(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118871413 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202380026933.5
(22)申请日 2023.02.28
(30)优先权数据
2022-041526 2022.03.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/007363 2023.02.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/176434 JA 2023.09.21
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 大月一晃
(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 17/38(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

氟代烯烃的储存方法

(57)摘要

本发明提供一种氟代烯烃的储存方法,其中即使不添加抑制氟代烯烃的反应的稳定剂,储存中也不易发生氟代烯烃的反应,纯度不易降低。分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃是第一通式$C_2H_pF_qX_r$表示的氟乙烯、及第二通式$C_3H_sF_tX_u$表示的氟丙烯中的至少一种(X表示溴原子或碘原子),并且含有或不含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质。在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下而将该氟代烯烃储存在容器内。

CN 118871413 A

1.一种氟代烯烃的储存方法,其为分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃的储存方法,

所述氟代烯烃为由第一通式$C_2H_pF_qX_r$表示且所述第一通式中的X表示溴原子或碘原子、p为0以上且2以下的整数、q为1以上且3以下的整数、r为1以上且3以下的整数、p+q+r为4的氟乙烯、及由第二通式$C_3H_sF_tX_u$表示且所述第二通式中的X表示溴原子或碘原子、s为0以上且4以下的整数、t为1以上且5以下的整数、u为1以上且5以下的整数、s+t+u为6的氟丙烯中的至少一种;

所述氟代烯烃含有或不含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下而将所述氟代烯烃储存在容器内。

2.根据权利要求1所述的氟代烯烃的储存方法,所述氟代烯烃还含有或不含有钠、钾、镁和钙中的至少一种作为所述金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅、以及钠、钾、镁和钙的浓度的总和为2000质量ppb以下而将所述氟代烯烃储存在容器内。

3.根据权利要求1或2所述的氟代烯烃的储存方法,所述氟代烯烃为选自1-溴-1,2,2-三氟乙烯、1-溴-1-氟乙烯、1-碘-1,2,2-三氟乙烯、1-碘-1-氟乙烯、2-溴-3,3,3-三氟丙烯和2-碘-3,3,3-三氟丙烯中的至少一种。

4.根据权利要求1或2所述的氟代烯烃的储存方法,其中在-20℃以上且50℃以下的温度下进行储存。

5.根据权利要求1或2所述的氟代烯烃的储存方法,所述容器的材质为锰钢。

氟代烯烃的储存方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟代烯烃的储存方法。

背景技术

[0002] 分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃(例如2-溴-3,3,3-三氟丙烯)有时作为消化剂、干式蚀刻的蚀刻气体使用(例如参见专利文献1、2)。需要说明的是,在本说明书中仅记载为“氟代烯烃”的情况下,是指“分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃”。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2014-534840号公报

[0006] 专利文献2:日本特表2017-190311号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 但是,氟代烯烃是稳定性不足的化合物,因此,可能会进行分解反应、溴原子、碘原子的脱离反应,使氟代烯烃的纯度降低。虽然也可以向氟代烯烃中添加抗氧化剂、水等稳定剂来抑制氟代烯烃的反应,但存在着因添加稳定剂而导致氟代烯烃的纯度降低的问题。

[0009] 本发明的课题在于提供一种氟代烯烃的储存方法,其中即使不添加抑制氟代烯烃的反应的稳定剂,储存中也不易发生氟代烯烃的反应,纯度不易降低。

[0010] 解决问题的手段

[0011] 为了解决上述问题,本发明的一个方案如以下的[1]~[5]所述。

[0012] [1]一种氟代烯烃的储存方法,其为分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃的储存方法,

[0013] 所述氟代烯烃为由第一通式$C_2H_pF_qX_r$表示且所述第一通式中的X表示溴原子或碘原子、p为0以上且2以下的整数、q为1以上且3以下的整数、r为1以上且3以下的整数、p+q+r为4的氟乙烯、及由第二通式$C_3H_sF_tX_u$表示且所述第二通式中的X表示溴原子或碘原子、s为0以上且4以下的整数、t为1以上且5以下的整数、u为1以上且5以下的整数、s+t+u为6的氟丙烯中的至少一种;

