

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-110035

(P2017-110035A)

(43) 公開日 平成29年6月22日 (2017.6.22)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K	3/00	(2006.01)	C09K 3/00	Z 4H003
C11D	7/50	(2006.01)	C11D 7/50	
C09K	5/04	(2006.01)	C09K 3/00	111B
			C09K 5/04	F
			C09K 5/04	D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願2015-242868 (P2015-242868)
 (22) 出願日 平成27年12月14日 (2015.12.14)

(71) 出願人 000174851
 三井・デュボンフロロケミカル株式会社
 東京都港区虎ノ門四丁目1番17号
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (72) 発明者 菊地 秀明
 静岡県静岡市清水区三保3600 三井・
 デュボンフロロケミカル株式会社テクニカル
 センター内
 (72) 発明者 松本 剛徳
 静岡県静岡市清水区三保3600 三井・
 デュボンフロロケミカル株式会社テクニカル
 センター内
 Fターム(参考) 4H003 DA05 DA09 ED26 ED28 FA46

(54) 【発明の名称】 共沸混合物様組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】エアゾール噴射剤、冷媒、溶媒、清浄化剤、熱可塑性並びに熱硬化性発泡体用の発泡剤（発泡体膨張剤）、熱媒、ガス状誘電体、消火剤並びに鎮火剤、動力サイクル作動流体、重合媒体、微粒子除去流体、キャリア流体、バフ研磨剤、及び置換乾燥剤をはじめとする広範囲の用途に利用できる、より環境負荷の少ない、すなわち、オゾン破壊係数が0であり、地球温暖化係数が非常に低い、新規な共沸混合物様組成物の提供。

【解決手段】パーフルオロヘプテンおよびフッ素含有アルコールを含む共沸混合物様組成物。前記フッ素含有アルコールがヘキサフルオロイソプロパノールである共沸混合物様組成物。30.0～70.0質量%のパーフルオロヘプテンと、70.0～30.0質量%のヘキサフルオロイソプロパノールと、を含む共沸混合物様組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パーフルオロヘプテンおよびフッ素含有アルコールを含む共沸混合物様組成物。

【請求項 2】

フッ素含有アルコールがヘキサフルオロイソプロパノールである、請求項 1 に記載の共沸混合物様組成物。

【請求項 3】

30.0 ~ 70.0 質量%のパーフルオロヘプテンと、70.0 ~ 30.0 質量%のフッ素含有アルコールを含む、請求項 1 または 2 に記載の共沸混合物様組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共沸混合物様組成物を含む、固体表面の清浄化剤。

【請求項 5】

固体表面が半導体表面である、請求項 4 に記載の清浄化剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共沸混合物様組成物を含む、冷媒。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共沸混合物様組成物を含む、発泡剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パーフルオロヘプテン（PFH）と、フッ素含有アルコールからなる共沸混合物様組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの産業において、これまで、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）およびハイドロフルオロカーボン（HFC）などのハロゲン化炭化水素が、エアゾール噴射剤、冷媒、溶媒、清浄化剤、熱可塑性および熱硬化性発泡体用の発泡剤（発泡体膨張剤）、熱媒、ガス状誘電体、消火剤および鎮火剤、動力サイクル作動流体、重合媒体、微粒子除去流体、キャリア流体、パフ研磨剤、および置換乾燥剤をはじめとする広範囲の用途に使用されてきた。

【0003】

しかしながら、CFCやHCFCはオゾン層破壊物質として知られており、一方、HFCはオゾン層を破壊する危険はないものの、温室効果ガスとして地球温暖化に影響を及ぼすことから、より環境負荷の少ない、すなわち、オゾン破壊係数が0であり、地球温暖化係数が非常に低い代替組成物が求められている。

【0004】

このような代替組成物には、使用中または回収時の蒸留中に分留されない、すなわち、定沸点特性および沸騰または蒸発時に分留しない性質を有する共沸混合物が有用であることが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3）。しかしながら、特許文献1にも記載されているとおり、共沸混合物を形成するかどうかを理論的に予測することは不可能であり、種々の組み合わせについて、優れた特性を有する新規な共沸混合物の探索が続けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表平6 - 501949

