

(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  
2024年12月12日(12.12.2024)

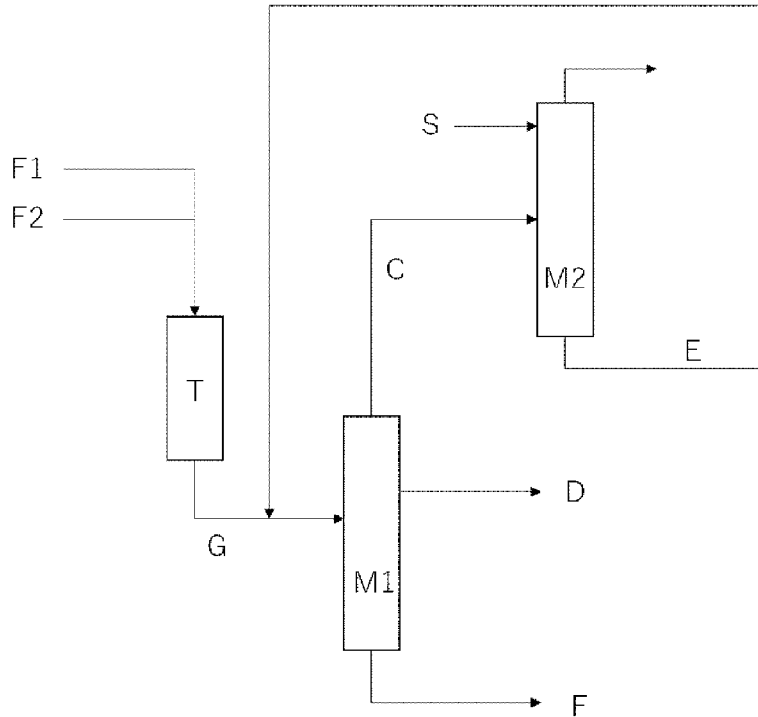


(10) 国際公開番号  
**WO 2024/252819 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C07C 17/38 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)  
C07C 17/383 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016135
- (22) 国際出願日: 2024年4月24日(24.04.2024)
- (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 2023-095062 2023年6月8日(08.06.2023) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三竹 覚人 (MITAKE, Akihito);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).  
塩田 英史 (SHIOTA, Hidefumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING VINYLIDENE FLUORIDE, AND METHOD FOR PRODUCING VINYLIDENE FLUORIDE

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデンの分離方法、及び、フッ化ビニリデンの製造方法



(57) Abstract: This method for separating vinylidene fluoride includes a separation step in which a first gas containing methane and vinylidene fluoride is brought into contact with a first liquid containing at least one solvent selected from the group consisting of chloromethane, acetone, and 1-chloro-2,3,3-trifluoro-1-propene to obtain a second liquid containing vinylidene fluoride and the solvent, and a second gas having a lower molar quantity of vinylidene fluoride relative to the total molar quantity of methane and vinylidene fluoride than the first gas.



WO 2024/252819 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 

(57) 要約: メタン及びフッ化ビニリデンを含む第1気体と、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、を接触させて、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、第1気体よりも第2気体と、フッ化ビニリデン及び上記溶剤を含む第2液体と、を得る分離工程を含む、フッ化ビニリデンの分離方法。

## 明 細 書

発明の名称：

フッ化ビニリデンの分離方法、及び、フッ化ビニリデンの製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、フッ化ビニリデンの分離方法、及び、フッ化ビニリデンの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] フッ化ビニリデンは、フッ素樹脂のモノマーとして有用である。

[0003] 例えば、特許文献1には、(a) クロロジフルオロメタンに対して塩化メチルを3、2～4、7のモル比で混合した混合物を反応容器内に供給する工程と、(b) 前記工程(a)の前記混合物に熱媒体を供給して接触させ、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンおよび塩化メチルを含む第2混合物を生成する工程と、(c) 前記工程(b)の前記第2混合物を乾燥させ、無水第2混合物を得る工程と、(d) 前記工程(c)の前記無水第2混合物を4 Åの細孔径を有するモレキュラーシーブに接触させ、塩化メチル非含有の第3混合物を得る工程と、(e) 前記工程(d)の前記第3混合物から2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを分離する工程と、を有する2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第7014709号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1では、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを分離して得ることを目的としており、フッ化ビニリデン(VdF)を分離することは想定されていない。また、特許文献1では、VdFと低沸点ガス(例えば、メ

