(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3月24日(24.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/059301 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 23/06 (2006.01) *C07C 17/395* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/025486

(22) 国際出願日： 2021年7月6日(06.07.2021)

(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 2020-156607 2020年9月17日(17.09.2020) JP

(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).

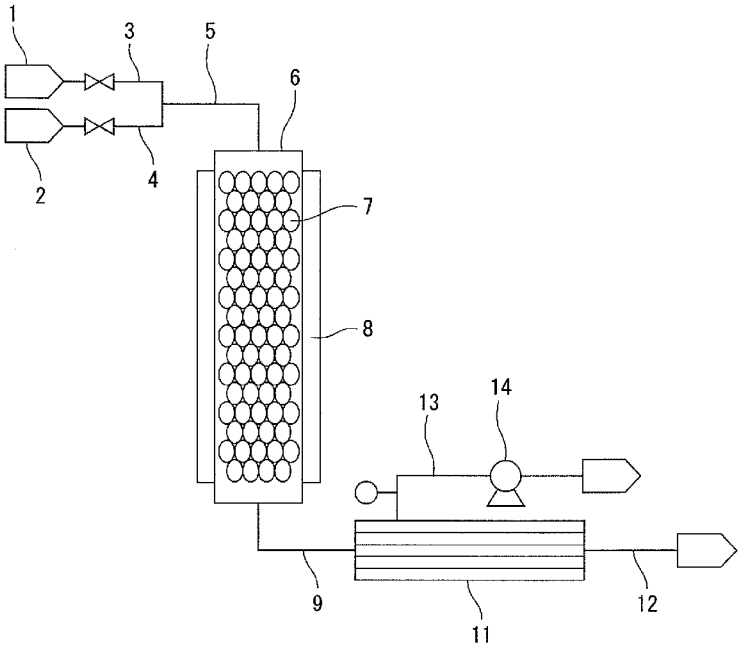
(72) 発明者: ドウ クン (**DOU Jun**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 栗原 秀行 (**KURIHARA Hideyuki**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** OCTAFLUOROCYCLOBUTANE PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称： オクタフルオロシクロブタンの精製方法



(57) **Abstract:** Provided is an octafluorocyclobutane purification method by which mixed-in fluorocarbons can be removed to obtain high purity octafluorocyclobutane. This octafluorocyclobutane purification method comprises: a decomposition step in which oxygen gas or air is mixed into crude octafluorocyclobutane containing fluorocarbons, which are impurities, and octafluorocyclobutane to form a mixed gas in which the concentration of oxygen gas or air is 1-90 vol.%, the mixed gas is caused to contact, in a temperature of 100-500°C, an impurity-decomposing agent that contains alumina

WO 2022/059301 A1

[続葉有]

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, 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, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

and an alkaline earth metal compound and that decomposes fluorocarbons, and the fluorocarbons are decomposed; and a concentrating step in which gas containing oxygen gas or air (but excluding octafluorocyclobutane) is removed from the mixed gas in which the fluorocarbons were decomposed in the decomposition step, and the concentration of the octafluorocyclobutane is increased.

(57) 要約:混入しているフルオロカーボンを除去して高純度のオクタフルオロシクロブタンを得ることができるオクタフルオロシクロブタンの精製方法を提供する。オクタフルオロシクロブタンの精製方法は、オクタフルオロシクロブタンと不純物であるフルオロカーボンとを含有する粗製オクタフルオロシクロブタンに酸素ガス又は空気を混合して、酸素ガス又は空気の濃度が１体積％以上９０体積％以下である混合ガスとし、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有し且つフルオロカーボンを分解する不純物分解剤に、混合ガスを１００℃以上５００℃以下の温度下で接触させて、フルオロカーボンを分解する分解工程と、分解工程でフルオロカーボンを分解した混合ガスから酸素ガス又は空気を含有するガス(ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く)を除去して、オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める濃縮工程と、を備える。

明　細　書

発明の名称 ： オクタフルオロシクロブタンの精製方法

技術分野

[0001]　本発明はオクタフルオロシクロブタンの精製方法に関する。

背景技術

[0002]　オクタフルオロシクロブタン（ＦＣ－Ｃ３１８）は沸点が－５．８℃の無色の気体であり、エッチングガス、クリーニングガス等の半導体材料ガスとして好適に使用可能である。近年、電子機器の高性能化に伴い、エッチング等による回路パターンの形成をより高精度で行うために、不純物が極力除去された高純度のエッチングガスが求められている。

オクタフルオロシクロブタンの製造方法としては、例えば、テトラフルオロエチレン又はヘキサフルオロプロペンを製造する際に副生物として生成したオクタフルオロシクロブタンを精製する方法が挙げられる。精製前のオクタフルオロシクロブタンには、通常は酸素ガス、窒素ガス、二酸化炭素、水蒸気等の不純物が混在しているが、それらの不純物の多くは蒸留によって除去することができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報　２００１年第１９０９５９号

特許文献2：日本国特許公開公報　２００２年第２１２１１８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　精製前のオクタフルオロシクロブタンには、ペルフルオロブタン（ＦＣ－３１１０、沸点－２℃）、デカフルオロイソブタン（ＦＣ－ｉ３１１０、沸点０℃）、パーフルオロシクロブテン（ＦＣ－Ｃ３１６、沸点５℃）、ヘキサフルオロブタジエン（ＦＣ－３１６、沸点６℃）等のフルオロカーボンも不純物としてさらに混在している。これらのフルオロカーボンはオクタフル

オロシクロブタンと沸点が近いため、これらのフルオロカーボンの濃度を１質量ｐｐｍ未満にまで低下させた高純度のオクタフルオロシクロブタンを蒸留により得ることは、非常に困難であった。特にペルフルオロブタンとデカフルオロイソブタンは、物理的性質及び分子径がオクタフルオロシクロブタンと近いため、分子篩や吸着剤を使用しても分離は困難であった。なお、本発明においては、フルオロカーボンとは、炭素－フッ素結合を有する有機化合物のうちオクタフルオロシクロブタン以外のものを意味する。

[0005] 特許文献１には、分解用反応剤を用いてフルオロカーボンを分解する技術が開示されている。しかしながら、上記のオクタフルオロシクロブタンの精製に対して特許文献１に開示の技術を適用した場合には、フルオロカーボンと共にオクタフルオロシクロブタンも分解されてしまうおそれがあった。

