

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月21日(21.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/080275 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 21/18 (2006.01) *B65D 85/84* (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037429

(22) 国際出願日: 2021年10月8日(08.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-173922 2020年10月15日(15.10.2020) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 鈴木 淳 (SUZUKI Atsushi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 秀 ▲ てつ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: METHOD FOR STORING FLUORO-2-BUTENE

(54) 発明の名称: フルオロ-2-ブテンの保管方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for storing a fluoro-2-butene, said method being not susceptible to progress of an isomerization reaction during storage. A fluoro-2-butene represented by general formula $C_4H_xF_y$, wherein x is from 0 to 7, y is from 1 to 8 and $(x+y)$ is 8, contains hydrogen fluoride as an impurity, or does not contain hydrogen fluoride. This fluoro-2-butene is stored in a container so that the concentration of hydrogen fluoride in the gas phase part is 100 ppm by volume or less in cases where hydrogen fluoride is contained in this fluoro-2-butene.

(57) 要約: 保管中に異性化反応が進行しにくいフルオロ-2-ブテンの保管方法を提供する。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-2-ブテンは、フッ化水素を不純物として含有するか又は含有しない。このフルオロ-2-ブテンを、前記含有する場合の気相部のフッ化水素の濃度を100体積ppm以下として、容器内に保管する。

WO 2022/080275 A1

明 細 書

発明の名称：フルオロ－２－ブテンの保管方法

技術分野

[0001] 本発明はフルオロ－２－ブテンの保管方法に関する。

背景技術

[0002] 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。不飽和フルオロカーボンの中でもフルオロ－２－ブテンは、最先端のドライエッチングプロセスで使用可能なエッチングガスとして注目されている。

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、フルオロ－２－ブテンにはＺ体、Ｅ体の幾何異性体が存在し、長期間にわたる保管中に異性化反応が進行するおそれがあった。

本発明は、保管中に異性化反応が進行しにくいフルオロ－２－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〕～〔３〕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－２－ブテンの保管方法であって、

前記フルオロ－２－ブテンがフッ化水素を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気相部のフッ化水素の濃度を１００体積ｐｐｍ

以下として前記フルオロ－２－ブテンを容器内に保管するフルオロ－２－ブテンの保管方法。

[0006] [2] 前記フルオロ－２－ブテンが（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、（Ｅ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、（Ｚ）－１，１，１，２，４，４，４－ヘプタフルオロ－２－ブテン、（Ｅ）－１，１，１，２，４，４，４－ヘプタフルオロ－２－ブテン、（Ｚ）－１，１，１，２，３，４，４，４－オクタフルオロ－２－ブテン、及び（Ｅ）－１，１，１，２，３，４，４，４－オクタフルオロ－２－ブテンから選ばれる少なくとも１つである[1]に記載のフルオロ－２－ブテンの保管方法。

[3] －２０℃以上５０℃以下の温度で保管する[1]又は[2]に記載のフルオロ－２－ブテンの保管方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行しにくい。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] 本実施形態に係るフルオロ－２－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－２－ブテンの保管方法であって、フルオロ－２－ブテンがフッ化水素（HF）を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気相部のフッ化水素の濃度を１００体積ppm以下としてフルオロ－２－ブテンを容器内に保管する方法である。

[0010] フルオロ－２－ブテンがフッ化水素を不純物として含有していると、フッ化水素の触媒作用によってフルオロ－２－ブテンの異性化反応が促進される

。そのため、フッ化水素を含有するフルオロ－２－ブテンは、保管中に異性化反応が進行し、純度が低下するおそれがある。

[0011] 本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法によって保管されたフルオロ－２－ブテンは、フッ化水素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異性化反応が進行しにくく、純度の低下が起こりにくい。よって、フルオロ－２－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。

[0012] 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フッ化水素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フルオロ－２－ブテンを保管した場合には、フルオロ－２－ブテンの異性化反応がフッ化水素によって促進される場合があった。その結果、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行し、純度が低下する場合があった。

[0013] 以下、本実施形態に係るフルオロ－２－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－２－ブテン〕

本実施形態に係るフルオロ－２－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－２－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い。

