



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116323527 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202180069510.2

(22) 申请日 2021.10.08

(30) 优先权数据

2020-173921 2020.10.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/037428 2021.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/080274 JA 2022.04.21

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木淳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.

C07C 21/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

氟-2-丁烯的保存方法

(57) 摘要

提供一种在保存中不易进行异构化反应的氟-2-丁烯的保存方法。由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,并且通式中的x为0以上7以下,y为1以上8以下,x+y为8的氟-2-丁烯,含有或者不含有铬、钼、铁、锌和铝中的至少一种作为金属杂质。将所述含有时的铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和设为1000质量ppb以下,而将该氟-2-丁烯保存在容器内。

1. 一种氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,所述通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下,并且x+y为8,

使所述氟-2-丁烯不含有铬、钼、铁、锌和铝中的任一种作为金属杂质而将所述氟-2-丁烯保存在容器内,

或者在所述氟-2-丁烯含有铬、钼、铁、锌和铝中的至少一种时,将铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和设为1000质量ppb以下,而将所述氟-2-丁烯保存在容器内。

2. 根据权利要求1所述的氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯是选自Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯和E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的氟-2-丁烯的保存方法,在-20℃以上且50℃以下的温度下保存。

氟-2-丁烯的保存方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟-2-丁烯的保存方法。

背景技术

[0002] 专利文献1、2等公开的不饱和氟碳化合物被用作干蚀刻的蚀刻气体。在不饱和氟碳化合物之中,氟-2-丁烯作为可在最尖端的干蚀刻工艺中使用的蚀刻气体受到关注。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利公报第6451810号

[0006] 专利文献2:日本专利公开公报2019年第034972号

发明内容

[0007] 但是,氟-2-丁烯存在Z型、E型的几何异构体,在长期保存中可能会进行异构化反应。

[0008] 本发明的课题是提供一种在保存中不易进行异构化反应的氟-2-丁烯的保存方法。

[0009] 为了解决上述课题,本发明的一方案如以下的[1]~[3]所述。

[0010] [1]一种氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,所述通式中的x为0以上且7以下,y为1以上且8以下,并且x+y为8,

[0011] 使所述氟-2-丁烯不含有铬、钼、铁、锌和铝中的任一种作为金属杂质而将所述氟-2-丁烯保存在容器内,

[0012] 或者在所述氟-2-丁烯含有铬、钼、铁、锌和铝中的至少一种时,将铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和设为1000质量ppb以下,而将所述氟-2-丁烯保存在容器内。

[0013] [2]根据[1]所述的氟-2-丁烯的保存方法,所述氟-2-丁烯是选自Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯、Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯和E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯中的至少一种。

[0014] [3]根据[1]或[2]所述的氟-2-丁烯的保存方法,在-20℃以上且50℃以下的温度下保存。

[0015] 根据本发明,在保存中不易进行氟-2-丁烯的异构化反应。

具体实施方式

[0016] 以下,对本发明一实施方式进行说明。再者,本实施方式表示本发明的一例,本发明并不限于本实施方式。另外,可以对本实施方式施加各种变更或改良,施加了这样的变更或改良后的方式也包含在本发明中。

[0017] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法,是由通式 $C_4H_xF_y$ 表示,通式中的x为0以上且7

以下, y 为 1 以上且 8 以下并且 $x+y$ 为 8 的氟-2-丁烯的保存方法, 使氟-2-丁烯含有或不含有铬 (Cr)、钼 (Mo)、铁 (Fe)、锌 (Zn) 和铝 (Al) 中的至少一种作为金属杂质, 在含有所述金属杂质时, 将铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和设为 1000 质量 ppb 以下而将氟-2-丁烯保存在容器内。

[0018] 如果氟-2-丁烯含有铬、钼、铁、锌和铝中的至少一种作为金属杂质, 则因金属杂质的催化作用而促进氟-2-丁烯的异构化反应。因此, 含有金属杂质的氟-2-丁烯恐怕会在保存中进行异构化反应, 使纯度降低。

[0019] 通过本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法保存的氟-2-丁烯, 不含有金属杂质, 或者即使含有金属杂质其含量也少, 因此即使长期保存也不易进行异构化反应, 不易引起纯度降低。因此, 能够长期稳定地保存氟-2-丁烯。

