(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118055914 A
(43)申请公布日 2024.05.17

(21)申请号 202280066923.X
(22)申请日 2022.08.17
(30)优先权数据
2021-163491 2021.10.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/031101 2022.08.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/058331 JA 2023.04.13
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 高桥和马 菅原智和 万谷慎一 小川幸志 村山良优 加贺一有
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 田欣 段承恩
(51)Int.Cl.
C07C 17/35(2006.01)
C07C 17/42(2006.01)
C07C 21/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

六氟-1,3-丁二烯的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种六氟-1,3-丁二烯的制造方法,其能以高收率制造六氟-1,3-丁二烯。六氟-1,3-丁二烯的制造方法具备进行脱氯反应的反应工序,所述脱氯反应是在含有抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者、1,2,3,4-四氯六氟丁烷、锌和有机溶剂的反应液中,使氯原子从1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯。

CN 118055914 A

1.一种六氟-1,3-丁二烯的制造方法,其具备进行脱氯反应的反应工序,所述脱氯反应是在含有抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者、1,2,3,4-四氯六氟丁烷、锌和有机溶剂的反应液中,使氯原子从所述1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯。

2.根据权利要求1所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂为自由基链引发阻止剂、自由基捕获剂及过氧化物分解剂中的至少1种。

3.根据权利要求1所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂为过氧化物分解剂。

4.根据权利要求2或3所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述过氧化物分解剂为10H-吩噻嗪。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述阻聚剂为具有环己二烯环结构的化合物。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂及所述阻聚剂的合计摩尔量相对于所述1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔量的比率为0.01%～10%。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述有机溶剂为醇。

8.根据权利要求7所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述醇为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇及2-丁醇中的至少1种。

六氟-1,3-丁二烯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及六氟-1,3-丁二烯的制造方法。

背景技术

[0002] 六氟-1,3-丁二烯作为例如对半导体进行微细加工的蚀刻气体是有用的。作为六氟-1,3-丁二烯的制造方法,以往已知有各种方法。例如,在专利文献1中,公开了一种在2-丙醇中于锌的存在下使1,2,3,4-四氯六氟丁烷进行脱氯反应的方法。另外,在专利文献2中,公开了一种在四氢呋喃中于镁的存在下使1,4-二碘全氟丁烷进行脱卤化反应的方法。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利公报第5005681号

[0006] 专利文献2:日本专利公报第4684401号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而,在专利文献1、2所公开的方法中,有时在反应中副反应生成过氧化物,由于该过氧化物而导致经由自由基发生副反应。而且,通过该副反应而生成杂质、聚合物,因此存在六氟-1,3-丁二烯的收率降低的担忧。

[0009] 本发明的课题是提供一种能以高收率制造六氟-1,3-丁二烯的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 为了解决上述课题,本发明的一个方式如以下的[1]~[8]所述。

[0012] [1]一种六氟-1,3-丁二烯的制造方法,其具备进行脱氯反应的反应工序,所述脱氯反应是在含有抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者、1,2,3,4-四氯六氟丁烷、锌和有机溶剂的反应液中,使氯原子从所述1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯。

[0013] [2]根据[1]所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂为自由基链引发阻止剂、自由基捕获剂及过氧化物分解剂中的至少1种。

[0014] [3]根据[1]所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂为过氧化物分解剂。

[0015] [4]根据[2]或[3]所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述过氧化物分解剂为10H-吩噻嗪。

[0016] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述阻聚剂为具有环己二烯环结构的化合物。

[0017] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述抗氧化剂及所述阻聚剂的合计摩尔量相对于所述1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔量的比率为0.01%~10%。

[0018] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述有机溶剂为

醇。

[0019] [8]根据[7]所述的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,所述醇为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇及2-丁醇中的至少1种。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能以高收率制造六氟-1,3-丁二烯。

