

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-203942
(P2020-203942A)

(43) 公開日 令和2年12月24日(2020.12.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/23 (2006.01)	C07C 17/23	4H006
C07C 21/18 (2006.01)	C07C 21/18	4H039
C07C 19/08 (2006.01)	C07C 19/08	
C07C 21/20 (2006.01)	C07C 21/20	
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04	F

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-155737 (P2020-155737)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	令和2年9月16日 (2020.9.16)		ダイキン工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-114897 (P2018-114897) の分割		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
原出願日	平成30年6月15日 (2018.6.15)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	江藤 友亮 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
		(72) 発明者	丸尾 敦 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内
		(72) 発明者	中井 勝也 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内

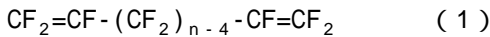
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロアルカジエン化合物の製造方法

(57) 【要約】

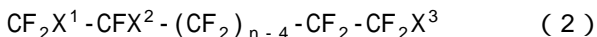
【課題】分離しにくい不純物の生成量を少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物を高収率に得ることができる方法を提供する。

【解決手段】一般式(1)：



[式中、nは4～20の整数を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法であって、有機溶媒中で、含窒素化合物、並びに亜鉛若しくは亜鉛合金の存在下に、一般式(2)：



[式中、nは前記に同じである。X¹、X²及びX³は同一又は異なって、X¹及びX²はハロゲン原子を示し、X³は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

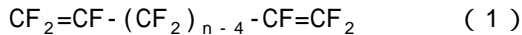
で表される化合物を反応させる反応工程を備え、前記反応工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物と、前記一般式(2)で表される化合物とを逐次的に混合する混合工程を含む、製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

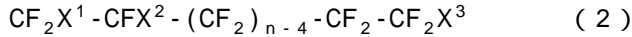
一般式 (1) :



[式中、nは4~20の整数を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法であって、
有機溶媒中で、含窒素化合物、並びに亜鉛若しくは亜鉛合金の存在下に、

一般式 (2) :



[式中、nは前記に同じである。X¹、X²及びX³は同一又は異なって、X¹及びX²はハロゲン原子を示し、X³は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物を反応させる反応工程を備え、

前記反応工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物と、
前記一般式 (2) で表される化合物とを逐次的に混合する混合工程を含む、製造方法。

【請求項 2】

前記混合工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物とを
混合する工程を含み、

前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して、前記含窒素化合物を前記
亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.1~600mol/時間の添加速度で添加する、請求項 1
に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記一般式 (2)
で表される化合物とを混合し、次いで、得られた混合液と前記含窒素化合物とを混合す
る工程である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、前記含窒素化
合物とを混合し、次いで、得られた混合液と前記一般式 (2) で表される化合物とを混合
する、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記含窒素化合
物との混合液に対して、前記一般式 (2) で表される化合物を前記亜鉛若しくは亜鉛合金1
モルに対して0.05~30mol/時間の添加速度で添加する、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記含窒素化合
物とを混合する際に前記溶液が50~200 の温度である、請求項 3 ~ 5 のいずれか1項に記
載の製造方法。

【請求項 7】

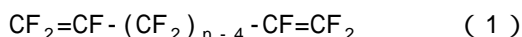
前記含窒素化合物がN,N-ジメチルホルムアミドである、請求項 1 ~ 6 のいずれか1項に記
載の製造方法。

【請求項 8】

前記有機溶媒の沸点が、前記含窒素化合物の沸点以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか1
項に記載の製造方法。

【請求項 9】

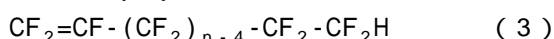
一般式 (1) :



[式中、nは4~20の整数を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、

一般式 (3) :



10

20

30

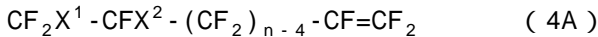
40

50

[式中、nは前記に同じである。]

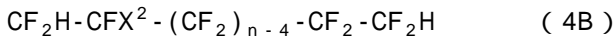
で表される化合物と、

一般式 (4A) :



[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

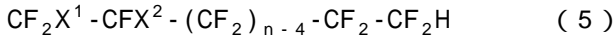
で表される化合物、及び / 又は一般式 (4B) :



[式中、nは前記に同じである。X²はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物と、

一般式 (5) :



