

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07C 23/10

A61K 31/025

C07C 22/00

(45) 공고일자 1995년06월22일

(11) 공고번호 특 1995-0006793

(21) 출원번호

특 1992-0011658

(65) 공개번호

특 1993-0002291

(22) 출원일자

1992년07월01일

(43) 공개일자

1993년02월22일

(30) 우선권주장

07/724613 1991년07월02일 미국(US)

(71) 출원인

에어프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오프레이티드 월리암 에프. 마쉬

미합중국, 펜실베이니아 18195-1501, 알렌타운, 해밀턴 블레바드 7201

(72) 발명자

존 켈러 그레이빌

미합중국, 펜실베이니아 18062, 매认清, 월넛 스트리트 5682

그레고리 브라이언 죠지

미합중국, 플로리다 34644, 라르고, 존 로우드 12800, 에이 피 티. 6454

(74) 대리인

나영환, 도두형

심사관 : 이윤원 (책자공보 제4021호)(54) 퍼플루오로에틸디메틸 시클로헥산**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

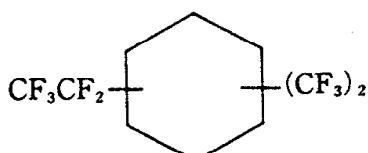
퍼플루오로에틸디메틸 시클로헥산

[발명의 상세한 설명]

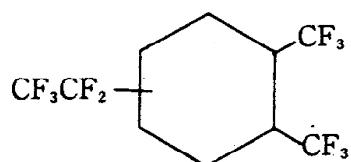
본 발명은 퍼플루오로에틸디메틸 시클로헥산을 포함한 신규 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 퍼플루오로-1-에틸-2,4-디메틸 시클로헥산에 관한 것이다. 상기 조성물은 증기상 결합시, 가스운반시, 불활성 유체가 필요한 경우에 유용하다.

다양한 종래 기술을 통해 화합물들이 합성되었으며 보다 구체적으로 플루오르화 처리함으로써 고도의 열안정성을 지닌 적어도 부분적으로 플루오르화 처리된 유기 화합물을 제조하였다. 예를 들어, 미합중국 특허 제2,606,212호에는, 시클로헥산 고리상의 수소가 불소 및 다양한 알킬기로 완전 치환된 시클로헥산 유도체 화합물이 개시되어 있다. 예를 들어, 상기 특허에는 퍼플루오로-1,2,4-트리메틸 시클로헥산, 및 퍼플루오로-1,3-디에틸-5-메틸 시클로헥산이 개시되어 있다. 그러나, 상기 나열된 화합물들은 하기 설명을 통해 제시된 바와 같이 특히 끓는점, 증기압 및 기체운반능력이 정밀한 불활성 유체를 필요로 하는 경우에 불만족할 만한 결과를 가져왔다.

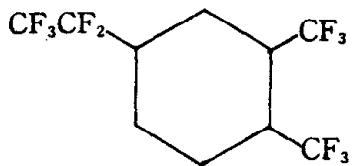
본 발명은 고리중의 탄소가 완전 플루오르화된 하기 구조를 지닌 퍼플루오르화 화합물에 관한 것이다 :



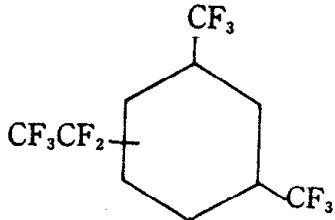
본 발명의 바람직한 화합물은 하기 구조의 화합물이다 :



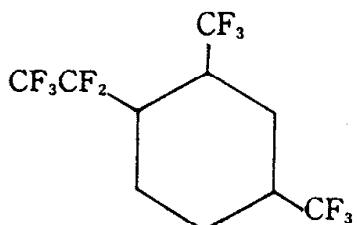
본 발명의 바람직한 화합물은 하기 구조의 화합물이다 :



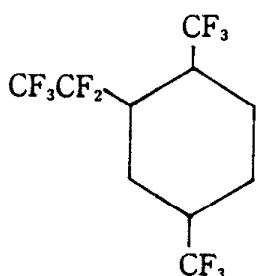
또한, 본 발명은 하기 구조의 화합물에 관한 것이다 :