附图说明

[0022] [图1]为对本发明涉及的六氟-1,3-丁二烯的制造方法的一个实施方式中的反应路径进行说明的图。

[0023] [图2]为对实施例及比较例中所使用的六氟-1,3-丁二烯的制造装置的构成进行说明的概略图。

具体实施方式

[0024] 以下对本发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,本实施方式示出了本发明的一个例子,本发明并不限定于本实施方式。另外,可对本实施方式施加各种变更或改良,这样的施加了变更或改良的方式也可包括在本发明中。

[0025] 以往的六氟-1,3-丁二烯的制造方法是指进行下述反应的方法:在含有1,2,3,4-四氯六氟丁烷、锌和有机溶剂的反应液中,使全部的氯原子从1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯。

[0026] 在上述的以往的六氟-1,3-丁二烯的制造方法中,六氟-1,3-丁二烯的收率降低的主要因素虽然不完全清楚,但本申请的发明人发现,收率降低的主要因素之一是,由于在反应中副反应生成的过氧化物,使得发生副反应,通过该副反应而生成杂质、聚合物。关于将1,2,3,4-四氯六氟丁烷($C_4Cl_4F_6$)作为原料来制造六氟-1,3-丁二烯(C_4F_6)时的反应路径,参照图1来进行说明。

[0027] 若在有机溶剂中,在锌(Zn)的存在下进行1,2,3,4-四氯六氟丁烷的脱氯反应,则首先通过第一阶段的脱氯化而生成六氟-1,3-丁二烯的前体即3,4-二氯-1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯($C_4Cl_2F_6$),接着通过该3,4-二氯-1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯的脱氯化(第二阶段的脱氯化)而生成六氟-1,3-丁二烯。以下,有时也将3,4-二氯-1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯记载为“3,4-二氯体”。

[0028] 在如上所述的脱氯反应中副反应生成氟利昂杂质、聚合物的原因虽然不清楚,但推测如图1所示的那样,通过作为前体的3,4-二氯体及作为目标物的六氟-1,3-丁二烯的副反应,生成氟利昂杂质、聚合物。

[0029] 因此,本申请的发明人进行了深入研究,结果发现,通过在抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者的存在下进行上述脱氯反应,可抑制副反应生成氟利昂杂质及聚合物,六氟-1,3-丁二烯的收率提高。由于存在抗氧化剂、阻聚剂而可抑制副反应生成氟利昂杂质及聚合物的原因虽然不清楚,但推测如下:反应中所副反应生成的过氧化物被抗氧化剂、阻聚剂还原,由此可抑制因过氧化物而导致经由自由基发生副反应,因此,可抑制副反应生成氟利昂杂质、聚合物,六氟-1,3-丁二烯的收率提高。

[0030] 即,本实施方式涉及的六氟-1,3-丁二烯的制造方法具备进行脱氯反应的反应工

序,所述脱氯反应是在含有抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者、1,2,3,4-四氯六氟丁烷、锌和有机溶剂的反应液中,使氯原子从1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯。

[0031] 根据本实施方式涉及的六氟-1,3-丁二烯的制造方法,可利用抗氧化剂及阻聚剂中的至少一者来抑制副反应生成氟利昂杂质、聚合物,因此,能以高收率(例如85%以上的收率)制造六氟-1,3-丁二烯。

[0032] 作为主产物的六氟-1,3-丁二烯的生成量和作为副产物的氟利昂杂质的生成量可以通过采用气相色谱的分析来测定。另外,聚合物的生成量可以通过从1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量减去所定量出的六氟-1,3-丁二烯的生成量和氟利昂杂质的生成量来推断。

[0033] 在此,对氟利昂杂质及聚合物进行说明。作为氟利昂杂质,可举出由化学式$C_4H_xCl_yF_z$(x、y、z表示正整数)表示的化合物。可举出例如,五氟-1,3-丁二烯(C_4HF_5)、氯代五氟-1,3-丁二烯(C_4ClF_5)、四氟-1,3-丁二烯($C_4H_2F_4$)、二氯六氟丁烯($C_4Cl_2F_6$(其中不包括作为前体的3,4-二氯体))等。这些氟利昂杂质具有碳-碳双键,因此具有聚合性。