【特許文献2】特表2013 - 514444

【特許文献3】特表2012 - 528922

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

本発明は、上記課題を解決する、産業上、広範囲の用途に利用できる新規な共沸混合物様組成物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】**

本発明者は、オゾン破壊係数が0であり、地球温暖化係数が低いことから環境に優しく、更に化合物中の水素が全てフッ素に置換されたパーフルオロ化合物であることにより、その粘度及び表面張力が非常に低いものの、体積抵抗率が非常に高いパーフルオロヘプテン(PFH)が、フッ素含有アルコールと共沸混合物を形成し、さらにフッ素含有アルコールの添加により体積抵抗率を大幅に減少できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

すなわち、本発明は、以下の点を特徴とする。

1. パーフルオロヘプテンおよびフッ素含有アルコールを含む共沸混合物様組成物。
2. フッ素含有アルコールがヘキサフルオロイソプロパノールである、1.に記載の共沸混合物様組成物。
3. 30.0～70.0質量%のパーフルオロヘプテンと、70.0～30.0質量%のフッ素含有アルコールを含む、1.または2.に記載の共沸混合物様組成物。
4. 1.～3.のいずれかに記載の共沸混合物様組成物を含む、固体表面の清浄化剤。
5. 固体表面が半導体表面である、4.に記載の清浄化剤。
6. 1.～3.のいずれかに記載の共沸混合物様組成物を含む、冷媒。
7. 1.～3.のいずれかに記載の共沸混合物様組成物を含む、発泡剤。

20

【発明の効果】**【0009】**

本発明によれば、オゾン破壊係数が0であり、地球温暖化係数の非常に低い、共沸混合物様組成物を提供することができる。

本発明の組成物は、体積抵抗率が低いことから、静電気による微粒子の付着・再付着を抑制でき、また粘度および表面張力が低く、かつ密度が高いことから、高い浸透力を有し、清浄化剤、特に、固体表面、例えば半導体表面の微粒子除去のための清浄化剤(表面処理剤)に有用である。

30

本発明の組成物はまた、引火性でないという利点も有する。

【図面の簡単な説明】**【0010】**

【図1】PFHとヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)の混合物の沸騰曲線を示す。

【図2】PFHとヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)の混合物の体積抵抗率を示す。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の共沸混合物様組成物は、パーフルオロヘプテン(PFH)およびフッ素含有アルコールから本質的になる。

40

【0012】

本発明において、PFHは、その構造異性体・立体異性体に特に制限はなく、単一の異性体でも、それらの異性体の混合物であってもよく、好ましくは、シスもしくはトランス-パーフルオロ-3-ヘプテンまたはその混合物である。

【0013】

本発明において、フッ素含有アルコールとはフッ素を含むアルコールであり、例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、トリフルオロエタノール、ペンタフルオ

50

ロプロパノール、テトラフルオロエタノールが挙げられ、好ましくはHFIPである。

【0014】

当該技術分野で認められているように、共沸組成物は、2つ以上の異なる成分の混合物であり、それは、所与の圧力下で液体形態にあるとき、実質的に一定温度で沸騰し、その温度は、個々の成分の沸騰温度より高いかまたは低く、かつ、それは沸騰中の全体液体組成と本質的に同一である蒸気組成を提供する（例えば、M. F. Doherty and M. F. Malone、Conceptual Design of Distillation Systems、McGraw-Hill (New York)、2001年、185～186、351～359頁を参照）。

【0015】

この時、液の組成を共沸混合液の組成に近い範囲で、種々変化させて定圧の気液平衡関係を測定してみると、共沸混合物の沸点が極大又は極小となることが知られている。

【0016】

従って、共沸組成物の本質的な特徴は、所与の圧力で、液体組成物の沸点が固定されていること、かつ、沸騰中の組成物の上方の蒸気の組成が本質的に、沸騰中の全体液体組成物の組成である（すなわち、液体組成物の成分の分留が全く起こらない）ことである。共沸組成物が異なる圧力で沸騰にかけられるとき、共沸組成物の各成分の沸点および質量百分率の両方が変わる場合があることもまた当該技術分野で認められている。従って、共沸組成物は、成分間に存在する特有の関係の観点からまたは成分の組成範囲の観点から、または指定圧力での固定沸点によって特徴付けられる組成物の各成分の正確な質量百分率の観点から定義されてもよい。