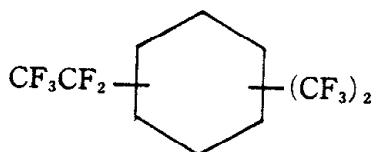
또한, 본 발명은 하기 구조의 화합물에 관한 것이다 :



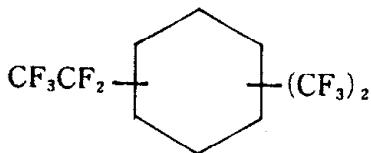
또한, 본 발명은 하기 구조의 화합물에 관한 것이다 :



본 발명은 또한 결합시킬 부품을 중기 배스에 함침시킴으로써 결합제를 용융시킨 후, 그 부품을 증기배스로부터 배출시키는 결합방법으로서, 상기 증기배스가 하기 일반식의 퍼플루오르화 화합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다 :



본 발명은 또한 유체 시스템중의 가스를 운송하는 방법에 관한 것으로서, 하기 일반식의 퍼플루오르화 화합물을 가스 운반체로서 사용하는 것을 특징으로 한다 :



퍼플루오르화 조건 또는 완전 플루오르화 조건중에 에틸 디메틸 시클로헥산을 포함한 본 발명의 신규 조성물은 퍼플루오로데칼린과 비교시 끓는점은 유사하나, 다공점 및 표면장력과 같은 물리적 특성은 다르다는 점이 관심을 끈다. 퍼플루오로데칼린과 상당히 다른 특성으로 인해 도관 또는 튜브를 통해 생물학적 샘플을 우수하게 운송시킬수 있는 용도로서 유용할 수 있는데, 이는 본 발명의 화합물의 저표면장력이 25°C에서 17.4dynes/cm임에 비해 퍼플루오로데칼린은 25°C에서 19.3dynes/cm이기 때문이다. NMR¹⁹F 스펙트럼 결과 CF₃의 경우 3.00이고, CF₂의 경우 3.10이며 CF의 경우에는 1.00이다.

본 발명의 주를 이루는, 다양한 시클로헥산의 퍼플루오르화 에틸디메틸 유도체는 다양한 전자 부품

을 제조 및 테스트하는 전자 조립 산업에서 필요한 불활성 공비유체로서 바람직하다. 140내지 145°C 범위내의 온도에서 끓는 유체는 상기 용도의 전자산업에서 유용하게 사용된다. 최근들어, 다양한 플루오르화 유체 공급체를 통해, 예를들어, 비점이 150내지 265°C 범위내인 일종의 퍼플루오르화 3차 아민계 화합물이 제공된다. 승온하에서는 이들 물질의 안정도가 불확실하다. 한 문제점은 불완전한 플루오르화로 인한 것으로서, 이로인해 잔류성 수소가 생성된다. 상기 부분 플루오르화 화합물은 승온하에서 분해되고 이로써 HF 및 퍼플루오로이소부틸렌이 생성된다.

최근들어 끓는 유체를 필요로 하는 또 다른류의 화합물은 퍼플루오르폴리에테르이다. 이들 폴리에테르는 테트라플루오로에틸렌을 산화적 중합시킴으로써 제조한다. 끓는점 범위를 다양하게 할 수 있도록, 폴리에스테르를 다른부로 종류시킨다. 최종산물은 단일 화합물로 이루어지지 않고, 분자량이 다양한 혼합물로 구성된다. 이로써 분자량이 보다 낮은 부에서 시간에 따라 끓는점이 증가하는, 산물을 시차적 끓임-제거한다.

본 발명의 조성물은 주로 끓는점이 정확한 단일 화합물로 구성되고 이는 냉각 저하상태로부터 고온 상태로 순환 노출시킬 경우에도 다양한 부품부로 구분되지 않는데, 이것은 상기 증기상 결합유체의 단일 특성때문이다.

