

明 細 書

発明の名称：フルオロブテンの保管方法

技術分野

[0001] 本発明はフルオロブテンの保管方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば特許文献1、2等の開示の不飽和フルオロカーボン、ドライエッチングのエッチングガスとして使用される場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報 第6451810号

特許文献2：日本国特許公開公報 2019年第034972号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、不飽和フルオロカーボンは、不飽和結合の反応により重合しやすいため、長期間にわたる保管中に重合が進行して純度が低下するおそれがあった。

本発明は、保管中に重合が進行しにくいフルオロブテンの保管方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[4]の通りである。

[1] 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が0以上7以下、 y が1以上8以下、 $x+y$ が8であるフルオロブテンの保管方法であって、

前記フルオロブテンがナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和を1000質量ppb以下として前記フルオロブテンを容器内に保

管するフルオロブテンの保管方法。

[0006] [2] 前記フルオロブテンがマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウム、並びに、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の総和を2000質量ppb以下として前記フルオロブテンを容器内に保管する[1]に記載のフルオロブテンの保管方法。

[0007] [3] 前記フルオロブテンが1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン、及び2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンから選ばれる少なくとも1つである[1]又は[2]に記載のフルオロブテンの保管方法。

[4] -20℃以上50℃以下の温度で保管する[1]～[3]のいずれか一項に記載のフルオロブテンの保管方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、保管中にフルオロブテンの重合が進行しにくい。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0010] 本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法は、一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ一般式中の x が0以上7以下、 y が1以上8以下、 $x+y$ が8であるフルオロブテンの保管方法であって、フルオロブテンがナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、及びカルシウム(Ca)のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和を1000質量ppb以下としてフルオロブテンを容器内に保管する方法である。

[0011] フルオロブテンが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有していると、金属不純物の触媒作用によって、フルオロブテンの炭素－炭素二重結合の重合反応が促進される。そのため、金属不純物を含有するフルオロブテンは、保管中に重合が進行し、純度が低下するおそれがある。

[0012] 本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法によって保管されたフルオロブテンは、金属不純物を含有していないか又は含有していてもその含有量が少ないため、長期間にわたる保管においても重合が進行しにくく、純度の低下が起こりにくい。よって、フルオロブテンの重合を抑制する重合禁止剤を添加しなくても、フルオロブテンを長期間にわたって安定して保管することができる。

[0013] 特許文献 1、2 に開示の技術においては、不飽和フルオロカーボン中の金属不純物の濃度が考慮されていない。そのため、特許文献 1、2 に開示の技術により不飽和フルオロカーボンを保管した場合には、不飽和フルオロカーボンの炭素－炭素二重結合の重合反応が金属不純物によって促進される場合があった。その結果、保管中に不飽和フルオロカーボンの重合が進行し、純度が低下する場合があった。

[0014] 以下、本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法について、さらに詳細に説明する。

〔フルオロブテン〕

本実施形態に係るフルオロブテンは、一般式 $C_4H_xF_y$ で表されるものであり、且つ、一般式中の x が 0 以上 7 以下、 y が 1 以上 8 以下、 $x + y$ が 8 との 3 つの条件を満たすものである。フルオロブテンの種類は、上記要件を満たしていれば特に限定されるものではなく、直鎖状のフルオロブテンでも分岐鎖状のフルオロブテン（イソブテン）でもよいが、フルオロ－1－ブテンに類するものとフルオロ－2－ブテンに類するものが好ましい。

[0015] フルオロ－1－ブテンの具体例としては、 $CHF_2-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_3-CF_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CF_2$ 、 CF_3-CF_2-CH

