

(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
2023年3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/027188 A1

(51) 国際特許分類:

C11D 7/30 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C11D 7/50 (2006.01) *C09K 3/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032298

(22) 国際出願日: 2022年8月26日(26.08.2022)

(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 2021-138933 2021年8月27日(27.08.2021) JP
特願 2021-190191 2021年11月24日(24.11.2021) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 長 船 夏 奈 子 (OSAFUNE Kanako); 〒3501159 埼玉県川越市中台2 丁目1 7 番地5 セントラル硝子株式会社基盤化学研究所内 Saitama (JP). 熊本 健太郎 (KUMAMOTO Kentaro); 〒3501159 埼玉県川越市中台2 丁目1 7 番地5 セントラル硝子株式会社基盤化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所(KOH-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7 番1 3 号 虎ノ門イーストビルディング9階 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, 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, 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))

(54) Title: SOLVENT COMPOSITION, CLEANING AGENT, CLEANING METHOD, COATING FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE HAVING COATING FILM, AND AEROSOL

(54) 発明の名称: 溶剤組成物、洗浄剤、洗浄方法、塗膜形成用組成物、塗膜付き基材の製造方法、及びエアゾール

(57) Abstract: Provided are: a solvent composition that contains monochlorotrifluoropropene and a perfluoroolefin having a boiling point of 30-120°C at normal pressure; a cleaning agent that contains the solvent composition; a cleaning method in which the cleaning agent is used; a coating film-forming composition that contains the solvent composition; a method for producing a substrate having a coating film by using the coating film-forming composition; a solvent composition which has no adverse effect on the global environment when an aerosol containing the solvent composition is used, has little effect on resin materials, exhibits sufficient volatility and exhibits excellent solubility of oils and the like; and applications of these.

(57) 要約: モノクロロトリフルオロプロペンと、常圧における沸点が30°C以上120°C以下のパーフルオロオレフィンとを含む、溶剤組成物、上記溶剤組成物を含む洗浄剤、及び洗浄剤を用いた洗浄方法、上記溶剤組成物を含む塗膜形成用組成物、及び塗膜形成用組成物を用いた塗膜付き基材の製造方法、並びに、上記溶剤組成物を含むエアゾールにより、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響が小さく、充分な揮発性を有し、油類等への溶解性に優れた溶剤組成物およびその用途を提供する。



WO 2023/027188 A1

明 細 書

発明の名称：

溶剤組成物、洗浄剤、洗浄方法、塗膜形成用組成物、塗膜付き基材の製造方法、及びエアゾール

技術分野

[0001] 本開示は、溶剤組成物、洗浄剤、洗浄方法、塗膜形成用組成物、塗膜付き基材の製造方法、及びエアゾールに関する。

背景技術

[0002] 従来、油汚れ洗浄、フラックス洗浄、塵埃洗浄、水分除去溶剤、ドライクリーニング溶剤、反応溶剤、潤滑剤の希釈溶剤等の用途において、不燃性、低毒性、安定性に優れたハイドロクロロフルオロカーボン（以下、H C F Cともいう。）が用いられてきた。しかし、H C F Cは、オゾン層に悪影響を及ぼすことから、先進国においてはH C F Cの生産が原則全廃された。オゾン層に悪影響を及ぼさない溶剤として、パーフルオロカーボン（以下、P F Cともいう。）、ハイドロフルオロカーボン（以下、H F Cともいう。）、ハイドロフルオロエーテル（以下、H F Eともいう。）等が知られている。しかし、地球温暖化係数が大きいため、H F CおよびP F Cは、京都議定書の規制対象物質となっている。

[0003] このような中、これらの溶剤に替わる新しい溶剤として、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（以下、H C F O-1 2 3 3 z dともいう。）や1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（以下、H C F O-1 2 3 3 y dともいう。）等のハイドロクロロフルオロオレフィン（以下、H C F Oともいう。）が提案されている。これらのH C F Oは、炭素原子-炭素原子間で二重結合をもち、分解しやすい性質を有することから、大気中での寿命が短く、オゾン層破壊係数や地球温暖化係数が小さく、地球環境への影響が小さいとされている。これらのH C F Oは、分子内に塩素原子を有することから洗浄用溶剤組成物としての性能を有する（特許文献1及