タン) との分離に着目していない。

[0006] 本開示の一態様は、メタン及びV d Fを含む混合気体から、V d Fを効率良く分離するV d Fの分離方法、及びV d Fの製造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

[0007] 本開示は以下の態様を含む。

< 1 >

メタン及びフッ化ビニリデンを含む第1気体と、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、を接触させて、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、第1気体よりも低い第2気体と、フッ化ビニリデン及び上記溶剤を含む第2液体と、を得る分離工程を含む、フッ化ビニリデンの分離方法。< 2 >

上記溶剤は、クロロメタン及びアセトンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

< 3 >

第1気体と第1液体とを接触させる際、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対する上記溶剤のモル量の比率は、10以上である、< 1 >又は< 2 >に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

< 4 >

メタンの含有量は、第1気体の全量に対して5モル%以上である、< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

< 5 >

第1気体は、一酸化炭素及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む、< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

< 6 >

フッ化ビニリデン、メタン、及び上記溶剤を含む第1組成物を蒸留し、メ

タン及びフッ化ビニリデンを含む留出物Aと、溶剤を主成分とする缶出物とを、それぞれ得る蒸留工程と、をさらに含み、

第1気体は、留出物Aに由来し、

第1液体は、缶出物に由来する、〈1〉～〈5〉のいずれか1つに記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

〈7〉

蒸留工程では、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、第1組成物よりも高い留出物Bをさらに得る、〈6〉に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

〈8〉

分離工程で得られた第2液体を蒸留工程に供給する、〈6〉に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

〈9〉

メタン及びフッ化ビニリデンを含む第2組成物を蒸留し、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、第2組成物よりも低い留出物Cと、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、第2組成物よりも高い留出物Dとを得る蒸留工程と、

留出物Cと、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、を接触させて、フッ化ビニリデン及び上記溶剤を含む第2液体を得る分離工程と、

分離工程で得られた第2液体を蒸留工程に供給する工程と、

留出物Dを精製してフッ化ビニリデンを得る工程と、を含むフッ化ビニリデンの製造方法。

## 発明の効果

[0008] 本開示の一態様によれば、メタン及びVdFを含む混合気体から、VdFを効率良く分離するVdFの分離方法、及びVdFの製造方法が提供される

。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本開示のV d Fの製造方法における物質の流れの一例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

[0011] 本開示において、「留出物」とは、蒸留塔の塔頂側から留出される物質をいい、「缶出物」とは、蒸留塔の塔底側から留出される物質をいう。

本開示において「主成分」とは、当該成分以外の成分の量が相対的に少ないことを意味する。「主成分」の量は全体の50モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上、最も好ましくは80モル%以上である。

本開示において、特に断りのない限り、化合物の沸点は常圧での値であり、常圧は $1.013 \times 10^5$  Paである。

[0012] [分離方法]

本開示のV d Fの分離方法は、メタン及びV d Fを含む第1気体と、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、

を接触させて、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第1気体よりも低い第2気体と、V d F及び溶剤を含む第2液体と、を得る分離工程を含む。

[0013] 本開示のV d Fの分離方法によれば、メタン及びV d Fを含む混合気体から、V d Fを効率良く分離できる。

[0014] V d Fは、例えば、クロロジフルオロメタン及びクロロメタンを原料として用いて製造される。V d Fの製造においては、多くの低沸点ガス（例えば、メタン）が副生する。低沸点ガスとV d Fとを分離精製する工程では、V d Fが低沸点ガス側に同伴しやすく、目的物であるV d Fの回収量が低下する傾向にあった。

[0015] 本発明者らは、溶剤として、塩化メチル、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種を用いることにより、V d Fを気相部から液相部へ移行させることができ、V d F及びメタンを含む混合気体から、V d Fを効率良く分離できることを見出した。

[0016] 特許文献1に記載されている生成ガスにV d F及びメタンが含まれるが、上記溶剤に着目した記載はない。

[0017] 以下、本開示のV d Fの分離方法の各工程について、説明する。

[0018] <分離工程>

本開示のV d Fの分離方法は、メタン及びV d Fを含む第1気体と、溶剤を含む第1液体と、を接触させて、第1気体よりもV d Fの含有量が低い第2気体と、V d F及び溶剤を含む第2液体と、を得る。

