202313534

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202313534 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111118327 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C07C17/20 (2006.01)* *C07C19/10 (2006.01)*

(30)優先權：2021/05/24 日本 2021-087131

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：福地陽介 FUKUCHI, YOHSUKE (JP) ；三神克己 MIKAMI, KATSUMI (JP) ；小林浩 KOBAYASHI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

１，２，３，４－四氯－１，１，４－三氟丁烷及其製造方法以及１，２，３，４－四氯－１，１，２，３，４，４－六氟丁烷之製造方法

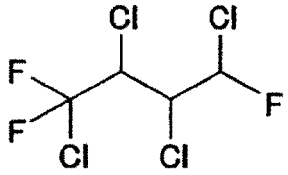
(57)摘要

提供作為可藉由安定的反應來製造 1,2,3,4-四氯-1,1, 2,3,4,4-六氟丁烷之原料的 1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法。1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，具備於液相中，藉由光反應，使氯氣與 1,2,3,4-四氯丁烷反應，將 1,2,3,4-四氯丁烷予以氯化，而得到 1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氯化步驟，與將藉由氯化步驟所得到之 1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到 1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之氟化步驟。

特徵化學式：

式 (I)

【化1】



・・・(I)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

１，２，３，４－四氯－１，１，４－三氟丁烷及其製造方法以及１，２，３，４－四氯－１，１，２，３，４，４－六氟丁烷之製造方法

【中文】

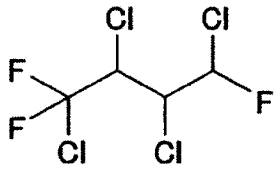
提供作為可藉由安定的反應來製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料的1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法。1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，具備於液相中，藉由光反應，使氯氣與1,2,3,4-四氯丁烷反應，將1,2,3,4-四氯丁烷予以氯化，而得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氯化步驟，與將藉由氯化步驟所得到之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之氟化步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(I)

【化1】



・・・(I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

１，２，３，４－四氯－１，１，４－三氟丁烷及其製造方法以及１，２，３，４－四氯－１，１，２，３，４，４－六氟丁烷之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷及其製造方法以及1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之製造方法。

【先前技術】

【0002】六氟-1,3-丁二烯，被利用作為半導體之微細加工用之蝕刻氣體。1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷(以下亦稱「六氟TCB」)，作為六氟-1,3-丁二烯之原料而為重要的化合物，可藉由使氟氣與1,2,3,4-四氯丁烷(以下亦稱「TCB」)反應進行氟化來製造(例如參照專利文獻1、2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本國專利公開公報2006年第342059號

[專利文獻2] 日本國專利公報第5274449號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】但是，以氟氣所進行的TCB之氟化反應，係有反應性高而不安定之問題。以下詳細進行說明。

TCB分子，具有6個與氟氣引起反應之氫原子，氟分子若與TCB分子碰撞，則碰撞於TCB分子之氫原子的機率高，氟分子若與TCB分子之氫原子碰撞，則瞬間引起氟化。

【0005】如此地，以氟氣所進行的TCB之氟化反應，由於反應性高，反應速度快，因此於反應部位產生局部的反應熱，反應熱若超過最小著火能量，則於氟氣之吹入口有使TCB著火之虞。而由於藉由氟氣與TCB之燃燒反應，使TCB之碳-碳鍵開裂，產生四氟化碳等之低分子的氟碳或氟化氫，因此亦有完全得不到目標物質六氟TCB之虞。

【0006】相對於此，TCB之部分氟化物，由於分子中之氫原子數目少於6個，故氟氣碰撞於TCB之部分氟化物之氫原子的機率，低於TCB，以氟氣所進行的TCB之部分氟化物之氟化反應的反應性，低於TCB。因而，若使用TCB之部分氟化物作為六氟TCB之原料，則以氟氣所進行的氟化反應係安定地進行，可藉由安定的反應來製造六氟TCB。

【0007】專利文獻1中，揭示藉由使氟氣與TCB之部分氟化物反應而進行氟化，以製造六氟TCB之技術，但未

揭示TCB之部分氟化物之具體的合成方法，獲得TCB之部分氟化物的方法不明。因此，價格便宜且工業規模地製造TCB之部分氟化物的技術受到需求。

【0008】本發明之課題為提供可藉由安定的反應來製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料及其製造方法。

又，本發明之其他課題為提供可藉由安定的反應來進行製造的1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之製造方法。

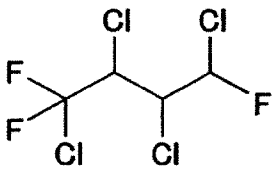
[用以解決課題之手段]

【0009】為了解決前述課題，本發明之一態樣係如以下[1]~[8]所述。

[1] 一種下述結構式(I)表示之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷；

【0010】

【化1】



・・・(I)

。

【0011】[2] 一種1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其具備

於液相中，藉由光反應，使氯氣與1,2,3,4-四氯丁烷反應，將1,2,3,4-四氯丁烷予以氯化，而得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氯化步驟，與

將藉由前述氯化步驟所得到之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之氟化步驟。

【0012】[3] 如[2]之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟，為使通式$SbCl_nF_m$表示之氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化之步驟，前述通式中之n為0以上4以下之整數，m為1以上5以下之整數，且滿足n+m=5。

【0013】[4] 如[3]之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟，為藉由使氟化氫作用於前述氟化劑之前驅物的五氯化銻，生成前述氟化劑，並使所生成之前述氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，而進行氟化之步驟。

[5] 如[2]~[4]中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述光反應中所照射的光之波長為180nm以上550nm以下。

【0014】[6] 如[2]~[5]中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氯化步驟中之反應溫度為0℃以上150℃以下。

[7] 如[2]~[6]中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟中之反應溫度為0℃以上200℃以下。

【0015】[8] 一種1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之製造方法，其具備將藉由如[2]~[7]中任一項之1,2,3,4-

四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法所得到之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷予以氟化，而得到1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之步驟。

[發明之效果]

【0016】依照本發明之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷及其製造方法，可製造作為可藉由安定的反應來製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料的1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷。

又，依照本發明之1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之製造方法，可藉由安定的反應來製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷。