[0014] フルオロ－２－ブテンの具体例としては、 $(Z) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CHF_2 - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(E) - CF_3 - CH = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CH_2F - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CHF_2 - CH = CF - CF_3$ 、 $(E) - CHF_2 - CH = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CHF_2 - CF = CF - CHF_2$ 、 $(E) - CHF_2 - CF = CF - CHF_2$ 、 $(Z) - CF_3 - CH = CH - CF_3$ 、 $(E) - CF_3 - CH = CH - CF_3$ 、 $(Z) - CH_3 - CF = CF - CF_3$ 、 $(E) - CH_3 - CF = CF - CF_3$ 、 $(Z) - CH_2F - CH =$

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

[0015] これらのフルオロ-2-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－２－ブテンには、上記のようにE／Z幾何異性体が存在するが、前記幾何異性体のいずれのフルオロ－２－ブテンも、本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンの保管方法に使用することができる。

[0016] フルオロ－２－ブテンを容器に保管する際には、フルオロ－２－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－２－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(N₂)、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。

[0017] [容器]

フルオロ－２－ブテンを保管する容器については、フルオロ－２－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、クロムモリブデン鋼、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。

[0018] [不純物]

本実施形態に係るフルオロ－２－ブテンは、フッ化水素を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気相部のフッ化水素の濃度を100体積ppm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－２－ブテンの異性化反応が促進されにくく、その結果、保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応が進行しにくい。なお、気相部のフッ化水素の濃度が前記濃度以下であれば、液相部のフッ化水素の濃度も十分に低くなる。

[0019] なお、フッ化水素は、フルオロ－２－ブテンの製造工程において生成する

可能性がある。また、フルオロ－２－ブテン中のフッ化水素の濃度は、赤外分光光度計で定量することができるが、前記含有しないとは、赤外分光光度計で定量することができない場合を意味する。

[0020] 保管中にフルオロ－２－ブテンの異性化反応を進行しにくくするためには、気相部のフッ化水素の濃度は、１００体積ｐｐｍ以下である必要があるが、５０体積ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０体積ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

なお、気相部のフッ化水素の濃度は、１体積ｐｐｍ以上であってもよい。

[0021] 〔フッ化水素の濃度が低いフルオロ－２－ブテンの製造方法〕

フッ化水素の濃度が低いフルオロ－２－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、フッ化水素の濃度が高いフルオロ－２－ブテンからフッ化水素を除去する方法が挙げられる。フルオロ－２－ブテンからフッ化水素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、吸着剤に接触させてフッ化水素を吸着剤に吸着させる方法、反応剤に接触させてフッ化水素と反応剤を反応させる方法、蒸留で分離する方法が挙げられる。吸着剤の具体例としては、モレキュラーシーブや、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

[0022] 〔保管時の圧力条件〕

本実施形態に係るフルオロ－２－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－２－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、０．０５ＭＰａ以上５ＭＰａ以下とすることが好ましく、０．１ＭＰａ以上３ＭＰａ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、加温せずにフルオロ－２－ブテンを流通させることができる。

[0023] 〔保管時の温度条件〕

本実施形態に係るフルオロ－２－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℃以上５０℃以下とすることが好ましく、０℃以上４０℃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 -2 -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 -2 -ブテンの重合反応、分解反応が抑制される。

[0024] [エッチング]

本実施形態に係るフルオロ -2 -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。シリコン (Si) を含有する膜を備える半導体を製造する際のエッチングプロセスに、本実施形態に係るフルオロ -2 -ブテンを含有するエッチングガスを用いた場合は、マスクや側壁に保護膜が形成されるため、エッチングの選択性が向上する。

また、本実施形態に係るフルオロ -2 -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。

[0025] 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

[0026] 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。フッ化水素を種々の濃度で含有するフルオロ -2 -ブテンを調製した。フルオ

ロー２－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１０Ｌのボンベ１個と、マンガン鋼製の容量１Ｌ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（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン（沸点：３３℃）５０００ｇを充填し、０℃に冷却することにより液化させ、ほぼ１００ｋＰａ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１ｋＰａ以下に減圧した後に－７８℃に冷却した。

[0027] 直径１インチ、長さ３０ｃｍのＳＵＳ製チューブに、ユニオン昭和株式会社製のモレキュラーシーブ５Ａを１００ｍＬ充填した。そして、このＳＵＳ製チューブをボンベに接続した。

ボンベの気相部が存在している上側出口から（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガス５００ｇを抜き出し、ＳＵＳ製チューブに供給した。そして、ＳＵＳ製チューブを通過した（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガスを、減圧状態のシリンダーＡに捕集した。