본 발명의 퍼플루오로에틸디메틸 시클로헥산 화합물은 시클로헥산 고리의 2 및 4위치가 메틸로 치환되는 것이 바람직하고 실험식은 $C_{10}F_{20}$ 이며 분자량은 5000이다. 상기 물질은 실온에서 액상이고 끓는점

은 약 146°C이다. 본 발명의 화합물은 일반식 ^{19}F NMR(핵자기 공명 분광계) 및 GC/MS(가스크로마토그래피/질량 분광계)을 통해 검증되었다. 통상적으로, 그러한 퍼플루오르화 화합물을 제조하기 위한 재료는 탄화수소 에틸디메틸 시클로헥산인데, 이것은 공지된 방법을 통해 시클로헥산을 알킬화시킴으로써 제조할 수 있다. 본 화합물은 또한 본문에 참고인용된 미합중국 특허 제4,801,761호에 게재된 퍼플루오로 1,1-디(오토크실릴)에탄을 제조하는 플루오르화 방법에 따른 분해산물인 것을 밝혀졌다. 본 발명의 신규 조성물은 에틸디메틸 시클로헥산 탄화수소 출발물질과 거의 유사한 퍼플루오르화 유사물로서, 반응에 따른 결과로서 상기모든 방향족 특성 및 수소가 제거된다. 에틸디메틸 시클로헥산의 모든 이성체 및 형태 이성질체는 본 발명의 퍼플루오르화 화합물로 나타낼 수 있다.

본 발명의 상기류의 모든 화합물은 순수물질 또는 혼합물 또는 에멀젼, 및 방수유체, 윤활제, 열교환유체 또는 냉각유체 및 기타 용도로서 사용할 수 있는 생체내용도 및 생체외 용도에 있어서 산소전달 매질, 가장 구체적으로 증기상 결합용도로서 이용할 수 있는데, 이때 화학적 불활성도 및 끓는점은 바람직한 물리적 특성 및 화학적 특성이다. 다양한 화합물이 증기상 결합유체로서 테스트되어 왔다. 오랜시간동안 환류하에 가열한 결과 분해되지 않음을 알수 있었는데, 이때 결합용 실크 스크린 및 표면적층 장치를 포함한 인쇄 회로판을 환류증기 영역에 함침시킨 결과 30초 이내에 결합되었다. 이를 통해 상기 물질이 증기상 결합용도로서 바람직함이 증명되었다.

여기에서, 본 발명의 화합물의 제조방법 및 검증에 대한 결과를 하기 실시예 및 표에 나타낸다.

[실시예 1]

통상적 반응에서, 1,1-디(오토크실릴)에탄을 작동온도가 230°C내지 350°C인 코발트 트리플루오리드 반응기에서 증발시켰다. 생성된 플루오로화학 산물(퍼플루오로-1,1-디(오토크실릴) 메탄을 포함)을 회수하여 부산물인 플루오르화 수소로부터 분리시켰다. 플루오르화학물질을 종류시킴으로써 산물은 스펙트럼 분석했다. 플루오르화 과정에서는 주로 2개 고리 사이의 다리결합으로부터 메틸기가 분해되나, 종류를 통해 분리된 에틸 연결화합물과 메틸렌 연결 화합물의 혼합물이 제조된다. 보다 부드러운 플루오르화 조건하에서는 에틸 다리결합 화합물의 양이 증가한다. 다리결합과 고리간의 결합이 분해됨으로써 본 발명의 화합물이 생성된다. 퍼플루오로에틸디메틸 시클로헥산은 플루오르화 산물의 종류부분인 것으로 밝혀졌다.

[실시예 2]

77g의 1,1-디(오토크실릴) 에탄을 질소 가스로 세정하면서 증발기내에서 끓는점까지 가열하였다. 상기의 1,1-디(오토크실릴) 에탄/질소 가스 스트림을 직경이 6"이고 길이가 4'이며 약 35lbs.의 코발트 트리플루오리드를 포함한 가열된 반응기에 공급했다. 반응기의 처음 절반 부분은 약 345°C로 유지시키고 나머지 절반 부분은 약 415°C로 유지시켰다. 이어서 공급된 1,1-디(오토크실릴) 에탄은 162g의 퍼플루오로 화학물로 전환시켰다. 순수한 플루오로 화합물을 여과시킴으로써 임의의 고형물을 제거하고 알루미나를 통과시킴으로써 임의의 활성 플루오르화물을 제거시켰다. 본 발명의 화합물은 140내지 145°C에서 종류시킨 산물의 일부이다.