【0017】

本発明の目的のためには、本発明の共沸混合物様組成物は、共沸組成物のように挙動する（すなわち、定沸点特性または沸騰もしくは蒸発時に分留しない傾向を有する）組成物を意味する。それ故に、沸騰もしくは蒸発中に、気液組成は、それらが仮に変化する場合でも、最小限の程度または無視できる程度しか変化しない。これは、沸騰もしくは蒸発中に、気液組成がかなりの程度変化する非共沸混合物様組成物とは対照的である。

【0018】

また、本発明の共沸混合物様組成物は、実質的に温度差なしの液相線および気相線を示す。すなわち、所与の圧力下での液相温度と気相温度との差は小さな値であろう。本発明では、（最低共沸点を基準として）2 以下の液相温度との差の組成物は共沸混合物様であると考えられる。

【0019】

さらに、あるシステムの相対揮発度が1.0に近づくとときに、そのシステムが共沸組成物または共沸混合物様組成物を形成すると定義されることはこの分野で周知のことである。相対揮発度は、成分1の揮発度対成分2の揮発度の比である。蒸気中のある成分のモル分率対液体中のその比がその成分の揮発度である。

【0020】

本発明のPFHおよびフッ素含有アルコールを含む共沸混合物様組成物は、大気圧下での沸点が、30～100、好ましくは40～80の範囲にあることが好ましく、その配合量は、PFH：フッ素含有アルコール＝1～99質量%：99～1質量%であり、好ましくは、40～99質量%：60～1質量%である。本発明において、フッ素含有アルコールがHFIPである場合、本発明の組成物は、大気圧下での沸点が、54 から±2、好ましくは±1、より好ましくは±0.5の範囲にあることが望ましく、その配合量は、PFH：HFIP＝30～70質量%：70～30質量%であることが好ましく、より好ましくは、40～60質量%：60～40質量%であり、更に好ましくは、45～55質量%：55～45質量%である。

【0021】

本発明の共沸混合物様組成物は、必要に応じて安定化剤として、ニトロアルカン類、エポキシド類、フラン類、ベンゾトリアゾール類、フェノール類、アミン類またはホスフェ

10

20

30

40

50

イト類を1種またはそれ以上含んでもよく、その配合量は、共沸混合物様組成物に対して0.01~5重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0022】

本発明の共沸混合物様組成物はまた、本発明の特徴を損なわない範囲で、必要に応じて、(フッ素含有アルコール以外の)アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、アミン類、グリコールエーテル類、シロキサン類などの他の成分を含んでもよい。

【0023】

本発明の共沸混合物様組成物は、オゾン層破壊係数(ODP)が0であり、地球温暖化係数(GWP)が約100以下、好ましくは50以下、より好ましくは10以下である。ここで、本発明におけるODPおよびGWPは、世界気象機関の報告書である「Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002」に定義されるものである。

10

【0024】

本発明の共沸混合物様組成物は、従来からハロゲン化炭化水素が使用されてきた、エアゾール噴射剤、冷媒、溶媒、清浄化剤、微粒子除去流体、熱可塑性および熱硬化性発泡体の発泡剤(発泡体膨張剤)、熱媒、ガス状誘電体、消火剤および鎮火剤、動力サイクル作動流体、重合媒体、キャリア流体、パフ研磨剤、および置換乾燥剤等の広範囲の用途に使用することができる。

【0025】

中でも、本発明の共沸混合物様組成物は、有機成分や無機成分の汚れを表面に有する固体表面、例えば、半導体表面、電子基板表面、電子回路、CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)、ハードディスク表面、その他微細構造を有する表面を洗浄するための清浄化剤、特に、微粒子汚れを含む半導体表面を清浄化するための清浄化剤(微粒子除去流体)として好適に使用することができる。

20

【0026】

また、本発明の共沸混合物様組成物は、冷却を行うための冷媒として好適に使用することができる。特に共沸を示すことから、本発明の共沸混合物様組成物を凝縮させる工程と、冷却する物体の近くで蒸発させる工程を含む冷却方法(沸騰冷却)に用いる冷媒として好適である。