[0014] 所述氟代烯烃含有或不含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下而将所述氟代烯烃储存在容器内。

[0015] [2]根据[1]所述的氟代烯烃的储存方法,所述氟代烯烃还含有或不含有钠、钾、镁和钙中的至少一种作为所述金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅、以及钠、钾、镁和钙的浓度的总和为2000质量ppb以下而将所述氟代烯烃储存在容器内。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的氟代烯烃的储存方法,所述氟代烯烃为选自1-溴-1,2,2-三氟乙烯、1-溴-1-氟乙烯、1-碘-1,2,2-三氟乙烯、1-碘-1-氟乙烯、2-溴-3,3,3-三氟丙烯

和2-碘-3,3,3-三氟丙烯中的至少一种。

[0017] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的氟代烯烃的储存方法,其中在-20℃以上且50℃以下的温度下进行储存。

[0018] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的氟代烯烃的储存方法,所述容器的材质为锰钢。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,即使不添加抑制氟代烯烃的反应的稳定剂,储存中也不易发生氟代烯烃的反应,氟代烯烃的纯度不易降低。

具体实施方式

[0021] 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例,本发明并不局限于本实施方式。另外,可以对本实施方式施加各种变更或改进,施加了这样的变更或改进的实施方式也可以包含在本发明中。

[0022] 本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法是在分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃的储存方法,其中,氟代烯烃含有或不含有锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)和硅(Si)中的至少一种作为金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下而将氟代烯烃储存在容器内。

[0023] 该氟代烯烃为氟代乙烯和氟代丙烯中的至少一种。氟乙烯是第一通式$C_2H_pF_qX_r$表示的化合物,第一通式中的X表示溴原子或碘原子,p为0以上且2以下的整数,q为1以上且3以下的整数,r为1以上且3以下的整数,p+q+r为4。氟丙烯是第二通式$C_3H_sF_tX_u$表示的化合物,第二通式中的X表示溴原子或碘原子,s为0以上且4以下的整数,t为1以上且5以下的整数,u为1以上且5以下的整数,s+t+u为6。

[0024] 氟代烯烃含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质时,通过金属杂质的催化作用,例如氟代烯烃的分解反应、溴原子、碘原子从氟代烯烃的脱离反应被促进。因此,含有金属杂质的氟代烯烃例如在长时间的储存中,会生成氟代烯烃的分解产物、溴分子、碘分子,容易发生纯度的降低。

[0025] 通过本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法储存的氟代烯烃不含有金属杂质,或者即使含有其含量也少,因此,例如即使在长期储存中,氟代烯烃的分解反应、溴原子、碘原子从氟代烯烃的脱离反应也不易进行,不易生成氟代烯烃的分解产物、溴分子、碘分子。因此,不易引起氟代烯烃的纯度的降低,能够长期保持高纯度。

[0026] 因此,即使不向氟代烯烃中添加抗氧化剂、水等稳定剂,也能够长期稳定地储存氟代烯烃。另外,也不会发生因添加稳定剂而导致的氟代烯烃纯度的降低,也不会发生因添加稳定剂而导致的氟代烯烃的品质(例如,作为消化剂、蚀刻气体的品质)的降低。需要说明的是,在本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法中,可以在氟代烯烃中添加稳定剂,但本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法的优选方式是不在氟代烯烃中添加稳定剂。

[0027] 以下,对本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法进行更详细地说明。

[0028] [分子内具有溴原子或碘原子的氟代烯烃]

[0029] 本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法中的氟代烯烃为上述第一通式$C_2H_pF_qX_r$表示的氟乙烯及上述第二通式$C_3H_sF_tX_u$所示的氟丙烯中的至少一种。氟代烯烃的种类,只要满足上述条件就没有特别限制,优选上述第一通式中r为1的氟代烯烃和上述第二通式中u为1