$=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CF=CF_2$ 、 $CHF_2-CF_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CHF$ 、 $CF_3-CF_2-CH=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_2F-CF_2-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CH_2-CF=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CF_2-CH=CHF$ 、 $CHF_2-CF_2-CF=CH_2$ 、 $CF_3-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CF_3-CH_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CH=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CH_2$ 、 $CF_3-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CH_3-CHF-CF=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CF=CHF$ 、 $CH_2F-CH_2-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CH=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CF=CHF$ 、 $CH_2F-CF_2-CH=CHF$ 、 $CH_2F-CF_2-CF=CH_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CHF-CH=CHF$ 、 $CHF_2-CHF-CF=CH_2$ 、 $CHF_2-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_3-CH_2-CH=CHF$ 、 $CF_3-CH_2-CF=CH_2$ 、 $CF_3-CHF-CH=CH_2$ 、 $CH_3-CH_2-CF=CF_2$ 、 $CH_3-CHF-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CHF-CF=CHF$ 、 $CH_3-CF_2-CH=CHF$ 、 $CH_3-CF_2-CF=CH_2$ 、 $CH_2F-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CH_2F-CH_2-CF=CHF$ 、 $CH_2F-CHF-CH=CHF$ 、 $CH_2F-CHF-CF=CH_2$ 、 $CH_2F-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CH=CHF$ 、 $CHF_2-CH_2-CF=CH_2$ 、 $CHF_2-CHF-CH=CH_2$ 、 $CF_3-CH_2-CH=CH_2$ 、 $CH_3-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CH_2-CF=CHF$ 、 $CH_3-CHF-CH=CHF$ 、 $CH_3-CHF-CF=CH_2$ 、 $CH_3-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CH_2F-CH_2-CH=CHF$ 、 $CH_2F-CH_2-CF=CH_2$ 、 $CH_2F-CHF-CH=CH_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CH=CH_2$ 、 $CH_3-CH_2-CH=CHF$ 、 $CH_3-CH_2-CF=CH_2$ 、 $CH_3-CHF-CH=CH_2$ 、 $CH_2F-CH_2-CH=CH_2$ が挙げられる。

[0016] フルオロ-2-ブテンの具体例としては、 $CHF_2-CF=CF-CF_3$ 、 $CF_3-CH=CF-CF_3$ 、 $CH_2F-CF=CF-CF_3$ 、 $CHF_2-CH=CF$

$-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0017] これらのフルオロブテンは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、上記のフルオロブテンの一部には、シス・トランス異性体が存在するものがあるが、シス型、トランス型のいずれのフルオロブテンも、本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法に使用することができる。

[0018] フルオロブテンを容器に保管する際には、フルオロブテンのみからなるガスを容器に保管してもよいし、フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスを容器に保管してもよい。希釈ガスとしては、窒素ガス (N_2)、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、及びキセノン (Xe) から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。希釈ガスの含有量は、容器に保管するガスの総量に対して90体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましい。

[0019] [容器]

フルオロブテンを保管する容器については、フルオロブテンを収容し密封することができるならば、形状、大きさ、材質等は特に限定されるものではない。容器の材質には、金属、セラミック、樹脂等を採用することができる。

。金属の例としては、マンガン鋼、ステンレス鋼、ハステロイ（登録商標）、インコネル（登録商標）等が挙げられる。

[0020] 〔金属不純物〕

本実施形態に係るフルオロブテンは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有しないが、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和を1000質量ppb以下として容器内に保管されるため、前述したようにフルオロブテンの炭素－炭素二重結合の重合反応が促進されにくく、その結果、保管中にフルオロブテンの重合が進行しにくい。ここで、前記含有しないとは、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP－MS）で定量することができない場合を意味する。

[0021] 保管中にフルオロブテンの重合を進行しにくくするためには、フルオロブテンが含有するナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和は、1000質量ppb以下である必要があるが、500質量ppb以下であることが好ましく、100質量ppb以下であることがより好ましい。

[0022] 保管中のフルオロブテンの重合の進行をより抑制するためには、フルオロブテンが含有するナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度は、それぞれ、300質量ppb以下であることが好ましく、100質量ppb以下であることがより好ましい。

[0023] なお、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和は、1質量ppb以上であってもよい。