【圖式簡單說明】

【0017】[圖1]為1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之質譜。

【實施方式】

【0018】以下說明本發明之化合物及本發明之一實施形態。再者，本實施形態為顯示本發明之一例者，本發明不限定於本實施形態。又，對本實施形態可施加各種變更或改良，施加如此的變更或改良之形態亦可包含於本發明中。

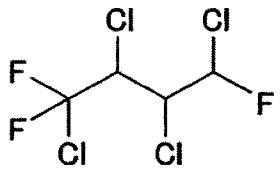
【0019】本發明之化合物，為1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟

丁烷(以下亦稱「三氟TCB」)，其係可藉由安定的反應來製造1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之原料。

【0020】又，本發明之一實施形態之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，具備於液相中，藉由光反應，使氯氣(Cl_2)與TCB反應，將TCB予以氯化，而得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氯化步驟，與將藉由氯化步驟所得到之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到下述結構式(I)表示之三氟TCB之氟化步驟。

【0021】

【化2】



・・・(I)

【0022】又，本發明之一實施形態之六氟TCB之製造方法，具備將藉由上述實施形態之三氟TCB之製造方法所得到之三氟TCB予以氟化，而得到六氟TCB之步驟。

本實施形態之六氟TCB之製造方法，由於係使用TCB之部分氟化物的三氟TCB作為六氟TCB之原料，因此即使使用氟氣(F_2)進行氟化反應的情況，氟化反應亦會安定地進行，可藉由安定的反應來製造六氟TCB。因而，不易產生副反應，因此可安定地製造目標物質之六氟TCB。

【0023】又，本實施形態之六氟TCB之製造方法，相較於藉由使用氟氣將TCB予以氟化來製造六氟TCB的以往之製造方法，可減低氟氣之使用量。由於氟氣價格高，因此本實施形態之六氟TCB之製造方法，可較以往之製造方

法更便宜地製造六氟TCB。

【0024】又，本實施形態之三氟TCB之製造方法，可製造作為可藉由安定的反應來製造六氟TCB之原料的三氟TCB。三氟TCB之原料的TCB、氯氣等為可容易且價格便宜地獲得者，因此本實施形態之三氟TCB之製造方法，可價格便宜且工業規模地製造三氟TCB。

【0025】以下更詳細說明本實施形態之三氟TCB之製造方法及六氟TCB之製造方法。

[三氟TCB之製造方法中之氯化步驟]

氯化步驟，為於液相中，藉由光反應，使氯氣與TCB反應，將TCB予以氯化，而得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之步驟。以下，將藉由光反應，使氯氣與TCB反應一事，亦記載為「光氯化反應」。

【0026】氯化步驟中之氯化反應，必需於TCB不易分解的低溫下產生氯自由基來進行，因此較佳為於觸媒共存下之液相氯化反應或光氯化反應，但為了產率良好地得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷，必需藉由光氯化反應進行氯化。

光氯化反應，為氯自由基作用於TCB分子中之氫原子，將TCB分子中之氫原子取代為氯原子之反應，可認為藉由氯自由基碰撞於氫原子的機率，而決定異構物之生成比。

【0027】使1莫耳之氯氣作用於1莫耳之TCB時所得到的五氯丁烷(以下亦稱「PCB」)，係有2種異構物。若假定

TCB所具有的各氫原子與氯自由基之反應性相同，則得到1,1,2,3,4-五氯丁烷之機率為4/6，得到1,2,2,3,4-五氯丁烷之機率為2/6。惟，TCB分子中之氫原子的反應性非完全相同，可藉由變更反應溫度、光之波長、光量、氯氣之濃度、觸媒之有無等之反應條件，來變化PCB之異構物的生成比。

【0028】光氯化反應係逐次反應，至TCB之量減少一定程度為止，係僅生成PCB，但PCB之生成量變多時，開始進行PCB之進一步的氯化反應。亦即，係生成使2莫耳之氯氣作用於1莫耳之TCB時所得到的六氯丁烷(以下亦稱「HxCB」)。

【0029】HxCB係有5種異構物。若假定TCB所具有的各氫原子與氯自由基之反應性相同，則得到1,1,2,3,4,4-六氯丁烷、1,1,2,3,3,4-六氯丁烷及1,1,2,2,3,4-六氯丁烷之機率均為4/15，得到1,1,1,2,3,4-六氯丁烷之機率為2/15，得到1,2,2,3,3,4-六氯丁烷之機率為1/15。

【0030】惟，實際上，1,1,2,3,4-五氯丁烷之氯化反應，會受到鍵結於第1位之碳原子的氯原子之立體障礙的影響，因此1,1,2,3,4,4-六氯丁烷最容易生成，接著依序為1,1,2,3,3,4-六氯丁烷、1,1,2,2,3,4-六氯丁烷。

又，TCB分子中之氫原子的反應性非完全相同，可藉由變更反應溫度、光之波長、光量、氯氣之濃度、觸媒之有無等之反應條件，來變化HxCB之異構物的生成比。

【0031】與上述同樣地，至PCB之量減少某個程度為

止，係僅生成HxCB，但HxCB之生成量變多時，開始進行HxCB之進一步的氯化反應。亦即，生成使3莫耳之氯氣作用於1莫耳之TCB時所得到的七氯丁烷(以下亦稱「HpCB」)。

【0032】HpCB係有5種異構物。若假定TCB所具有的各氫原子與氯自由基之反應性相同，則得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之機率為2/10，得到1,1,2,2,3,4,4-七氯丁烷之機率為4/10，得到1,1,2,2,3,3,4-七氯丁烷之機率為2/10，得到1,1,1,2,3,3,4-七氯丁烷之機率為1/10，得到1,1,1,2,2,3,4-七氯丁烷之機率為1/10。

【0033】惟，實際上，與1,1,2,3,4-五氯丁烷之氯化反應的情況同樣地，會受到氯原子之立體障礙的影響，因此1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷最容易生成，所生成之HpCB當中約70莫耳%為1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷。

又，TCB分子中之氫原子的反應性非完全相同，可藉由變更反應溫度、光之波長、光量、氯氣之濃度、觸媒之有無等之反應條件，來變化HpCB之異構物的生成比。

【0034】藉由使氣相之氯氣接觸於液相或固體之TCB，對TCB與氯氣之接觸部照射光，TCB之氯化反應進行，可得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷。所照射之光之波長，就順利進行TCB之氯化反應之觀點，較佳為180nm以上550nm以下、更佳為250nm以上500nm以下。光氯化反應所用之光的光源不特別限定，可使用水銀燈或LED燈。