的氟代烯烃。

[0030] 作为分子内具有溴原子的氟代烯烃的具体例,可以列举$CFBr=CH_2$(1-溴-1-氟乙烯)、CFBr=CHF、$CFBr=CF_2$(1-溴-1,2,2-三氟乙烯)、CFBr=CFBr、CFBr=CHBr、$CF_2=CHBr$、CHF=CHBr、$CFBr=CBr_2$、$CF_2=CBr_2$、$CHF=CBr_2$、$CHBr=CBr_2$、$CH_2=CBrCF_3$(2-溴-3,3,3-三氟丙烯)、$CHF=CBrCF_3$、$CHBr=CBrCF_3$、$CF_2=CBrCF_3$、$CBr_2=CBrCF_3$、$CFBr=CBrCF_3$、$CH_2=CBrCF_2Br$、$CHF=CBrCF_2Br$、$CHBr=CBrCF_2Br$、$CF_2=CBrCF_2Br$、$CBr_2=CBrCF_2Br$、$CFBr=CBrCF_2Br$、$CH_2=CBrCFBr_2$、$CHF=CBrCFBr_2$、$CHBr=CBrCFBr_2$、$CF_2=CBrCFBr_2$。

[0031] 作为分子内具有碘原子的氟代烯烃的具体例,可以列举$CFI=CH_2$(1-碘-1-氟乙烯)、CFI=CHF、$CFI=CF_2$(1-碘-1,2,2-三氟乙烯)、CFI=CFI、CFI=CHI、$CF_2=CHI$、$CHF=CHI$、$CFI=CI_2$、$CF_2=CI_2$、$CHF=CI_2$、$CHI=CI_2$、$CH_2=CICF_3$(2-碘-3,3,3-三氟丙烯)、$CHF=CICF_3$、$CHI=CICF_3$、$CF_2=CICF_3$、$CI_2=CICF_3$、$CFI=CICF_3$、$CH_2=CICF_2I$、$CHF=CICF_2I$、$CHI=CICF_2I$、$CF_2=CICF_2I$、$CI_2=CICF_2I$、$CFI=CICF_2I$、$CH_2=CICFI_2$、$CHF=CICFI_2$、$CHI=CICFI_2$、$CF_2=CICFI_2$。

[0032] 这些氟代烯烃可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,上述氟代烯烃的一部分存在顺式-反式异构体,顺式型、反式型中的任一种氟代烯烃均可以用于本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法。

[0033] 在将氟代烯烃储存于容器时,可以将仅由氟代烯烃构成的气体储存于容器中,也可以将含有氟代烯烃和惰性稀释气体的混合气体储存于容器中。另外,也可以使氟代烯烃的一部分或全部液化而储存于容器中。作为稀释气体,使用氮气(N_2)、氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)和氙(Xe)中的至少一种。稀释气体的含量相对于储存在容器中的气体的总量优选为90体积%以下,更优选为50体积%以下。

[0034] (容器)

[0035] 关于储存氟代烯烃的容器,只要能够收纳并密封氟代烯烃,则形状、大小、材质等没有特别限制。容器的材质可以采用金属、陶瓷、树脂等。作为金属的例子,可以列举锰钢、不锈钢、ハステロイ(注册商标)、インコネル(注册商标)等。

[0036] (金属杂质)

[0037] 本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法中的氟代烯烃含有或不含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质,但在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下而储存在容器内,因此可发挥上述的作用效果。即,氟代烯烃的分解反应、溴原子、碘原子从氟代烯烃的脱离反应难以进行,难以生成氟代烯烃的分解产物、溴分子、碘分子。

[0038] 此处,上述不含有是指无法利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行定量的情况。另外,本发明中的锰、钴、镍和硅等金属包含金属原子和金属离子。