フルオロブテン中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属不純物の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP－MS）で定量することができる。

[0024] 保管中のフルオロブテンの重合の進行をより抑制するためには、フルオロブテン中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度とともに、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、及びケ

イ素（S i）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

- [0025] すなわち、フルオロブテンが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和を1000質量ppb以下とすることに加えて、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウム、並びに、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の総和を2000質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することが好ましく、1000質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することがより好ましく、500質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することがさらに好ましい。

なお、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウム、並びに、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の総和は、2質量ppb以上であってもよい。

- [0026] さらに、保管中のフルオロブテンの重合の進行をさらに抑制するためには、フルオロブテン中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度並びにマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度とともに、銅（C u）、亜鉛（Z n）、及びアルミニウム（A l）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

- [0027] すなわち、フルオロブテンが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種と、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素のうち少なくとも一種とを金属不純物として含有するとともに、銅、亜鉛、及びアルミニウムのうち少なくとも一種を金属不純物としてさらに含有する場合には、含有するこれら全ての金属不純物の濃度の和を3000質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することが好ましく、1500質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することがより好ましく、1000質量ppb以下としてフルオロブテンを保管することがさらに好ましい。

。

[0028] 上記した金属不純物は、金属単体、金属化合物、金属ハロゲン化物、金属錯体としてフルオロブテン中に含有されている場合がある。フルオロブテン中における金属不純物の形態としては、微粒子、液滴、気体等が挙げられる。なお、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムは、フルオロブテンを合成する際に使用する原料、反応器、精製装置等に由来してフルオロブテンに混入すると考えられる。

[0029] 〔金属不純物の濃度が低いフルオロブテンの製造方法〕

金属不純物の濃度が低いフルオロブテンを製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、金属不純物の濃度が高いフルオロブテンから金属不純物を除去する方法が挙げられる。フルオロブテンから金属不純物を除去する方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。例えば、フィルターを用いる方法、吸着剤を用いる方法、蒸留が挙げられる。

[0030] フルオロブテンガスを選択的に通過させるフィルターの材質は、フルオロブテンへの金属成分の混入を避けるためには、樹脂が好ましく、ポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。フィルターの平均孔径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。平均孔径が上記範囲内であれば、金属不純物を十分に除去すること可能であるととも、フルオロブテンガスの十分な流量を確保して高い生産性を実現できる。

[0031] フィルターを通過させるフルオロブテンガスの流量は、 $100\text{mL}/\text{min}$ 以上 $5000\text{mL}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $300\text{mL}/\text{min}$ 以上 $1000\text{mL}/\text{min}$ 以下とすることがより好ましい。フルオロブテンガスの流量が上記範囲内であれば、フルオロブテンガスが高圧となることが抑制されて、フルオロブテンガスの漏洩リスクが低くなるとともに、高い生産性を実現できる。

[0032] 〔保管時の圧力条件〕

本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法における保管時の圧力条件は、容器内にフルオロブテンを密閉して保管できるならば特に限定されるものではないが、0.05 MPa以上5 MPa以下とすることが好ましく、0.1 MPa以上3 MPa以下とすることがより好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、容器をドライエッチング装置に接続したときに、加湿せずにフルオロブテンを流通させることができる。

[0033] 〔保管時の温度条件〕

本実施形態に係るフルオロブテンの保管方法における保管時の温度条件は特に限定されるものではないが、 -20°C 以上 50°C 以下とすることが好ましく、 0°C 以上 40°C 以下とすることがより好ましい。保管時の温度が -20°C 以上であれば、容器の変形が生じにくいので、容器の気密性が失われて酸素、水等が容器内に混入する可能性が低い。酸素、水等が混入すると、フルオロブテンの重合反応、分解反応が促進されるおそれがある。一方、保管時の温度が 50°C 以下であれば、フルオロブテンの重合反応、分解反応が抑制される。

