057] 将组合的各组分放置在这样的条件下的压力容器，所述条件能引起各组分的反应和相应的氟化醚的形成，不过在一些情况下可在环境压力下的玻璃容器中进行反应。典型的条件包括搅拌和加热，不过在一些情况下，这两个条件中可能只需要其中一个，或者可能两个都不需要。经过足够长时间后，通常使该混合物恢复至环境温度（如果加热），随后通过处理和纯化获得氟化醚；例如，如制备实例中所述。

[0058] 在可用于制备根据本发明的对称氟化醚的第二个方法中，将如上文所述的氟化醇（即，部分氟化醇）与具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷烃磺酰氟在极性非质子溶剂进行组合。通常稍作加热来促进及时反应。

[0059] 氟化醚化合物可单独使用或彼此混合使用或与其他常用溶剂（例如，醇、醚、烷烃、烯烃、全氟烃、全氟化叔胺、全氟化醚、环烷烃、酯、酮、芳族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氟烃以及它们的混合物）混合使用。通常可对这类共溶剂进行选择以针对具体用途改变或增强组合物的特性，并且这类共溶剂可按使得所得组合物基本上不具有闪点的（共溶剂与氟化醚的）比率来使用。如果需要，可将氟化醚与相对于具体用途而言具有极相似特性的其他化合物（例如，其他氟化醚）组合使用。可向氟化醚中加入微量任选组分，以针对具体用途赋予具体所需的特性。可用的组合物可包含传统的添加剂，诸如（例如）表面活性剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂以及它们的混合物。

[0060] 提供了用于传递热量的方法，其包括器件和用于传递热量至该器件或将热量从该器件传出的机构。上述器件为所提供的热传递流体。

[0061] 下面的实例将进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0062] 实例

[0063] 除非另外指明，否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均以为重量计。在以下实例中，缩写“GC”是指使用火焰离子化检测器（未校正响应因子）的气相色谱法；“IR”是指红外光谱法，“GC/MS”是指气相色谱 - 质谱联合分析法；“NMR”（例如， ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C ）是指核磁共振波谱法；“mL”是指毫升，“mol”是指摩尔；并且“g”是指克。

[0064] 使用 Perkin Elmer Pyris 1 DSC（差示扫描量热仪，DSC）（分析仪器第 294 号）测定比热容量（Cp）。使用 Perkin Elmer 微量天平（分析仪器第 289 号）对样品进行称重。采用“三曲线”方法，其中对空 DSC 盘、蓝宝石热容量校准盘和样品材料进行扫描。Perkin Elmer 热分析软件计算热容量，并相对于蓝宝石参考物的已知热容量进行校准。自 -20°C 开始，以 20°C 增量获取热容量数据，其报道各 20°C 加热范围的中间的一个热容量值，以避免

各加热范围初始和结束时的瞬态数据。

[0065] 制备实例 A

[0066] 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯的制备。

[0067] 将 2,2,3,4,4,4-六氟丁-1-醇 (202g, 1.1mol, 得自 Sinochem 公司 (北京, 中国))、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酰氟 (332g, 1.1mol, 得自 3M 公司 (Saint Paul, Minnesota)) 和水 (300g) 在 3L 的 3 颈圆底烧瓶中进行组合。该烧瓶配有磁力搅拌器、冷水冷凝器、热电偶和 250mL 的加料漏斗。通过加料漏斗以使得温度不超过 35°C 的速率滴加氢氧化钾水溶液 (149.3g, 45 重量%, 1.22 当量)。一旦碱的添加完毕, 将混合物在室温下搅拌 16 小时。然后从混合物中滤除沉淀的盐, 并且将下层的液体含氟化合物产物相与上层的水相分离。通过常压蒸馏除去未反应的 2,2,3,4,4,4-六氟丁-1-醇和 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酰氟。