[0020] 在专利文献 1、2 公开的技术中, 并未考虑不饱和氟碳化合物中的金属杂质浓度。因此, 根据专利文献 1、2 公开的技术保存氟-2-丁烯的情况下, 氟-2-丁烯的异构化反应被金属杂质促进。结果, 氟-2-丁烯在保存中进行异构化反应, 使纯度降低。

[0021] 以下, 对本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法更详细地说明。

[0022] [氟-2-丁烯]

[0023] 本实施方式的氟-2-丁烯由通式 $C_4H_xF_y$ 表示, 并且满足通式中的 x 为 0 以上且 7 以下, y 为 1 以上且 8 以下和 $x+y$ 为 8 这 3 个条件。氟-2-丁烯的种类只要满足上述条件就没有特别限定。

[0024] 作为氟-2-丁烯的具体例, 可举出 (Z) -CHF₂-CF=CF-CF₃、(E) -CHF₂-CF=CF-CF₃、(Z) -CF₃-CH=CF-CF₃、(E) -CF₃-CH=CF-CF₃、(Z) -CH₂F-CF=CF-CF₃、(E) -CH₂F-CF=CF-CF₃、(Z) -CHF₂-CH=CF-CF₃、(E) -CHF₂-CH=CF-CF₃、(Z) -CHF₂-CF=CF-CHF₂、(E) -CHF₂-CF=CF-CHF₂、(Z) -CF₃-CH=CH-CF₃、(E) -CF₃-CH=CH-CF₃、(Z) -CH₃-CF=CF-CF₃、(E) -CH₃-CF=CF-CF₃、(Z) -CH₂F-CH=CF-CF₃、(E) -CH₂F-CH=CF-CF₃、(Z) -CH₂F-CF=CH-CF₃、(E) -CH₂F-CF=CH-CF₃、(Z) -CH₂F-CF=CF-CHF₂、(E) -CH₂F-CF=CF-CHF₂、(Z) -CHF₂-CH=CH-CF₃、(E) -CHF₂-CH=CH-CF₃、(Z) -CHF₂-CF=CH-CHF₂、(E) -CHF₂-CF=CH-CHF₂、(Z) -CH₃-CH=CF-CF₃、(E) -CH₃-CH=CF-CF₃、(Z) -CH₃-CF=CH-CF₃、(E) -CH₃-CF=CH-CF₃、(Z) -CH₃-CF=CF-CHF₂、(E) -CH₃-CF=CF-CHF₂、(Z) -CH₂F-CH=CH-CF₃、(E) -CH₂F-CH=CH-CF₃、(Z) -CH₂F-CH=CF-CHF₂、(E) -CH₂F-CH=CF-CHF₂、(Z) -CH₂F-CF=CH-CHF₂、(E) -CH₂F-CF=CH-CHF₂、(Z) -CH₂F-CF=CF-CH₂F、(E) -CH₂F-CF=CF-CH₂F、(Z) -CHF₂-CH=CH-CHF₂、(E) -CHF₂-CH=CH-CHF₂、(Z) -CH₃-CH=CH-CF₃、(E) -CH₃-CH=CH-CF₃、(Z) -CH₃-CH=CF-CHF₂、(E) -CH₃-CH=CF-CHF₂、(Z) -CH₃-CF=CH-CHF₂、(E) -CH₃-CF=CH-CHF₂、(Z) -CH₃-CF=CF-CH₂F、(E) -CH₃-CF=CF-CH₂F、(Z) -CH₂F-CF=CH-CH₂F、(E) -CH₂F-CF=CH-CH₂F、(Z) -CH₂F-CH=CH-CHF₂、(E) -CH₂F-CH=CH-CHF₂、(Z) -CH₃-CH=CH-CHF₂、(E) -CH₃-CH=CH-CHF₂、(Z) -CH₃-CH=CF-CH₂F、(E) -CH₃-CH=CF-CH₂F、(Z) -CH₃-CF=CH-CH₂F、(E) -CH₃-CF=CH-CH₂F、(Z) -CH₃-CF=CF-CH₃、(E) -CH₃-CF=CF-CH₃、(Z) -CH₂F-CH=CH-CH₂F、(E) -CH₂F-CH=CH-CH₂F、(Z) -CH₃-CH=CH-CH₂F、(E) -CH₃-CH=CH-CH₂F、(Z) -CH₃-CH=CF-CH₃、(E) -CH₃-CH=CF-CH₃。