また、特許文献２には、フルオロカーボンを不純物として含有する粗オクタフルオロシクロブタンを、酸化鉄及びアルカリ土類金属化合物からなる不純物分解剤に加熱下で接触させることにより、フルオロカーボンを分解して、粗オクタフルオロシクロブタンからフルオロカーボンを除去する技術が開示されている。しかしながら、特許文献２に開示の技術では、ペルフルオロブタンやデカフルオロイソブタンを十分に除去できないおそれがあった。

本発明は、混入しているフルオロカーボンを除去して高純度のオクタフルオロシクロブタンを得ることができるオクタフルオロシクロブタンの精製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

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の［１］～［７］の通りである。

［１］ オクタフルオロシクロブタンと不純物であるフルオロカーボンとを含有する粗製オクタフルオロシクロブタンから前記フルオロカーボンを除去するオクタフルオロシクロブタンの精製方法であって、

前記粗製オクタフルオロシクロブタンに酸素ガス又は空気を混合して、前記酸素ガス又は空気の濃度が１体積％以上９０体積％以下である混合ガスと

し、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有し且つ前記フルオロカーボンを分解する不純物分解剤に、前記混合ガスを１００℃以上５００℃以下の温度下で接触させて、前記フルオロカーボンを分解する分解工程と、

前記分解工程で前記フルオロカーボンを分解した前記混合ガスから前記酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去して、前記オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める濃縮工程と、

を備えるオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[0007] ［２］　前記アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち少なくとも一種の炭酸塩であり、前記アルミナと前記アルカリ土類金属化合物との質量比が１：９～１：１である［１］に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[0008] ［３］　前記不純物分解剤が、銅、錫、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデン、タングステン、及びバナジウムのうち少なくとも一種の酸化物をさらに含有し、前記酸化物の合計量と前記アルミナ及び前記アルカリ土類金属化合物の合計量との質量比が１：９９～５：９５である［１］又は［２］に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

［４］　前記粗製オクタフルオロシクロブタン中の前記フルオロカーボンの濃度が１質量ｐｐｍ以上１００００質量ｐｐｍ以下である［１］～［３］のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[0009] ［５］　前記フルオロカーボンが、ペルフルオロブタン、デカフルオロイソブタン、パーフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロブタジエン、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、ヘキサフルオロプロペン、オクタフルオロプロパン、オクタフルオロシクロペンテン、及びフルオロホルムのうちの少なくとも１種である［１］～［４］のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[0010] ［６］　前記粗製オクタフルオロシクロブタン中の前記オクタフルオロシクロブタンの濃度は１０体積％以上である［１］～［５］のいずれか一項に記

載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

［７］　前記濃縮工程においては、蒸留法及び膜分離法の少なくとも一方により、前記酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去する［１］～［６］のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、粗製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロカーボンを除去して高純度のオクタフルオロシクロブタンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１等で使用した精製処理装置の模式図である。

[図2]実施例２０で使用した精製処理装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013]　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。

[0014]　環状構造を有するオクタフルオロシクロブタン（C_4F_8）は、化学的安定性が比較的高い。本発明者らは、オクタフルオロシクロブタンの化学的安定性を利用して、混入しているフルオロカーボンを除去して高純度のオクタフルオロシクロブタンを得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015]　すなわち、本発明の一実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法は、オクタフルオロシクロブタンと不純物であるフルオロカーボンとを含有する粗製オクタフルオロシクロブタンからフルオロカーボンを除去するオクタフルオロシクロブタンの精製方法であって、フルオロカーボンを分解する分解工程と、オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める濃縮工程と、を備える。

[0016]　分解工程は、粗製オクタフルオロシクロブタンに酸素ガス（O_2）又は空気

を混合して、酸素ガス又は空気の濃度が１体積％以上９０体積％以下である混合ガスとした後に、フルオロカーボンを分解する不純物分解剤に、混合ガスを１００℃以上５００℃以下の温度下で接触させて、フルオロカーボンを分解する工程である。この不純物分解剤は、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有する。

濃縮工程は、分解工程でフルオロカーボンを分解した混合ガスから酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去して、オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める工程である。

[0017] オクタフルオロシクロブタンにはフルオロカーボンが不純物として混入している場合があるが、オクタフルオロシクロブタンとフルオロカーボンとを含有する粗製オクタフルオロシクロブタンを本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法によって精製すれば、不純物分解剤によるオクタフルオロシクロブタンの分解を抑制しつつフルオロカーボンを選択的に分解することができるので、高純度のオクタフルオロシクロブタン（以下、「精製オクタフルオロシクロブタン」と記すこともある。）を得ることができる。

[0018] 例えば、オクタフルオロシクロブタンの分解率を１質量％以下に抑制しつつ、精製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロカーボンの濃度を１質量ｐｐｍ未満に低減することができる。すなわち、精製オクタフルオロシクロブタンの純度を９９．９９９質量％以上とすることができる。特に、蒸留法、吸着法等のような従来の精製方法では十分に除去することが困難であったペルフルオロブタン（C_4F_{10}）やデカフルオロイソブタン（C_4F_{10}）などを、効果的に除去することが可能である。なお、オクタフルオロシクロブタンの純度は、熱伝導度型検出器（ＴＣＤ）、水素炎イオン化型検出器（ＦＩＤ）を検出器として用いたガスクロマトグラフィーによって分析することができる。

[0019] 本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法によって得られた高純度のオクタフルオロシクロブタンは、例えば、半導体製造工程におい

て使用されるエッチングガス、クリーニングガス等として有用である。

本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法について、以下にさらに詳細に説明する。

[0020] 〔粗製オクタフルオロシクロブタン〕

本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法を適用し得る粗製オクタフルオロシクロブタンは、フルオロカーボンを不純物として含有するものであれば特に限定されるものではなく、公知の方法で製造されたオクタフルオロシクロブタンや市販のオクタフルオロシクロブタンに対して、本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法を適用することができる。

[0021] ただし、粗製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロカーボンの濃度は、１質量ｐｐｍ以上１００００質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、１質量ｐｐｍ以上１０００質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。粗製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロカーボンの濃度が上記範囲内であれば、オクタフルオロシクロブタンの分解がより生じにくい温度でフルオロカーボンを分解することができる。

[0022] また、粗製オクタフルオロシクロブタン中のオクタフルオロシクロブタンの濃度は、１０体積％以上であることが好ましく、２０体積％以上であることがより好ましく、５０体積％以上であることがさらに好ましい。粗製オクタフルオロシクロブタン中のオクタフルオロシクロブタンの濃度が上記範囲内であれば、反応熱が抑制されるという効果が奏される。なお、粗製オクタフルオロシクロブタンが含有する成分のうちオクタフルオロシクロブタン及びフルオロカーボン以外の成分としては、例えば、酸素ガス、窒素ガス（N_2）が挙げられる。