[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物と

を含有する、パーフルオロアルカジエン組成物。

【請求項 10】

前記パーフルオロアルカジエン組成物の総量を100モル%として、前記一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の含有量が30~99.8モル%である、請求項9に記載のパーフルオロアルカジエン組成物。

【請求項 11】

前記一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物が、ヘキサフルオロブタジエンである、請求項9又は10に記載のパーフルオロアルカジエン組成物。

【請求項 12】

請求項9~11のいずれか1項に記載のパーフルオロアルカジエン組成物からなる、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、発泡剤又は樹脂モノマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、パーフルオロアルカジエン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パーフルオロアルカジエン化合物は、半導体用ドライエッチングガスの他、各種冷媒、発泡剤、熱移動媒体等として有用な化合物であり、炭素-炭素間に2つの二重結合を有している。特に、炭素数が4個であり両末端に二重結合を有するヘキサフルオロブタジエンは、様々な用途に活用されている。

【0003】

このパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法としては、有機溶媒の存在下、所望の温度でMg、Zn、Cd、Li等の有機金属化合物を反応剤として用いて、ICF₂CF₂CF₂CF₂I等の化合物を脱IFさせることによる方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。一方、パーフルオロアルカジエン化合物の製造方法としては、ICF₂CF₂CF₂CF₂I等の化合物の脱IFを金属亜鉛及び含窒素化合物の存在下で行うことも知られている(例えば、特許文献2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭62-26240号公報

【特許文献2】特開2001-192345号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

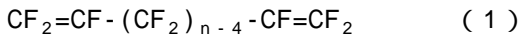
本開示は、分離しにくい不純物の生成量を少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物を高収率に得ることができる方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

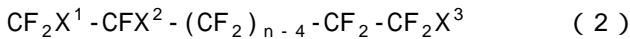
本開示は、以下の構成を包含する。

項 1 . 一般式 (1) :



[式中、nは4~20の整数を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法であって、
有機溶媒中で、含窒素化合物、並びに亜鉛若しくは亜鉛合金の存在下に、
一般式 (2) :



[式中、nは前記に同じである。X¹、X²及びX³は同一又は異なって、X¹及びX²はハロゲン原子を示し、X³は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物を反応させる反応工程を備え、

前記反応工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物と、
前記一般式 (2) で表される化合物とを逐次的に混合する混合工程を含む、製造方法。

項 2 . 前記混合工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物とを混合する工程を含み、

前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して、前記含窒素化合物を前記
亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.1~600mol/時間の添加速度で添加する、項 1 に記
載の製造方法。

項 3 . 前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記一般
式 (2) で表される化合物とを混合し、次いで、得られた混合液と前記含窒素化合物とを
混合する工程である、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 4 . 前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、前記含
窒素化合物とを混合し、次いで、得られた混合液と前記一般式 (2) で表される化合物と
を混合する、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

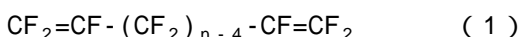
項 5 . 前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記含窒
素化合物との混合液に対して、前記一般式 (2) で表される化合物を前記亜鉛若しくは亜
鉛合金1モルに対して0.05~30mol/時間の添加速度で添加する、項 4 に記載の製造方法。

項 6 . 前記混合工程は、前記亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と前記含窒
素化合物とを混合する際に前記溶液が50~200 の温度である、項 3 ~ 5 のいずれか1項に
記載の製造方法。

項 7 . 前記含窒素化合物がN,N-ジメチルホルムアミドである、項 1 ~ 6 のいずれか1項に
記載の製造方法。

項 8 . 前記有機溶媒の沸点が、前記含窒素化合物の沸点以下である、項 1 ~ 7 のいずれか
1項に記載の製造方法。

項 9 . 一般式 (1) :



[式中、nは4~20の整数を示す。]

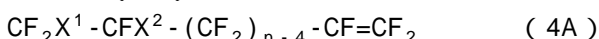
で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、
一般式 (3) :



[式中、nは前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式 (4A) :



10

20

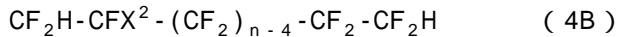
30

40

50

[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

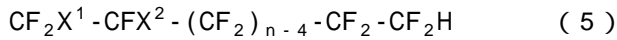
で表される化合物、及び/又は一般式(4B)：



[式中、nは前記に同じである。X²はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物と、

一般式(5)：



[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物と

を含有する、パーフルオロアルカジエン組成物。

項10．前記パーフルオロアルカジエン組成物の総量を100モル%として、前記一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の含有量が30~99.8モル%である、項9に記載のパーフルオロアルカジエン組成物。