び2参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2011/031697号

特許文献2：国際公開第2017/018010号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、これらのHCFOには課題が存在した。HCFO-1233zd (Z) (HCFO-1233zdのZ異性体) やHCFO-1233ydにおいては、ポリカーボネート(以下、PCともいう。)、ポリスチレン樹脂(以下、PSともいう。)等の樹脂材料に接触した場合、変色や溶解等の樹脂材料への影響が懸念される場合があった。

[0006] 本開示は、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響が小さく、十分な揮発性を有し、油類等への溶解性に優れた溶剤組成物およびその用途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] 本発明者らは鋭意検討した結果、モノクロロトリフルオロプロペンと、常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィンとを含有する溶剤組成物を用いることで、上記課題が解決できることを見出した。

[0008] 本開示は以下の[1]～[29]を含む。

[1]

モノクロロトリフルオロプロペンと、常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィンとを含み、

前記モノクロロトリフルオロプロペンと前記パーフルオロオレフィンとの総量Xに対して、モノクロロトリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上90質量%以下であり、前記パーフルオロオレフィンの含有量が10質量%以上50質量%以下である、溶剤組成物。

[2]

前記総量Xが前記溶剤組成物の全量に対して80質量%以上である、[1]に記載の溶剤組成物。

[3]

前記モノクロロトリフルオロプロペンが、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの少なくとも一種を含む、[1]又は[2]に記載の溶剤組成物。

[4]

前記パーフルオロオレフィンが、前記モノクロロトリフルオロプロペンよりも高い沸点を有する、[1]～[3]のいずれか一項に記載の溶剤組成物。

[5]

前記パーフルオロオレフィンがテトラデカフルオロヘプテンを含む、[1]～[4]のいずれか一項に記載の溶剤組成物。

[6]

1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンと、
テトラデカフルオロヘプテンとを含み、
1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンとテトラデカフルオロヘプテンとの総量×1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上90質量%以下であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%以上50質量%以下である、溶剤組成物。

[7]

前記総量×1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%超90質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%超50質量%未満である、[6]に記載の溶剤組成物。

[8]

前記総量×1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン

の含有量が80質量%以上90質量%以下であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%以上20質量%以下である、[6]又は[7]に記載の溶剤組成物。

[9]

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~100/0である、[6]~[8]のいずれか一項に記載の溶剤組成物。

[10]

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~100/0である(ただし、100/0は除く)、[6]~[9]のいずれか一項に記載の溶剤組成物。

[11]

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~0/100である、[6]~[8]のいずれか一項に記載の溶剤組成物。

[12]

1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンと、
テトラデカフルオロヘプテンとを含み、

1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンとテトラデカフルオロヘプテンとの総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が15質量%超50質量%以下である、溶剤組成物。

[13]

前記総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が60質量%以上85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘ

テンの含有量が15質量%超40質量%以下である、[12]に記載の溶剤組成物。

[14]

前記総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が70質量%超85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が15質量%超30質量%未満である、[12]又は[13]に記載の溶剤組成物。

[15]

前記モノクロロトリフルオロプロペンが、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを含む、[3]に記載の溶剤組成物。

[16]

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの全質量において、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン/1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンで表される質量比は、50/50~100/0、あるいは、0/100~50/50である、[15]に記載の溶剤組成物。

[17]

前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの全質量において、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン/1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンで表される質量比は、50/50~100/0（ただし、100/0は除く）、あるいは、0/100~50/50である（ただし、0/100は除く）、[15]又は[16]に記載の溶剤組成物。

[18]

[1]～[17]のいずれか一項に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤。

[19]

繊維製品、医療器具、電気機器、精密機械、光学機器、車両・乗物・輸送

機関およびそれらの部品、から選択される少なくとも一種の洗浄に用いる、
[18]に記載の洗浄剤。

[20]

[18]に記載の洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した
汚れを除去する、洗浄方法。

[21]

前記物品表面の少なくとも一部の材料が樹脂材料である、[20]に記載
の洗浄方法。

[22]

不揮発性有機化合物および[1]～[17]のいずれか一項に記載の溶剤
組成物を含む、塗膜形成用組成物。

[23]

[22]に記載の塗膜形成用組成物を基材の表面に塗布した後、前記溶剤
組成物を蒸発除去して、前記不揮発性有機化合物を含む塗膜を形成する、塗
膜付き基材の製造方法。

[24]