[0034] 另外,作为氟利昂杂质,还可举出由化学式$C_4H_aO_bCl_cF_d$(a、b、c、d表示正整数)表示的化合物。可举出例如,C_4OF_6、$C_4OCl_2F_6$及它们的二聚物、三聚物等多聚物。

[0035] 此外,作为聚合物,可举出六氟-1,3-丁二烯的聚合物、作为前体的3,4-二氯体的聚合物、六氟-1,3-丁二烯与作为前体的3,4-二氯体的共聚物、氟利昂杂质的聚合物等(参见图1)。

[0036] 需要说明的是,在本发明中,“六氟-1,3-丁二烯”是指“1,1,2,3,4,4-六氟-1,3-丁二烯”,“1,2,3,4-四氯六氟丁烷”是指“1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷”。

[0037] 以下,对本实施方式涉及的六氟-1,3-丁二烯的制造方法进行更详细的说明。

[0038] 〔抗氧化剂及阻聚剂〕

[0039] 抗氧化剂的种类没有特别限定,只要是不易阻碍使氯原子从1,2,3,4-四氯六氟丁烷脱离而生成六氟-1,3-丁二烯的脱氯反应(以下,有时也简单记载为“脱氯反应”)的物质、缺乏与锌的反应性的物质、具有在有机溶剂中的溶解性的物质即可,可举出例如,自由基链引发阻止剂、自由基捕获剂、过氧化物分解剂。

[0040] 在自由基链引发阻止剂中,可分类为酰肼系抗氧化剂、酰胺系抗氧化剂等。作为自由基链引发阻止剂的具体例,可举出N-水杨酰基-N’-醛基肼、N-水杨酰基-N’-乙酰基肼、N,N’-二苯基草酰胺、N,N’-二(2-羟基苯基)草酰胺。

[0041] 在自由基捕获剂中,可分类为酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂等。作为自由基捕获剂的具体例,可举出3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯($C_{15}H_{24}O$)、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)($C_{23}H_{32}NO_2$)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基($C_9H_{18}NO_2$)、N,N’-二-2-萘基-1,4-苯二胺($C_{26}H_{20}N_2$)。

[0042] 在过氧化物分解剂中,可分类为硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。作为过氧化物分解剂的具体例,可举出10H-吩噻嗪($C_{12}H_9NS$)、甲基-10H-吩噻嗪($C_{13}H_{11}NS$)、氯-10H-吩噻嗪($C_{12}H_8ClNS$)、氟-10H-吩噻嗪($C_{12}H_8FNS$)、2-巯基苯并咪唑($C_7H_6N_2S$)、硫化萜烯、亚磷酸三异癸酯($C_{30}H_{63}O_3P$)、亚磷酸三苯酯($C_{18}H_{15}O_3P$)。

[0043] 阻聚剂的种类没有特别限定,可以使用具有环己二烯环结构的化合物。作为具有环己二烯环结构的化合物的具体例,可举出α-萜品烯(4-甲基-1-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯($C_{10}H_{16}$))、γ-萜品烯(4-甲基-1-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯($C_{10}H_{16}$))、α-异松油烯

(1-甲基-4-异亚丙基-1-环己烯($C_{10}H_{16}$))。

[0044] 这些抗氧化剂、阻聚剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0045] 这些抗氧化剂、阻聚剂之中,从提高六氟-1,3-丁二烯的收率的效果高的方面考虑,最优选10H-吩噻嗪。

[0046] 10H-吩噻嗪的沸点为371℃,六氟-1,3-丁二烯的沸点为5.4℃。因此认为,若将脱氯反应的反应温度设定为例如50～100℃,则在反应液气化而生成的蒸气中,主要含有六氟-1,3-丁二烯和有机溶剂,混入蒸气中的10H-吩噻嗪的量为微量。