[0039] 为了抑制储存中进行氟代烯烃的分解反应、溴原子、碘原子从氟代烯烃的脱离反应,氟代烯烃所含有的锰、钴、镍和硅的浓度之和需要为1000质量ppb以下,优选为500质量ppb以下,更优选为100质量ppb以下。

[0040] 为了进一步抑制储存中的上述分解反应、上述脱离反应,氟代烯烃所含有的锰、钴、镍和硅的浓度分别优选为300质量ppb以下、更优选为100质量ppb以下。

[0041] 需要说明的是,锰、钴、镍和硅的浓度之和可以为1质量ppb以上。

[0042] 氟代烯烃中的锰、钴、镍和硅等金属杂质的浓度可以通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)来定量。

[0043] 为了进一步抑制储存中的上述分解反应、上述脱离反应,优选将氟代烯烃中的锰、钴、镍和硅的浓度与钠(Na)、钾(K)、镁(Mg)和钙(Ca)的浓度一起设定为低浓度。

[0044] 即,优选氟代烯烃含有或不含有锰、钴、镍和硅中的至少一种作为金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅的浓度之和为1000质量ppb以下,除此之外,进一步含有或不含有钠、钾、镁和钙中的至少一种作为上述金属杂质,在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅、以及钠、钾、镁和钙的浓度的总和为2000质量ppb以下而储存氟代烯烃。

[0045] 在上述含有的情况下使锰、钴、镍和硅、以及钠、钾、镁和钙的浓度的总和更优选设定为1000质量ppb以下,进一步优选设定为500质量ppb以下。

[0046] 需要说明的是,锰、钴、镍和硅、以及钠、钾、镁和钙的浓度的总和可以为2质量ppb以上。

[0047] 进而,为了进一步抑制储存中的上述脱离反应,优选与氟代烯烃中的锰、钴、镍和硅的浓度以及钠、钾、镁和钙的浓度一起,将铜(Cu)、锌(Zn)和铝(Al)的浓度也设定为低浓度。

[0048] 即,氟代烯烃含有锰、钴、镍和硅中的至少一种以及钠、钾、镁和钙中的至少一种作为金属杂质,并且还含有铜、锌和铝中的至少一种作为金属杂质时,优选使所含有的这些全部金属杂质的浓度之和为3000质量ppb以下而储存氟代烯烃。所含有的这些全部金属杂质的浓度之和更优选设为1500质量ppb以下,进一步优选设为1000质量ppb以下。

[0049] 上述金属杂质有时以金属单质、金属化合物、金属卤化物、金属络合物的形式含有在氟代烯烃中。作为氟代烯烃中的金属杂质的形态,可以列举微粒、液滴、气体等。需要说明的是,据认为锰、钴、镍和硅源自合成氟代烯烃时使用的原料、反应器、精制装置等而混入氟代烯烃中。

[0050] (金属杂质的浓度低的氟代烯烃的制造方法)

[0051] 制造金属杂质浓度低的氟代烯烃的方法没有特别限制,例如可以举出从金属杂质浓度高的氟代烯烃中除去金属杂质的方法。从氟代烯烃中除去金属杂质的方法没有特别限制,可以采用公知的方法。例如,可以列举使用过滤器的方法、使用吸附剂的方法、蒸馏。

[0052] 为了避免金属成分混入氟代烯烃,使氟代烯烃气体选择性地通过的过滤器的材质优选为树脂,特别优选为聚四氟乙烯。过滤器的平均孔径优选为0.01μm以上且30μm以下,更优选为0.1μm以上且10μm以下。平均孔径在上述范围内时,可以充分地除去金属杂质的同时,能够确保氟代烯烃气体的充足流量而实现高生产率。

[0053] 通过过滤器的氟代烯烃气体的流量优选每1cm^{2}过滤器面积为3mL/min以上且300mL/min以下,更优选为10mL/min以上且50mL/min以下。如果氟代烯烃气体的流量在上述范围内,则可以抑制氟代烯烃气体成为高压,氟代烯烃气体的泄漏风险降低,并且能够实现高生产率。