[0019] (第1気体)

メタン及びV d Fを含む第1気体は、メタン及びV d F以外の他の成分を含んでいてもよいが、他の成分としては、例えば、V d F以外のフルオロオレフィン、エチレン、アセチレン、クロロメタン、一酸化炭素、及び二酸化炭素が挙げられる。

[0020] 第1気体に、一酸化炭素、二酸化炭素等の低沸点ガスが含まれていると、

V d F が低沸点ガス側により同伴しやすく、V d F の回収量がさらに低下する傾向にある。これに対して、本開示のV d F の分離方法では、第1 気体と後述する第1 液体を接触させることで、V d F の低沸点ガスへの同伴を抑制することができる。特に、第1 気体が一酸化炭素及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1 種をさらに含む場合に、V d F の低沸点ガスへの同伴を抑制する効果が高い。

[0021] メタンの含有量は、例えば、第1 気体の全量に対して5 モル%以上であり、10 モル以上であってもよく、20 モル%以上であってもよい。メタンの含有量の上限値は、例えば、40 モル%である。

[0022] メタンの含有量が5 モル%以上であると、V d F が低沸点ガス側により同伴しやすく、V d F の回収量がさらに低下する傾向にある。これに対して、本開示のV d F の分離方法では、第1 気体と後述する第1 液体を接触させることで、V d F の低沸点ガスへの同伴を抑制することができる。特に、第1 気体の全量に対するメタンの含有量が5 モル%以上である場合に、V d F の低沸点ガスへの同伴を抑制する効果が高い。

[0023] V d F の含有量は、例えば、第1 気体の全量に対して10 モル%以上であり、20 モル以上であってもよく、30 モル%以上であってもよい。V d F の含有量の上限値は、例えば、50 モル%である。

[0024] 第1 気体において、V d F とメタンとのモル比は特に限定されない。生産効率の観点から、V d F のモル量に対するメタンのモル量の比率（すなわち、モル比）は、 $1/5$  以下が好ましく、 $1/10$  以下がより好ましく、 $1/15$  以下がさらに好ましい。

[0025] 第1 気体としては、例えば、V d F を製造する目的で、各種原料を反応させて得られるV d F を含有する反応生成物を用いることができる。

[0026] (第1 液体)

第1 液体は、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1 種の溶剤（以下、「特定溶剤」ともいう）を含む。

[0027] 第1液体は、特定溶剤以外の成分を含んでいてもよいが、特定溶剤以外の成分の含有量は5モル%以下が好ましく、特定溶剤のみからなることがより好ましい。

[0028] 中でも、V d Fの分離性に優れるため、特定溶剤は、クロロメタン及びアセトンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、クロロメタン又はアセトンがより好ましい。

[0029] 分離工程において、V d Fを効率良く分離する観点から、第1気体と第1液体とを接触させる際、メタン及びV d Fの合計モル量に対する特定溶剤のモル量の比率は、10以上が好ましく、15以上がより好ましい。上記比率の上限値は、例えば、25である。

[0030] 例えば後述するように、吸収塔にメタン及びV d Fを含む第1気体を供給し、さらに吸収塔に特定溶剤を供給する場合、「特定溶剤 / (メタン + V d F)」は、吸収塔に供給するメタン及びV d Fの合計供給量に対する吸収塔に供給する特定溶剤の供給量のモル比を表す。

[0031] メタン及びV d Fを含む第1気体と、特定溶剤との接触方法は特に限定されない。

[0032] (第2気体、第2液体)

第2気体は、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第1気体よりも低い。第2液体は、V d F及び特定溶剤を含む。すなわち、本開示のV d Fの分離方法では、特定溶剤を用いることにより、第1気体に含まれるV d Fの一部を、第2液体へ移行させることができ、V d Fを効率良く分離できる。

[0033] <蒸留工程>

本開示のV d Fの分離方法は、V d F、メタン、及び特定溶剤を含む第1組成物を蒸留し、メタン及びV d Fを含む留出物Aと、特定溶剤を主成分とする缶出物とを、それぞれ得る蒸留工程と、をさらに含む。上記分離工程における第1気体は、留出物Aに由来し、上記分離工程における第1液体は、缶出物に由来する。