項11．前記一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物が、ヘキサフルオロブタジエンである、項9又は10に記載のパーフルオロアルカジエン組成物。

項12．項9~11のいずれか1項に記載のパーフルオロアルカジエン組成物からなる、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、発泡剤又は樹脂モノマー。

【発明の効果】

【0007】

本開示によれば、分離しにくい不純物の生成量を少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物を高収率に得ることができる。

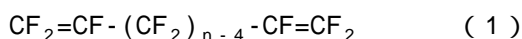
【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書において、「含有」は、「含む(comprise)」、「実質的にのみからなる(consist essentially of)」、及び「のみからなる(consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A~B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

【0009】

本開示のパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法は、一般式(1)：

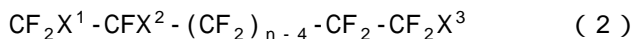


[式中、nは4~20の整数を示す。]

で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の製造方法であって、

有機溶媒中で、含窒素化合物、並びに垂鉛若しくは垂鉛合金の存在下に、

一般式(2)：



[式中、nは前記に同じである。X¹、X²及びX³は同一又は異なって、X¹及びX²はハロゲン原子を示し、X³は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物を反応させる反応工程を備え、前記反応工程は、垂鉛若しくは垂鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して、含窒素化合物を混合する混合工程を含む。

【0010】

本開示においては、特許文献1及び2の方法と比べて収率よく、しかも、特許文献2と比べて1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン等の分離しにくい不純物を抑制して、目的物を得ることができる。

【0011】

特に、一般式(2)で表される化合物は、CF₂X³基と隣接する基がCF₂であるため、ClCF₂CFCICF₂CF₂H、ICF₂CF₂CF₂CF₂H、BrCF₂CF₂CF₂CF₂H等の不純物(後述の一般式(5)で表される化合物)が、捕集ポンベの液相中に生成し、気相中にはほとんど存在しない。このた

10

20

30

40

50

め、捕集ポンベの気相のみを採取する場合には問題とならない不純物であるが、後述のように捕集ポンベの気相及び液相を採取する場合には問題となる不純物である。本開示では、上記のとおり、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合する（特に、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して含窒素化合物を添加する）ことにより、この不純物の生成量を減少させることができる。

【0012】

一般式(1)及び(2)において、 n は4~20の整数、より好ましくは4~10の整数である。この範囲とすることにより、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得ることができる。

【0013】

つまり、製造しようとする一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物は、ヘキサフルオロブタジエン($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$)、オクタフルオロペンタジエン($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$)、デカフルオロヘキサジエン($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$)等が挙げられる。

【0014】

一般式(2)において、 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。一般式(2)において、 X^3 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 X^1 及び X^2 の双方がフッ素原子となる場合は反応が進行せずパーフルオロアルカジエン化合物が得られないことから、 X^1 及び X^2 の双方がフッ素原子となることはない。なかでも、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得ることができる観点から、 X^1 としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等（特に塩素原子、臭素原子等）が好ましく、 X^2 としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等（特にフッ素原子、塩素原子等）が好ましく、 X^3 としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等（特に臭素原子、ヨウ素原子等）が好ましい。

【0015】

このような条件を満たす一般式(2)で表される化合物としては、例えば、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 等が挙げられ、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得ることができる観点から、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ 等が好ましく、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ 等がより好ましい。

【0016】

この一般式(2)で表される化合物の使用量は、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、後述の亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して、0.05~30モルが好ましく、0.1~10モルがより好ましく、0.2~5モルがさらに好ましい。

【0017】

亜鉛若しくは亜鉛合金において、亜鉛合金を使用する場合に含まれ得る元素としては、例えば、鉛、カドミウム、鉄等が挙げられる。なお、市販の亜鉛には、鉛、カドミウム、鉄等の不純物が含まれていることもある。本開示ではこれらの不純物を含むものも含まれる。

【0018】

有機溶媒としては、特に一般式(2)で表される化合物等を溶解させる観点から非極性有機溶媒が好ましい。この有機溶媒は、反応系内から含窒素化合物が揮発することを抑制してパーフルオロアルカジエン化合物の収率を特に向上させる観点から、沸点が含窒素化合物の沸点以下であることが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；テトラヒドロフ