[0025] 这些氟-2-丁烯可以单独使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。另外, 在上述氟-2-丁烯中, 如上所述存在 E/Z 几何异构体, 但上述几何异构体中的任一种氟-2-丁烯都可以用于本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法。

[0026] 在容器中保存氟-2-丁烯时, 可以将仅由氟-2-丁烯构成的气体保存在容器中, 也

可以将含有氟-2-丁烯和稀释气体的混合气体保存在容器中。作为稀释气体,可以使用选自氮气(N₂)、氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)和氙(Xe)中的至少一种。相对于容器中保存的气体的总量,稀释气体的含量优选为90体积%以下,更优选为50体积%以下。

[0027] [容器]

[0028] 关于保存氟-2-丁烯的容器,只要能够收纳并密封氟-2-丁烯,其形状、大小、材质等就没有特别限定。容器的材质可以采用金属、陶瓷、树脂等。作为金属的例子,可举出锰钢、不锈钢、HASTELLOY(注册商标)、INCONEL(注册商标)等。

[0029] [金属杂质]

[0030] 本实施方式的氟-2-丁烯,含有或不含有铬、钼、铁、锌和铝中的至少一种作为金属杂质,在含有上述金属杂质时,将铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和设为1000质量ppb以下而将其保存在容器内,因此,如上所述,不易促进氟-2-丁烯的异构化反应,其结果,在保存中氟-2-丁烯的异构化反应不易进行。在此,不含有上述金属杂质是指无法用电感耦合等离子体质量分析仪(ICP-MS)定量的情况。

[0031] 为了在保存中使氟-2-丁烯的异构化反应不易进行,氟-2-丁烯含有的铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和需要为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。

[0032] 为了更加抑制保存中的氟-2-丁烯的异构化反应进行,氟-2-丁烯含有的铬、钼、铁、锌和铝的浓度分别优选为300质量ppb以下,更优选为100质量ppb以下。其中,氟-2-丁烯含有的铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和如上所述。

[0033] 再者,氟-2-丁烯含有的铬、钼、铁、锌和铝的浓度之和也可以为1质量ppb以上。

[0034] 氟-2-丁烯中的铬、钼、铁、锌、铝等金属杂质的浓度可以用电感耦合等离子体质量分析仪(ICP-MS)进行定量。

[0035] 上述金属杂质有时以金属单质、金属化合物、金属卤化物、金属络合物的形式包含在氟-2-丁烯中。其中,已知金属卤化物更加促进异构化反应。氟-2-丁烯中所含的微量卤化氢与金属可能在保存氟-2-丁烯的容器内反应,生成金属卤化物。

[0036] 作为氟-2-丁烯中的金属杂质的形态,可举出微粒、液滴、气体等。再者,认为铬、钼、铁、锌和铝来源于合成氟-2-丁烯时使用的原料、反应器、精制装置等而混入到氟-2-丁烯中。

[0037] [金属杂质的浓度低的氟-2-丁烯的制造方法]

[0038] 制造金属杂质的浓度低的氟-2-丁烯的方法没有特别限定,例如可举出从金属杂质的浓度高的氟-2-丁烯中除去金属杂质的方法。从氟-2-丁烯中除去金属杂质的方法没有特别限定,可以采用公知方法。例如,可举出使用过滤器的方法、使用吸附剂的方法、蒸馏。

[0039] 为了避免金属成分混入氟-2-丁烯中,选择性地使氟-2-丁烯气体通过的过滤器的材质优选树脂,特别优选聚四氟乙烯。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。平均孔径若在上述范围内,则能够充分除去金属杂质,同时能够确保氟-2-丁烯气体的充分流量而实现高生产率。

[0040] 通过过滤器的氟-2-丁烯气体的流量优选为100mL/分钟以上且5000mL/分钟以下,更优选为300mL/分钟以上且1000mL/分钟以下。或者,通过过滤器的氟-2-丁烯气体的线速度优选为3m/小时以上且150m/小时以下,更优选为9m/小时以上且30m/小时以下。氟-2-丁

烯气体的流量或线速度若在上述范围内,则可抑制氟-2-丁烯气体成为高压,氟-2-丁烯气体的泄漏风险降低,同时能够实现高生产率。

[0041] [保存时的压力条件]