[0068] 制备实例 B

[0069] 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3-四氟丙酯的制备。

[0070] 将 2,2,3,3-四氟丙-1-醇 (202g, 1.52mol, 得自 Sinochem 公司)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酰氟 (465g, 1.52mol, 得自 3M 公司) 和水 (500g) 在 3 升的 3 颈圆底烧瓶中进行组合。该烧瓶配有磁力搅拌器、冷水冷凝器、热电偶和加料漏斗。通过加料漏斗以使得温度不超过 35°C 的速率滴加氢氧化钾水溶液 (45 重量%, 211.5g, 1.7mol, 得自 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin))。一旦氢氧化钾添加完毕, 将混合物在室温下搅拌 16 小时。然后从混合物中滤除沉淀盐, 并且将下层的液体含氟化合物产物相与上层的水相分离。通过常压蒸馏从液体含氟化合物产物相中除去未反应的 2,2,3,3-四氟丙-1-醇和 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酰氟。

[0071] 制备实例 C

[0072] 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯的制备。

[0073] 将 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁-1-醇 (200g, 1.0mol, 得自 3M 公司) 和 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酰氟 (300g, 1.0mol, 得自 3M 公司) 在 1 升的 3 颈圆底烧瓶中进行组合。该烧瓶配有顶置式机械搅拌器、冷水冷凝器、热电偶和加料漏斗。通过加料漏斗以使得温度不超过 35°C 的速率滴加氢氧化钾水溶液 (在水中 45 重量%, 154g, 1.05mol)。一旦氢氧化钾添加完毕, 将混合物在室温下搅拌 16 小时。然后从混合物中滤除沉淀盐, 并且将下层的液体含氟化合物产物相与上层的水相分离且用水洗涤一次以获得 350g 粗产物。将该产物在常压下进行蒸馏, 沸点为 140-150°C 的馏分无需进一步纯化即可使用 (通过 GC 分析为 96.3% 的纯度)。

[0074] 制备实例 D

[0075] 三氟甲磺酸-2,2,3,3-四氟丙酯的制备。

[0076] 将 2,2,3,3-四氟丙-1-醇 (244.3g, 1.85mol, 得自 Sinochem Corp.)、三乙胺 (187.2g, 1.85mol, 得自 Aldrich Chemical Co.) 和 500mL 氯仿在 2 升 Parr 压力反应器中进行组合并密封。将该反应器温度设置为 -10°C。以使得温度不超过 -5°C 的速率添加三氟甲磺酰氟 (281.33g, 1.85mol, 得自 3M 公司)。一旦添加完毕, 将混合物在 -10°C 下保持 45 分钟。然后将反应混合物倒出并用 2 份 500mL 的水和 1 份 250mL 的 1N HCl 进行洗涤。反应混合物的 GC 分析表明 97% 转化成产物。通过旋转蒸发除去氯仿溶剂。将产物用无水硫

酸镁进行干燥,随后将无水硫酸镁从产物中滤除。

[0077] 制备实例 1

[0078] 4-(2',2',3',4',4',4' - 六氟丁氧基)-1,1,1,2,3,3- 六氟丁烷
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备。

[0079] 将 2,2,3,4,4,4- 六氟丁 -1- 醇 (61.3g, 0.337mol, 得自 Sinochem 公司)、1,1,2,2,3,3,4,4,4- 九氟丁烷 -1- 磺酸 -2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯 (156.4g, 0.337mol)、碳酸钾 (46.5g, 0.337mol)、三正丁胺 (0.75g, 0.004mol) 和 150mL 丙酮在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。将混合物加热至 75°C 并有力的搅拌 18 小时。然后倒出混合物并且从产物中滤除固体。将液体产物用 100mL 份的水洗涤两次。基于 GC 分析 (未校正响应因子), 烷化反应产率为 60%。得到澄清相, 然后将其通过使用同心管柱的分馏法进行纯化, 获得沸点 = 150°C 的 4-(2,2,3,4,4,4- 六氟丁氧基)-1,1,1,2,3,3- 六氟丁烷。基于 GC 分析 (未校正响应因子), 此蒸馏馏分的纯度为 98%。GC/MS 分析与指派的结构相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0080] 制备实例 2

[0081] 5-(2',2',3',4',4',4' - 六氟丁氧基)-1,1,2,2,3,3,4,4- 八氟戊烷
 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 的制备。