10

20

30

40

50

ラン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物等が挙げられる。

【0019】

有機溶媒の使用量は、溶媒量であれば特に制限はなく、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して、0.01~10モルが好ましく、0.1~5モルがより好ましい。

【0020】

含窒素化合物としては、窒素原子を含有する化合物であれば特に制限はなく、例えば、アミド化合物（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジイソプロピルホルムアミド等）、アミン化合物（トリエチルアミン等）、ピリジン化合物（ピリジン、メチルピリジン、N-メチル-2-ピロリドン等）、キノリン化合物（キノリン、メチルキノリン等）等が挙げられる。これら含窒素化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、アミド化合物が好ましく、N,N-ジメチルホルムアミドがより好ましい。

10

【0021】

この含窒素化合物は、常温で液体である化合物も含まれるが、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、溶媒ではなく添加剤として使用する（少量使用する）ことが好ましい。含窒素化合物の使用量は、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して、0.25~4モルが好ましく、0.5~2モルがより好ましい。

【0022】

本開示の製造方法では、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、上記した混合工程は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と、含窒素化合物と、前記一般式(2)で表される化合物とを逐次的に混合することが好ましい。このような混合工程としては、例えば、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合する、特に、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して、含窒素化合物を添加することができる。亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液において、各成分の含有量は上記した各成分の含有割合を満たすように調整することが好ましい。なお、一般式(2)で表される化合物を後の工程で混合（特に添加）する場合は、混合（特に添加）する予定の一般式(2)で表される化合物の量を考慮のうえで各成分の含有量を調整することが好ましい。

20

30

【0023】

亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合する（亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して含窒素化合物を添加する）際には、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を好ましくは50~200、より好ましくは100~150の温度で、含窒素化合物と混合することが好ましい。特に、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を上記温度まで加熱しながら含窒素化合物を添加することが好ましい。また、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を還流しながら含窒素化合物を添加することで、溶媒が反応温度より低いために反応温度となると揮発し、それを冷却してまた反応器へ戻すことができる。亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を還流しながら含窒素化合物を添加する場合は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を還流温度下に加熱することが最も好ましい。

40

【0024】

有機溶媒の沸点が含窒素化合物の沸点以下であれば、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液を加熱した後に、この溶液と含窒素化合物とを混合する際に混合しやすくなるため好ましい。

【0025】

加熱（特に還流温度下に加熱）後、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合する、例えば、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に含窒素化合物を添加する場合は、その添加速度（滴下速度）は、分離しにくい不純物の生

50

成量をより少なくしつつ一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.1~600mol/時間が好ましく、0.33~60mol/時間がより好ましい。添加時間は反応が十分に進行する程度とすることが好ましく、特に、含窒素化合物を添加した総量が上記した範囲になるように調整することが好ましい。具体的には、添加時間は0.002~10時間が好ましく、0.02~3時間がより好ましい。

【0026】

上記した本開示の製造方法において、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合する(特に、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に対して含窒素化合物を添加する)場合、基質である一般式(2)で表される化合物は、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と混合した後に得られた混合液と含窒素化合物とを混合してもよい(以下、「基質前添加」と言うこともある)し、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液と含窒素化合物とを混合した(特に、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に含窒素化合物を添加した)後に、このようにして得られた混合液と基質である一般式(2)で表される化合物と混合(特に、このようにして得られた混合液に基質である一般式(2)で表される化合物を添加)してもよい(以下、「基質後添加」と言うこともある)。これらのなかでも、亜鉛若しくは亜鉛合金と含窒素化合物とをあらかじめ反応させておくことで、一般式(2)で表される化合物と含窒素化合物とが反応して分離しにくい不純物が生成することをより抑制し、結果的にパーフルオロアルカジエン化合物の収率もより向上させる観点から、基質後添加が特に好ましい。

10

20

【0027】

基質前添加を採用する場合、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液中に含まれる一般式(2)で表される化合物の含有量が、上記した各成分の含有割合を満たすように調整することが好ましい。

【0028】

基質後添加を採用する場合、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に含窒素化合物を添加した後に、このようにして得られた混合液に基質である一般式(2)で表される化合物を添加する場合における一般式(2)で表される化合物の添加速度(滴下速度)は、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつ一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.05~30mol/時間が好ましく、0.17~6mol/時間がより好ましい。添加時間は反応が十分に進行する程度とすることが好ましく、特に、一般式(2)で表される化合物を添加した総量が上記した範囲になるように調整することが好ましい。具体的には、添加時間は0.02~10時間が好ましく、0.08~3時間がより好ましい。