[0042] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法中的保存时的压力条件只要能够将氟-2-丁烯密闭保存在容器内就没有特别限定,优选为0.05MPa以上且5MPa以下,更优选为0.1MPa以上且3MPa以下。压力条件若在上述范围内,则在将容器与干蚀刻装置连接时能够不加热地使氟-2-丁烯流通。

[0043] [保存时的温度条件]

[0044] 本实施方式的氟-2-丁烯的保存方法中的保存时的温度条件没有特别限定,优选为-20℃以上且50℃以下,更优选为0℃以上且40℃以下。保存时的温度若为-20℃以上,则容器不易产生变形,因此容器失去气密性从而氧气、水等混入容器内的可能性低。如果混入氧气、水等,则可能促进氟-2-丁烯的聚合反应、分解反应。另一方面,保存时的温度若为50℃以下,则可抑制氟-2-丁烯的聚合反应、分解反应。

[0045] [蚀刻]

[0046] 本实施方式的氟-2-丁烯可以用作蚀刻气体。在制造具备含有硅(Si)的膜的半导体时的蚀刻工艺中,使用含有本实施方式的氟-2-丁烯的蚀刻气体的情况下,由于在掩模和侧壁上形成保护膜,因此蚀刻的选择性提高。

[0047] 另外,含有本实施方式的氟-2-丁烯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。

[0048] 作为等离子体蚀刻,例如可举出反应性离子蚀刻(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。

[0049] 另外,在等离子体蚀刻中,等离子体可以在设置有被蚀刻构件的腔室内产生,也可以将等离子体产生室和设置被蚀刻构件的腔室分开(即也可以使用远程等离子体)。

[0050] 实施例

[0051] 以下示出实施例和比较例,更具体地说明本发明。制备以各种浓度含有金属杂质的氟-2-丁烯。以下说明氟-2-丁烯的制备例。

[0052] (制备例1)

[0053] 准备1个锰钢制的容量10L的气瓶和4个锰钢制的容量1L的气缸(cylinder)。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5000g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(沸点:33℃),通过冷却到10℃使其液化,在大致100kPa的状态下形成液相部和气相部。气缸A、B、C、D在用真空泵将内部减压到1kPa以下后冷却到-78℃。

[0054] 从气瓶的气相部存在的上侧出口抽出500g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,使其通过过滤器后,收集到减压状态的气缸A中。该过滤器是フロン工業(FLON INDUSTRY)株式会社制的PTFE过滤器,其外径为50mm,厚度为80μm,平均孔径为0.3μm。通过过滤器时的气体流量由质量流量控制器控制为500mL/分钟。收集到气缸A中的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体量为491g。

[0055] 将收集到气缸A中的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-1。将收集到气缸A中

的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体从上侧出口抽出,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各种金属杂质的浓度。结果如表1所示。再者,电感耦合等离子体质量分析的条件如下。

[0056] 电感耦合等离子体质量分析仪:安捷伦科技株式会社制的Agilent 7900ICP-MS

[0057] 等离子体感应线圈的功率:1600W

[0058] 取样深度:8mm

[0059] 载气流量:0.7L/分

[0060] 第一离子透镜施加电压:+5.5V

[0061] 第二离子透镜施加电压:-100V

[0062] 试料溶液:浓度20容量%的硝酸

[0063] 表1

[0064]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
样品1-1	3	2	6	6	5	22
样品1-2	21	19	24	25	22	111
样品1-3	165	161	188	187	174	875
样品1-4	311	307	322	324	321	1585

[0065] *)数值的单位是质量ppb

[0066] 接着,将气缸A升温到约10℃,形成液相部和气相部,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸B移送。进而,从气瓶抽出10g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸B移送。然后,将气缸B升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-2。从静置后的气缸B的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各种金属杂质的浓度。结果如表1所示。

[0067] 同样地,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸X移送。进而,从气瓶抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸C移送。然后,将气缸X升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-3。从静置后的气缸C的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各种金属杂质的浓度。结果如表1所示。

[0068] 同样地,从气缸A的气相部存在的上侧出口抽出100g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸D移送。进而,从气瓶抽出200g的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,向减压状态的气缸D移送。然后,将气缸D升温至室温,静置24小时。将静置后的Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为样品1-4。从静置后的气缸D的气相部存在的上侧出口抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各种金属杂质的浓度。结果如表1所示。

[0069] (制备例2)

[0070] 使用E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品2-1~2-4。然后,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。结果如表2所示。