[0047] 即使在反应液气化而生成的蒸气中混入有10H-吩噻嗪,10H-吩噻嗪也能经由采用蒸馏法、吸附法的纯化工序而容易地从蒸气分离。因此,可在六氟-1,3-丁二烯的制造工艺中使用10H-吩噻嗪。

[0048] 抗氧化剂及阻聚剂的合计使用量较多时(反应液中的抗氧化剂及阻聚剂的合计浓度较高时),存在六氟-1,3-丁二烯的收率提高的倾向,抗氧化剂及阻聚剂的合计摩尔量相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔量的比率优选为0.01％～10％,更优选为0.05％～5％,进一步优选为0.1％～2％。

[0049] 抗氧化剂及阻聚剂可以通过溶解于有机溶剂及1,2,3,4-四氯六氟丁烷中的至少一者中并将其溶液供给至高压釜等反应容器从而供于脱氯反应,也可以通过直接供给至反应容器从而供于脱氯反应。

[0050] 另外,在将抗氧化剂、阻聚剂直接供给至分批式反应容器的情况下,将抗氧化剂、阻聚剂、锌及有机溶剂供给至反应容器的顺序没有特别限定,可以按任何顺序供给。例如,可以向装有锌及有机溶剂的反应容器中投入抗氧化剂、阻聚剂,也可以向装有抗氧化剂、阻聚剂的反应容器中投入锌及有机溶剂。需要说明的是,在连续反应器中实施反应工序的情况下,必须将抗氧化剂、阻聚剂、锌及有机溶剂同时投入至反应器中。

[0051] 〔锌〕

[0052] 锌的形态没有特别限定,只要脱氯反应得以进行即可,但从反应性、操作性的观点考虑,优选为粉末状。粉末状的锌的平均粒径优选为0.04mm～1.0mm,更优选为0.04mm～0.50mm,进一步优选为0.04mm～0.10mm。

[0053] 锌的使用量没有特别限定,只要脱氯反应得以进行即可,锌的摩尔量与1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔量之比(锌/1,2,3,4-四氯六氟丁烷)优选为0.1～10,更优选为1.0～5.0,进一步优选为2.0～3.0。

[0054] 〔有机溶剂〕

[0055] 有机溶剂的种类没有特别限定,只要不阻碍脱氯反应即可。另外,有机溶剂适合为容易将抗氧化剂溶解、缺乏与锌的反应性、富有锌的分散性并且副反应生成的氯化锌($ZnCl_2$)的溶解度不是零的有机溶剂。

[0056] 作为可适合使用的有机溶剂,可举出例如,醇、环状醚、丙酮(C_2H_6CO)、乙腈(CH_3CN)、芳香族烃、酰胺溶剂、有机酸、N-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO)或它们的混合溶剂。这些有机溶剂之中,醇由于使脱氯反应合适地进行而优选。

[0057] 作为醇的具体例,可举出甲醇(CH_3OH)、乙醇(C_2H_5OH)、1-丙醇(C_3H_7OH)、2-丙醇(C_3H_7OH)、1-丁醇(C_4H_9OH)、2-丁醇(C_4H_9OH)。它们之中,从操作性的方面考虑,2-丙醇是最合适的。

[0058] 作为环状醚,可举出例如四氢呋喃(C_4H_8O)、1,4-二氧杂环己烷($C_4H_8O_2$)等。作为芳香族烃,可举出例如苯(C_6H_6)、甲苯(C_7H_8)等。作为酰胺溶剂,可举出例如N,N-二甲基甲酰胺(C_3H_7NO)等。作为有机酸,可举出例如乙酸(CH_3COOH)等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0059] 有机溶剂的使用量没有特别限定,只要脱氯反应得以进行即可,有机溶剂的摩尔量与1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔量之比(有机溶剂/1,2,3,4-四氯六氟丁烷)优选为0.1~10,更优选为1.0~9.0,进一步优选为3.0~8.0。