[0023] 〔フルオロカーボン〕

粗製オクタフルオロシクロブタンに不純物として含有されるフルオロカーボンは、炭素－フッ素結合を有する有機化合物のうちオクタフルオロシクロ

ブタン以外のものであれば特に限定されるものではないが、本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法は、下記のフルオロカーボンの除去に特に好適である。

[0024] すなわち、ペルフルオロブタン、デカフルオロイソブタン、パーフルオロシクロブテン（C_4F_6）、ヘキサフルオロブタジエン（C_4F_6）、テトラフルオロメタン（ＦＣ－１４、CF_4）、ヘキサフルオロエタン（ＦＣ－１１６、C_2F_6）、ヘキサフルオロプロペン（ＦＣ－２１６、C_3F_6）、オクタフルオロプロパン（ＦＣ－２１８、C_3F_8）、オクタフルオロシクロペンテン（ＦＣ－４１８、C_5F_8）、及びフルオロホルム（ＨＦＣ－２３、CHF_3）である。

粗製オクタフルオロシクロブタンに含有されるフルオロカーボンは、１種類でもよいし、２種類以上でもよい。

[0025] 〔不純物分解剤〕

本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法において使用される不純物分解剤は、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有する。不純物分解剤がアルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有することにより、オクタフルオロシクロブタンの分解が抑制されつつフルオロカーボンが選択的且つ効率的に分解される。

[0026] アルミナの種類は特に限定されるものではないが、ガスの吸着量を多くするためには、５０m^2／ｇ以上の比表面積を有するものが好ましく、１００m^2／ｇ以上３００m^2／ｇ以下の比表面積を有するものがより好ましい。

また、アルミナは粉体状であることが好ましく、他の物質と均一に混合するためには、アルミナ粒子の平均粒径は０．１μｍ超過１００μｍ以下であることが好ましく、上限値については３０μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以下であることがさらに好ましい。なお、本発明における平均粒径とは、体積分布におけるｄ５０値であって、頻度曲線下の面積を二等分する中央値に相当し、レーザー回折による粒径測定によって得ることができる。

[0027] さらに、アルミナに不純物として含有されるアルカリ金属（例えばナトリ

ウム、カリウム）の含有量は、フルオロカーボンとの反応性を確保するためには、０．１質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以下であることがより好ましく、０．００１質量％以下であることがさらに好ましい。

[0028] アルカリ土類金属化合物の種類は特に限定されるものではないが、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち少なくとも一種の炭酸塩であることが好ましく、カルシウムの炭酸塩であることがより好ましい。

アルカリ土類金属化合物が炭酸カルシウム（$CaCO_3$）である場合は、フルオロカーボンの分解により生成したフッ素ガスが、炭酸カルシウムと反応してフッ化カルシウム（CaF_2）として固定されるので、アルミナのフッ素化が抑制される。その結果、アルミナのフルオロカーボンを分解する性能（活性）が維持されやすい。

[0029] また、アルカリ土類金属化合物は粉体状であることが好ましく、他の物質と均一に混合するためには、アルカリ土類金属化合物粒子の平均粒径は１μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、上限値については３０μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0030] さらに、アルカリ土類金属化合物に不純物として含有されるアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）の含有量は、フルオロカーボンとの反応性を確保するためには、０．１質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以下であることがより好ましく、０．００１質量％以下であることがさらに好ましい。

[0031] 不純物分解剤におけるアルカリ土類金属化合物の量は、アルミナの量と同量又はアルミナの量よりも多量とすることができ、アルミナとアルカリ土類金属化合物との質量比は１：９～１：１とすることが好ましく、１：４～２：３とすることがより好ましい。アルミナとアルカリ土類金属化合物の合計量に対するアルミナの量の比率が１０質量％以上であれば、触媒の活性点が多くなるため、フルオロカーボンを分解する性能がより高くなる。また、アルミナとアルカリ土類金属化合物の合計量に対するアルミナの量の比率が５

０質量％以下であれば、アルカリ土類金属化合物の量が５０質量％以上となるため、不純物分解剤の有効な利用係数が高くなる。

[0032] 本実施形態に係るオクタフルオロシクロブタンの精製方法において使用される不純物分解剤は、所望により、銅、錫、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデン、タングステン、及びバナジウムのうち少なくとも一種の酸化物をさらに含有してもよい。これらの金属酸化物の中では、酸化銅（Cu_2O、ＣｕＯ）、酸化スズ（ＳｎＯ、SnO_2）、酸化バナジウム（V_2O_5）がより好ましく、酸化銅、酸化スズがさらに好ましい。

[0033] 不純物分解剤が上記酸化物を有していれば、上記酸化物が助触媒として機能するため、不純物分解剤のフルオロカーボンを分解する能力が向上する。さらに、フルオロカーボンの分解により生成する一酸化炭素が二酸化炭素に酸化されるため、一酸化炭素の生成量を低減することができる。

[0034] また、上記酸化物は粉体状であることが好ましく、他の物質と均一に混合するためには、酸化物粒子の平均粒径は１μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、上限値については３０μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0035] さらに、上記酸化物に不純物として含有されるアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）の含有量は、フルオロカーボンとの反応性を確保するためには、０．１質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以下であることがより好ましく、０．００１質量％以下であることがさらに好ましい。

[0036] 不純物分解剤が上記酸化物を含有する場合は、上記酸化物の合計量はアルミナ及びアルカリ土類金属化合物の合計量と比べて少量でよく、不純物分解剤が含有する上記酸化物の合計量とアルミナ及びアルカリ土類金属化合物の合計量との質量比は、１：９９～５：９５とすることが好ましい。

[0037] 上記酸化物とアルミナとアルカリ土類金属化合物の合計量に対する上記酸化物の量の比率が１質量％以上であれば、上記酸化物の添加効果が十分に奏される。また、上記酸化物とアルミナとアルカリ土類金属化合物の合計量に

対する上記酸化物の量の比率を５質量％超過としても上記酸化物の添加効果は飽和し、また、５質量％以下であれば、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物の合計量が９５質量％以上となるため、不純物分解剤の有効な利用係数が高くなる。

[0038] 不純物分解剤の形状は特に限定されるものではないが、粉状、粒子状、ペレット状、球状等であることが好ましい。そして、このような形状の不純物分解剤の平均粒径は、０．５ｍｍ以上１０ｍｍ以下とすることが好ましく、１ｍｍ以上５ｍｍ以下とすることがより好ましい。平均粒径が上記範囲内であれば、混合ガスの吸着拡散に関与する表面積が適度な大きさとなるため、精製する混合ガスの拡散速度が好適となりやすい。