[실시예 3]

143g의 1,1-디(오토크실릴) 에탄을 질소 가스로 세정하면서 증발기내에서 끓는점까지 가열하였다. 1,1-디(오토크실릴) 에탄/질소 가스 스트림을 직경이 6"이고 길이가 4'이며 약 35lbs.의 코발트 트리플루오리드를 포함한 가열된 반응기에 공급했다. 반응기의 처음 절반 부분은 약 345°C로 유지시키고 반응기의 나머지 절반 부분은 약 415°C로 유지시켰다. 공급된 1,1-디(오토크실릴) 에탄은 이어서 201g의 퍼플루오로 화학물로 전환시켰다. 순수한 플루오로 화합물을 여과시킴으로써 임의의 고형물을 제거하였고 알루미나를 통과시킴으로써 활성 플루오르 화합물을 제거시켰다.

[실시예 4]

상기 실시예 2 및 3에서와 유사한 방식으로 제조한 순수한 퍼플루오로 화합물 215g를 유리 충전관을 통해 증류시켰다. 끓는점 범위가 140°C내지 145°C인 산물을 회수하였다. ^{19}F NMR 분광계 및 GC/MS(가스분광계/질량 분광계)를 통해 분석함으로써 퍼플루오로디메틸 시클로헥산이 존재함을 확인하였다.

상기 화합물은 코발트 트리플루오리드이외의 기타 플루오르원을 사용하여 플루오르화시키는 방법 및, 순한조건 하에서 플루오르 원소로 직접 플로오르화시키는 방법을 비롯하여, 다른 플루오르화 방

법을 통해서도 제조할 수 있다. 상기 진술한 바와같이, 상기 화합물은 독특한 안정성을 보이며 끓는점이 적당한 고온이기 때문에 증기상 결합용으로서 특히 화합물의 끓는점보다 약간 아래의 온도에서 용융되는 결합유체로 만들수 있다.

증기상 결합시, 통상적인 부품을 예비처리한 물질에 접합시킨다. 그러한 부품 또는 재료는 합성회로 또는 트랜지스터 등과 같은 축소된 전자부품을 이루는데, 상기 재료는 결합제 예비형태를 지닌, 인쇄 회로판 또는 혼성 회로판과 같은 물체로 조립하거나 접착상태의 결합페이스트로 그러한 물체를 접착시킨다. 예비 형태 및 재료를 조립한 후, 또는 재료를 접착시켜 페이스트를 건조시킨 후, 상기 조립물을 끓는 증기상 결합작용유체 ; 퍼플루오르 에틸디메틸 시클로헥산의 컨데이너중 증기 영역에 놓았다. 상기 화합물이 끓을때 방출되는 증기는 대기보다 농후하여 따라서 끓는 액체의 배스상에서 고정 조건중에 남아있는 경향이 있다. 상기 증기는 액체의 끓는 점으로 유지시켜 재료 부품 또는 조립물을 증기 영역에 함침시켰을 때, 증기는 비교적 찬 재료, 조립물 또는 부품상에 응결됨으로써 재료, 조립물 또는 부품상에서 응결 증기의 증발열을 분산시켰다. 액체 화합물의 끓는점에 따라 제한되는 증기열은 재료, 조립물 부품이 저한 최대열을 제어할 수 있고, 이 열은 결합 예비형태 또는 결합 페이스트의 융점 이상인, 약 30°C 정도일 것이다. 그 효과는 결합제가 용융되어 재료, 조립물 또는 부품의 이음새를 결합시키는 것으로서, 재료, 조립물 또는 부품의 다른 부분에 대한 유해적 고열 작용을 피할 수 있다. 이어서 결합된 물품, 조립물 또는 부품을 유체증기로부터 제거하고 주위온도 하에 냉각시키거나, 선택적으로, 결합제의 융점이상의 이차적 유체매질을 사용하여 냉각 작용을 수행한다.