[0060] 〔反应条件〕

[0061] 脱氯反应的反应温度没有特别限定,只要脱氯反应得以进行即可,但优选为20℃~150℃,更优选为40℃~130℃,进一步优选为70℃~100℃。

[0062] 脱氯反应的反应压力没有特别限定,只要脱氯反应得以进行即可,但优选以绝对压力计为0.01MPa~1MPa,更优选以绝对压力计为0.05MPa~0.5MPa,进一步优选以绝对压力计为0.08MPa~0.2MPa。

[0063] 实施例

[0064] 以下示出实施例及比较例,更详细地对本发明进行说明。

[0065] 〔实施例1〕

[0066] 使用图2所示的六氟-1,3-丁二烯的制造装置,进行了反应。在内容积为1L的SUS316制高压釜1中,投入作为有机溶剂的2-丙醇471g(7.84mol)、和作为抗氧化剂的10H-吩噻嗪(表1中记载为“PTZ”)0.39g(0.0020mol),使10H-吩噻嗪溶解于2-丙醇中。然后,向其中投入粉末状的金属锌327g(5.00mol,平均粒径为0.075mm。粒度分布利用作为激光衍射法测定器的マイクロトラックベル株式会社制マイクロトラックMT3300进行了测定。平均粒径由面积平均值算出。测定次数n为3次。)。10H-吩噻嗪的使用量(摩尔量)相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量(摩尔量)的比率为0.1%。该高压釜1在上部具备具有加热结构的护套(未图示)和搅拌机(未图示),加热方式为护套加热方式。

[0067] 一边对高压釜1的内容物进行搅拌,一边将温度升温至80℃。在高压釜1的出口处安装有迪姆罗特冷凝器3。然后,在常压下,一边将高压釜1的内容物的温度保持于80℃,一边以每分钟2.0g的速度从1,2,3,4-四氯六氟丁烷的供给装置2滴加1,2,3,4-四氯六氟丁烷608g(2.00mol),进行了反应。

[0068] 约5小时的滴加结束后,将内容物的温度升温至95℃,在常压下历经2小时使2-丙醇的一部分和产物气化。然后,将它们的蒸气输送到冷却至-78℃的捕集器(第一捕集器4A)中,进行冷却而使其液化,捕集了第一馏分263.2g。利用气相色谱对该第一馏分进行了分析,结果是六氟-1,3-丁二烯的含有率为95.3质量%的粗制的六氟-1,3-丁二烯。

[0069] 接下来,将高压釜1的内容物的温度恢复至常温,停止迪姆罗特冷凝器3的运转后,以100mL/min的流速向高压釜1中流通氮气(N_2),使残存于高压釜1内的产物气化。然后,将其蒸气输送到冷却至-78℃的捕集器(第二捕集器4B)中,进行冷却而使其液化,捕集了第二馏分8.0g。利用气相色谱对该第二馏分进行了分析,结果是六氟-1,3-丁二烯的含有率为84.1质量%的粗制的六氟-1,3-丁二烯。第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯(表1中记载为“馏分中的C_4F_6”)的收率为82.8%。另外,将未气化而残留于高压釜1中的成分(包含溶剂、聚合物、副反应生成的杂质)作为残渣,供于分析。

[0070] 在此,C_4F_6的收率的定义如下所述。

[0071] C_4F_6的收率(%)＝{[第一馏分的质量]×[第一馏分中的六氟-1,3-丁二烯的含有率]/[C_4F_6的分子量(162.03)]+[第二馏分的质量]×[第二馏分中的六氟-1,3-丁二烯的含有率]/[C_4F_6的分子量(162.03)]}/[所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数]×100

[0072] 利用气相色谱,对在捕集了第一馏分和第二馏分后残留于高压釜1中的残渣进行了分析。根据第一馏分、第二馏分及残渣的分析结果,在实施例1的反应中,副反应生成了$C_4Cl_2F_6$(不包括前体)、除$C_4Cl_2F_6$以外的氟利昂杂质和聚合物。