【0035】氯化步驟中之光氯化反應，能夠以液體狀之

TCB作為反應液來進行、亦能夠以將TCB以溶劑稀釋而得的溶液作為反應液來進行，較佳於溶劑之非存在下進行。使用溶劑進行光氯化反應時，較佳為不易受到氯氣所致之氯化及氟化氫(HF)所致之氟化的溶劑。

【0036】又，於光氯化反應之反應溫度下可作為液體存在的全鹵化合物，係適合作為溶劑。就最終目標物之六氟TCB的純化容易之觀點來看，全鹵化合物亦作為溶劑而最佳。

進一步地，以將TCB以溶劑稀釋而得的溶液作為反應液來進行光氯化反應時之稀釋濃度，並不特別限定，考慮到生產性時，TCB之濃度較高為佳，較佳為50質量%以上。

【0037】氯化步驟中之反應溫度，較佳為0℃以上150℃以下、更佳為10℃以上100℃以下、又更佳為10℃以上70℃以下。

反應溫度若為0℃以上，則TCB之一部分作為固體析出之量為少，因此氯氣之反應率容易變高。又，反應溫度若為150℃以下，則產生去鹽酸反應而副生成具有不飽和鍵之不飽和化合物的可能性或產生不飽和化合物彼此的聚合反應之可能性變低。

進一步地，反應溫度若為10℃以上100℃以下，則立體障礙之效果更顯著地表現，因此氯氣之反應率幾乎成為100%，且能夠以60%以上90%以下之高選擇率合成1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷。

【0038】實施光氯化反應之反應器(以下亦稱「氯化用反應器」)之材質，只要係對氯氣或氯化氫氣體具有耐蝕性之材料即可，例如可列舉玻璃、不鏽鋼、HASTELLOY(註冊商標)。只要係於內面施加玻璃襯裏或氟樹脂襯裏之容器，則亦可由對氯氣或氯化氫氣體不具有耐蝕性之材料形成。上述材質之中，更佳為光會透過的玻璃。

【0039】氯氣可對給入有TCB之氯化用反應器的氣相部分供給、亦可對給入於氯化用反應器的含有TCB之液相吹入。

又，就氯氣而言，可將未稀釋之濃度100%之氯氣對氯化用反應器供給、亦可將經氮氣(N_2)、氬(Ar)等之惰性氣體稀釋之氯氣對氯化用反應器供給。惟，較佳為使用濃度盡量高的氯氣。藉由惰性氣體稀釋氯氣時，氯氣之濃度過低時則反應率降低，故不經濟。因而，惰性氣體之濃度較佳為10體積%以下。

【0040】氯氣之吹入方法不特別限定，較佳為使藉由吹入的氯氣所產生之氣泡不過大。又，氯氣之吹入口的數目亦無限制。氯氣之吹入速度不特別限定，由於吹入速度慢則生產性降低，吹入速度過快則未反應之氯氣的產生量增加，故會損耗氯氣。因而，可由生產性與氯氣之反應性來決定氯氣之吹入速度。

【0041】氯化步驟中之反應壓力不特別限定，較佳為0.0MPaG以上1.0MPaG以下。由於伴隨氯化反應之進行，

會產生氯化氫氣體，故較佳為設置用以將副生成的氯化氫氣體由氯化用反應器抽出的氣體抽出調節閥，將氯化用反應器內之壓力控制為一定。又，較佳為於氯化用反應器設置用以使伴隨著使氯化氫氣體之有機物凝聚而回流至氯化用反應器的熱交換器。

【0042】又，亦能夠將使氯氣作用於1,3-丁二烯而合成TCB的反應器，與進行氯化步驟之光氯化反應的氯化用反應器，設為同一反應器來實施。若於1,3-丁二烯轉化為TCB結束的時機開始光照射，則會開始進行TCB之光氯化反應，因此能夠以一個反應器來合成1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷，而為經濟。

【0043】關於氯化用反應器內之反應液的攪拌，並不特別限定，較佳為將反應液藉由攪拌機進行攪拌。

為了將氯化用反應器內之反應液之溫度保持一定，亦可於設置於氯化用反應器之外部的套管，使經溫度控制的熱媒進行循環。又，亦可藉由將氯化用反應器內之反應液的一部分抽出至外部，並將抽出的液體供給至熱交換器，來控制反應液之溫度。藉由使反應液進行外部循環，亦會攪拌氯化用反應器內之反應液。

【0044】TCB之氯化反應，可由批式反應進行亦可由連續反應進行。批式反應的情況，係可於至給入的TCB轉化為HpCB為止地持續進行批式反應後，將所得之反應液直接作為氟化步驟之反應液使用。或者亦可於進行將所得之反應液進行蒸餾等，而調整反應液中含有的

1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷的含有率並純化的純化步驟之後，將該純化步驟所得之液體作為氟化步驟之反應液使用。

【0045】連續反應的情況，較佳為一邊對氯化用反應器連續地供給TCB，一邊進行氯化反應，將反應液之一部分由氯化用反應器抽出，進行與上述相同之純化步驟。然後，較佳將含有藉由純化步驟所得到的1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之成分進行下一步驟之氟化步驟，使含有未反應之TCB或氯化率低的PCB及HxCB之成分回到氯化用反應器，再度進行前步驟之氯化步驟。

【0046】

[三氟TCB之製造方法中之氟化步驟]

氟化步驟，為將氯化步驟所得到之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到TCB之部分氟化物之三氟TCB之步驟。

氟化步驟中之氟化反應，可於氣相進行亦可於液相進行，更佳於液相進行。雖亦可使用固體觸媒使氟化氫與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷於氣相反應，但目標物質之三氟TCB之產率，係在液相進行氟化反應者較高。

【0047】氟化步驟之氟化反應中，重要的是，使1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之第1位之碳原子上所鍵結的3個氯原子中的2個，與第4位之碳原子上所鍵結的2個氯原子中的一者進行反應，取代為氟原子，且使1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之第1位之碳原子上所鍵結的3個氯原子中剩下的1個、第2位及第3位之碳原子上所鍵結的各1個氯原子，與