[0082] 将 2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟戊 -1- 醇 (78.2g, 0.337mol, 得自 Sinochem 公司)、1,1,2,2,3,3,4,4,4- 九氟丁烷 -1- 磺酸 -2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯 (156.4g, 0.337mol)、碳酸钾 (46.5g, 0.337mol)、三正丁胺 (0.75g, 0.004mol) 和 150mL 丙酮在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。将混合物加热至 75°C 并搅拌 18 小时。从产物中滤除盐。将产物用 2 份 100mL 的水洗涤以除去额外的盐。将所得的含氟化合物产物相分离并经无水硫酸镁干燥。然后, 通过使用同心管柱分馏获得 5-(2,2,3,4,4,4- 六氟丁氧基)-1,1,2,2,3,3,4,4- 八氟戊烷。主馏分的沸点在 176-178°C 之间, 并且 GC/MS 分析与指定的结构相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0083] 制备实例 3

[0084] 5-(2',2',3',3' - 四氟丙氧基)-1,1,2,2,3,3,4,4- 八氟戊烷
 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的制备。

[0085] 将 2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟戊 -1- 醇 (424g, 1.83mol, 得自 Sinochem 公司)、1,1,2,2,3,3,4,4,4- 九氟丁烷 -1- 磺酸 -2,2,3,3- 四氟丙酯 (760g, 1.83mol)、碳酸钾 (252g, 1.83mol)、四正丁基溴化铵 (20g, 0.06mol) 和 400g 丙酮在 2 升的 Parr 压力反应器中进行组合。将温度设置为 75°C, 并将混合物搅拌 72 小时。然后倒出混合物并从产物溶液中滤除盐。将产物溶液用 200mL 份的水洗涤两次以除去额外的盐。然后将下层的含氟化合物用无水硫酸镁干燥, 过滤, 然后通过使用 20 塔板的 Oldershaw 蒸馏柱的分馏法进行纯化。主馏分 (通过未校正响应因子的 GC 测定为大约 98% 的纯度) 在常压下的沸点温度为 170°C。结构与 GC/MS、 ^{19}F NMR 和 ^1H NMR 的分析相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0086] 制备实例 4

[0087] 1,1,2,2,3,3,4,4- 八氟 -5-(2',2',3',3',4',4',5',5' - 八氟戊氧基)
戊烷 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的制备。

[0088] 将 2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟戊-1-醇 (22.1g, 0.097mol) 在 50℃ 下于两小时的时间内滴加到氢化钠 (2.5g, 95% 纯度, 0.097mol) 在无水二乙二醇二甲基醚 (200g) 中的悬浮液内。在该时间结束时, 溶液为均匀的。然后向此溶液中加入 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (50g, 0.097mol), 后者是通过 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 与三乙胺在 0℃ 下的反应制备的。然后将反应混合物加热至 9℃ 并保持 16 小时, 并加热至 105℃ 再保持六小时。在反应完成之后, 添加水 (100 毫升), 将所得混合物用 Dean-Stark 分水器进行蒸馏, 以使水和有机溶剂返回至蒸馏容器, 同时让下层的含氟化合物相被分离在分水器中。通过蒸馏得自同心管蒸馏柱的 30.1g 产物进行初步纯化。发现馏出液 (204-207℃) 由两种主要组分的 75/21 混合物组成 (根据未校正响应因子的气相色谱法 (GC) 所测定), 其中两种组分分别为 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

[0089] 通过在 50℃ 下用氯化锂 (25g) 在二甲基甲酰胺 (200mL) 中的溶液处理存在全氟正丁基磺酸酯污染的混合物, 实现醚的纯化。在这种具体条件下, 发现全氟正丁基磺酸酯与氯化锂快速反应而产生 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和全氟正丁基磺酸锂。将反应混合物倾注到水中, 分离出含氟化合物下相并用水再洗涤两次, 蒸馏所得混合物 (沸点: 205℃, 在 70℃ /2mmHg 下) 以获得经未校正响应因子的 GC 测定为 91.5% 的纯度。指派的结构与 GC/MS 分析、红外光谱法、 ^{19}F NMR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0090] 制备实例 5