30

【0027】

さらに、本発明の共沸混合物様組成物は、熱可塑性または熱硬化性発泡体を製造するための発泡剤(発泡体膨張剤)として好適に使用することができる。

以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

【実施例】

【0028】

PFHおよびHFIPよりなる混合物の沸点、体積抵抗率、粘度、表面張力、密度、引火点の測定を、それぞれ以下の方法で行った。

【0029】

[沸点(平衡還流沸点)]

冷却水温度を5とし、またホットプレートとフラスコの間は何もせずに直に加熱した以外は、JIS K 2233に準じて沸点(平衡還流沸点)を測定した。

その結果を図1に示す。PFH/HFIPが50/50の付近で極小沸点を示すことから、PFHとHFIPが共沸組成を示すことが確認された。

40

【0030】

[体積抵抗率]

体積抵抗率を、(株)ADC製、非抵抗測定装置 デジタルエレクトロンメーター5415を使用して測定した。容積1mlのセルを用い、印加電圧は50V、1分後の値を測定値とした。測定時の気温は23~25、湿度は28~35%であった。

50

その結果を図 2 に示す。HFIP の添加により、PFH の体積抵抗率は劇的に減少した。

【0031】

[粘度、表面張力、密度]

混合物の粘度、表面張力、密度を以下の計算式により算出した。

【0032】

・表面張力：MacLeod-Sugden の相関式

$$\sigma^{1/4} = [P] (\rho_L - \rho_v) / MW$$

σ：表面張力

P：パラコール係数

ρ_L：液比重

ρ_v：蒸気比重，

MW：分子量

なお、PFH の表面張力値は 12.5 mN/m (ASPEN TECH 社の物性計算ソフト ASPEN を用いて計算した。25 設定) となる。

【0033】

・粘度：McAllister の方法

$$\ln \eta_m = \sum x_i f(\eta_i)$$

η_m：粘度

x_i：モル分率

f(η_i)：粘度の対数

なお、PFH の粘度は 0.34 mPa·s (ASPEN TECH 社の物性計算ソフト ASPEN を用いて計算した。25 設定)、HFIP の粘度は 1.58 mPa·s (東京化成 SDS より引用) を用いた。

【0034】

・密度：アマガールの法則

$$V_m = \sum x_j V_j$$

V_m：密度

x_j：モル分率

なお、PFH の密度値は 1.63 g/ml (ASPEN TECH 社の物性計算ソフト ASPEN を用いて計算した。25 設定)、HFIP の密度値は 1.62 g/ml (東京化成 SDS より引用) を用いた。

【0035】

[引火点]

引火点の測定は、JIS K 2265 - 1980 に準じたタグ密閉式およびクリーブランド開放式引火点試験により測定した。

【0036】

50 質量% の PFH と 50 質量% の HFIP を含む共沸混合物様組成物について、沸点、体積抵抗率、粘度、表面張力、密度、引火点を表 1 に示す。

10

20

30

【表 1】

		PFH/HFIP (50/50)	PFH
沸点	℃	54	71
体積抵抗率	M-Ωcm	149	7.2X10 ¹⁰
粘度	mPa·s	0.96	0.34
表面張力	mN/m	13.8	12.5
密度	g/ml	1.62	1.63
引火点	℃	無し	無し

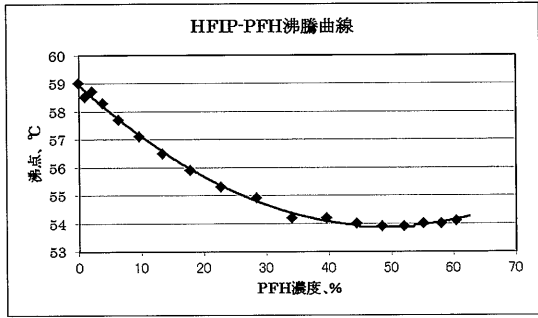
10

20

【 0 0 3 7 】

HFIPの添加により、PFHの体積抵抗率が大きく減少し、表面張力も非常に低いことから、清浄化剤に好適に使用することができる。

【 図 1 】



【 図 2 】