- [0034] 蒸留工程は、一般に使用される蒸留装置、例えば棚段塔等の蒸留塔、充填塔などを使用して実施できる。蒸留工程の種々の条件、例えば、操作温度、操作圧力、還流比、蒸留塔の総段数、仕込み段の位置、溶剤供給段の位置等は、特に限定されるものではなく、目的とする分離を達成するために適宜選択できる。蒸留工程に棚段塔である蒸留塔を用いる場合、蒸留塔の段数としては、例えば1～100が挙げられ、純度の高いVdFを得る観点から、30以上が好ましく、50以上がより好ましい。VdFは低い沸点を有するため、加圧下で蒸留することが好ましく、例えば0～5MPaG（ゲージ圧）の圧力とすることが好ましい。
- [0035] さらに、蒸留塔の塔頂部及び塔底部の温度は、操作圧力並びに留出物及び缶出物の組成に応じて決まる。塔頂部及び塔底部に設けられる凝縮器及び再加熱器の温度を考慮して、経済的に蒸留操作を行うためには、塔頂部の温度は-60～100℃、塔底部の温度は-10～300℃とするのが好ましい。蒸留は、バッチ式でも連続式でもよく、場合により留出物及び缶出物を間欠的に抜き出したり、間欠的に仕込みを行ったりする半連続式でも実施できる。
- [0036] 蒸留工程では、第1組成物を蒸留し、メタン及びVdFを含む留出物Aと、特定溶剤を主成分とする缶出物とを、それぞれ得る。
- 留出物Aは、メタン及びVdFの合計モル量に対するVdFのモル量が、第1組成物より低いことが好ましい。
- [0037] また、蒸留工程では、メタン及びVdFの合計モル量に対するVdFのモル量が、第1組成物より高い留出物Bをさらに得ることが好ましい。
- [0038] 留出物Bは、第1組成物よりもVdFの純度が高いが、留出物Bに対してさらに蒸留を行ってVdFの純度を高めてもよい。
- [0039] 上記分離工程における第1気体は、留出物Aに由来する。「第1気体が留出物Aに由来する」とは、第1気体が、留出物Aから得られる気体であることを意味する。具体的に、第1気体は、留出物Aそのものであってもよく、第1気体は、留出物Aに対して任意の処理が施された後の気体であってもよ

い。例えば、第1気体は、留出物Aに、任意の成分を加えた後の気体であってもよい。任意の成分は、留出物Aに含まれる成分であってもよく、留出物Aに含まれる成分以外の成分であってもよい。また、第1気体は、留出物Aから、留出物Aに含まれる成分の少なくとも一部を除去した後の気体であってもよい。

[0040] 上記分離工程における第1液体は、缶出物に由来する。「第1液体が缶出物に由来する」とは、第1液体が、缶出物から得られる液体であることを意味する。具体的に、第1液体は、缶出物そのものであってもよく、第1液体は、缶出物に対して任意の処理が施された後の液体であってもよい。例えば、第1液体は、缶出物に、任意の成分を加えた後の液体であってもよい。任意の成分は、缶出物に含まれる成分であってもよく、缶出物に含まれる成分以外の成分であってもよい。また、第1液体は、缶出物から、缶出物に含まれる成分の少なくとも一部を除去した後の液体であってもよい。

[0041] 本開示のV d Fの分離方法では、分離工程で得られた第2液体を蒸留工程へ供給することが好ましい。

[0042] 第1組成物を蒸留することによって得られる第1気体及び第1液体を分離工程に用い、分離工程で第2液体を得た後、第2液体を蒸留工程へ供給することで、V d Fのメタンへの同伴による損失（V d F回収量の低下）を抑制できる。

[0043] [V d Fの製造方法]

本開示のV d Fの製造方法は、メタン及びV d Fを含む第2組成物を蒸留し、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第2組成物よりも低い留出物Cと、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第2組成物よりも高い留出物Dとを得る蒸留工程と、留出物Cと、特定溶剤を含む第1液体と、を接触させて、V d F及び特定溶剤を含む第2液体と、を得る分離工程と、分離工程で得られた第2液体を蒸留工程に供給する工程と、留出物Dを精製してV d Fを得る精製工程と、を含む。