[0091] 1-(3'-(2'', 2'', 3'', 3''-四氟丙氧基)-1', 2', 2'-三氟丙氧基)-1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的制备。

[0092] 将 2,2,3-三氟-3-(全氟丙氧基)丙醇 (71.6g, 0.24mol, 按美国专利申请公开 No. 2007/0051916 A1 (Flynn 等人) 实例 1 中所述制备)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3-四氟丙酯 (119.23g, 0.288mol)、碳酸钾 (39.7g, 0.288mol)、三正丁胺 (0.75g, 0.004mol) 和 150mL 丙酮在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。将反应器的温度设置为 75℃, 将所得混合物搅拌 24 小时。然后倒出混合物并从产物溶液中滤除盐。将产物溶液用 100mL 份的水洗涤两次以除去额外的盐。然后将下相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 然后通过使用同心管柱的分馏法进行纯化。主馏分 (通过未校正响应因子的 GC 测定为 94% 的纯度) 在常压下的沸点温度为 161-162℃。指派的结构与 GC/MS 分析相符。

[0093] 制备实例 6

[0094] 3-(2,2,3,3-四氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟丙烷 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的制备。

[0095] 将 2,2,3,3-四氟丙-1-醇 (50g, 0.38mol)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3-四氟丙酯 (157g, 0.38mol)、碳酸钾 (52.3g, 0.38mol) 和 197g 丙酮 (溶剂) 在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后, 密封反应器, 将混合物加热至 75℃ 并有力的搅拌 18 小时。冷却之后, 打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。通过旋转蒸发除去丙酮。然后向此残留物中添加过量的水, 用 Dean-Stark 分水器对产物进行共沸蒸馏, 经相分离和水洗涤之后获得 52.7g 粗产物。有一些产物醚在旋转蒸发时与溶剂一起蒸馏出, 因此将馏出液倾注到水中, 分离出下层含氟化合物相, 用水 (17.8g) 洗涤一次。通过 GC 分析, 此阶段基于组合的含氟化合物相的产率为 52%。在常压下蒸馏产物并且随后如制备实

例 4 中所述在 50℃ 下利用 LiCl (20g) 在 N, N- 二甲基甲酰胺 (150mL) 中 (的溶液) 处理 112-152℃ 的馏分以除去残留的 2, 2, 3, 3- 四氟丙基 -1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 九氟丁烷 -1- 磺酸酯。然后通过同心管柱蒸馏产物以获得沸点 = 134-135℃、纯度为 98.6% 的产物醚。结构与 GC/MS、IR、¹⁹F NMR、¹H NMR 和 ¹³C NMR 一致。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0096] 制备实例 7

[0097] 5-(2, 2, 2- 三氟乙氧基) -1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4- 八氟戊烷 ;H(CF₂CF₂)₂CH₂OCH₂CF₃ 的制备。

[0098] 将 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- 八氟戊 -1- 醇 (50g, 0.215mol)、2, 2, 2- 三氟乙基三氟甲磺酸酯 (50g, 0.215mol, 得自 Synquest Labs 公司 (Alachua, Florida))、碳酸钾 (29.7g, 0.215mol) 和 175g 丙酮 (溶剂) 在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后, 密封反应器, 将混合物加热至 75℃ 并有力的搅拌 16 小时。冷却之后, 打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。通过旋转蒸发除去丙酮。然后向此残留物中添加过量的水, 用 Dean Stark 分水器对产物进行共沸蒸馏, 经相分离和水洗涤之后获得 60.4g 粗产物。通过 GC 分析, 此阶段的产率为 50%。在常压下蒸馏产物, 将 138℃ 以上的馏分用罐组合在一起, 随后如制备实例 4 中所述在 50℃ 下用 LiCl (15g) 在 N, N- 二甲基甲酰胺 (250mL) 中 (的溶液) 进行处理, 以除去残留的三氟甲磺酸 -2, 2, 2- 三氟乙酯。然后通过同心管柱蒸馏产物以获得沸点 = 138-143℃、纯度为 95.9% 的产物醚。结构与 GC/MS 和 ¹H NMR 分析相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0099] 制备实例 8