[0034] 〔エッチング〕

本実施形態に係るフルオロブテンは、エッチングガスとして用いることが可能である。そして、本実施形態に係るフルオロブテンを含有するエッチングガスは、プラズマを用いるプラズマエッチング、プラズマを用いないプラズマレスエッチングのいずれにも使用することができる。

[0035] プラズマエッチングとしては、例えば、反応性イオンエッチング（RIE：Reactive Ion Etching）、誘導結合型プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）エッチング、容量結合型プラズマ（CCP：Capacitively Coupled Plasma）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ECR：Electron Cyclotron Resonance）プラズマエッチング、マイクロ波プラズマエッチングが挙げられる。

また、プラズマエッチングにおいては、プラズマは被エッチング部材が設

置されたチャンバー内で発生させてもよいし、プラズマ発生室と被エッチング部材を設置するチャンバーとを分けてもよい（すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい）。

実施例

[0036] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。金属不純物を種々の濃度で含有するフルオロブテンを調製した。フルオロブテンの調製例を以下に説明する。

（調製例 1）

マンガン鋼製の容量 10 L のボンベ 1 個と、マンガン鋼製の容量 1 L のシリンダー 4 個を用意した。それらシリンダーを順に、シリンダー A、シリンダー B、シリンダー C、シリンダー D と呼ぶ。ボンベには 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（沸点：9℃）5000 g を充填し、0℃に冷却することにより液化させ、ほぼ 100 kPa の状態で液相部と気相部とを形成させた。シリンダー A、B、C、D は、真空ポンプで内部を 1 kPa 以下に減圧した後に -78℃に冷却した。

[0037] ボンベの気相部が存在している上側出口から 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス 500 g を抜き出し、フィルターを通過させた後に、減圧状態のシリンダー A に捕集した。このフィルターは、フロン工業株式会社製の PTFE フィルターであり、その外径は 50 mm、厚さは 80 μ m、平均孔径は 0.3 μ m である。フィルターを通過させる際のガスの流量は、マスフローコントローラーにより 500 mL/min に制御した。シリンダー A に捕集された 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスの量は 492 g であった。

[0038] シリンダー A に捕集した 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル 1-1 とする。シリンダー A に捕集した 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを上側出口から抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0039] [表1]

	Na	K	Mg	Ca	合計	Mn	Co	Ni	Si	合計
サンプル1-1	5	3	1	3	12	—	—	—	—	—
サンプル1-2	22	19	17	19	77	—	—	—	—	—
サンプル1-3	214	208	171	178	771	184	163	199	232	778
サンプル1-4	443	428	359	387	1617	—	—	—	—	—

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0040] 次に、シリンダーAを約0℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から1，1，1，4，4，4－ヘキサフルオロー2－ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリン

ダーBへ移送した。さらに、ボンベから1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス10gを抜き出し、減圧状態のシリンダーBへ移送した。そして、シリンダーBを室温まで昇温して24時間静置した。静置後の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-2とする。静置後のシリンダーBの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0041] 同様に、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。さらに、ボンベから1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。そして、シリンダーCを室温まで昇温して24時間静置した。静置後の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-3とする。静置後のシリンダーCの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0042] 同様に、シリンダーAの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。さらに、ボンベから1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス200gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。そして、シリンダーDを室温まで昇温して24時間静置した。静置後の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-4とする。静置後のシリンダーDの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0043] (調製例 2)

フルオロブテンとして 1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 2-1 ~ 2-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表 2 に示す。

[0044]

[表2]

	Na	K	Mg	Ca	合計	Mn	Co	Ni	Si	合計
サンプル2-1	3	3	2	3	11	—	—	—	—	—
サンプル2-2	21	21	15	19	76	—	—	—	—	—
サンプル2-3	218	210	168	171	767	191	167	189	222	769
サンプル2-4	418	415	332	369	1534	—	—	—	—	—

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0045] (調製例3)

フルオロブテンとして3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン
を使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル3-1~3