第4位之碳原子上所鍵結的2個氯原子中之另一者，未進行反應而殘存。

【0048】如上述般，可僅使1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷所具有的氯原子中的一部分進行反應，取代為氟原子，且不使另一部分反應，予以殘存的氟化反應之例子，可列舉使用通式$SbCl_nF_m$(該通式中之n及m為1以上之整數，且滿足n+m=5)表示之氟化劑之氟化反應。再者，該氟化劑，亦可使用上述通式中之n為0且m為5之五氟化銻(SbF5)。

【0049】若於液相中使通式$SbCl_nF_m$表示之氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，則會對1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷進行如上述之氟化反應，可得到TCB之部分氟化物的三氟TCB。

【0050】上述氟化劑為氯化氟化銻或五氟化銻，上述通式中之n為0以上4以下之整數，m為1以上5以下之整數，且滿足n+m=5。亦即，上述氟化劑，可列舉$SbClF_4$、$SbCl_2F_3$、$SbCl_3F_2$、$SbCl_4F$，及SbF_5。此等之氟化劑，可1種單獨使用、亦可合併使用2種以上。

【0051】上述氟化劑可使用市售品、亦可使用由上述氟化劑之前驅物的五氯化銻($SbCl_5$)或三氟化銻(SbF_3)所製造者。藉由使氟化氫作用於五氯化銻而生成$SbClF_4$、$SbCl_2F_3$、$SbCl_3F_2$、或$SbCl_4F$，或使氯氣作用於三氟化銻而生成$SbCl_2F_3$，可製造上述氟化劑。

【0052】使氟化氫作用於五氯化銻而製造上述氟化劑時，亦可將藉由在進行氟化反應之反應器(以下亦稱「氟

化用反應器」)的外部(例如別的反應器)使氟化氫作用於五氯化銻所製造之上述氟化劑，供給至氟化用反應器並與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷混合，藉以將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷氟化(以下稱「氟化步驟A法」)。

【0053】或者，亦可於氟化用反應器中裝入五氯化銻與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷，並於其中導入氟化氫，藉以使氟化氫作用於五氯化銻而生成上述氟化劑，同時以所生成之上述氟化劑將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化(以下稱「氟化步驟B法」)。

【0054】進一步地，亦可於進行使上述氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，進行氟化，而生成三氟TCB的反應之氟化用反應器中導入氟化氫(以下稱「氟化步驟C法」)。亦即，若進行氟化，則上述氟化劑被消耗，失去作為氟化劑之活性，但若使氟化氫作用於失活的上述氟化劑，則回復作為氟化劑之活性，可利用於1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化。因而，導入氟化氫時，於氟化步驟開始時給入於氟化用反應器的上述氟化劑之量，亦可少於可將給入於氟化用反應器的1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之全部量予以氟化之量。

【0055】上述氟化劑，例如可藉由使液體之五氯化銻與液體或氣體之氟化氫在10℃以上150℃以下之溫度反應而得到。進行該反應之反應器(以下亦稱「活性化處理用反應器」)內的壓力不特別限定，為了抑制上述氟化劑或1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之蒸發所致的消失，較佳於加壓下

進行反應，其壓力較佳為0MPaG以上2MPaG以下。

【0056】由於因五氯化銻與氟化氫進行反應會副生成氯化氫，故亦可將用以自活性化處理用反應器抽出氯化氫之抽出口設置於活性化處理用反應器。液體之五氯化銻，可使用市售品，亦可藉由將氯氣於10℃以上150℃以下之溫度下吹入液體之三氯化銻進行反應而得到。

【0057】接著，詳細說明上述之氟化步驟B法及C法。氟化步驟B法及C法中，係於氟化用反應器內同時實施1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應，與得到上述氟化劑之反應(使氟化氫作用於五氯化銻，而製造上述氟化劑之反應，或使氟化氫作用於失活的上述氟化劑，回到具有活性之上述氟化劑的反應)的兩者。

【0058】首先，將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷與氟化劑之前驅物或上述氟化劑給入氟化用反應器。亦可給入氟化劑之前驅物與上述氟化劑兩者。藉由於其中吹入氟化氫，而進行從氟化劑之前驅物製造上述氟化劑之反應，或使氟化氫作用於失活的上述氟化劑，而回到具有活性之上述氟化劑的反應，使所生成之上述氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，而進行氟化反應。藉由進行氟化，失活的上述氟化劑藉由所吹入的氟化氫而被活性化，再度回到氟化劑，作為氟化劑而重複進行反應之循環。

【0059】氟化步驟中之反應溫度較佳為0℃以上200℃以下、更佳為10℃以上180℃以下、又更佳為10℃以上150℃以下。

於該反應溫度，1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷為固體時，可以六氟TCB等之不受氟化的物質作為溶劑，使1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷溶解。即使固體之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷一部分存在，伴隨氟化反應之進行亦會溶解，故無問題。

【0060】氟化步驟中之反應壓力不特別限定，由於藉由使氟化氫作用於五氯化銻而製造上述氟化劑之反應，及使氟化氫作用於失活的上述氟化劑而回到具有活性之上述氟化劑的反應，會產生氯化氫氣體，因此較佳將用以將副生成的氯化氫氣體自氟化用反應器抽出之通風冷凝器般的抽出口設置於氟化用反應器。

【0061】將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷與氟化劑之前驅物或上述氟化劑給入氟化用反應器之方法不特別限定，亦可為最初給入1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷，將氟化用反應器之溫度昇溫至反應溫度後，慢慢添加氟化劑之前驅物或上述氟化劑，接著吹入氟化氫來開始氟化反應之方法。或者，亦可為於室溫之氟化用反應器中給入1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷與氟化劑之前驅物或上述氟化劑後，將氟化用反應器之溫度慢慢昇溫，同時吹入氟化氫，來開始氟化反應之方法。

【0062】氟化氫氣體之吹入方法亦不特別限定，較佳為使藉由所吹入的氟化氫氣體所產生之氣泡不會過大。又，氟化氫氣體之吹入口的數目亦無限制。氟化氫氣體之吹入速度不特別限定，但若吹入速度慢會降低生產性，若吹入速度過快則未反應之氟化氫氣體之產生量增加，因此