前記基材表面の少なくとも一部の材料が樹脂材料である、[23]に記載
の塗膜付き基材の製造方法。

[25]

[1]～[17]のいずれか一項に記載の溶剤組成物と、噴射剤とが充填
された、エアゾール。

[26]

さらに、溶質が充填された、[25]に記載のエアゾール。

[27]

[10]に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物
品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少
なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂
、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なく

とも1つの樹脂材料である、洗浄方法。

[28]

[11]に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂材料である、洗浄方法。

[29]

[17]に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂材料である、洗浄方法。

発明の効果

[0009] 本開示の溶剤組成物は、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響を低減し、十分な揮発性を有し、油類等への溶解性に優れる。

[0010] 本開示の洗浄剤および物品の洗浄方法は、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響を低減し、物品に付着した汚れを洗浄することができる。

[0011] 本開示の塗膜形成用組成物および塗膜付き物品の製造方法によれば、地球環境に悪影響を及ぼさず、物品への影響を低減し、塗膜付き物品を製造できる。

[0012] 本開示のエアゾールは、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響を低減し、物品に噴射して適用できる。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、本明細書では必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。また、略称として、ハイフン（-）より後ろの数字およびアルファベット小文字部分だけ（例えば、「HCF0-1233zd」

においては「1233zd」)を用いることがある。さらに、幾何異性体を有する化合物の名称およびその略称に付けられた(E)は、E体を示し、(Z)はZ体を示す(例えば、「(Z)-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン」においては、「HCF O-1233zd(Z)」あるいは「1233zd(Z)」を用いることがある)。該化合物の名称、略称において、E体、Z体の明記がない場合、該名称、略称は、E体、Z体、およびE体とZ体の混合物を含む総称を意味する。

[0014] 本明細書において、飽和炭化水素化合物の水素原子の一部をフッ素原子に置き換えた化合物をハイドロフルオロカーボン(HFC)、飽和炭化水素化合物の水素原子の一部をフッ素原子および塩素原子に置き換えた化合物をハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、飽和炭化水素化合物の水素原子のすべてをフッ素原子および塩素原子に置き換えた化合物をクロロフルオロカーボン(CFC)、炭素-炭素二重結合を有し、炭素原子、フッ素原子および水素原子から構成される化合物をハイドロフルオロオレフィン(HFO)、炭素-炭素二重結合を有し、炭素原子、塩素原子、フッ素原子および水素原子から構成される化合物をハイドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)、炭素-炭素二重結合を有し、炭素原子およびフッ素原子のみから構成される化合物をパーフルオロオレフィン(PFO)という。

[0015] 本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0016] [溶剤組成物]

本開示の溶剤組成物は、モノクロロトリフルオロプロペン(以下、「HCF O-1233」ともいう)と、常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィン(以下、「PFO(A)」ともいう。)とを含む。なお、本明細書において「常圧」とは 1.013×10^5 Paである。また、特に断りのない限り本明細書における「沸点」は、常圧における沸点である。

[0017] HCF O-1233は、GWP(Global Warming Pot

entia l ; 地球温暖化係数) が低く、不燃性を示し、油類への溶解性に優れるため、溶剤、洗浄剤等として使用に適しているが、単独で用いると、樹脂等へのケミカルアタック (浸蝕) が強い。

[0018] 一方、PFO (A) は HCFO-1233 と同様に GWP が低く、樹脂等へのケミカルアタックが弱く、且つ、溶剤として用いるのに適した沸点を有しているが、単独で用いた際の洗浄性能が低い。

[0019] 本開示者らは、予想外なことに、両者を併用することによって、HCFO-1233、PFO (A) それぞれの利点を温存しつつ、単独使用時の課題 (HCFO-1233 を単独使用時における樹脂材料への影響や、PFO (A) を単独使用した際の洗浄性能不足) を解消できることを見出した。すなわち、本開示の溶剤組成物は、(1) 地球環境に悪影響を及ぼさず、(2) 樹脂材料への影響を低減し、(3) 十分な揮発性を有し、且つ、(4) 油類等への溶解性に優れるものである。