[0100] 4-(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁氧基) -1, 1, 1, 2, 2, 3, 3- 七氟丁烷 ;C₃F₇CH₂OCH₂C₃F₇ 的制备

[0101] 将 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁 -1- 醇 (50g, 0.25mol, 得自 3M 公司)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 九氟丁烷 -1- 磺酸 -2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁酯 (120.5g, 0.25mol, 按上文所述制备)、碳酸钾 (34.5g, 0.25mol) 和 175g 丙酮 (溶剂) 在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后, 密封反应器, 将混合物加热至 75℃ 并有力的搅拌 112 小时。冷却之后, 打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。通过旋转蒸发除去丙酮。有一些产物醚在旋转蒸发时与溶剂一起蒸馏出, 因此将馏出液倾注到水中, 将下层含氟化合物相分离并添加到旋转蒸发残留物。然后向此残留物添加大约 250mL 水, 用 Dean-Stark 分水器对产物进行共沸蒸馏, 经相分离和水洗涤之后获得 62g 粗产物。通过 GC 分析, 此阶段的产率为 11%。如制备实例 4 中所述在 50℃ 下用 LiCl (15g) 在 N, N- 二甲基甲酰胺 (250mL) 中 (的溶液) 处理产物, 以除去残留的九氟丁烷 -1- 磺酸酯。然后将产物蒸馏至 78% 的纯度。GC/MS 和 ¹H NMR 结果与指派的结构相符。

[0102] 制备实例 9

[0103] C₃F₇CH₂OCH₂C₂F₄CH₂OCH₂C₃F₇ 的制备

[0104] 将 2, 2, 3, 3- 四氟丁烷 -1, 4- 二醇 (HOCH₂C₂F₄CH₂OH, 20g, 0.123mol, 得自 3M 公司)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 九氟丁烷 -1- 磺酸 -2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁酯 (C₃F₇CH₂OSO₂C₄F₉, 119g, 0.247mol, 按上文所述制备)、碳酸钾 (34.1g, 0.247mol) 和 245g 丙酮 (溶剂) 在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后, 密封反应器, 将混合物加热至 75℃ 并有

力的搅拌 112 小时。冷却之后,打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。通过旋转蒸发除去丙酮。然后向此残留物中添加过量的水,用 Dean-Stark 分水器对产物进行共沸蒸馏,经相分离和水洗涤之后获得 57.2g 粗产物。GC/MS 分析符合以下这一点,即预期的产物 $C_3F_7CH_2OCH_2C_2F_4CH_2OCH_2C_3F_7$ 作为更复杂的混合物中的组分而存在(通过 GC 分析产率为约 8.4%)。

[0105] 制备实例 10

[0106] $(CF_3)_2NC_2F_4CH_2OCH_2C_4F_8H$ 的制备

[0107] 将 3-[双(三氟甲基)氨基]-2,2,3,3-四氟-丙烷-1-醇 $((CF_3)_2NC_2F_4CH_2OH$, 25g, 0.088mol, 3M 公司 (Saint Paul, MN))、按实例 4 中所述制备的 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OS(=O)_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ (45.4g, 0.088mol)、碳酸钾 (12.2g, 0.088mol) 和 175g 丙酮(溶剂)在 600mL 的 Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后,密封反应器,将混合物加热至 75°C 并有力的搅拌 64 小时。冷却之后,打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。通过旋转蒸发除去丙酮。然后向此残留物中添加过量的水,用 Dean-Stark 分水器对产物进行共沸蒸馏,经相分离和水洗涤之后获得 30.3g 粗产物。GC/MS 分析符合以下这一点,即预期的产物 $(CF_3)_2NC_2F_4CH_2OCH_2C_4F_8H$ 作为更复杂的混合物中的组分而存在(通过 GC 分析产率为约 6%)。将混合物蒸馏至醚的纯度为约 35%,此醚的 ^1H-NMR 与结构相符。

[0108] 制备实例 11

[0109] 8-(2',2',3',3'-四氟丙氧基)-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十五氟辛烷 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ 的制备。