[0071] 表2

[0072]		Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
	样品2-1	2	4	7	6	7	26
	样品2-2	17	21	28	24	29	119
	样品2-3	132	157	191	186	192	858
	样品2-4	289	307	337	326	335	1594

[0073] *)数值的单位是质量ppb。

[0074] (制备例3)

[0075] 使用Z-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品3-1~3-4。然后,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。结果如表3所示。

[0076] 表3

[0077]		Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
	样品3-1	3	3	6	7	8	27
	样品3-2	12	14	25	29	31	111
	样品3-3	128	131	188	193	200	840
	样品3-4	280	289	311	331	347	1558

[0078] *)数值的单位是质量ppb。

[0079] (制备例4)

[0080] 使用E-1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品4-1~4-4。然后,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。结果如表4所示。

[0081] 表4

[0082]		Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
	样品4-1	5	3	7	7	8	30
	样品4-2	21	15	27	27	33	123
	样品4-3	138	128	192	190	202	850
	样品4-4	290	276	339	332	349	1586

[0083] *)数值的单位是质量ppb。

[0084] (制备例5)

[0085] 使用Z-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品5-1~5-4。然后,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。结果如表5所示。

[0086] 表5

[0087]		Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
	样品5-1	7	6	9	6	9	37
	样品5-2	26	24	35	21	34	140
	样品5-3	144	137	210	184	203	878
	样品5-4	302	300	353	318	350	1623

[0088] *)数值的单位是质量ppb。

[0089] (制备例6)

[0090] 使用E-1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯作为氟-2-丁烯,除此以外进行与制备例1同样的操作,制备样品6-1~6-4。然后,用电感耦合等离子体质量分析仪测定各个样品的各种金属杂质的浓度。结果如表6所示。

[0091] 表6

[0092]

	Cr	Mo	Fe	Zn	Al	合计
样品6-1	5	6	6	8	8	33
样品6-2	21	25	27	32	31	136
样品6-3	138	138	153	202	201	832
样品6-4	288	301	312	322	336	1559

[0093] *)数值的单位是质量ppb。

[0094] (实施例1)

[0095] 将气缸A在20℃静置30天后,从气缸A的气相部抽出Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的气体,通过气相色谱分析,对样品1-1中的E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的浓度进行定量。结果,未检测到E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,即未检测到Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的异构化反应的生成物。

[0096] 另外,气相色谱法的测定条件如下所述。

[0097] 气相色谱仪:株式会社岛津制作所制GC-2014

[0098] 管柱:CarbopackB phase1%sp-1000

[0099] 注入温度:200℃

[0100] 管柱温度:150℃

[0101] 检测器:FID

[0102] 检测器温度:200℃

[0103] 载气:氮

[0104] 检测极限:1质量ppm

[0105] (实施例2~18和比较例1~6)

[0106] 将实施例2~18和比较例1~6中的分析对象和分析结果,用与实施例1的对比来示于表7。即,除了表7所示的项目以外,用与实施例1同等的操作进行分析。

[0107] 表7

[0108]

	样品/ 气缸	氟-2-丁烯	几何异构体的浓度 (质量%)
实施例1	1-1/A	Z-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯	未检测到
实施例2	1-2/B	同上	未检测到
实施例3	1-3/C	同上	未检测到
比较例1	1-4/D	同上	2
实施例4	2-1/A	E-1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯	未检测到
实施例5	2-2/B	同上	未检测到
实施例6	2-3/C	同上	未检测到
比较例2	2-4/D	同上	5
实施例7	3-1/A	Z-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-七氟-2-丁烯	未检测到
实施例8	3-2/B	同上	未检测到
实施例9	3-3/C	同上	未检测到
比较例3	3-4/D	同上	2
实施例10	4-1/A	E-1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-七氟-2-丁烯	未检测到
实施例11	4-2/B	同上	未检测到
实施例12	4-3/C	同上	未检测到
比较例4	4-4/D	同上	6
实施例13	5-1/A	Z-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-八氟-2-丁烯	未检测到
实施例14	5-2/B	同上	未检测到
实施例15	5-3/C	同上	未检测到
比较例5	5-4/D	同上	3
实施例16	6-1/A	E-1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-八氟-2-丁烯	未检测到
实施例17	6-2/B	同上	未检测到
实施例18	6-3/C	同上	未检测到
比较例6	6-4/D	同上	5