[0039] 次に、不純物分解剤の製造方法について、一例を挙げて説明する。不純物分解剤の製造方法は特に限定されるものではないが、アルミナの粉末とアルカリ土類金属化合物の粉末を混合することによって製造することができる。上記両粉末を混合する際には、結着剤を添加することにより、両粉末の平均粒径が異なっていても造粒することが容易となる。結着剤の種類は特に限定されるものではないが、例えば、微粉状アルミナ、ミョウバンが好ましい。

[0040] 微粉状アルミナを結着剤として添加すれば、アルミナの粉末とアルカリ土類金属化合物の粉末の均一電着性が改善されるとともに、アルカリ土類金属化合物の粉末が造粒されやすくなる。結着剤としての微粉状アルミナの平均粒径は、０．１μｍ以下であることが好ましく、０．０５μｍ以下であることがより好ましい。

[0041] また、ミョウバンは粉体状であることが好ましく、その平均粒径は０．１μｍ以下であることが好ましい。さらに、ミョウバンに不純物として含有されるアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）の含有量は、アルミナの表面上の反応性部位の数の減少を抑制し、不純物分解剤のフルオロカーボンを分解する能力の低下を抑制するためには、０．１質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以下であることがより好ましい。

[0042] アルミナの粉末とアルカリ土類金属化合物の粉末を混合して不純物分解剤

を製造する際には、まず、上記両粉末に水を添加して捏和した後に粉砕して造粒し、粒子状物を得る。次に、例えば窒素等の不活性ガス中又は空気中において粒子状物を１００℃以上２００℃以下の温度で乾燥して、粒子状物から水を除去する。そして、乾燥させた粒子状物を焼成して、粒子状の不純物分解剤を得る。

[0043] 焼成により硬度が向上するので、粒子状の不純物分解剤を反応器へ装填する等の操作を行う際に、粒子状の不純物分解剤が破砕、粉砕することが抑制される。

焼成の温度は、４００℃以上１０００℃以下とすることが好ましく、４００℃以上７００℃以下とすることがより好ましく、５００℃以上７００℃以下とすることがさらに好ましい。このような温度での焼成により、アルミナは擬似ベーマイトアルミナとなる。この温度範囲内であれば、アルカリ土類金属化合物の分解や不純物分解剤の活性の低下が生じにくい。

[0044] 〔分解工程〕

分解工程においては、まず、粗製オクタフルオロシクロブタンに酸素ガス又は空気を混合して、混合ガスとする。このとき、混合ガス中の酸素ガス又は空気の濃度は１体積％以上９０体積％以下、好ましくは１０体積％以上９０体積％以下とする。

[0045] 粗製オクタフルオロシクロブタン中に不純物として含有されるフルオロカーボンがペルフルオロブタンであって、不純物分解剤中のアルカリ土類金属化合物が炭酸カルシウムである場合の分解反応式は、以下の通りである。ただし、二酸化炭素の他に一酸化炭素も生成する場合があるが、前述のように一酸化炭素は前記の酸化物の存在によって二酸化炭素へ転化される。なお、この反応で発生する二酸化炭素ガスは後の濃縮工程で除去され、フッ化カルシウムは固形沈殿物として除去される。

$$5CaCO_3 + C_4F_{10} + (3/2)O_2 \rightarrow 5CaF_2 + 9CO_2$$

[0046] そして、炭酸カルシウム以外の、マグネシウム、ストロンチウム、又はバ

リウムの炭酸塩をアルカリ土類金属化合物として使用した場合や、ペルフルオロブタン以外のフルオロカーボンを分解した場合も、同様に金属フッ化物と二酸化炭素などが生成する反応が起こる。またフルオロカーボンが水素原子を有する場合は水蒸気（H_2O）が生成し、塩素原子を有する場合は金属塩化物の固形沈殿物が生成する。この反応に応じた量の酸素ガスは必要であるが、不純物のフルオロカーボンの含有量が１０００質量ｐｐｍ程度以下であれば、混合ガス中の酸素ガス又は空気の濃度は１体積％以上であってよい。

[0047] 混合ガス中の酸素ガス又は空気の濃度を１体積％以上とすれば、フルオロカーボンが分解するときの反応熱が過度に大きくならず、また不純物分解剤の活性が十分に高くなるため、フルオロカーボンを十分に分解することができる。また、９０体積％以下とすれば、混合ガス中の粗製オクタフルオロシクロブタンの濃度が高くなるので、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を効率的に行うことができる。混合ガス中の酸素ガス又は空気の濃度が９０体積％を超えると、オクタフルオロシクロブタンの分解が起こりやすくなるため、好ましくない。

[0048] 次に、１００℃以上５００℃以下の温度下で混合ガスを不純物分解剤に接触させて、フルオロカーボンを分解する。混合ガスを不純物分解剤に接触させる際の温度を１００℃以上とすれば、不純物分解剤の活性が十分に高くなるため、フルオロカーボンを十分に分解することができる。また、５００℃以下とすれば、不純物分解剤によるオクタフルオロシクロブタンの分解が抑制される。混合ガスを不純物分解剤に接触させる際の温度は１００℃以上５００℃以下とする必要があるが、２５０℃以上５００℃以下とすることが好ましい。

[0049] 混合ガスを不純物分解剤に接触させる際の圧力条件は特に限定されるものではなく、大気圧条件下、加圧条件下、減圧条件下のいずれでもよいが、－０．１ＭＰａＧ以上０．３ＭＰａＧ以下とすることが好ましく、０ＭＰａＧ以上０．２ＭＰａＧ以下とすることがより好ましい。０．３ＭＰａＧ以下であれば、オクタフルオロシクロブタンの液化が生じにくい。

[0050] 粗製オクタフルオロシクロブタンの精製処理速度は、不純物分解剤に接触する混合ガスの空間速度で表すことができる。不純物分解剤に接触する混合ガスの空間速度は、１ｈ$^{-1}$以上３００ｈ$^{-1}$以下とすることが好ましく、１０ｈ$^{-1}$以上１５０ｈ$^{-1}$以下とすることがより好ましい。上記範囲内であれば、フルオロカーボンを効率よく分解することができるとともに、精製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロカーボンの濃度を１質量ｐｐｍ未満に低減することがより容易となる。

[0051] 混合ガスを不純物分解剤に接触させる方法は特に限定されるものではないが、不純物分解剤を充填した反応器に粗製オクタフルオロシクロブタンを供給する方法等が挙げられる。例えば、不純物分解剤を備える固定床に混合ガスを連続的に流通させる方法を採用することができる。