30

【0029】

本開示では、反応の際に、含ヨウ素無機材料を使用することもできる。これにより、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつ一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得ることが可能である。

【0030】

含ヨウ素無機材料としては、ヨウ素原子を含有する無機材料であれば特に制限はなく、例えば、ヨウ素; 典型金属ヨウ化物(ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム等)、遷移金属ヨウ化物(ヨウ化亜鉛等)等の金属ヨウ化物等が挙げられる。なお、本開示の製造方法によれば、生成物中に不純物としてハロゲン化亜鉛(フッ化亜鉛、塩化亜鉛及びヨウ化亜鉛の混合物)が生成され得る。この生成物中に含まれる不純物としてのハロゲン化亜鉛を、含ヨウ素無機材料として使用し、本開示の製造方法に再利用することも可能である。これら含ヨウ素無機材料は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、ヨウ素、遷移金属ヨウ化物、本開示の製造方法による生成物中の不純物としてのハロゲン化亜鉛等が好ましく、ヨウ素がより好ましい。

40

50

【0031】

この含ヨウ素無機化合物の使用量は、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得られる観点から、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.0005モル以上であり、且つ、有機溶媒の溶解度以下であることが好ましく、亜鉛若しくは亜鉛合金1モルに対して0.001~0.1モルがより好ましい。

【0032】

本開示において含ヨウ素無機材料を使用する場合、基質前添加及び基質後添加のいずれを採用する場合においても、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつ一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物をより高収率に得るため、含ヨウ素無機材料は、亜鉛若しくは亜鉛合金と有機溶媒とを含む溶液に含ませることが好ましい。この場合、亜鉛若しくは亜鉛合金並びに有機溶媒を含む溶液に含まれる含ヨウ素無機材料の含有量が、上記した各成分の含有割合を満たすように調整することが好ましい。

10

【0033】

なお、上記以外の反応条件は特に制限はなく、例えば、反応雰囲気は不活性ガス雰囲気(窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等)が好ましく、反応時間(最高到達温度における維持時間)は反応が十分に進行する程度とすることができる。反応終了後は、常法にしたがって精製処理を行い、一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物を得ることができる。

【0034】

このような本開示の製造方法によれば、分離しにくい不純物の生成量をより少なくしつつ一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の収率を高くしたものであり、分離しにくい不純物の単離の労力を低減するとともに効率的に一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物を得ることができる。なお、分離しにくい不純物は、例えば一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物としてヘキサフルオロブタジエンを得ようとする場合は、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン(CF₃CF=CHCF₃)等が挙げられる。

20

【0035】

このようにして得られる一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物は、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成するためのエッチングガスをはじめとして、冷媒、熱移動媒体、発泡剤、樹脂モノマー等の各種用途に有効利用できる。

30

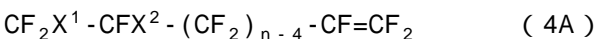
【0036】

このようにして、一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物を得ることができるが、一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物と、一般式(3)：

$$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_{n-4}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H} \quad (3)$$

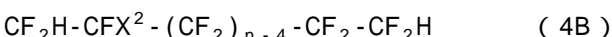
[式中、nは前記に同じである。]

で表される化合物と、一般式(4A)：



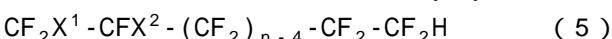
[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物、及び/又は一般式(4B)：



[式中、nは前記に同じである。X²はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物と、一般式(5)：



[式中、nは前記に同じである。X¹及びX²は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。ただし、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。]

で表される化合物とを含有する、パーフルオロアルカジエン組成物の形で得られることもある。

40

【0037】

このような条件を満たす一般式(3)で表される化合物としては、例えば、CF₂=CF-CF₂-

50

CF₂H、CF₂=CF-CF₂-CF₂-CF₂H、CF₂=CF-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等が挙げられる。

【0038】

一般式(4A)において、X¹及びX²はハロゲン原子であり、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。X¹及びX²は同一でも異なってもよい。ただし、一般式(2)と同様に、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。一般式(2)と同様に、X¹としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等(特に塩素原子、臭素原子等)が好ましく、X²としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等(特にフッ素原子、塩素原子等)が好ましい。このような一般式(4A)で表される化合物としては、例えば、ClCF₂-CFCl-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF=CF₂、ICF₂-CF₂-CF=CF₂、ICF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂等が挙げられ、一般式(2)と同様の理由で、ClCF₂-CFCl-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF=CF₂等が好ましく、ClCF₂-CFCl-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF=CF₂、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF=CF₂等がより好ましい。