[0073] 而且,副反应生成的$C_4Cl_2F_6$(不包括前体)的摩尔数相对于所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数的比率(收率)为1.8%,副反应生成的除$C_4Cl_2F_6$以外的氟利昂杂质(表1中记载为“其他”)的摩尔数相对于所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数的比率(收率)为6.7%,副反应生成的聚合物的摩尔数相对于所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数的比率(收率)为6.6%。另外,残存于残渣中的C_4F_6的摩尔数相对于所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数的比率为1.9%(残渣中的C_4F_6的收率为1.9%)。

[0074] 需要说明的是,所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的转化率为100%,产物中的C_4F_6、$C_4Cl_2F_6$(不包括前体)及氟利昂杂质以外的物质视为聚合物。而且,副反应生成的聚合物的摩尔数不是由聚合物的分子量换算出的摩尔数,而是简单地算出的值,是从所装入的1,2,3,4-四氯六氟丁烷的摩尔数减去C_4F_6、$C_4Cl_2F_6$(不包括前体)及氟利昂杂质的合计摩尔数而得到的值。将以上的结果汇总示于表1中。

[0075] 表1

[0076]

	抗氧化剂/阻聚剂		C_4F_6的收率(%)	残渣中的C_4F_6的收率(%)	氟利昂杂质的收率(%)		聚合物的收率(%)
	种类	摩尔比(%)			$C_4Cl_2F_6$*)	其他	
比较例1	无	—	71.7	4.6	3.8	12.2	7.7
实施例1	PTZ	0.1	82.8	1.9	1.8	6.9	6.6
实施例2	PTZ	1.0	85.0	1.0	1.3	6.8	5.9
实施例3	BHT	1.0	73.5	5.3	3.9	10.9	6.4
实施例4	α-萜品烯	1.0	73.7	5.6	4.3	10.5	5.9
实施例5	4H-TEMPO	1.0	73.9	4.2	3.4	9.7	8.8

[0077] *)3,4-二氯体以外

[0078] 关于第一馏分及第二馏分的气相色谱的测定条件如下所述。

[0079] 测定装置:株式会社岛津制作所制的气相色谱仪GC-2014

[0080] 柱:アジレント・テクノロジー株式会社制的气相色谱仪用柱CP-PoraPLOT Q-HT

[0081] 柱的升温条件:90℃(0min)→(5℃/min)→230℃(5min)

[0082] 柱的平衡时间:1min

[0083] 注入口的初始温度:120℃

[0084] 控制模式:压力

[0085] 压力:46.5kPa(恒定)

[0086] 总流量:54.0mL/min

[0087] 柱流量:1.0mL/min

[0088] 线速度:23.1cm/sec

[0089] 分流比:50

[0090] 载气:He

[0091] 检测器:氢火焰离子化检测器(FID)

[0092] 检测器的温度:230℃

[0093] 氢气压力:60kPa

[0094] 空气压力:50kPa

[0095] 试样的注入量:0.2mL(气体)

[0096] 残渣的气相色谱的测定条件如下所述。

[0097] 测定装置:株式会社岛津制作所制的气相色谱仪GC-2014

[0098] 柱:アジレント・テクノロジー株式会社制的气相色谱仪用柱DB-1

[0099] 柱的升温条件:40℃(15min)→(10℃/min)→230℃(31min)

[0100] 柱的平衡时间:2min

[0101] 注入口的初始温度:200℃

[0102] 控制模式:压力

[0103] 压力:100kPa(恒定)

[0104] 总流量:24.1mL/min

[0105] 柱流量:1.75mL/min

[0106] 线速度:25cm/sec

[0107] 吹扫流量:3mL/min

[0108] 分流比:11

[0109] 载气:He

[0110] 检测器:氢火焰离子化检测器(FID)

[0111] 检测器的温度:230℃

[0112] 氢气压力:60kPa

[0113] 空气压力:50kPa

[0114] 试样的注入量:0.2mL(液体)

[0115] 〔实施例2〕

[0116] 除了将10H-吩噻嗪的投入量设定为3.9g(0.020mol)这一点之外,与实施例1同样地进行了脱氯反应。10H-吩噻嗪的使用量(摩尔量)相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量(摩尔量)的比率为1.0%。其结果是,得到第一馏分283.0g、第二馏分7.8g和残渣。