[0054] (储存时的压力条件)

[0055] 本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法中的储存时的压力条件,只要能够将氟代烯烃密闭储存在容器内就没有特别限制,优选设定为0.01MPa以上且5MPa以下,更优选设定为0.05MPa以上且3MPa以下。如果压力条件在上述的范围内,则在将容器与干蚀刻装置连接

时,能够不加湿地使氟代烯烃流通。

[0056] (储存时的温度条件)

[0057] 本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法中的储存时的温度条件,没有特别限制,优选设定为-20℃以上且50℃以下,更优选设定为0℃以上且40℃以下。若储存时的温度为-20℃以上,则不易发生容器的变形,因此容器的气密性失去而导致氧、水等混入容器内的可能性低。若混入氧、水等,则有可能促进氟代烯烃的聚合反应、分解反应。另一方面,如果储存时的温度为50℃以下,则可以抑制氟代烯烃的聚合反应、分解反应。

[0058] (蚀刻)

[0059] 用本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法储存的氟代烯烃可以作为蚀刻气体使用。而且,用本实施方式涉及的氟代烯烃的储存方法储存的含有氟代烯烃的蚀刻气体可以用于使用等离子体的等离子体蚀刻、不使用等离子体的无等离子体蚀刻中的任一种。

[0060] 作为等离子体蚀刻,例如可以列举反应性离子蚀刻(RIE:Reactive Ion Etching)、电感耦合型等离子体(ICP:Inductively Coupled Plasma)蚀刻、电容耦合型等离子体(CCP:Capacitively Coupled Plasma)蚀刻、电子回旋共振(ECR:Electron Cyclotron Resonance)等离子体蚀刻、微波等离子体蚀刻。

[0061] 另外,在等离子体蚀刻中,可以在设置有被蚀刻构件的腔室内产生等离子体,也可以将等离子体产生室与设置有被蚀刻构件的腔室分开(即,也可以使用远程等离子体)。

[0062] 实施例

[0063] 以下示出实施例和比较例,对本发明进行更具体地说明。制备含有不同浓度的金属杂质的氟代烯烃。以下对氟代烯烃的制备例进行说明。

[0064] (制备例1)

[0065] 准备1个锰钢制的容量为10L的气瓶和4个锰钢制的可密闭的容量为1L的气缸。将这些气缸依次称为气缸A、气缸B、气缸C、气缸D。在气瓶中填充1-溴-1,2,2-三氟乙烯5000g,冷却至0℃,由此使其液化,在大致100kPa的状态下形成液相部和气相部。对于气缸A、B、C、D,用真空泵将内部减压至1kPa以下后,冷却至-78℃。

[0066] 从气瓶的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体500g,使其通过过滤器后,在减压状态的气缸A中于-78℃使其液化而捕集。上述过滤器是フロン工业株式会社制造的PTFE过滤器,其外径为50mm,厚度为80μm,平均孔径为0.3μm。对于通过过滤器时气体的流量,利用质量流量控制器控制为500mL/min。捕集于气缸A中的1-溴-1,2,2-三氟乙烯的量为492g。

[0067] 将捕集于气缸A中的1-溴-1,2,2-三氟乙烯作为样品1-1。捕集于气缸A中的1-溴-1,2,2-三氟乙烯由气相和液相构成。将该气相部从上侧出口抽出,利用电感耦合等离子体质谱仪测定各种金属杂质的浓度。将结果示于表1中。

[0068] 需要说明的是,使用电感耦合等离子体质谱仪测定各种金属杂质浓度的方法的详细情况如下所述。

[0069] 一边使气缸A的液相的1-溴-1,2,2-三氟乙烯在20℃气化,一边从其气相部抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯气体,使之以100mL/min的流量从100g浓度为1mol/L的硝酸水溶液中通过,进行鼓泡。通过该鼓泡,使1-溴-1,2,2-三氟乙烯与硝酸水溶液接触,使硝酸水溶液吸收金属杂质。鼓泡后的硝酸水溶液的质量为80g(M1)。另外,鼓泡前后气缸A的质量差为50g