선택적으로, 그것의 퍼플루오르 에틸디메틸 시클로헥산을 포함한 동일한 작용 유체는 곡선부분을 접합시키는데 사용할 수 있고 상기 재료 또는 부품에는 접합제 예비형태 또는 접합제 페이스트를 사용할 수 없고, 단 회로판과 같은 물체내에 고정시킴으로써 조립하는 것이 바람직한데 이때 재료 또는 부품은 결합제 유동조건까지 상기 재료를 가열할 수 있는 작용유체 증기에 함침시켰다. 이어서 가열된 재료를 웨이브 형태의 결합제와 접하게 함으로써 조립물의 적당한 부분을 피복처리하고, 이로써 인쇄회로판의 회로 양식과 같은 물체에 재료 또는 부품을 접착 또는 고정시킬수 있다.

자동유동 방법 및 결합 분무 방법에서 표면적총 부품 및 구멍통과 부품의 종합적인 결합도, 또한 퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산의 증발시에 일어난다. 그러한 방법에 있어서, 판(boart) 위의 일부 부품들은 증기화합물의 응결열에 의해 결합되고, 이로써 결합제 예비형태 또는 결합제 페이스트가 유동성을 띠게되어, 그 용융되 결합제가 회로판의 밀바닥에 적용됨으로써 기타 구멍-통과부품들은 결합되었다. 적용방법에서는 결합제를 분사 형태 또는 웨이브 형태로 한다. 적용 방법중 결합제는 퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산이외의 재료원을 통해 가열할 수 있다.

퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산으로 구성된 작용유체로 결합, 융합 또는 접합시키는 방법을 통해 종래기술분야에서 사용하지 못했던, 상기 과정들을 수행할 수 있는 바람직한 방법이 제시되는데, 상기 작용유체의 증기상은 재료 또는 구성부품 상에서 응결됨으로써 재료 또는 부품에 증발열을 전달하고 이로써 결합, 융합 또는 접합시킨다. 바람직한 작동 방식은 열전달 매질과 같은 화합물을 사용하여 화합물을 응축 결합방식 또는 웨이브 결합 방식을 통해 화합물을 결합시키는 것으로 구성되는데 이 방법은 배치적 모드 또는 연속적인 모드로 사용할 수 있다. 상기 화합물은 본 분야에서 작동 시킬 수 있는 작용 유체에 있어서 필요한 예상외의 바람직한 공지 특성을 제공한다. 구체적으로, 상기 화합물의 끓는점은 어떤 전자 부품의 조립물의 전자 부품 산업에 널리 사용되는 주석-은 결합제의 융점과 적어도 동일하거나 바람직하게는 그 이상이다. 바람직한 퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산이 순수 형태인 경우, 작용 유체는 매우 정확한 끓는점을 지니고, 이로써 방법상에서 온도제어가 더 잘 이루어질 수 있다. 매우 순수한 퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산으로 방법을 진행시킴으로써 효과적으로 단일부품의 작용유체를 취하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 화합물 작용유체에는 본 발명에서 벗어나지 않는한에서 무해량의 이성체 및 불순수도가 존재할 수 있음을 알아야 한다. 증기상 결합 방식은 미합중국 특허 제30,399호 및 미합중국 특허 제4,549,686호에 기재되어 있는데, 상기 두 특허는 모두 본문에 참고 인용한다.

본 발명의 화합물은 종전기술의 다양한 화합물의 결점을 보완할 수 있고, 구체적으로 증기상 결합유체 사용시 유용하다. 본 발명의 화합물은 상기 미합중국 특허 제30,399호에 기재된 바와같이 증기상 결합용 유체의 모든 바람직한 특성을 지닌다. 상기 특성이외에도 본 발명의 화합물은 다음과 같은 특성을 보인다 ; 저독성, 화학적 불활성, 저연소성, 적당한 절연특성, 탈지특성, 정확한 끓는점, 대기보다 농후한 증기 및 비교적 높은 잠재증기열, 구체적으로, 이들 화합물은 증기상 결합용도로서 통상적인 오랫동안 회전식 가열 및 냉각시켰을때 HF및 퍼플루오로이소부틸렌으로부터 방출되는 잠재적 방출열이 낮다.