[0028] ＳＵＳ製チューブ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５００ｍＬ／ｍｉｎに制御した。シリンダーＡに捕集された（Ｚ）－１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテンのガスの量は４９１ｇであった。

シリンダーＡに捕集した（Ｚ）－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（Ｚ）－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、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表１に示す。なお、赤外分光光度計での測定条件は、以下のとおりである。

赤外分光光度計 ：サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製のＮｉｃｏｌｅｔ ｉＳ１０ ＦＴ－ＩＲ分光装置

積算回数 : 128回
 ミラー速度 : 0.6329
 光路長 : 3 m
 ガスセル材質 : SUS316
 ガスセル温度 : 100℃
 測定波長範囲 : 800～5000 cm⁻¹
 フッ化水素の測定波長 : 4038 cm⁻¹

[0029] [表1]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル1-1	10以下
サンプル1-2	34
サンプル1-3	89
サンプル1-4	155

[0030] 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(Z)-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Bへ移送した。さらに、ボンベから(Z)-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(Z)-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(Z)-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、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0031] 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(Z)-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(Z)-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（Z）－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（Z）－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、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0032] 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（Z）－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（Z）－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（Z）－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（Z）－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、赤外分光光度計でフッ化水素の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0033] （調製例2）

フルオロ－2－ブテンとして（E）－1，1，1，4，4，4－ヘキサフルオロ－2－ブテン（沸点9℃）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フッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表2に示す。

[0034] [表2]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル2-1	10以下
サンプル2-2	21
サンプル2-3	76
サンプル2-4	123

[0035] （調製例3）

フルオロ－2－ブテンとして（Z）－1，1，1，2，4，4，4－ヘプタフルオロ－2－ブテン（沸点10℃）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 3-1～3-4 を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表 3 に示す。

[0036] [表3]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル3-1	10以下
サンプル3-2	33
サンプル3-3	86
サンプル3-4	141

[0037] (調製例 4)

フルオロ-2-ブテンとして(E)-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘptaフルオロ-2-ブテン(沸点10℃)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フッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表4に示す。

[0038] [表4]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル4-1	10以下
サンプル4-2	38
サンプル4-3	95
サンプル4-4	173

[0039] (調製例 5)

フルオロ-2-ブテンとして(Z)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2-ブテン(沸点1℃)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5-1～5-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表5に示す。

[0040]

[表5]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル5-1	10以下
サンプル5-2	28
サンプル5-3	71
サンプル5-4	116

[0041] (調製例6)

フルオロ-2-ブテンとして(E)-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2-ブテン(沸点8℃)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6-1～6-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化水素の濃度を赤外分光光度計で測定した。結果を表6に示す。

[0042] [表6]

	フッ化水素の濃度(体積ppm)
サンプル6-1	10以下
サンプル6-2	31
サンプル6-3	82
サンプル6-4	151

[0043] (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(Z)-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(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの濃度を定量した。その結果、(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの異性化反応の生成物である(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンは検出されなかった。

[0044] 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：Carbopack B phase 1% sp-1000

インジェクションの温度：200℃

カラムの温度：150℃

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

[0045] (実施例2～18及び比較例1～6)

実施例2～18及び比較例1～6における分析対象と分析結果を、実施例1との対比で、表7に示す。すなわち、表7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。

[0046] [表7]

	サンプル／ シリンダー	フルオロ-2-ブテン	幾何異性体の 濃度(質量%)
実施例1	1-1/A	(Z)-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	3
実施例4	2-1/A	(E)-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	2
実施例7	3-1/A	(Z)-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	3
実施例10	4-1/A	(E)-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	4
実施例13	5-1/A	(Z)-1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例14	5-2/B	同上	検出されず
実施例15	5-3/C	同上	検出されず
比較例5	5-4/D	同上	3
実施例16	6-1/A	(E)-1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン	検出されず
実施例17	6-2/B	同上	検出されず
実施例18	6-3/C	同上	検出されず
比較例6	6-4/D	同上	3