[0117] 利用气相色谱对第一馏分、第二馏分及残渣进行了分析,结果,第一馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为95.4质量%,第二馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为86.3质量%。另外,第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯的收率为85.0%。将与实施例1同样地分析而得到的结果汇总示于表1中。

[0118] 〔实施例3〕

[0119] 除了代替10H-吩噻嗪而使用3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(表1中记载为“BHT”)4.4g(0.020mol)作为抗氧化剂这一点之外,与实施例1同样地进行了脱氯反应。3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯的使用量(摩尔量)相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量(摩尔量)的比率为1.0%。其结果是,得到第一馏分223.9g、第二馏分32.0g和残渣。

[0120] 利用气相色谱对第一馏分、第二馏分及残渣进行了分析,结果,第一馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为94.5质量%,第二馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为85.3质量%。

另外,第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯的收率为73.5%。将与实施例1同样地分析而得到的结果汇总示于表1中。

[0121] 〔实施例4〕

[0122] 除了代替抗氧化剂而使用作为阻聚剂的α-萜品烯2.7g(0.020mol)这一点之外,与实施例1同样地进行了脱氯反应。α-萜品烯的使用量(摩尔量)相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量(摩尔量)的比率为1.0%。其结果是,得到第一馏分208.3g、第二馏分46.8g和残渣。

[0123] 利用气相色谱对第一馏分、第二馏分及残渣进行了分析,结果,第一馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为95.1质量%,第二馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为88.6质量%。另外,第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯的收率为73.7%。将与实施例1同样地分析而得到的结果汇总示于表1中。

[0124] 〔实施例5〕

[0125] 除了代替10H-吩噻嗪而使用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基(表1中记载为“4H-TEMPO”)3.4g(0.020mol)作为抗氧化剂这一点之外,与实施例1同样地进行了脱氯反应。4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基的使用量(摩尔量)相对于1,2,3,4-四氯六氟丁烷的使用量(摩尔量)的比率为1.0%。其结果是,得到第一馏分215.0g、第二馏分40.5g和残渣。

[0126] 利用气相色谱对第一馏分、第二馏分及残渣进行了分析,结果,第一馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为94.8质量%,第二馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为88.6质量%。另外,第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯的收率为73.9%。将与实施例1同样地分析而得到的结果汇总示于表1中。

[0127] 〔比较例1〕

[0128] 除了不使用抗氧化剂及阻聚剂这一点之外,与实施例1同样地进行了脱氯反应。其结果是,得到第一馏分207.0g、第二馏分42.7g和残渣。

[0129] 利用气相色谱对第一馏分、第二馏分及残渣进行了分析,结果,第一馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为94.6质量%,第二馏分的六氟-1,3-丁二烯的含有率为87.2质量%。另外,第一馏分与第二馏分的合计的六氟-1,3-丁二烯的收率为71.7%。将与实施例1同样地分析而得到的结果汇总示于表1中。