[0020] 溶剤組成物において、HCFO-1233 と PFO (A) との総量 (合計の量) X に対して、HCFO-1233 の含有量は 50 質量%以上 90 質量%以下であり、50 質量%以上 90 質量%未満、50 質量%超 90 質量%未満、50 質量%以上 85 質量%未満、50 質量%以上 80 質量%以下、60 質量%以上 90 質量%以下、60 質量%以上 85 質量%未満、70 質量%超 85 質量%未満、80 質量%以上 90 質量%以下、80 質量%超 90 質量%未満、あるいは、80 質量%以上 85 質量%未満が好ましく、80 質量%超 85 質量%未満が特に好ましい。一方、HCFO-1233 と PFO (A) との総量 (合計の量) X に対して、PFO (A) の含有量は 10 質量%以上 50 質量%以下であり、10 質量%超 50 質量%以下、15 質量%超 50 質量%未満、15 質量%超 50 質量%以下、20 質量%以上 50 質量%以下、10 質量%以上 40 質量%以下、15 質量%超 40 質量%以下、15 質量%超 30 質量%未満、10 質量%以上 20 質量%以下、10 質量%超 20 質量%未満、あるいは、15 質量%超 20 質量%以下が好ましく、15 質量%超 20 質量%未満が特に好ましい。また、溶剤としての優れた性能を発揮する

ために、溶剤組成物は、HCFO-1233とPFO(A)の総量(合計の量)が溶剤組成物の全量に対して80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上記範囲内であると、上記(1)～(4)の効果がより発揮される。また、溶剤組成物は、HCFO-1233とPFO(A)の総量(合計の量)が溶剤組成物の全量に対して100質量であってもよい。

[0021] <HCFO-1233>

HCFO-1233は、分子式 $C_3H_2ClF_3$ で表され、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中の寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。HCFO-1233としては、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd)や、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(HCFO-1233yd)が挙げられ、これらは混合物であってもよい。

[0022] 本開示の溶剤組成物において、HCFO-1233がHCFO-1233zd及びHCFO-1233ydの少なくとも一種を含むことが好ましい。

いくつかの実施形態では、本開示の溶剤組成物において、HCFO-1233がHCFO-1233zd及びHCFO-1233ydの両方を含む。

[0023] (HCFO-1233zd)

HCFO-1233zd($CF_3CH=CHCl$)は、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中の寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。

[0024] HCFO-1233zdは、幾何異性体が存在することが知られており、HCFO-1233zdのZ異性体(以下、HCFO-1233zd(Z)ともいう。)の沸点は39℃であり、HCFO-1233zdのE異性体(以下、HCFO-1233zd(E)ともいう。)の沸点は18℃である。公知の製造方法により、HCFO-1233zd(Z)、HCFO-1233zd(E)、あるいは、それらの混合物が得られ、蒸留により両者を分離することができる。本開示の溶剤組成物に含有されるHCFO-1233z

dとしては両異性体の一方のみであってもよく、混合物であってもよい。種々の成分への溶解性に優れ、また、溶剤に適した沸点を有するために使用時の取扱いが容易であることから、 HCFO-1233zd (Z) 単体や、 HCFO-1233zd (Z) の割合が高い異性体混合物が好ましい。前記溶剤組成物に含まれる HCFO-1233zd の全質量において、 HCFO-1233zd (Z) / HCFO-1233zd (E) で表される質量比は、 $50/50 \sim 100/0$ が好ましく、 $80/20 \sim 100/0$ が特に好ましい。しかしながら、これらの記載は、 HCFO-1233zd として HCFO-1233zd (E) 単体や、 HCFO-1233zd (E) の割合が高い異性体混合物の使用を妨げるものではない。

いくつかの実施形態では、前記溶剤組成物に含まれる HCFO-1233zd は、 HCFO-1233zd (Z) / HCFO-1233zd (E) で表される質量比が、 $50/50 \sim 0/100$ 、あるいは、 $20/80 \sim 0/100$ である。

- [0025] 上記沸点を有することより、 HCFO-1233zd は、揮発性に優れ、取扱いが容易である。
- [0026] HCFO-1233zd は、引火点を持たない。
- [0027] HCFO-1233zd は、表面張力や粘度が低く、室温でも容易に蒸発する。
- [0028] HCFO-1233zd は、鉱物油、フッ素オイル、シリコンオイル、合成油、離型剤、埃等洗浄除去や、シリコンオイル等の潤滑剤の溶解性に優れる。
- [0029] 以上のように、 HCFO-1233zd は、種々の成分への溶解性に優れ、洗浄剤や潤滑剤の希釈溶媒として十分な性能を有している。また、 HCFO-1233zd は溶剤に適した沸点を有するため、使用時の取扱いが容易であり、室温で使用する際に揮発することがないため、回収、再利用ができ、コストを抑えられる。
- [0030] HCFO-1233zd は、たとえば、特開2017-110020号公