會損耗氟化氫氣體。因而，可由生產性與氟化氫氣體之反應性，來決定氟化氫氣體之吹入速度。

【0063】又，就氟化氫氣體而言，可將未稀釋的濃度100%之氟化氫氣體供給至氟化用反應器，亦可將經氮氣(N_2)、氬(Ar)等之惰性氣體稀釋的氟化氫氣體供給至氟化用反應器。惟，較佳使用濃度盡量高的氟化氫氣體。藉由惰性氣體稀釋氟化氫氣體時，若氟化氫氣體之濃度過低則反應率降低，故不經濟。因而，惰性氣體之濃度較佳為10體積%以下。

【0064】氟化用反應器及活性化處理用反應器之材質，只要係對氯氣或氟化氫氣體具有耐蝕性之材料即可，例如可列舉不鏽鋼、HASTELLOY(註冊商標)。若為於內面施加氟樹脂襯裏的容器，則亦可由對氯氣或氟化氫氣體不具有耐蝕性之材料形成。

關於氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之攪拌，並不特別限定，較佳為將反應液藉由攪拌機進行攪拌。

【0065】又，為了將氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之溫度保持一定，亦可於設置於氟化用反應器及活性化處理用反應器之外部的套管，使經溫度控制之熱媒循環。又，亦可藉由將氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之一部分抽出於外部，並將抽出之液體供給至熱交換器，來控制反應液之溫度。藉由使反應液進行外部循環，亦會攪拌氟化用反應器及活性化

處理用反應器之內部的反應液。

【0066】1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應結束後，係實施將氟化用反應器內之反應液中所含有的三氟TCB與氟化劑之前驅物及上述氟化劑進行分離的分離步驟。分離方法例如可列舉反應液之蒸餾。

【0067】於分離步驟中所分離回收的氟化劑之前驅物及上述氟化劑，係回到氟化用反應器而再利用於氟化反應。又，於分離步驟中所分離的三氟TCB，藉由使用氟氣進行氟化，可供給於製造六氟TCB之步驟。

【0068】氟化步驟B法及C法，為同時進行於氟化反應之反應系內藉由氟化氫而生成上述氟化劑之反應的方法，以下詳細說明進行於氟化反應之反應系外藉由氟化氫而生成上述氟化劑之反應，將所得之上述氟化劑供給於氟化反應之方法(上述之氟化步驟A法)，及獲得市售品等而準備上述氟化劑，供給於氟化反應之方法。

【0069】氟化步驟A法，具有於活性化處理用反應器內使氟化劑之前驅物活性化之活性化處理步驟，與於氟化用反應器內進行1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應之氟化步驟。進一步地，氟化步驟A法，進一步具有1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應結束後，將氟化用反應器內之反應液中所含有的三氟TCB與氟化劑之前驅物及上述氟化劑分離之分離步驟。

【0070】於分離步驟中所分離回收的氟化劑之前驅物及上述氟化劑，係回到氟化用反應器而再利用於氟化反

應。又，於分離步驟中所分離的三氟TCB，係藉由使用氟氣進行氟化，而供給至製造六氟TCB之步驟。

【0071】供給至1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應之上述氟化劑，係有成為三氯化銻、五氯化銻，及氯化氟化銻($SbClF_4$、$SbCl_2F_3$、$SbCl_3F_2$，及$SbCl_4F$)之混合物的情況，因此係於活性化處理用反應器內對該鹵化銻混合物實施活性化處理，轉化為具有鹵素取代能力(氟化能力)之氟化劑。亦即，藉由使氯氣作用於鹵化銻混合物，將三價銻氧化為五價後，使氟化氫作用，將五氯化銻轉化為氯化氟化銻，藉此可得到上述氟化劑。

【0072】於活性化處理用反應器內實施活性化處理時之處理溫度較佳為10℃以上150℃以下，處理壓力較佳為0MPaG以上2MPaG以下。活性化處理中，會產生氯化氫氣體，因此較佳為將用以將副生成的氯化氫氣體從活性化處理用反應器抽出的通風冷凝器般的抽出口設置於活性化處理用反應器。

【0073】該活性化處理中所消耗的氟化氫之量，與氟化劑可將有機物分子中之氯原子取代為氟原子之量幾乎相等，因此給入於氟化用反應器之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之量與氟化劑之量，可藉由概算來決定。

【0074】氟化步驟中之反應溫度較佳為0℃以上200℃以下、更佳為10℃以上180℃以下、又更佳為10℃以上150℃以下。

於該反應溫度，1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷為固體時，可

以六氟TCB等之不受氟化的物質作為溶劑，使1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷溶解。即使固體之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷一部分存在，伴隨氟化反應之進行亦會溶解，故無問題。

【0075】氟化步驟中之反應壓力不特別限定，於將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷藉由上述氟化劑進行氟化之反應中，係進行上述氟化劑將有機物分子中之氯原子移除，而將上述氟化劑中之氟原子供與至有機物分子的反應，因此幾乎不產生氯化氫或氯氣。因而，氟化反應時氟化用反應器內之壓力不會上昇，因此可於密閉的氟化用反應器內進行氟化反應。依反應溫度不同，係可能藉由有反應液之蒸氣壓而使氟化用反應器內之壓力上昇的情況，但藉由將氟化用反應器內之氣相部分以熱交換器等冷卻，可控制氟化用反應器內之壓力。

【0076】1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷與上述氟化劑對氟化用反應器給入的方法不特別限定，可為最初給入1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷，將氟化用反應器之溫度昇溫至反應溫度後，慢慢添加上述氟化劑，開始氟化反應之方法。或者亦可為於室溫之氟化用反應器中給入1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷與上述氟化劑後，將氟化用反應器之溫度慢慢昇溫，而開始氟化反應之方法。

【0077】再者，亦可於氟化劑之氟化能力降低的氟化反應之終期附近，對氟化用反應器吹入氟化氫氣體。由於所吹入之氟化氫氣體之量有多少，氟化劑之氟化能力就回

復多少，故可提高所生成之三氟TCB之選擇率。此時，藉由氟化氫氣體之吹入，會副生成氯化氫氣體，因此較佳為將用以自氟化用反應器抽出氯化氫氣體的抽出口設置於氟化用反應器。