[0044] 本開示のV d Fの製造方法における蒸留工程の各種条件は、上記V d Fの

分離方法における蒸留工程の各種条件と同様である。

[0045] 本開示のV d Fの製造方法における分離工程の好ましい態様は、上記V d Fの分離方法における分離工程の好ましい態様と同様である。

[0046] 精製工程では、複数回の蒸留を行ってもよい。

[0047] 本開示のV d Fの製造方法は、さらに、クロロメタンとクロロジフロロメタンとを反応させて、メタン及びV d Fを含む第2組成物を得る工程を含むことが好ましい。

[0048] クロロメタンとクロロジフロロメタンとを反応させる際には、希釈剤を用いてもよい。希釈剤としては、例えば、水蒸気が挙げられる。

[0049] 次に、本開示のV d Fの製造方法における物質の流れの一例を、図1を参照して説明する。

[0050] 図1に示すように、クロロメタンF1とクロロジフルオロメタンF2を所定の割合（例えば、クロロメタン／クロロジフロロメタン＝80モル％／20モル％）で反応器Tに供給する。反応器Tでメタン及びV d Fを含む第2組成物Gが生成し、第2組成物Gを蒸留塔M1に供給する。その際、反応器Tで得られた第2組成物Gを水洗した後、アルカリ洗浄及び脱水処理を行い、昇圧してから蒸留塔M1に供給することが好ましい。蒸留塔M1の塔頂側から、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第2組成物Gよりも低い留出物Cを抜き出す。蒸留塔M1の中段から、メタン及びV d Fの合計モル量に対するV d Fのモル量が、第2組成物Gよりも高い留出物Dを抜き出す。

[0051] 留出物C及び特定溶剤Sを吸収塔M2に供給する。吸収塔M2の塔底側から、V d F及び特定溶剤を含む第2液体Eを抜き出す。

そして、第2液体Eを、第2組成物Gと共に蒸留塔M1に供給する。

このように、蒸留塔M1から抜き出した留出物Cを吸収塔M2に供給し、再び蒸留塔M1に戻すことで、V d Fの損失率を低下させることができる。

[0052] また、蒸留塔M1から抜き出した留出物Dを精製することで、純度の高いV d Fが得られる。

なお、蒸留塔M1の塔底側から、特定溶剤を主成分とする缶出物Fを抜き出し、缶出物Fを蒸留等で精製してもよい。特定溶剤を主成分とする缶出物Fを精製して、純度の高い特定溶剤を吸収塔M2に供給してもよい。

## 実施例

[0053] 以下、実施例によって本開示の実施形態を詳細に説明するが、本開示の実施形態はこれらに限定されない。例1～例3は比較例であり、例4～例6は実施例である。

[0054] <例1～例6>

以下の各成分を混合して、第1気体を準備した。

- ・VdF…0.134モル
- ・アセチレン…0.111モル
- ・エチレン…1.000モル
- ・メタン…0.0837モル
- ・クロロメタン…0.0873モル

[0055] 溶剤として、表1に記載の化合物を用いた。例1では抽出溶剤を用いなかった。

表1中、「AS-300」の詳細は以下のとおりである。

AS-300：製品名「AS-300」、AGC社製。1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(E)と1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(Z)の混合物である。

[0056] 表1に記載の溶剤のモル量は、以下のとおりである。

- ・メタノール：0.625モル
- ・アセトン：0.345モル
- ・クロロホルム：0.168モル
- ・クロロメタン：0.396モル
- ・AS300：0.135モル

[0057] [分析条件]

比揮発度の測定において、得られた液の組成分析はガスクロマトグラフ（

GC) を用いた。カラムはDB-1 (長さ60m×内径250 $\mu$ m×厚み1 $\mu$ m、アジレント・テクノロジー社製) を用いた。

[0058] [比揮発度の測定]

VdFのメタンに対する比揮発度 $R_v$ は、下記式で表される。

$$R_v = \left( \frac{\text{気相部におけるVdFのモル分率}}{\text{液相部におけるVdFのモル分率}} \right) \div \left( \frac{\text{気相部におけるメタンのモル分率}}{\text{液相部におけるメタンのモル分率}} \right)$$

VdFのメタンに対する比揮発度 $R_v$ は、以下のようにして測定される。

圧力計付き耐圧オートクレーブに、調製した第1の混合物と、必要に応じて抽出溶剤と、を注入した。圧力が1.0MPa程度になるように温度を調整し、1日保持して、オートクレーブ内の組成を安定化させた。