[0052] 〔濃縮工程〕

濃縮工程は、分解工程でフルオロカーボンを分解した混合ガスから酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去して、オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める工程である。

分解工程でフルオロカーボンを分解した混合ガスには、窒素ガス、酸素ガス、二酸化炭素が含有されており、場合によっては水蒸気等も含有されているので、濃縮工程においてこれらを除去してオクタフルオロシクロブタンの濃度を高めることにより、例えば純度９９．９９９質量％以上の精製オクタフルオロシクロブタンを得る。

窒素ガス、酸素ガス、二酸化炭素等を除去する方法は特に限定されるものではないが、蒸留法、膜分離法を採用することができる。

[0053] 蒸留法における蒸留条件の一例を挙げると、低沸カット蒸留塔の温度は－８０℃以上７０℃以下、運転圧力は－０．１ＭＰａＧ以上１．０ＭＰａＧ以下である。

膜分離法において使用する分離膜の種類は、窒素ガス、酸素ガス、二酸化炭素等が透過しやすく、且つ、オクタフルオロシクロブタンが透過しにくい（より好ましくはオクタフルオロシクロブタンがほとんど透過できない）膜

であれば特に限定されないが、例えば、芳香族ポリイミド、シリコーン中空糸、多孔質炭素繊維で形成された膜が好ましい。

[0054] 膜分離法における分離時の環境温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。０℃以上とすれば、オクタフルオロシクロブタンの蒸気圧が高いので、オクタフルオロシクロブタンの濃縮速度が速くなる。また、１００℃以下とすれば、分離膜の劣化が生じにくい。

[0055] 分解工程でフルオロカーボンを分解した混合ガスを分離膜に供給する際の圧力は、０ＭＰａＧ以上１ＭＰａＧ以下とすることが好ましく、０ＭＰａＧ以上０．５ＭＰａＧ以下とすることがより好ましい。１ＭＰａＧ以下とすれば、オクタフルオロシクロブタンの液化を防ぐために高温とする必要がないので、分離膜の劣化が生じにくい。

実施例

[0056] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔実施例１〕

膜分離法によって濃縮工程を行う図１の精製処理装置を用いて、オクタフルオロシクロブタンと不純物であるペルフルオロブタンとからなる粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。なお、粗製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度は、１００質量ｐｐｍである。

[0057] まず、実施例１において使用する不純物分解剤について説明する。アルミナ（平均粒径５μｍ）３０質量部と炭酸カルシウム７０質量部と酸化銅５質量部と微粉状アルミナ（平均粒径０．１μｍ）０．１質量部とを、合計３０ｇとなるように調合し、ヘンシェルミキサーで混合した。そこに水１０ｍＬを添加して造粒した後に１１０℃で３時間乾燥し、さらに篩い分けをして、粒径０．８５～２．８ｍｍの粒子状の不純物分解剤７を得た。

[0058] 次に、図１の精製処理装置の構成と、図１の精製処理装置を用いた粗製オクタフルオロシクロブタンの精製方法について説明する。

図１の精製処理装置は、粗製オクタフルオロシクロブタンが充填された粗

製オクタフルオロシクロブタン容器１と、空気が充填された空気容器２と、不純物分解剤７が収容された管状の反応器６と、反応器６を加熱する加熱装置８と、分離膜（図示せず）を備えた膜分離装置１１と、を備えている。

[0059] 反応器６は、内径３８ｍｍ、長さ１０００ｍｍの石英管であり、３５０ｇの不純物分解剤７が収容されている。そして、不純物分解剤７は、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製に用いる前に、反応器６内において焼成される。すなわち、反応器６に窒素ガスを流しながら、３５０℃で１２時間、続いて６００℃で３時間加熱して、不純物分解剤７の焼成を行った。なお、窒素ガスは、反応器６の上側から導入して、下側から排気した（図示せず）。

[0060] 粗製オクタフルオロシクロブタン容器１内の粗製オクタフルオロシクロブタンは、マスフローコントローラー等によって流量を制御しつつ、粗製オクタフルオロシクロブタン用配管３を介して混合ガス供給用配管５に供給した。また、空気容器２内の空気は、マスフローコントローラー等によって流量を制御しつつ、空気用配管４を介して混合ガス供給用配管５に供給した。これにより、粗製オクタフルオロシクロブタンと空気を混合ガス供給用配管５内で混合して、粗製オクタフルオロシクロブタンと空気の体積比が５０／５０である混合ガス（混合ガス中の空気の濃度は５０体積％であり、表１には体積比と濃度を併記してある。）とした。

[0061] この混合ガスを、混合ガス供給用配管５を介して反応器６に供給し、加熱装置８によって４００℃に制御された不純物分解剤７に接触させた。反応器６内の圧力は常圧（０ＭＰａＧ）とした。また、混合ガスの空間速度は１５Hh^{-1}、線速度は０．０７４ｍ／ｍｉｎ、滞留時間は４分間とした。これにより、粗製オクタフルオロシクロブタンに含有されているペルフルオロブタンを分解させた（分解工程）。

[0062] 次に、ペルフルオロブタンが分解された混合ガスを、分解ガス用配管９を介して膜分離装置１１に供給し、室温でチューブ状の分離膜（図示せず）へ流通させた。この分離膜は芳香族ポリイミド製であり、長さは１ｍである。分離膜の透過側を真空ポンプ１４により－０．１ＭＰａＧに減圧すると、オ

クタフルオロシクロブタン以外の成分（窒素ガス、酸素ガス等）が分離膜を透過し、透過側配管１３へ流出した。

[0063] そして、オクタフルオロシクロブタンは、分離膜を透過せず、非透過側配管１２へ流出した。非透過側配管１２から出たオクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度をガスクロマトグラフィーによって測定したところ、０．１質量ｐｐｍ未満であった。また、精製中に分解したオクタフルオロシクロブタンの割合（分解率）を、ガスクロマトグラフィーによって測定したところ、１質量％未満であった。なお、精製中に分解したオクタフルオロシクロブタンの分解率は、以下の式によって求めた。

分解率（％）＝１００×｛（精製工程前のオクタフルオロシクロブタンのモル量）－（精製工程後のオクタフルオロシクロブタンのモル量）｝／（精製工程前のオクタフルオロシクロブタンのモル量）

[0064]

[表1]