【0078】氟化用反應器及活性化處理用反應器之材質，只要係對氯氣或氟化氫氣體具有耐蝕性之材料即可，例如可列舉不鏽鋼、HASTELLOY(註冊商標)。若為於內面施加氟樹脂襯裏的容器，則亦可由對氯氣或氟化氫氣體不具有耐蝕性之材料形成。

關於氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之攪拌，並不特別限定，較佳為將反應液藉由攪拌機進行攪拌。

【0079】又，為了將氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之溫度保持一定，亦可於設置於氟化用反應器及活性化處理用反應器之外部的套管，使經溫度控制之熱媒循環。又，亦可藉由將氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液之一部分抽出於外部，並將抽出之液體供給至熱交換器，來控制反應液之溫度。藉由使反應液進行外部循環，亦會攪拌氟化用反應器及活性化處理用反應器之內部的反應液。

【0080】1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氟化反應結束後，係實施將氟化用反應器內之反應液中所含有的三氟TCB與氟化劑之前驅物及上述氟化劑進行分離的分離步驟。分離方法例如可列舉反應液之蒸餾。

【0081】於分離步驟所分離回收的氟化劑之前驅物及上述氟化劑，係回到活性化處理用反應器，而實施活性化處理。又，於分離步驟中所分離的三氟TCB，藉由使用氟氣進行氟化，可供給於製造六氟TCB之步驟。

【0082】

[六氟TCB之製造方法]

本實施形態之六氟TCB之製造方法，具備將藉由本實施形態之三氟TCB之製造方法所得到之三氟TCB予以氟化，而得到六氟TCB之步驟。氟化之方法不特別限定，例如可列舉使用如下的含有氟氣之氣體的氟化。

【0083】作為製造六氟TCB之裝置，較佳使用具備使含有三氟TCB之原料液與氟氣進行反應，將三氟TCB之氫原子取代為氟原子，而生成六氟TCB之反應容器，與將含有氟氣之氣體導入反應容器內的含有氟氣之氣體導入用配管的裝置。

【0084】如上述之直接氟化反應，較佳於液相進行。因而，含有三氟TCB之原料液，較佳為在進行直接氟化反應之反應條件下為液狀。三氟TCB在進行直接氟化反應之反應條件下為液狀時，可將三氟TCB直接作為原料液使用，亦可將於不與氟氣激烈反應的溶劑(例如全氟碳、四氯化碳、六氟TCB)中溶解有三氟TCB而得的溶液作為原料液使用。

【0085】通常、本實施形態之六氟TCB之製造方法中之直接氟化反應，可於溫度-30℃以上180℃以下、壓力

0.01MPa以上1.0MPa以下之條件下進行。

與三氟TCB反應之氟氣，可藉由通過配管等將含有氟氣之氣體吹入於反應容器內之原料液中，對反應系內供給。含有氟氣之氣體，可僅由氟氣所構成、亦可為將氟氣經稀釋氣體稀釋之混合氣體。稀釋所用之稀釋氣體，可使用氮氣、氬等之惰性氣體。

【0086】本實施形態之六氟TCB之製造方法中使用的六氟TCB之製造裝置，較佳具有可將氣相部分由反應容器排出之結構，藉此，稀釋氣體或剩餘之氟氣可由反應容器排出。

[實施例]

【0087】以下顯示實施例、比較例及參考例，更具體說明本發明。

[參考例1]

作為氯化用反應器，係準備內容積400mL之圓筒狀玻璃容器。於該氯化用反應器之中央，插入有前端經密封的玻璃保護管，於該玻璃保護管內設置有光源。該光源為燈瓦特數100W且單位發光長瓦特數36W/cm之高壓水銀燈，主要放出280nm至400nm之波長區域的紫外線(UVB及UVA)。

【0088】於該氯化用反應器給入TCB(分子量196g/mol)320g(1.63mol)，藉由磁攪拌子以攪拌速度42min^{-1}攪

拌，同時藉由油浴(油浴)加熱，將氯化用反應器之內部之溫度控制為50℃，使得可於液相使TCB進行反應。

【0089】於氯化用反應器之內部，插入有前端具有1個直徑3mm之吹出口的內徑3mm之玻璃管，玻璃管之前端浸漬於TCB液中。從該玻璃管之吹出口，將氯氣與氮氣之混合氣體，分別以標準狀態(0℃、0.101325MPa)換算係成為190mL/min與10mL/min之流量進行供給。

【0090】於氯化用反應器之蓋子，係安裝有連通於氯化用反應器之內部的氣相部分之玻璃管，成為可將氯化用反應器之內部的氣體抽出於氯化用反應器之外部。由氯化用反應器所抽出的氣體，係被供給於具備使碘化鉀溶解於氫氧化鉀水溶液而得之溶液的捕集器，成為可測定未反應的氯氣之量與副生成物之氯化氫氣體之量。

【0091】自開始供給氯氣後，以反應壓力0.0MPaG進行光氯化反應192分鐘。其間所供給之氯氣之總量，為1.63mol。因而，氯氣之莫耳量相對於TCB之莫耳量的比(氯分子之莫耳量/TCB之莫耳量)為1.0。再者，此後，係將至此的反應稱為「步驟1」。

【0092】於氯化用反應器之氣相部分，未檢測到未反應之氯氣，所供給之氯氣的全部量係與TCB反應。又，產生了與氯氣相同莫耳量之氯化氫氣體。將反應液藉由氣相層析分析，算出其組成比後，未反應之TCB為20mol%、1,1,2,3,4-五氯丁烷為43mol%、1,2,2,3,4-五氯丁烷為17mol%、1,1,2,3,4,4-六氯丁烷為9mol%、1,1,2,3,3,4-六氯

丁烷為6mol%、1,1,2,2,3,4-六氯丁烷為5mol%。

【0093】作為氟化用反應器，係準備內容積1L之不鏽鋼製容器。將藉由上述之氯化反應所得之反應液全部(376g)移液於置於室溫的該氟化用反應器中，接著將氟化劑之二氯化三氟化銻407.1g(1.63mol)以不接觸空氣的方式進行給入。

將氟化用反應器內之反應液藉由攪拌翼進行攪拌，同時將氟化用反應器之溫度慢慢上昇，保持於70℃，藉由氟化劑進行氟化反應。氟化用反應器之內部的壓力為0.015MPaG而無變化。