[0059] その後、液相部と気相部のサンプルを採取し、ガスクロマトグラフで分析した。分析結果を用い、上記比揮発度の式によって、メタンに対するVdFの比揮発度を算出した。算出結果を表1に示す。

[0060] [表1]

	溶剤	比揮発度 (VdF/メタン)
例1	なし	0.23
例2	クロロホルム	0.31
例3	メタノール	0.24
例4	アセトン	0.17
例5	クロロメタン	0.20
例6	AS300	0.22

[0061] 表1に示すように、例4～例6では、溶剤として、アセトン、クロロメタン、又は1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを用いたため、溶剤を用いていない例1と比較して、メタンに対するVdFの比揮発度が0.23未満である。そのため、第1気体をこれらの溶剤と接触させることで、メタン及びVdFの合計モル量に対するVdFのモル量が、第1気体よりも低い第2気体と、VdF及び溶剤を含む第2液体と、を得ることがで

き、V d Fを効率良く分離できることが分かった。特に、例4及び例5では、メタンに対するV d Fの比揮発度が0.20以下であり、V d Fをより効率良く分離できることが分かった。

[0062] 一方、例2及び例3では、溶剤として、クロロホルム又はメタノールを用いており、メタンに対するV d Fの比揮発度が高く、V d Fとメタンの分離に適していないことが分かった。

[0063] 次に、表2に示す混合ガスを、表2に示す供給量(kmol/h)で供給し、溶剤としてクロロメタンを用いたシミュレーションを行った。表3に示すように、クロロメタン量を変化させた。

[0064] 表2及び表3に示す供給ガスに含まれる成分の詳細は以下のとおりである。

R 2 3 : トリフルオロメタン

4 F : テトラフルオロメタン

R 1 2 5 : ペンタフルオロエタン

R 1 1 2 3 : トリフルオロエチレン

1 2 3 4 y f : 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン

V C M : 塩化ビニル

[0065] 表3中、「溶剤/(V d F + メタン)」は、供給ガスに含まれるV d F及びメタンの合計モル量に対する溶剤のモル量を意味する。

缶出物における「メタン/V d F」は、缶出物に含まれるV d Fのモル量に対するメタンのモル量の割合(%)を意味する。

また、表3中、「0.00」は、0.005未満であって、非常に小さい値であることを意味する。

[0066] V d F損失率は、以下の式に基づいて算出される。

$$V d F \text{ 損失率 } (\%) = \{ 1 - (\text{留出ガスに含まれる } V d F \text{ のモル量} / \text{供給ガスに含まれる } V d F \text{ のモル量}) \} \times 100$$

[0067]

[表2]

	供給量 (kmol/h)
メタン	1.64
R23	0.09
4F	0.03
エチレン	0.16
VdF	1.75
アセチレン	0.24
R125	0.01
R1123	0.01
1234yf	0.03
クロロメタン	0.73
VCM	0.01

[0068]

[表3]

			例11	例12	例13	例14	例15
溶剤	クロロメタン	kg/h	250	500	750	1000	1500
		kmol/h	4.95	9.90	14.86	19.81	29.71
溶剤/(VdF+メタン)		mol/mol	2.40	5.32	8.43	11.63	17.98
VdF損失率		%	24.13	12.50	6.73	3.42	0.50
缶出物	メタン/VdF	mol/mol	0.0012	0.0011	0.0010	0.0010	0.0009
留出ガス	メタン	kmol/h	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
	R23	kmol/h	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00
	4F	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	エチレン	kmol/h	0.13	0.12	0.12	0.12	0.09
	VdF	kmol/h	0.42	0.22	0.12	0.06	0.01
	アセチレン	kmol/h	0.06	0.02	0.01	0.00	0.00
	R125	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	R1123	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1234yf	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	クロロメタン	kmol/h	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10
	VCM	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
缶出物	メタン	kmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	R23	kmol/h	0.06	0.07	0.08	0.08	0.09
	4F	kmol/h	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	エチレン	kmol/h	0.03	0.04	0.04	0.04	0.07
	VdF	kmol/h	1.32	1.53	1.63	1.69	1.74
	アセチレン	kmol/h	0.19	0.22	0.24	0.24	0.24
	R125	kmol/h	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	R1123	kmol/h	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	1234yf	kmol/h	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	クロロメタン	kmol/h	5.59	10.54	15.49	20.44	30.35
	VCM	kmol/h	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0069] 表3に示すように、例11～例15では、溶剤としてクロロメタンを用いることにより、VdF損失率を低下できることが分かった。