	不純物分解剤中のアルミナ／炭酸力ルシウムの質量比	粗製オクタフルオロシクロブタンと空気の体積比*)	粗製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度(質量ppm)	分解温度(℃)	精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度(質量ppm)	オクタフルオロシクロブタンの分解率(%)
実施例1	30／70	50／50(50体積%)	100	400	0.1未満	1未満
実施例2	30／70	50／50(50体積%)	100	300	0.3	1未満
実施例3	30／70	50／50(50体積%)	100	200	0.9	1未満
実施例4	30／70	50／50(50体積%)	1	100	0.1未満	1未満
実施例5	30／70	10／90(90体積%)	10000	500	0.1未満	1未満
実施例6	30／70	99／1(1体積%)	1	500	0.1未満	1未満
実施例7	10／90	50／50(50体積%)	100	400	0.1未満	1未満
実施例8	50／50	50／50(50体積%)	100	400	0.1未満	1未満
比較例1	30／70	50／50(50体積%)	100	600	0.1未満	33
比較例2	30／70	5／95(95体積%)	100	400	0.1未満	8

*)括弧内は、混合ガス中の空気の濃度である。

[0065] 〔実施例２～８及び比較例１、２〕

不純物分解剤中のアルミナ／炭酸カルシウムの質量比、粗製オクタフルオロシクロブタンと空気の体積比、粗製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度、及び分解温度を表１に記載のとおりとした点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。結果（精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度、及び、オクタフルオロシクロブタンの分解率）を表１に示す。

[0066] 〔実施例９〕

空気に代えて酸素ガスを粗製オクタフルオロシクロブタンに混合して混合ガスとした点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。結果（精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度、及び、オクタフルオロシクロブタンの分解率）を表２に示す。

[0067] 〔実施例１０〕

空気に代えて酸素ガスを粗製オクタフルオロシクロブタンに混合して混合ガスとした点以外は、実施例４と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。結果（精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度、及び、オクタフルオロシクロブタンの分解率）を表２に示す。

[0068]

[表2]

	不純物分解剤中のアルミナ／炭酸カルシウムの質量比	粗製オクタフルオロシクロブタンと酸素ガスの体積比*)	粗製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度（質量ppm）	分解温度（℃）	精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度（質量ppm）	オクタフルオロシクロブタンの分解率（%）
実施例9	30／70	50／50（50体積%）	100	400	0.1未満	1未満
実施例10	30／70	50／50（50体積%）	1	100	0.1未満	1未満

*）括弧内は、混合ガス中の酸素の濃度である。

[0069] 〔実施例１１〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがデカフルオロイソブタンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のデカフルオロイソブタンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0070]〔実施例１２〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがパーフルオロシクロブテンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のパーフルオロシクロブテンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0071]〔実施例１３〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがヘキサフルオロブタジエンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のヘキサフルオロブタジエンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0072]〔実施例１４〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがテトラフルオロメタンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のテトラフルオロメタンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0073]〔実施例１５〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがヘキサフルオロエタンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のヘキサフルオロエタンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オ

クタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0074]〔実施例１６〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがヘキサフルオロプロペンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のヘキサフルオロプロペンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0075]〔実施例１７〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがオクタフルオロプロパンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のオクタフルオロプロパンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0076]〔実施例１８〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがオクタフルオロシクロペンテンである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のオクタフルオロシクロペンテンの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0077]〔実施例１９〕

粗製オクタフルオロシクロブタン中の不純物であるフルオロカーボンがフルオロホルムである点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。その結果、精製オクタフルオロシクロブタン中のフルオロホルムの濃度は０．１質量ｐｐｍ未満であり、オクタフルオロシクロブタンの分解率は１質量％未満であった。

[0078]〔実施例２０〕

膜分離法による濃縮工程に代えて蒸留法による濃縮工程を実施した点以外

は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。結果（精製オクタフルオロシクロブタンの純度）を表３に示す。

[0079] 実施例２０の粗製オクタフルオロシクロブタンの精製は、蒸留法によって濃縮工程を行う図２の精製処理装置を用いて行った。図２の精製処理装置の構成と、図２の精製処理装置を用いた粗製オクタフルオロシクロブタンの精製方法について、以下に説明する。なお、図２の精製処理装置の構成は、濃縮工程を実施する部分以外の部分については、図１の精製処理装置の構成と同様であるので、同様の部分の説明は省略する。また、図２においては、図１の精製処理装置と同様の部分については、図１と同じ符号を付してある。

[0080] まず、実施例１と同様にして分解工程を行って、粗製オクタフルオロシクロブタンに含有されているペルフルオロブタンを分解させた。そして、ペルフルオロブタンが分解された混合ガスを、分解ガス用配管９を介して蒸留塔２１に供給して、蒸留を行った。蒸留塔２１の直径は１００ｍｍであり、段数は１０段である。また、蒸留塔２１に充填された充填物はマツイマシン株式会社製のカスケードミニリング（登録商標）Ｎｏ．０Ｐであり、充填高さは２ｍである。蒸留の条件は、充填物の温度１℃、運転圧力０．０５ＭＰａＧ、カット率５質量％である。

[0081] 上記条件で蒸留を行うと、塔頂部に接続された低沸側配管２２へ低沸成分が流出し、塔底部に接続された高沸側配管２３に高沸成分が流出した。高沸側配管２３から出た高沸成分は精製オクタフルオロシクロブタンであり、精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度をガスクロマトグラフィーによって測定したところ、０．１質量ｐｐｍ未満であった。すなわち、精製オクタフルオロシクロブタンの純度は９９．９９９質量％であった。

[0082]

[表3]

	不純物分解剤中のアルミナ／炭酸カルシウムの質量比	粗製オクタフルオロシクロブタンと空気の体積比*)	粗製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度（質量ppm）	精製オクタフルオロシクロブタン中のペルフルオロブタンの濃度（質量ppm）	オクタフルオロシクロブタンの分解率（%）	濃縮工程	精製オクタフルオロシクロブタンの純度（質量%）
実施例1	30／70	50／50（50体積%）	100	0．1未満	1未満	膜分離法	99．999
実施例20	30／70	50／50（50体積%）	100	0．1未満	1未満	蒸留法	99．999
比較例3	30／70	50／50（50体積%）	100	0．1未満	1未満	なし	48．937

*）括弧内は、混合ガス中の空気の濃度である。

[0083] 〔比較例３〕

膜分離法による濃縮工程を実施しない点以外は、実施例１と同様にして、粗製オクタフルオロシクロブタンの精製を行った。結果（精製オクタフルオロシクロブタンの純度）を表３に示す。