ー4を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表3に示す。

[0046] [表3]

	Na	K	Mg	Ca	合計	Mn	Co	Ni	Si	合計
サンプル3-1	4	2	2	4	12	—	—	—	—	—
サンプル3-2	23	21	16	18	78	—	—	—	—	—
サンプル3-3	219	206	173	178	776	210	191	200	241	842
サンプル3-4	428	417	344	353	1542	—	—	—	—	—

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0047] (調製例4)

フルオロブテンとして 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンを使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 4-1 ~ 4-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表 4 に示す。

[0048]

[表4]

	Na	K	Mg	Ca	合計	Mn	Co	Ni	Si	合計
サンプル4-1	5	3	1	4	13	—	—	—	—	—
サンプル4-2	25	22	18	20	85	—	—	—	—	—
サンプル4-3	233	218	193	202	846	197	184	204	237	822
サンプル4-4	452	437	383	399	1671	—	—	—	—	—

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0049] (実施例1)

シリンダーAを20℃で30日間静置した後に、シリンダーAの気相部から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し

、ガスクロマトグラフィーにより分析して、サンプル 1-1 中の 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの二量体の濃度を定量した。その結果、二量体は検出されなかった。

なお、ガスクロマトグラフィーの測定条件は、以下のとおりである。

ガスクロマトグラフ：株式会社島津製作所製 GC-2014

カラム：carbo pack B_1% sp-1000

インジェクションの温度：200℃

カラムの温度：100℃

検出器：FID

検出器の温度：200℃

キャリアーガス：ヘリウム

検出限界：1 質量 ppm

[0050] (実施例 2～12 及び比較例 1～4)

実施例 2～12 及び比較例 1～4 における分析対象と分析結果を、実施例 1 との対比で、表 5 に示す。すなわち、表 5 に示した項目以外は、実施例 1 と同等の操作で分析を行った。

[0051]

[表5]

	サンプル／ シリンダー	フルオロブテン	二量体の濃度 (質量ppm)	結果
実施例1	1-1/A	1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	検出されず	(-)
実施例2	1-2/B	同上	検出されず	(-)
実施例3	1-3/C	同上	検出されず	(-)
比較例1	1-4/D	同上	61	(+)
実施例4	2-1/A	1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	検出されず	(-)
実施例5	2-2/B	同上	検出されず	(-)
実施例6	2-3/C	同上	検出されず	(-)
比較例2	2-4/D	同上	78	(+)
実施例7	3-1/A	3,3,4,4,4-ペンタフルオロ-1-ブテン	検出されず	(-)
実施例8	3-2/B	同上	検出されず	(-)
実施例9	3-3/C	同上	検出されず	(-)
比較例3	3-4/D	同上	53	(+)
実施例10	4-1/A	2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	検出されず	(-)
実施例11	4-2/B	同上	検出されず	(-)
実施例12	4-3/C	同上	検出されず	(-)
比較例4	4-4/D	同上	77	(+)

(-): 重合の進行は見られない。

(+): 重合の進行が確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が 0 以上 7 以下、 y が 1 以上 8 以下、 $x + y$ が 8 であるフルオロブテンの保管方法であつて、
- 前記フルオロブテンがナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムのうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウムの濃度の和を 1 0 0 0 質量 p p b 以下として前記フルオロブテンを容器内に保管するフルオロブテンの保管方法。
- [請求項2] 前記フルオロブテンがマンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合のナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウム、並びに、マンガン、コバルト、ニッケル、及びケイ素の濃度の総和を 2 0 0 0 質量 p p b 以下として前記フルオロブテンを容器内に保管する請求項 1 に記載のフルオロブテンの保管方法。
- [請求項3] 前記フルオロブテンが 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン、及び 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロブテンの保管方法。
- [請求項4] - 2 0 °C 以上 5 0 °C 以下の温度で保管する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のフルオロブテンの保管方法。