10

【0039】

一般式(4B)において、X²はハロゲン原子であり、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。一般式(2)と同様に、X²としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等(特にフッ素原子、塩素原子等)が好ましい。このような条件を満たす一般式(4B)で表される化合物としては、例えば、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂H、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂H、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等が挙げられ、一般式(2)と同様の理由で、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂H、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、HCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等が好ましい。

20

【0040】

一般式(5)において、X¹及びX²はハロゲン原子であり、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。X¹及びX²は同一でも異なってもよい。ただし、一般式(2)と同様に、X¹及びX²の双方がフッ素原子となることはない。一般式(2)と同様に、X¹としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等(特に塩素原子、臭素原子等)が好ましく、X²としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等(特にフッ素原子、塩素原子等)が好ましい。この一般式(5)で表される化合物は、基質である一般式(2)で表される化合物においてCF₂X₃基と隣接する基がCF₂であるために生成される化合物であるが、液相中に多く発生し気相中にはほとんど存在しないため、捕集ポンベの気相のみを分析した場合は検出されない。つまり、本開示のパーフルオロアルカジエン組成物は、捕集ポンベの気相及び液相の双方に存在する不純物から構成されるものであり、捕集ポンベの気相のみから採取した場合には本開示のパーフルオロアルカジエン組成物は得られない。このような条件を満たす一般式(5)で表される化合物としては、例えば、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂H、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂H、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等が挙げられ、一般式(2)と同様の理由で、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂H、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂H、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等が好ましく、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H、ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂H等がより好ましい。

30

40

【0041】

この本開示のパーフルオロアルカジエン組成物において、本開示のパーフルオロアルカジエン組成物の総量を100モル%として、一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物の含有量は30~99.8モル%(特に50~99モル%)が好ましく、一般式(3)で表される化合物の含有量は0.1~30モル%(特に2~25モル%)が好ましく、一般式(4A)及び/又は(4B)で表される化合物の総含有量は0.01~5モル%(特に0.02~3モル%)が好ましく、一般式(5)で表される化合物の含有量は0.05~35モル%(特に0.1~5モル%)が好ましい。また、本開示のパーフルオロアルカジエン組成物において、上記以外の成分(その他成分)の含有量は、0~30モル%(特に0.01~10モル%)が好ましい。本開示では、基質で

50

ある一般式(2)で表される化合物において CF_2X_3 基と隣接する基が CF_2 であるために一般式(5)で表される化合物が液相中に生成し得るが、その場合であっても生成される一般式(5)で表される化合物の量を少なくすることが可能である。また、その他成分には分離しにくい不純物(一般式(1)で表されるパーフルオロアルカジエン化合物としてヘキサフルオロブタジエンを得ようとする場合は、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン($CF_3CF=CHCF_3$)等)が含まれ得ることからその他成分の含有量は極力少なくすることが好ましい。

【0042】

このような本開示のパーフルオロアルカジエン組成物は、上記したパーフルオロアルカジエン化合物単独の場合と同様に、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成するためのエッチングガスをはじめとして、冷媒、熱移動媒体、発泡剤、樹脂モノマー等の各種用途に有効利用できる。

10

【0043】

以上、本開示の実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

【実施例】

【0044】

以下に実施例を示し、本開示の特徴を明確にする。本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】

20

実施例1: $CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2I$; 前添加; 含ヨウ素無機材料なし

-78 に冷却したトラップが連結されたコンデンサー付きナスフラスコに200g (0.53mol) のキシレン及び34.93g (0.53mol) の垂鉛を加え、さらに、92g (0.24mol) の原料($CICF_2CFClCF_2CF_2I$)を加え、攪拌下、内温が140 になるまで加熱した。内温が一定になった後、還流しながらN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を滴下速度0.53mol/時間(垂鉛1モルに対して1mol/時間)で1時間滴下し、攪拌しながら 3時間加熱還流を続けた。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロトマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $CF_2=CFCF=CF_2$ が46モル%、 $CF_2=CF-CF_2-CF_2H$ が0.35モル%、 $CICF_2-CFCl-CF=CF_2$ が1.7モル%、 $CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2H$ が26モル%、その他副生成物($CF_3CF=CHCF_3$ 等)が合計26モル%であった。