(M2)。

[0070] 采集鼓泡后的硝酸水溶液10g(M3),使用容量瓶通过超纯水稀释至100mL(V)。利用电感耦合等离子体质谱仪测定稀释后的硝酸水溶液中各种金属原子的浓度,通过该测定值(c1,单位:g/mL)和下述式算出1-溴-1,2,2-三氟乙烯中各种金属原子的浓度(C,单位:g/g)。

[0071] C＝{(c1×V)×(M1/M3)}/M2

[0072]

表1

	Mn	Co	Ni	Si	合计	Na	K	Mg	Ca	合计	全部金属杂质的合计
样品1-1	5	2	1	3	11	—	—	—	—	—	11
样品1-2	23	20	16	19	78	—	—	—	—	—	78
样品1-3	222	256	165	156	799	214	208	171	178	771	1570
样品1-4	442	429	359	389	1619	—	—	—	—	—	1619

*)数值的单位为质量ppb。另外,“—”表示未测定。

[0073] 接着,将气缸A冷却至约0℃,形成液相部和气相部,从气缸A的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体100g,向减压状态的气缸B移送。进而,从气瓶中抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体10g,移送至减压状态的气缸B。然后,将气缸B升温至室温并静置24小时。将静置后的1-溴-1,2,2-三氟乙烯作为样品1-2。从静置后的气缸B的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体,使用电感耦合等离子体质谱仪,与上述同样地测定各种金属杂质的浓度。将结果示于表1中。

[0074] 同样地,从气缸A的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体100g,向减压状态的气缸C移送。进而,从气瓶中抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体100g,移送至减压状态的气缸C。然后,将气缸C升温至室温并静置24小时。将静置后的1-溴-1,2,2-三氟乙烯作为样品1-3。从静置后的气缸C的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体,使用电感耦合等离子体质谱仪,与上述同样地测定各种金属杂质的浓度。将结果示于表1中。

[0075] 同样地,从气缸A的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体100g,向减压状态的气缸D移送。进而,从气瓶抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体200g,移送至减压状态的气缸D。然后,将气缸D升温至室温并静置24小时。将静置后的1-溴-1,2,2-三氟乙烯作为样品1-4。从静置后的气缸D的存在气相部的上侧出口抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体,使用电感耦合等离子体质谱仪,与上述同样地测定各种金属杂质的浓度。将结果示于表1中。

[0076] (制备例2)

[0077] 使用1-溴-1-氟乙烯作为氟代烯烃,将气缸A的气体向气缸B输送时的气缸A的温度设定为10℃,除此之外,进行与制备例1同样的操作,制备样品2-1～2-4。然后,通过与制备例1同样的方法,利用电感耦合等离子体质谱仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。将结果示于表2中。

[0078]

表2

	Mn	Co	Ni	Si	合计	Na	K	Mg	Ca	合计	全部金属杂质的合计
样品2-1	6	3	2	3	14	—	—	—	—	—	14
样品2-2	25	21	17	17	80	—	—	—	—	—	80
样品2-3	219	209	170	172	770	191	167	189	222	769	1539
样品2-4	420	417	330	369	1536	—	—	—	—	—	1536

*)数值的单位为质量ppb。另外，“—”表示未测定。

[0079] (制备例3)

[0080] 使用2-溴-3,3,3-三氟丙烯作为氟代烯烃,将气缸A的气体向气缸B输送时的气缸A的温度设定为30℃,除此之外,进行与制备例1同样的操作,制备样品3-1～3-4。然后,通过与制备例1同样的方法,利用电感耦合等离子体质谱仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。将结果示于表3。

[0081]