본 발명의 화합물은 또한 자동분석 장치에서 샘플을 분리된 상태로 유지시키는 불활성 부형제로서 퍼플루오로 에틸디메틸 시클로헥산을 사용하여 각각의 생물학적 샘플을 운반 및/또는 분리시키는 경우에 있어서, 헐액 샘플과 같은 생물학적 샘플을 테스트하기 위한 불활성 부형제 유체로서도 유용하다. 이때 분석은 연속과정을 통해 다중샘플에 대해 수행한다. 또, 화합물은 제공기관중의 인공헐액, 배양배지 또는 관류액에서 산소를 운반하는 제제로서 사용할 수 있는데, 이때 그것들은 퍼플루오로데칼린 및 퍼플루오로옥틸 브로마이드와 같은 보존제를 대신할 수 있다.

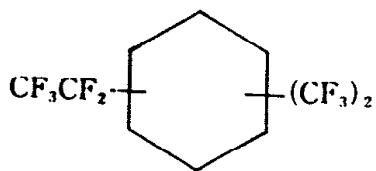
본 발명의 화합물의 바람직한 이성질체로는 퍼플루오로-1-에틸-2,4-디메틸 시클로헥산, 퍼플루오로-1-에틸-2,5-디메틸 시클로헥산 및 퍼플루오로-1-에틸-3,4-디메틸 시클로헥산이 있다.

본 발명은 본 발명의 다양한 특정실시예 및 실시태양에 의거하여 설명하였다. 그러나, 본 발명의 범주는 하기되는 특허청구의 범위로 확실히 규명된다.

(57) 청구의 범위

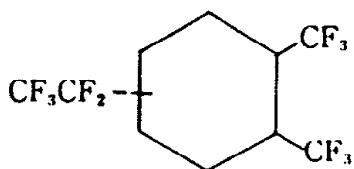
청구항 1

고리중의 탄소가 완전 플루오르화된 하기 구조를 가진 퍼플루오르화 화합물 :



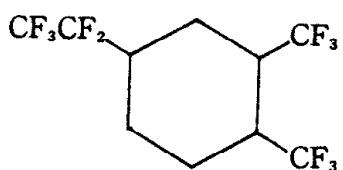
청구항 2

제1항에 있어서, 하기 구조를 가진 화합물 :



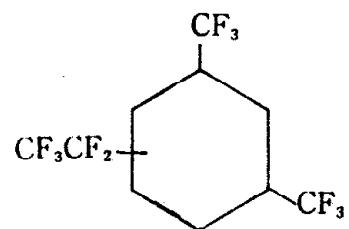
청구항 3

제1항에 있어서, 하기 구조를 가진 화합물 :



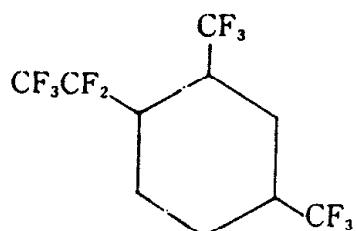
청구항 4

제1항에 있어서, 하기 구조를 가진 화합물 :



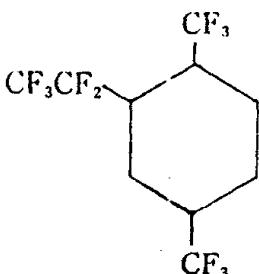
청구항 5

제1항에 있어서, 하기 구조를 가진 화합물 :



청구항 6

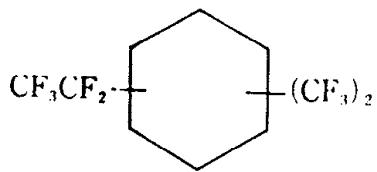
제1항에 있어서, 하기 구조를 가진 화합물 :



청구항 7

결합시키고자 하는 부품을 증기 배스에 함침시켜 상기 결합제를 용융시키는 결합방법에 있어서, 상

기 증기 배스가 주로 하기식의 퍼플루오르화 화합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법 :



청구항 8

유체 시스템중에서 가스를 운반하는 방법에 있어서, 하기식의 퍼플루오르화 화합물을 가스 운반체로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법 :