30

【0046】

実施例2: $CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2I$; 後添加; 含ヨウ素無機材料なし

-78 に冷却したトラップが連結されたコンデンサー付きナスフラスコに200g (0.53mol) のキシレン、34.93g (0.53mol) の垂鉛を加え、攪拌下、内温が140 になるまで加熱した。内温が一定になった後、還流しながらN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を滴下速度0.52mol/時間(垂鉛1モルに対して1.04mol/時間)で1時間滴下し、攪拌しながら0.5時間加熱還流を続けた。次いで、還流しながら原料($CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2I$)を滴下速度0.24mol/時間(垂鉛1モルに対して0.48 mol/時間)で1時間滴下し、攪拌しながら3時間加熱還流を続け反応させた。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロトマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $CF_2=CFCF=CF_2$ が78モル%、 $CF_2=CF-CF_2-CF_2H$ が14モル%、 $CICF_2-CFCl-CF=CF_2$ が0.66モル%、 $CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2H$ が1.5モル%、その他副生成物($CF_3CF=CHCF_3$ 等)が合計5.9モル%であった。

40

【0047】

実施例3: $CICF_2-CFCl-CF_2-CF_2I$; 後添加; ZnI_2 0.18モル%

垂鉛を含むキシレンの溶液中に、0.30g (0.001mol; 垂鉛に対して0.18mol%) の ZnI_2 を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロトマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $CF_2=CFCF=CF_2$ が88モル

50

%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が8.2モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.051モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.32モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計3.4モル%であった。

【 0 0 4 8 】

実施例4 : $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 後添加 ; ZnI_2 0.6モル%

亜鉛を含むキシレンの溶液中に、0.95g (0.003mol ; 亜鉛に対して0.56mol%) の ZnI_2 を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が91モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が6.8モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.042モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.18モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計2.0モル%であった。

10

【 0 0 4 9 】

実施例5 : $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 後添加 ; ZnI_2 1.6モル%

亜鉛を含むキシレンの溶液中に、2.70g (0.53mol ; 亜鉛に対して1.6mol%) の ZnI_2 を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が93モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が5.6モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.082モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.27モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計1.0モル%であった。

【 0 0 5 0 】

実施例6 : $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 後添加 ; I_2 1.6モル%

亜鉛を含むキシレンの溶液中に、2.20g (0.009mol ; 亜鉛に対して1.6mol%) の I_2 を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が96モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が2.6モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.031モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.17モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計1.2モル%であった。

20

【 0 0 5 1 】

実施例7 : $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 後添加 ; NaI 1.6モル%

亜鉛を含むキシレンの溶液中に、1.27g (0.0085mol ; 亜鉛に対して1.6mol%) の NaI を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が91モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が6.1モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.053モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.32モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計2.5モル%であった。

30

【 0 0 5 2 】

実施例8 : $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 後添加 ; NaI 3.2モル%

亜鉛を含むキシレンの溶液中に、2.54g (0.017mol ; 亜鉛に対して3.2mol%) の NaI を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が94モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が5.1モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CF}_2$ が0.044モル%、 $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が0.12モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計0.74モル%であった。

40

【 0 0 5 3 】

実施例9 : $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$; 前添加 ; 含ヨウ素無機材料なし

基質として $\text{ClCF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ ではなく $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{I}$ を使用したこと以外は実施例1と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、 $\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}_2$ が35モル%、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が10モル%、 $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が4.2モル%、 $\text{ICF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ が30モル%、その他副生成物 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ 等) が合計21モル%であった。

50

【 0 0 5 4 】

実施例10：ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂I；後添加；含ヨウ素無機材料なし

基質としてCICF₂-CFCl-CF₂-CF₂IではなくICF₂-CF₂-CF₂-CF₂Iを使用したこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、CF₂=CFCF=CF₂が63モル%、CF₂=CF-CF₂-CF₂Hが25モル%、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが2.2モル%、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが2.1モル%、その他副生成物（CF₃CF=CHCF₃等）が合計7.7モル%であった。