表3

	Mn	Co	Ni	Si	合计	Na	K	Mg	Ca	合计	全部金属杂质的合计
样品3-1	2	3	3	4	12	—	—	—	—	—	12
样品3-2	25	21	18	16	80	—	—	—	—	—	80
样品3-3	217	188	212	251	868	212	210	176	188	786	1654
样品3-4	417	428	350	347	1542	—	—	—	—	—	1542

*)数值的单位为质量ppb。另外，“—”表示未测定。

[0082] (制备例4)

[0083] 使用1-碘-1,2,2-三氟乙烯作为氟代烯烃,将气缸A的气体向气缸B输送时的气缸A的温度设定为30℃,除此之外,进行与制备例1同样的操作,制备样品4-1～4-4。然后,通过与制备例1同样的方法,利用电感耦合等离子体质谱仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。将结果示于表4中。

[0084]

表4

	Mn	Co	Ni	Si	合计	Na	K	Mg	Ca	合计	全部金属杂质的合计
样品4-1	5	3	1	5	14	—	—	—	—	—	14
样品4-2	30	22	18	20	90	—	—	—	—	—	90
样品4-3	230	218	193	202	843	255	220	193	205	873	1716
样品4-4	453	441	354	412	1660	—	—	—	—	—	1660

*)数值的单位为质量ppb。另外，“—”表示未测定。

[0085] (实施例1)

[0086] 将密闭的气缸A在20℃静置30天后,从气缸A的气相部抽出1-溴-1,2,2-三氟乙烯的气体,利用气相色谱和拉曼光谱法进行分析,对样品1-1中存在的1-溴-1,2,2-三氟乙烯的分解产物、溴分子、碘分子的浓度进行定量。其结果是分解生成物、溴分子、碘分子均未检出。

[0087] 需要说明的是,气相色谱的测定条件如下所述。

[0088] 气相色谱仪:株式会社岛津制作所制GC-2014

[0089] 柱:Carbopack B_1％sp-1000

[0090] 注射温度:200℃

[0091] 柱温:100℃

[0092] 检测器:FID

[0093] 检测器的温度:200℃

[0094] 载气:氦气

[0095] 检测限:1质量ppm

[0096] (实施例2～12和比较例1～4)

[0097] 将实施例2～12和比较例1～4中的分析对象和分析结果以与实施例1的对比的方式示于表5中。即,除了表5所示的项目以外,通过与实施例1相同的操作进行分析。需要说明的是,在气相色谱中,将与原来的氟代烯烃相比位于低分子量侧的全部峰的合计面积相对于原来的氟代烯烃(例如实施例1中为1-溴-1,2,2-三氟乙烯)的峰的面积之比(％)示于表5中。

[0098]

表 5

	样品/气缸	氟代烯烃	分解产物的浓度（峰面积之比<%>）	结果
实施例 1	1-1/A	1-溴-1,2,2-三氟乙烯	未检出	（－）
实施例 2	1-2/B	同上	未检出	（－）
实施例 3	1-3/C	同上	未检出	（－）
比较例 1	1-4/D	同上	98	（＋）
实施例 4	2-1/A	1-溴-1-氟乙烯	未检出	（－）
实施例 5	2-2/B	同上	未检出	（－）
实施例 6	2-3/C	同上	未检出	（－）
比较例 2	2-4/D	同上	26	（＋）
实施例 7	3-1/A	2-溴-3,3,3-三氟丙烯	未检出	（－）
实施例 8	3-2/B	同上	未检出	（－）
实施例 9	3-3/C	同上	未检出	（－）
比较例 3	3-4/D	同上	45	（＋）
实施例 10	4-1/A	1-碘-1,2,2-三氟乙烯	未检出	（－）
实施例 11	4-2/B	同上	未检出	（－）
实施例 12	4-3/C	同上	未检出	（－）
比较例 4	4-4/D	同上	210	（＋）

（－）：未检出分解产物。
（＋）：检出分解产物。