[0130] 附图标记说明

[0131] 1•••高压釜

[0132] 2•••供给装置

[0133] 3•••迪姆罗特冷凝器

[0134] 4A•••第一捕集器

[0135] 4B•••第二捕集器

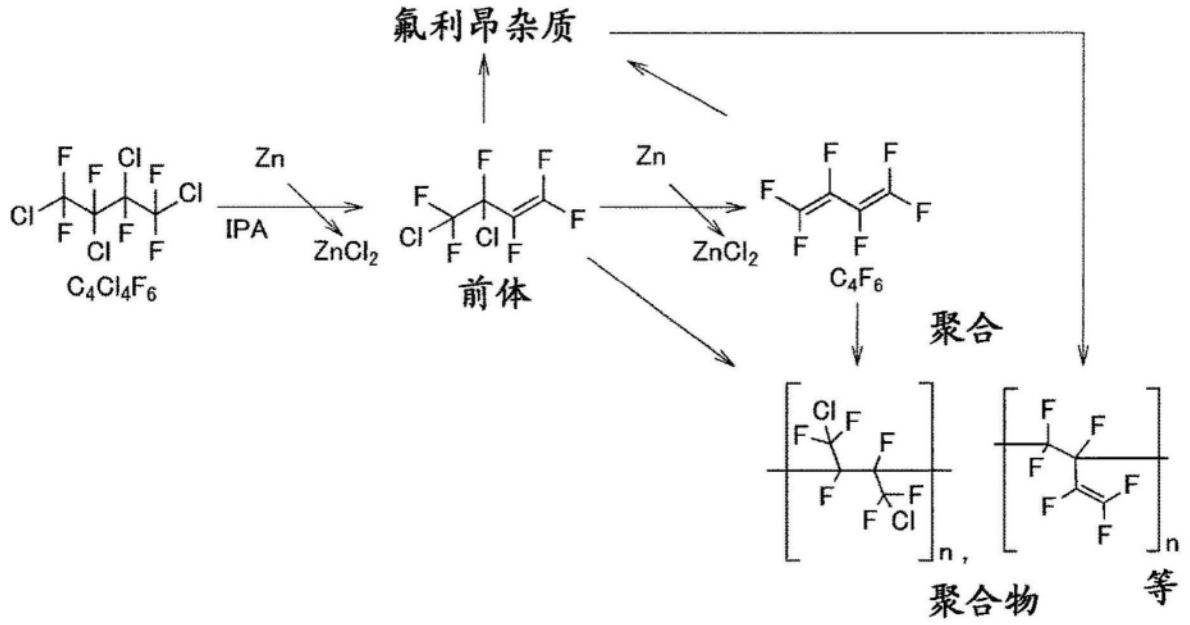


图1

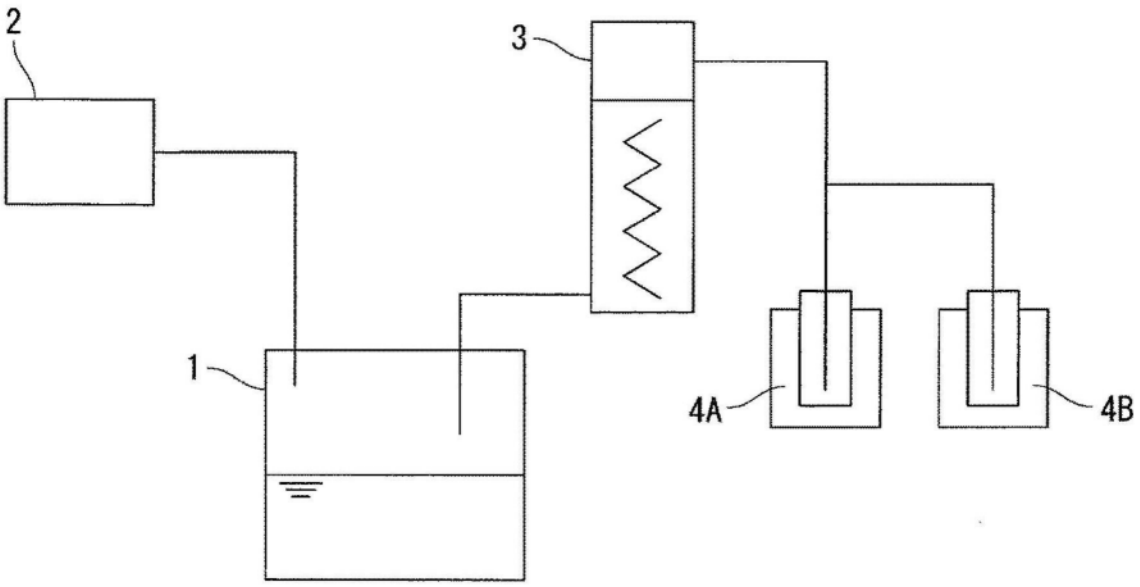


图2