特に、メタン及びVdFの合計モル量に対する溶剤のモル量の比率が10以上である例14及び例15では、VdF損失率を5%以下に低下できることが分かった。

[0070] なお、2023年6月8日に出願された日本国特許出願2023-095062号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、

本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           メタン及びフッ化ビニリデンを含む第1気体と、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、を接触させて、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、前記第1気体よりも低い第2気体と、フッ化ビニリデン及び前記溶剤を含む第2液体と、を得る分離工程を含む、フッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項2]           前記溶剤は、クロロメタン及びアセトンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項3]           前記第1気体と前記第1液体とを接触させる際、前記メタン及び前記フッ化ビニリデンの合計モル量に対する前記溶剤のモル量の比率は、10以上である、請求項1又は請求項2に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項4]           前記メタンの含有量は、前記第1気体の全量に対して5モル%以上である、請求項1又は請求項2に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項5]           前記第1気体は、一酸化炭素及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1種をさらに含む、請求項1又は請求項2に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項6]           フッ化ビニリデン、メタン、及び前記溶剤を含む第1組成物を蒸留し、メタン及びフッ化ビニリデンを含む留出物Aと、溶剤を主成分とする缶出物とを、それぞれ得る蒸留工程と、をさらに含み、  
                  前記第1気体は、前記留出物Aに由来し、  
                  前記第1液体は、前記缶出物に由来する、請求項1又は請求項2に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。
- [請求項7]           前記蒸留工程では、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対

するフッ化ビニリデンのモル量が、前記第1組成物よりも高い留出物Bをさらに得る、請求項6に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

[請求項8] 前記分離工程で得られた前記第2液体を前記蒸留工程に供給する、請求項6に記載のフッ化ビニリデンの分離方法。

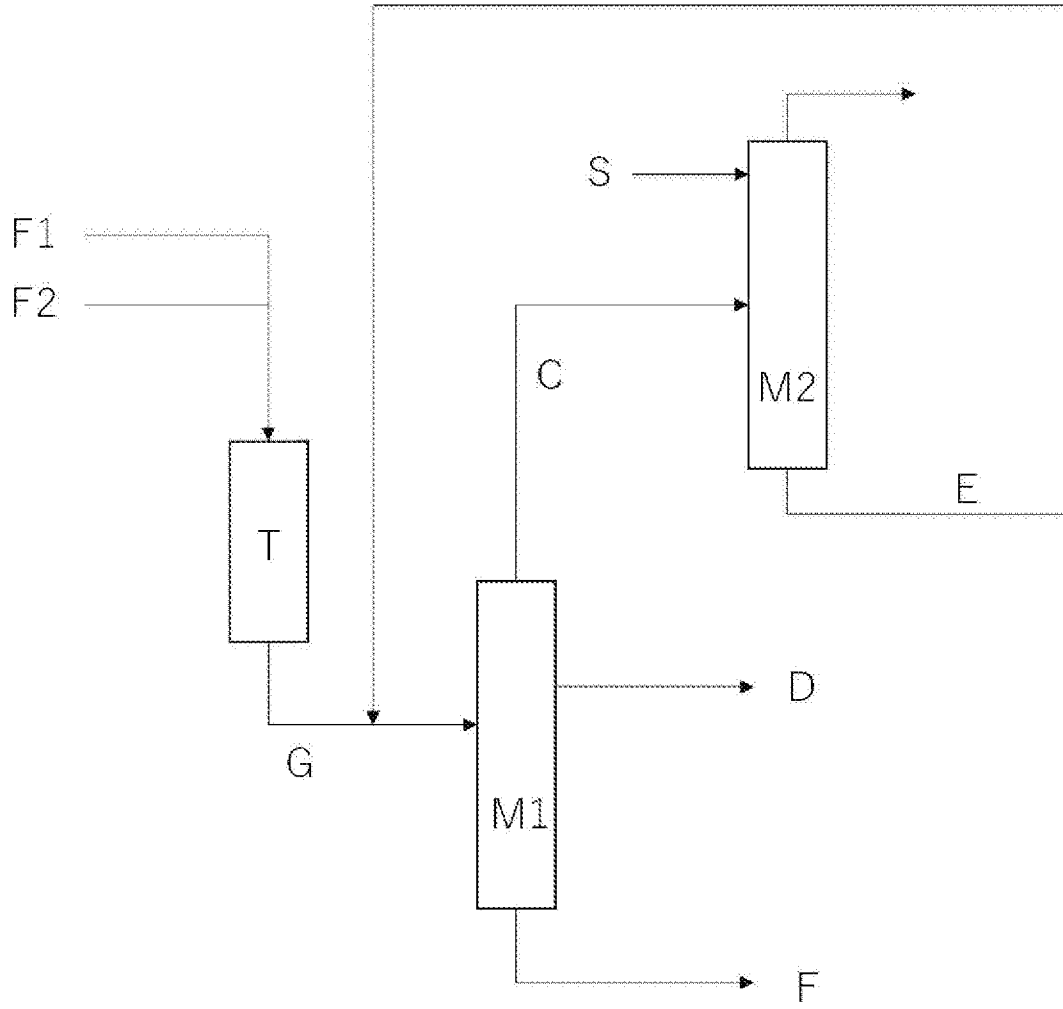
[請求項9] メタン及びフッ化ビニリデンを含む第2組成物を蒸留し、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、前記第2組成物よりも低い留出物Cと、メタン及びフッ化ビニリデンの合計モル量に対するフッ化ビニリデンのモル量が、前記第2組成物よりも高い留出物Dとを得る蒸留工程と、