符号の説明

[0084] １・・・粗製オクタフルオロシクロブタン容器

２・・・空気容器

６・・・反応器

７・・・不純物分解剤

１１・・・膜分離装置

２１・・・蒸留塔

請求の範囲

[請求項1] オクタフルオロシクロブタンと不純物であるフルオロカーボンとを含有する粗製オクタフルオロシクロブタンから前記フルオロカーボンを除去するオクタフルオロシクロブタンの精製方法であって、

前記粗製オクタフルオロシクロブタンに酸素ガス又は空気を混合して、前記酸素ガス又は空気の濃度が１体積％以上９０体積％以下である混合ガスとし、アルミナ及びアルカリ土類金属化合物を含有し且つ前記フルオロカーボンを分解する不純物分解剤に、前記混合ガスを１００℃以上５００℃以下の温度下で接触させて、前記フルオロカーボンを分解する分解工程と、

前記分解工程で前記フルオロカーボンを分解した前記混合ガスから前記酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去して、前記オクタフルオロシクロブタンの濃度を高める濃縮工程と、

を備えるオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[請求項2] 前記アルカリ土類金属化合物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち少なくとも一種の炭酸塩であり、前記アルミナと前記アルカリ土類金属化合物との質量比が１：９～１：１である請求項１に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[請求項3] 前記不純物分解剤が、銅、錫、ニッケル、コバルト、クロム、モリブデン、タングステン、及びバナジウムのうち少なくとも一種の酸化物をさらに含有し、前記酸化物の合計量と前記アルミナ及び前記アルカリ土類金属化合物の合計量との質量比が１：９９～５：９５である請求項１又は請求項２に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

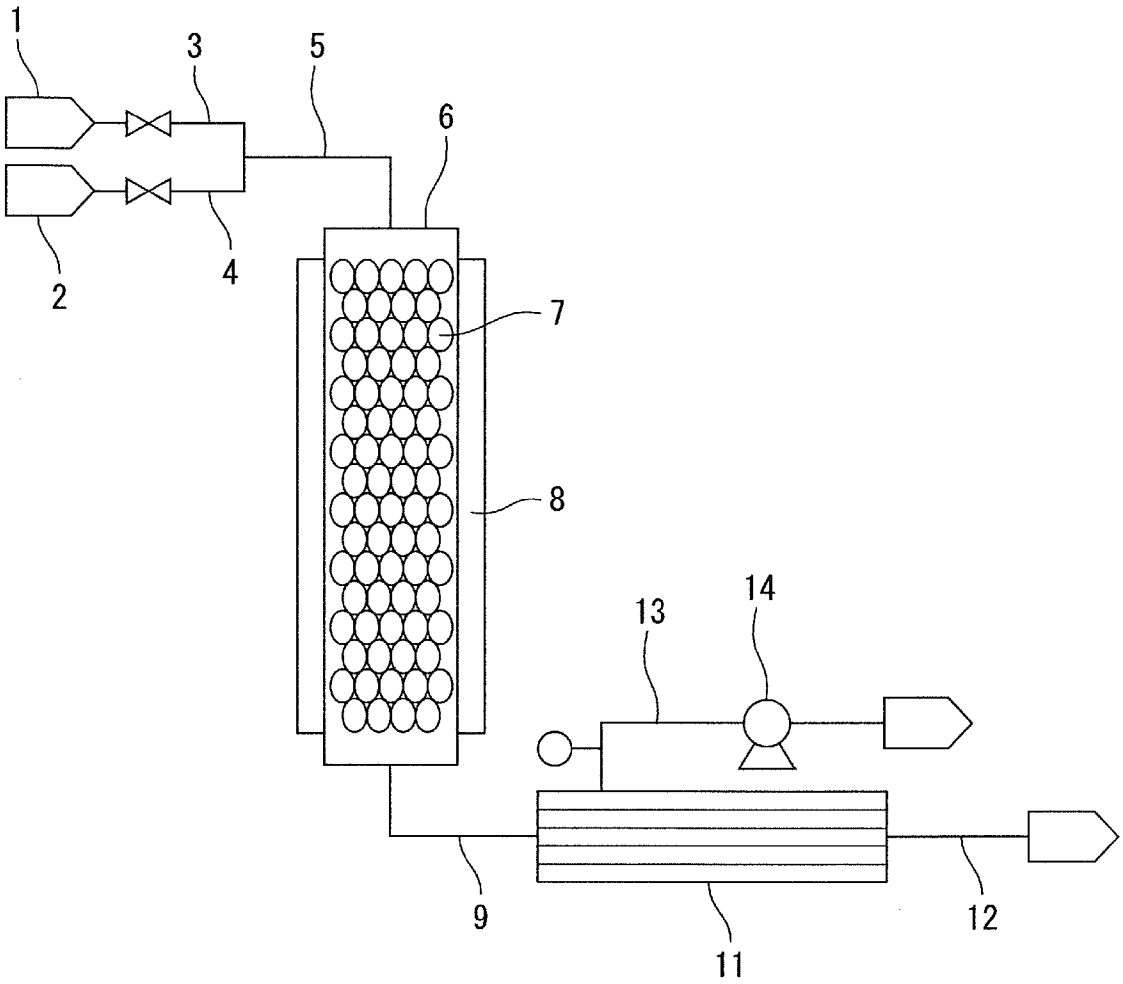
[請求項4] 前記粗製オクタフルオロシクロブタン中の前記フルオロカーボンの濃度が１質量ｐｐｍ以上１００００質量ｐｐｍ以下である請求項１～３のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[請求項5] 前記フルオロカーボンが、ペルフルオロブタン、デカフルオロイソブタン、パーフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロブタジエン、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、ヘキサフルオロプロペン、オクタフルオロプロパン、オクタフルオロシクロペンテン、及びフルオロホルムのうちの少なくとも１種である請求項１～４のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