[0110] 将十五氟-1-辛醇 (100g, 0.25mol, 得自 Exfluor Corp.)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3-四氟丙酯 (103.5g, 0.25mol)、碳酸钾 (34.5g, 0.25mol)、甲基三烷基氯化铵 (Adogen 464) (5.5g, Aldrich, 作为在二乙二醇二甲醚中的 50% 溶液使用) 和 150g 丙酮在 600mL Parr 压力反应器中进行组合。将该反应混合物加热至 75°C 并搅拌该混合物 72 小时。冷却至室温后,过滤反应混合物,以除去固体,并通过旋转蒸发除去丙酮。将水添加至该残留物中,并共沸蒸馏混合物,以在经水洗涤一次后获得 114.2g 约 77% 纯度的所需醚。使用同心管柱分馏该产物,其主馏分具有 99.6% 纯度,沸点为 196°C。通过上述方法测定此化合物的比热容量,并且与其他实例示于表 1 中。

[0111] 制备实例 12

[0112] 5-(2',2',3',3',3'-五氟丙氧基)-1,1,2,2,3,3,4,4-八氟戊烷 $HC_4F_8CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 的制备。

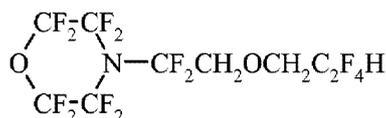
[0113] 将 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊-1-醇 (50g, 0.21mol, 得自 Sinochem Corp.)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯 (93.1g, 0.21mol, 通过在 0°C 下,在存在三乙胺的情况下,2,2,3,3,3-五氟丙-1-醇与九氟丁烷磺酰氟在甲基叔丁基醚溶剂中的反应制得)、碳酸钾 (29.8g, 0.21mol)、溴化四正丁铵 (0.5g) 和 175g 丙酮在 600mL Parr 压力反应器中进行组合。将该反应器密封,并使温度升至 75°C,且搅拌混合物 16 小时。冷却至室温后,过滤该反应混合物,以除去固体,并用少量丙酮洗涤固体一次。将丙酮溶液倒入水中,分离含氟化合物下相,并用水洗涤一次,以获得 89.5g 液体,其为约 24% 的所需醚产物。通过使用同心管柱蒸馏来纯化产物,并且在 50°C 下,用 DMF (250mL) 中的 LiCl (20.6g, 0.48mol) 处理该馏出物(来自 124°C 至 150°C 的馏分)约 1 小时,以将残留的丁磺酸酯起始

物质转化为低沸点物质 $C_2F_5CH_2Cl$ 。将水添加至 DMF 溶液中,并共沸蒸馏该产物,用水洗涤一次,并通过在同心管柱中蒸馏而纯化,以获得最终醚产物,纯度为 99.2%,沸点 = 150°C。结构与 GC/MS 和 1H -NMR 相符。通过上述方法测定此化合物的比热容量,并且与其他实例示于表 1 中。

[0114] 制备实例 13

[0115] 4-[1,1 二氟 -2-(2,2,3,3- 四氟 - 丙氧基) - 乙基] -2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟吗啉 (I) 的制备

[0116]



(I)

[0117] 2,2- 二氟 -2-(2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟吗啉 -4- 基) - 乙醇中间体的制备

[0118] 将四乙醇二甲醚 (400g) 和硼氢化钠 (20g, 0.54mol) 在配备有顶置式搅拌器、水冷却冷凝器、热电偶和加料漏斗的 3 升圆底玻璃烧瓶中进行组合。将反应混合物保持在氮气下。将内容物加热至 70°C, 并且历时 2.5 小时添加二氟 -(2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟吗啉 -4- 基) - 乙酸甲酯 (175g, 0.516mol) (由 4-(2- 羟乙基) 吗啉 (Aldrich) 经电化学氟化并接着用甲醇酯化制得)。将混合物在 70°C 保持另外 16 小时。将反应混合物冷却至室温, 并历时两小时添加甲醇 (115mL)。添加水 (810mL), 然后滴加硫酸 (69g, 98%)。将反应混合物倒入分液漏斗中, 并用水洗涤含氟化合物下相两次。