【0094】於反應溫度到達70℃起4小時後，分取反應液，以鹼洗淨。藉此，從反應液分離氟化劑，得到有機物。將所得之有機物藉由氣相層析進行分析，算出其組成比後，未反應之TCB為20mol%、1,2,3,4-四氯-1-氟丁烷為43mol%、1,2,3,4-四氯-2-氟丁烷為17mol%、1,2,3,4-四氯-1,4-二氟丁烷為9mol%、1,2,3,4-四氯-1,3-二氟丁烷為6mol%、1,2,3,4-四氯-1,2-二氟丁烷為5mol%。

【0095】藉此，於氟化步驟中得到TCB之部分氟化物(TCB之單氟化物及二氟化物)，上述所得之有機物中的TCB之部分氟化物之組成比，可知係與氯化步驟所得到的TCB之氯化物(TCB之單氯化物及二氯化物)之組成比大致相同。

【0096】

[參考例2]

至步驟1為止係與參考例1同樣地進行氯化反應後，接著進一步持續248分鐘之相同之氯化反應。於氯化反應中所供給的氯氣之總量為3.73mol。因而，氯氣之莫耳量相對於TCB之莫耳量的比(氯分子之莫耳量/TCB之莫耳量)為2.3。再者氯氣之反應率為94%，確認到6%之未反應之氯氣。再者，此後，係將至此的反應稱為「步驟2」。

【0097】將反應液藉由氣相層析進行分析，算出其組成比後，未反應之TCB為0mol%、TCB所具有的氫原子中的1個被取代為氯原子之化合物PCB為10mol%、TCB所具有的氫原子中的2個被取代為氯原子之化合物HxCB為65mol%、TCB所具有的氫原子中的3個被取代為氯原子之化合物HpCB為25mol%。TCB所具有的氫原子中的4個被取代為氯原子之化合物八氯丁烷雖被檢測到但為微量。

【0098】

[實施例1]

至步驟2為止係與參考例2同樣地進行氯化反應後，將反應溫度設為20℃，進一步持續186分鐘的氯化反應。於氯化反應中所供給的氯氣之總量為5.31mol。因而，氯氣之莫耳量相對於TCB之莫耳量的比(氯分子之莫耳量/TCB之莫耳量)為3.3。再者氯氣之反應率為90.5%，確認到9.5%之未反應之氯氣。再者，此後，係將至此的反應稱為「步驟3」。

【0099】將反應液藉由氣相層析進行分析，算出其組成比後，未反應之TCB為未檢測到、TCB所具有的氫原子

中的1個被取代為氯原子之化合物PCB為未檢測到、TCB所具有的氫原子中的2個被取代為氯原子之化合物HxCB為10mol%、TCB所具有的氫原子中的3個被取代為氯原子之化合物HpCB為85mol%、TCB所具有的氫原子中的4個被取代為氯原子之化合物八氯丁烷為5mol%。

所生成之HpCB中1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之比例為81%。因而，對於原料TCB而言，係以選擇率69%得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷。

【0100】作為氟化用反應器，係準備內容積1L之不鏽鋼製容器。將藉由上述之氯化反應所得之反應液全部(485g)移液於置於室溫的該氟化用反應器中，接著將氟化劑之二氯化三氟化銻1221g(4.89mol)以不接觸空氣的方式進行給入。

將氟化用反應器內之反應液藉由攪拌翼進行攪拌，同時將氟化用反應器之溫度慢慢上昇，保持於70℃，藉由氟化劑進行氟化反應。氟化用反應器之內部的壓力為0.015MPaG而無變化。

【0101】於反應溫度到達70℃起12小時後，分取反應液，以鹼洗淨。藉此，從反應液分離氟化劑，得到有機物。將所得之有機物藉由氣相層析而分析後，於有機物中含有67mol%之三氟TCB。

【0102】三氟TCB之鑑定係藉由氣相層析質譜分析計(GC-MS)進行。所得之質譜示於圖1。

再者，分析所使用的氣相層析質譜分析計之氣相層

析，為安捷倫科技股份有限公司製之氣相層析計7890A，質譜分析計，為日本電子股份有限公司製之JMS-Q1050GC。氣相層析之管柱，為安捷倫科技股份有限公司製之GC管柱DB-1(123-1063)，管柱長為60m、內徑為0.32mm、膜厚為1μm。

【0103】又，氣相層析質譜分析計之分析條件係如以下所述。烘箱之溫度條件，係於40℃保持15min後，以10℃/min之昇溫速度昇溫至230℃，於230℃保持31min者。試樣之注入溫度為200℃，試樣之注入量為0.2μL，試樣之注入係使用注射器。又，控制模式為壓力100kPa(一定)、分流比為11、載體氣體為H-He、檢測方式為TIC、離子化電流為50A、離子化能量為70eV、檢測器之電壓為-1300V、離子源之溫度為230℃、開始質量為10.00、結束質量為500.00。

【0104】

[實施例2]

至步驟3為止係與實施例1同樣地進行氯化反應，將所得之反應液使用液相層析純化，得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之濃度為98mol%的純化液。然後，將該純化液300g(含有約1mol之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷)，進行下一步驟之氟化步驟。

【0105】作為氟化用反應器，係準備內容積1L之不鏽鋼製容器。將上述純化液300g移液於置於室溫的該氟化用反應器中，接著將氟化劑之二氯化三氟化銻974g(3.9mol)

以不接觸空氣的方式進行給入。

將氟化用反應器內之反應液(純化液)藉由攪拌翼進行攪拌，同時將氟化用反應器之溫度慢慢上昇，保持於70℃，藉由氟化劑進行氟化反應。氟化用反應器之內部的壓力為0.015MPaG而無變化。

【0106】於反應溫度到達70℃起10小時後，分取反應液，以鹼洗淨。藉此，從反應液分離氟化劑，得到有機物。將所得之有機物藉由氣相層析而分析後，有機物中含有96mol%之三氟TCB。

【0107】

[實施例3]

將藉由實施例2所得之三氟TCB予以氟化，合成六氟TCB。首先，將於實施例2中藉由氟化反應所得到之反應液以鹼進行中和，分離氟化劑之前驅物或氟化劑等之銻化合物後，使用分子篩脫水。亦即，該脫水液中含有96mol%之三氟TCB。