前記留出物Cと、クロロメタン、アセトン、及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤を含む第1液体と、を接触させて、フッ化ビニリデン及び前記溶剤を含む第2液体を得る分離工程と、

前記分離工程で得られた第2液体を前記蒸留工程に供給する工程と、

前記留出物Dを精製してフッ化ビニリデンを得る精製工程と、を含むフッ化ビニリデンの製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016135

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C07C 17/38</i> (2006.01)i; <i>C07C 17/383</i> (2006.01)i; <i>C07C 21/18</i> (2006.01)i FI: C07C17/38; C07C21/18; C07C17/383  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C17/38; C07C17/383; C07C21/18		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110818529 A (JIANGSU MEILAN CHEMICAL CO., LTD.) 21 February 2020 (2020-02-21) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2013/137409 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 19 September 2013 (2013-09-19) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2013/137408 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 19 September 2013 (2013-09-19) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2015/072305 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 21 May 2015 (2015-05-21) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 <b>28 June 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 July 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/016135</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110818529 A	21 February 2020	(Family: none)	
WO 2013/137409 A1	19 September 2013	US 2015/0005538 A1 entire text, all drawings EP 2826765 A1 CN 104203882 A	
WO 2013/137408 A1	19 September 2013	US 2015/0005537 A1 entire text, all drawings EP 2826766 A1 CN 104169246 A	
WO 2015/072305 A1	21 May 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 17/38(2006.01)i; C07C 17/383(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07C17/38; C07C21/18; C07C17/383		
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）） C07C17/38; C07C17/383; C07C21/18		
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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
A	CN 110818529 A (JIANGSU MEILAN CHEMICAL CO., LTD.) 21.02.2020 (2020 - 02 - 21) 全文、全図	1-9
A	WO 2013/137409 A1 (旭硝子株式会社) 19.09.2013 (2013 - 09 - 19) 全文、全図	1-9
A	WO 2013/137408 A1 (旭硝子株式会社) 19.09.2013 (2013 - 09 - 19) 全文、全図	1-9
A	WO 2015/072305 A1 (旭硝子株式会社) 21.05.2015 (2015 - 05 - 21) 全文、全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 28.06.2024	国際調査報告の発送日 09.07.2024	
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/JP2024/016135

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 110818529 A	21.02.2020	(ファミリーなし)	
WO 2013/137409 A1	19.09.2013	US 2015/0005538 A1 全文、全図 EP 2826765 A1 CN 104203882 A	
WO 2013/137408 A1	19.09.2013	US 2015/0005537 A1 全文、全図 EP 2826766 A1 CN 104169246 A	
WO 2015/072305 A1	21.05.2015	(ファミリーなし)	