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－2－ブテンの保管方法であって、
- 前記フルオロ－2－ブテンがフッ化水素を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気相部のフッ化水素の濃度を 100 体積 ppm 以下として前記フルオロ－2－ブテンを容器内に保管するフルオロ－2－ブテンの保管方法。
- [請求項2] 前記フルオロ－2－ブテンが (Z)－1, 1, 1, 4, 4, 4－ヘキサフルオロ－2－ブテン、(E)－1, 1, 1, 4, 4, 4－ヘキサフルオロ－2－ブテン、(Z)－1, 1, 1, 2, 4, 4, 4－ヘプタフルオロ－2－ブテン、(E)－1, 1, 1, 2, 4, 4, 4－ヘプタフルオロ－2－ブテン、(Z)－1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4－オクタフルオロ－2－ブテン、及び (E)－1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4－オクタフルオロ－2－ブテンから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 に記載のフルオロ－2－ブテンの保管方法。
- [請求項3] －20℃以上50℃以下の温度で保管する請求項 1 又は請求項 2 に記載のフルオロ－2－ブテンの保管方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 21/18**(2006.01)i; **C07C 17/38**(2006.01)i; **B65D 85/84**(2006.01)i

FI: C07C17/38; C07C21/18; B65D85/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C21/18; C07C17/38; B65D85/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-132585 A (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, examples	1-3
Y	JP 2018-522908 A (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, examples	1-3
Y	JP 2017-125023 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 20 July 2017 (2017-07-20) claims, examples	1-3
Y	WO 97/02226 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23 January 1997 (1997-01-23) claims, examples	1-3
Y	JP 2002-47218 A (ZEON CORP.) 12 February 2002 (2002-02-12) claims, paragraphs [0004], [0005]	1-3
Y	JP 2011-136955 A (UNION SHOWA KK) 14 July 2011 (2011-07-14) claims, paragraphs [0005], [0008], [0013]	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2021

Date of mailing of the international search report

14 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037429

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-132585	A	31 August 2020	WO	2020/170980	A1	
claims, examples							
JP	2018-522908	A	16 August 2018	US	2018/0215690	A1	
claims, examples							
				WO	2017/027323	A1	
				EP	3331846	A1	
				EP	3663274	A1	
				CN	107848918	A	
				KR	10-2018-0038006	A	
				MX	2018001489	A	
JP	2017-125023	A	20 July 2017	WO	2011/119370	A1	
claims, examples							
				US	2011/0237844	A1	
				MX	2012011055	A	
				JP	2016-34970	A	
				JP	2013-523637	A	
				ES	2654159	T	
				EP	2552873	A1	
				CN	102884030	A	
WO	97/02226	A1	23 January 1997	US	5929293	A	
claims, examples							
JP	2002-47218	A	12 February 2002	(Family: none)			
JP	2011-136955	A	14 July 2011	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/38(2006.01)i; B65D 85/84(2006.01)i FI: C07C17/38; C07C21/18; B65D85/84		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C21/18; C07C17/38; B65D85/84		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2020-132585 A (ダイキン工業株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) 特許請求の範囲、実施例	1-3
Y	JP 2018-522908 A (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリティ カンパニー) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) 特許請求の範囲、実施例	1-3
Y	JP 2017-125023 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 20.07.2017 (2017 - 07 - 20) 特許請求の範囲、実施例	1-3
Y	WO 97/02226 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 23.01.1997 (1997 - 01 - 23) Claims, Examples	1-3
Y	JP 2002-47218 A (日本ゼオン株式会社) 12.02.2002 (2002 - 02 - 12) 特許請求の範囲、段落0004-0005、	1-3
Y	JP 2011-136955 A (ユニオン昭和株式会社) 14.07.2011 (2011 - 07 - 14) 特許請求の範囲、段落0005-0008、0013	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22. 11. 2021		国際調査報告の発送日 14. 12. 2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 奥谷 暢子 4H 6118 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/037429

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-132585	A	31.08.2020	WO	2020/170980	A1	
				請求の範囲、実施例			
JP	2018-522908	A	16.08.2018	US	2018/0215690	A1	
				Claims, Examples			
				WO	2017/027323	A1	
				EP	3331846	A1	
				EP	3663274	A1	
				CN	107848918	A	
				KR	10-2018-0038006	A	
				MX	2018001489	A	
JP	2017-125023	A	20.07.2017	WO	2011/119370	A1	
				Claims, Examples			
				US	2011/0237844	A1	
				MX	2012011055	A	
				JP	2016-34970	A	
				JP	2013-523637	A	
				ES	2654159	T	
				EP	2552873	A1	
				CN	102884030	A	
WO	97/02226	A1	23.01.1997	US	5929293	A	
				Claims, Examples			
JP	2002-47218	A	12.02.2002	(ファミリーなし)			
JP	2011-136955	A	14.07.2011	(ファミリーなし)			