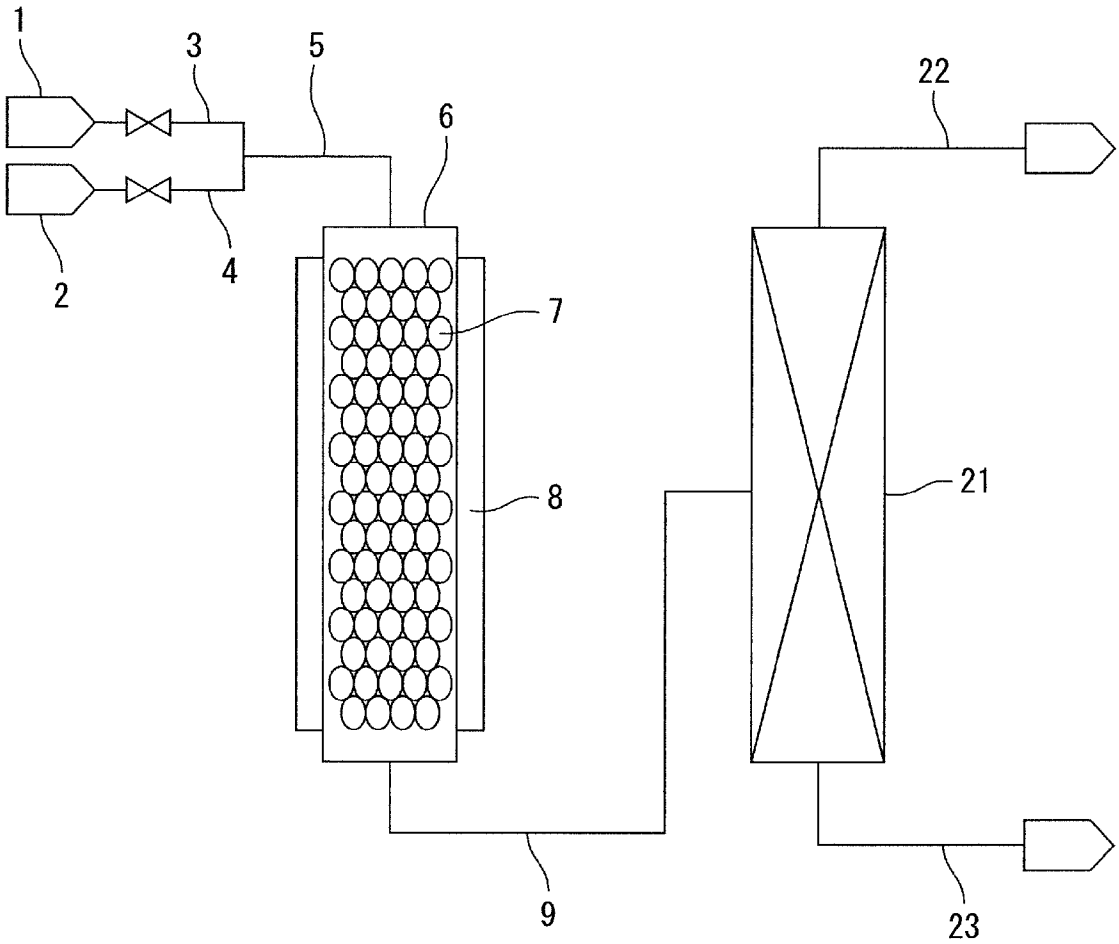
[請求項6] 前記粗製オクタフルオロシクロブタン中の前記オクタフルオロシクロブタンの濃度は１０体積%以上である請求項１～５のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[請求項7] 前記濃縮工程においては、蒸留法及び膜分離法の少なくとも一方により、前記酸素ガス又は空気を含有するガス（ただし、オクタフルオロシクロブタンを除く）を除去する請求項１～６のいずれか一項に記載のオクタフルオロシクロブタンの精製方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/025486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C 23/06(2006.01)i; C07C 17/395(2006.01)i
FI: C07C17/395; C07C23/06

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)
C07C23/00; C07C17/00

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)
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.
A	JP 2002-505311 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 February 2002 (2002-02-19) claims 1-19	1-7
A	JP 2011-136955 A (UNION SHOWA KK) 14 July 2011 (2011-07-14) claims 1-18	1-7
A	JP 2002-212118 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 31 July 2002 (2002-07-31) claims 1-32	1-7
A	JP 2002-087808 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 27 March 2002 (2002-03-27) claims 1-30	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 September 2021 (13.09.2021)	21 September 2021 (21.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/025486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104529691 A (718TH RESEARCH INSTITUTE OF CHINA SHIPBUILDING INDUSTRY CORPORATION) 22 April 2015 (2015-04-22) claims 1-10	1-7
A	US 3696156 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 03 October 1972 (1972-10-03) claims 1-4	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025486

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2002-505311 A	19 Feb. 2002	WO 1999/044973 A1 claims 1-19 EP 1062194 A1 CN 1292773 A KR 10-2001-0041583 A	
JP 2011-136955 A	14 Jul. 2011	(Family: none)	
JP 2002-212118 A	31 Jul. 2002	US 2003/0132099 A1 claims 1-32 WO 2002/055458 A2 EP 1307416 A2 CN 1503770 A KR 10-0516574 B1	
JP 2002-087808 A	27 Mar. 2002	US 2003/0181315 A1 claims 1-35 WO 2002/022254 A2 EP 1320414 A2 CN 1455699 A KR 10-0573447 B1	
CN 104529691 A	22 Apr. 2015	(Family: none)	
US 3696156 A	03 Oct. 1972	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/025486

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 23/06(2006.01)i; C07C 17/395(2006.01)i
FI: C07C17/395; C07C23/06

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））

C07C23/00; C07C17/00

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）

CAplus/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	JP 2002-505311 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 19.02.2002 (2002-02-19) 請求項１－19	1-7
A	JP 2011-136955 A (ユニオン昭和株式会社) 14.07.2011 (2011-07-14) 請求項１－18	1-7
A	JP 2002-212118 A (昭和電工株式会社) 31.07.2002 (2002-07-31) 請求項１－３２	1-7
A	JP 2002-087808 A (昭和電工株式会社) 27.03.2002 (2002-03-27) 請求項1-30	1-7
A	CN 104529691 A (中国船舶重工業集団公司第７１８研究所) 22.04.2015 (2015-04-22) クレーム１－10	1-7
A	US 3696156 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 03.10.1972 (1972-10-03) クレーム１－4	1-7

☐ 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	国際調査報告の発送日
13.09.2021	21.09.2021

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）

前田　憲彦 4H 8318

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/JP2021/025486

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-505311 A	19.02.2002	WO 1999/044973 A1 クレーム１－１９ EP 1062194 A1 CN 1292773 A KR 10-2001-0041583 A	
JP 2011-136955 A	14.07.2011	（ファミリーなし）	
JP 2002-212118 A	31.07.2002	US 2003/0132099 A1 クレーム１－32 WO 2002/055458 A2 EP 1307416 A2 CN 1503770 A KR 10-0516574 B1	
JP 2002-087808 A	27.03.2002	US 2003/0181315 A1 クレーム１－35 WO 2002/022254 A2 EP 1320414 A2 CN 1455699 A KR 10-0573447 B1	
CN 104529691 A	22.04.2015	（ファミリーなし）	
US 3696156 A	03.10.1972	（ファミリーなし）	