【 0 0 5 5 】

実施例11：ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂I；後添加；ZnI₂ 1.6モル%

基質としてCICF₂-CFCl-CF₂-CF₂IではなくICF₂-CF₂-CF₂-CF₂Iを使用し、亜鉛を含むキシレンの溶液中に、2.70g（0.53mol；亜鉛に対して1.6mol%）のZnI₂を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、CF₂=CFCF=CF₂が87モル%、CF₂=CF-CF₂-CF₂Hが5.4モル%、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが2.2モル%、ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが2.1モル%、その他副生成物（CF₃CF=CHCF₃等）が合計3.3モル%であった。

【 0 0 5 6 】

実施例12：BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Br；前添加；含ヨウ素無機材料なし

基質としてCICF₂-CFCl-CF₂-CF₂IではなくBrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Brを使用したこと以外は実施例1と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、CF₂=CFCF=CF₂が49モル%、CF₂=CF-CF₂-CF₂Hが1.2モル%、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが3.8モル%、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが25モル%、その他副生成物（CF₃CF=CHCF₃等）が合計21モル%であった。

【 0 0 5 7 】

実施例13：BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Br；後添加；含ヨウ素無機材料なし

基質としてCICF₂-CFCl-CF₂-CF₂IではなくBrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Brを使用したこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、CF₂=CFCF=CF₂が76モル%、CF₂=CF-CF₂-CF₂Hが13モル%、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが1.9モル%、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが2.1モル%、その他副生成物（CF₃CF=CHCF₃等）が合計7.0モル%であった。

【 0 0 5 8 】

実施例14：BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Br；後添加；ZnI₂ 1.6モル%

基質としてCICF₂-CFCl-CF₂-CF₂IではなくBrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Brを使用し、亜鉛を含むキシレンの溶液中に、2.70g（0.53mol；亜鉛に対して1.6mol%）のZnI₂を含ませたこと以外は実施例2と同様に処理を行った。反応終了後、捕集ポンベの気相、液相及び反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、それぞれを考慮して転化率及び選択率を算出したところ、転化率は100モル%であり、各成分の選択率は、CF₂=CFCF=CF₂が96モル%、CF₂=CF-CF₂-CF₂Hが3.0モル%、HCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが0.51モル%、BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂Hが0.28モル%、その他副生成物（CF₃CF=CHCF₃等）が合計0.21モル%であった。

【 0 0 5 9 】

結果を表1～2に示す。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 : 基質 ClCF₂-CFCl-CF₂-CF₂

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
基質	前添加	後添加	後添加	後添加	後添加	後添加	後添加	後添加
溶媒	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン
添加剤	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加
含ヨウ素無機材料 (mol%)	なし	なし	ZnI ₂ (0.18)	ZnI ₂ (0.6)	ZnI ₂ (1.6)	I ₂ (1.6)	NaI (1.6)	NaI (3.2)
転化率	100	100	100	100	100	100	100	100
選択率								
CF ₂ =CF-CF=CF ₂	46	78	88	91	93	96	91	94
CF ₂ =CF-CF ₂ -CF ₂ H	0.35	14	8.2	6.8	5.6	2.6	6.1	5.1
ClCF ₂ -CFCl-CF=CF ₂	1.7	0.66	0.051	0.042	0.082	0.031	0.053	0.044
ClCF ₂ -CFCl-CF ₂ -CF ₂ H	26	1.5	0.32	0.18	0.27	0.17	0.32	0.12
その他	26	5.9	3.4	2.0	1.0	1.2	2.5	0.74
合計	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2 : 基質 ICF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂I (実施例 9~11) 又は BrCF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂Br (実施例 12~14)

	実施例							
	9	10	11	12	13	14		
基質	前添加	後添加	後添加	前添加	後添加	後添加		
溶媒	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン	キシレン		
添加剤	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加	DMF 後添加		
含ヨウ素無機材料 (mol%)	なし	なし	ZnI ₂ (1.6)	なし	なし	ZnI ₂ (1.6)		
転化率	100	100	100	100	100	100		
選択率								
CF ₂ =CF-CF=CF ₂	35	63	87	49	76	96		
CF ₂ =CF-CF ₂ -CF ₂ H	10	25	5.4	1.2	13	3.0		
HCF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ H	4.2	2.2	2.2	3.8	1.9	0.51		
ICF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ H	30	2.1	2.1	25	2.1	0.28		
その他	21	7.7	3.3	21	7.0	0.21		
合計	100	100	100	100	100	100		

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 太刀川 祥平

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 ダイキン工業株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AB46 AB81 AB93 AC13 BA07 BA37 BB11 BC10
BC18 BE61 BE90 EA02 EA03
4H039 CA29 CG90