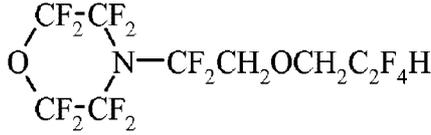
[0119] 进行具有相同进料的第二组反应, 并在此阶段组合该两组, 并在真空下蒸馏, 以获得 2,2- 二氟 -2-(2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟吗啉 -4- 基) - 乙醇 (223g), 通过 GC 分析测得的纯度为 97.7%。基于 GC 分析的产率为 67.8%。通过 GC/MS 确定结构。

[0120] 4-[1,1 二氟 -2-(2,2,3,3- 四氟 - 丙氧基) - 乙基] -2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟 - 吗啉的制备。

[0121] 将 2,2- 二氟 -2-(2,2,3,3,5,5,6,6- 八氟 - 吗啉 -4- 基) - 乙醇 (100g, 0.325mol, 如上所述制得)、九氟丁磺酸 -2,2,3,3- 四氟丙酯 (138.6g, 0.33mol)、碳酸钾 (44.7g, 0.32mol) 和 200mL 丙酮 (溶剂) 在 600mL Parr 压力反应器中进行组合。脱气之后, 密封反应器, 将混合物加热至 75°C 并有力的搅拌 64 小时。冷却之后, 打开反应器并过滤内容物以除去不溶性盐。将反应混合物倒入水中, 分离含氟化合物下相, 并用水再洗涤三次, 以获得 120.9 克物质 (其包含 80.7% 所需醚, 通过气相色谱法测得)。基于 GC 分析, 此阶段的产率为 71.4%。如制备实例 4 中所述, 通过在 50°C 下用氯化锂 (0.77) 在二甲基甲酰胺 (约 10mL) 中的溶液处理存在全氟正丁基磺酸酯污染的混合物, 实现醚的纯化。将反应混合物倒入水中, 并蒸气蒸馏。用水洗涤下相三次, 经无水硫酸镁干燥, 并使用同心管蒸馏柱蒸馏。在常压下, 主馏分 (99.1% 纯度, 通过 ^{19}F -NMR 测得) 的沸点温度为 174.1°C 至 174.4°C。通过上述方法测定此化合物的比热容量, 并且与其他实例示于表 1 中。

[0122] 表 1

[0123] 实例的热容量数据 (J/gK)

实例号	化合物	-20℃	0℃	20℃	40℃
CE1	Novec 7500 (得自 3M 公司(St. Paul, MN))	1.03	1.06	1.10	1.12
CE2	FC-43 (得自 3M)			1.04 (25℃)	
CE3	ZT-180 热传递流体 (得自 Solvay Solexis S.p.A)			1.09 (25℃)	
1	$[\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{O}]_2$	1.24	1.27	1.29	1.33
2	$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$	1.11	1.15	1.16	1.20
3	$\text{HC}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	1.19	1.22	1.23	1.26
[0124] 4	$[\text{HC}_4\text{F}_8\text{CH}_2]_2\text{O}$	1.10	1.13	1.15	1.17
6	$\text{HC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	1.32	1.35	1.36	1.38
7	$\text{HC}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	1.09	1.12	1.14	1.16
11	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	1.12	1.15	1.17	1.19
12	$\text{HC}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1.13	1.16	1.17	1.20
13		1.13	1.17	1.19	1.21

[0125] CE1-3 为比较例 1-3

[0126] 表 1 示出在 -20℃、0℃、20℃和 40℃下所测得的各种示例性热传递流体的比热容量数据 (J/gK)。示出三个比较例。仅在 25℃下测量比较实例 2 和 3 的数据。CE1 为 Novec 7500, 一种市售热传递流体。FC-43 (CE2) 为另一种市售用于热传递的流体。Novec 7500 和 FC-43 均得自 3M 公司 (St. Paul, MN)。CE-3 为 ZT-180, 一种得自 Solvay Solexis S. p. A. 的市售热传递流体。热容量显示, 所提供的热传递流体和采用其的器件具有更高的热容量, 因此就热传递而言比对照物材料更有效且更适用。

[0127] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解, 本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制, 并且这种实例和实施例仅以举例的方式提出, 本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献的全文都以引用的方式并入本文。