【0108】作為六氟TCB合成用反應器，係準備內容積500mL之不鏽鋼製容器。於該不鏽鋼製容器中給入上述脫水液210g，將氮氣以200mL/min之供給量進行供給，同時將脫水液加溫至40℃。所供給之氮氣，係可由六氟TCB合成用反應器透過排出管而排出。此外，於該排出管，係安裝有以0℃之冷媒冷卻的熱交換器，因此伴隨著所排出之氮氣的有機物，係回流於六氟TCB合成用反應器，而非與氮氣一起排出。六氟TCB合成用反應器內之壓力，係保持

大氣壓。

【0109】接著，對六氟TCB合成用反應器內之反應液(脫水液)以200mL/min之供給速度供給氟氣，一邊從外部進行溫度調節使反應液之溫度保持於40℃，一邊持續氟化反應5小時。停止氟氣之供給後，將六氟TCB合成用反應器內之氟氣以氮氣充分進行氣沖(purge)。然後將反應液藉由氣相層析進行分析後，係含有79mol%之六氟TCB。因而，六氟TCB之產率為82%。

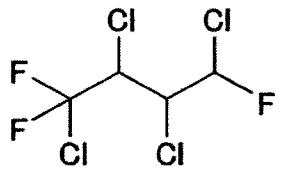
【0110】

[比較例1]

將光源之電源關掉，不照射光，除了這點以外係與實施例1同樣地進行氯化反應。從剛開始供給氯氣後起，檢測到未反應之氯氣，氯氣之反應率僅有少許。氯氣幾乎不反應，但產生氯化氫氣體，反應液之顏色從反應開始前之無色變色為褐色。此可認為係因發生TCB之二聚化或去鹽酸反應之故。TCB經氯化之化合物，在藉由氣相層析之分析中無法確認到。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種下述結構式(I)表示之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷；



・・・(I)

。

【請求項2】一種1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其具備

於液相中，藉由光反應，使氯氣與1,2,3,4-四氯丁烷反應，將1,2,3,4-四氯丁烷予以氯化，而得到1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷之氯化步驟，與

將藉由前述氯化步驟所得到之1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化，而得到1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之氟化步驟。

【請求項3】如請求項2之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟，為使通式$SbCl_nF_m$表示之氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，將1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷予以氟化之步驟，前述通式中之n為0以上4以下之整數，m為1以上5以下之整數，且滿足n+m=5。

【請求項4】如請求項3之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟，為藉由使氟化氫作用於前述氟化劑之前驅物的五氯化銻，生成前述氟化劑，並使所生成之前述氟化劑與1,1,1,2,3,4,4-七氯丁烷反應，而進行氟化之步驟。

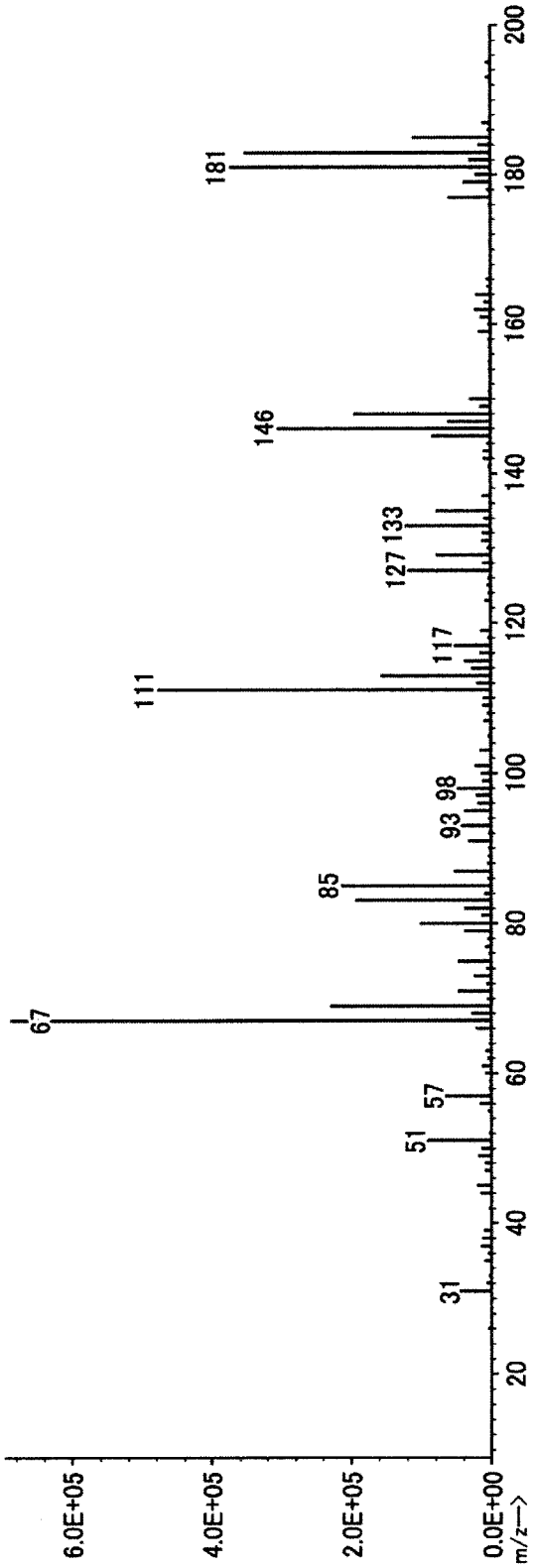
【請求項5】如請求項2~4中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述光反應中所照射的光之波長為180nm以上550nm以下。

【請求項6】如請求項2~5中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氯化步驟中之反應溫度為0℃以上150℃以下。

【請求項7】如請求項2~6中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法，其中前述氟化步驟中之反應溫度為0℃以上200℃以下。

【請求項8】一種1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之製造方法，其具備將藉由如請求項2~7中任一項之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷之製造方法所得到之1,2,3,4-四氯-1,1,4-三氟丁烷予以氟化，而得到1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷之步驟。

【發明圖式】


6.0E+05
4.0E+05
2.0E+05
0.0E+00
m/z—>
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
31
51
57
67
85
93
98
111
117
127
133
146
181

【圖 1】