報の記載に基づいて製造できる。

[0031] (H C F O - 1 2 3 3 y d)

H C F O - 1 2 3 3 y d (C H F₂ C F = C H C I) は、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。

[0032] H C F O - 1 2 3 3 y d は、立体異性体が存在することが知られており、H C F O - 1 2 3 3 y d の Z 異性体 (以下、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) ともいう。) の沸点は 5 4 °C であり、H C F O - 1 2 3 3 y d の E 異性体 (以下、H C F O - 1 2 3 3 y d (E) ともいう。) の沸点は 4 6 °C である。公知の製造方法により、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) と H C F O - 1 2 3 3 y d (E) およびそれらの混合物 (通常は、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の割合が高い) が得られ、蒸留により両者を分離することができる。本開示の溶剤組成物に含有される H C F O - 1 2 3 3 y d としては両異性体の一方のみであってもよいが、生産性を考慮すると H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の割合が高い異性体混合物であることが好ましい。前記溶剤組成物に含まれる H C F O - 1 2 3 3 y d の全質量において、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) / H C F O - 1 2 3 3 y d (E) で表される質量比は、5 0 / 5 0 ~ 1 0 0 / 0 が好ましく、8 0 / 2 0 ~ 1 0 0 / 0 が特に好ましい。

[0033] 上記沸点を有することより、H C F O - 1 2 3 3 y d は、揮発性に優れ、取扱いが容易である。

[0034] H C F O - 1 2 3 3 y d は、引火点を持たない。

[0035] H C F O - 1 2 3 3 y d は、表面張力や粘度が低く、室温でも容易に蒸発する。

[0036] H C F O - 1 2 3 3 y d は、鉱物油、フッ素オイル、シリコンオイル、合成油、離型剤、埃等の洗浄除去や、シリコンオイル等の潤滑剤の溶解性に優れる。

[0037] 以上のように、H C F O - 1 2 3 3 y d は、種々の成分への溶解性に優れ、洗浄剤や潤滑剤の希釈溶媒として十分な性能を有している。また、H C F

O-1233ydは溶剤に適した沸点を有するため、使用時の取扱いが容易であり、室温で使用する際に揮発することがないため、回収、再利用ができ、コストを抑えられる。

[0038] HCFO-1233ydは、たとえば、工業的に安定的に入手可能な1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパン ($\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CHFCl}$ 。以下、HCFC-244caともいう。)を水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを反応剤として、50~80℃の温度で脱フッ化水素反応することで製造できる。

[0039] 本開示の溶剤組成物において、HCFO-1233としてHCFO-1233ydとHCFO-1233zdの混合物を用いる場合、種々の成分への溶解性に優れ、また、樹脂等へのケミカルアタック（浸蝕）がHCFO-1233yd単品と比べて弱い傾向を示すことから、HCFO-1233zdの割合が高い異性体混合物が好ましい。例えば、HCFO-1233としてHCFO-1233ydとHCFO-1233zd (E)の混合物を用いる場合、前記溶剤組成物に含まれるHCFO-1233の全質量において、HCFO-1233yd / HCFO-1233zd (E)で表される質量比は、50 / 50 ~ 0 / 100が好ましく、20 / 80 ~ 0 / 100が特に好ましい。この異性体混合物において、HCFO-1233ydは、HCFO-1233ydの全質量において、HCFO-1233yd (Z) / HCFO-1233yd (E)で表される質量比は、50 / 50 ~ 100 / 0が好ましく、80 / 20 ~ 100 / 0が特に好ましい。しかしながら、これらの記載は、HCFO-1233zdとしてHCFO-1233zd (Z)とHCFO-1233zd (E)の混合物や、HCFO-1233ydの割合が高い異性体混合物の使用を妨げるものではない。

いくつかの実施形態では、前記溶剤組成物に含まれるHCFO-1233は、HCFO-1233yd / HCFO-1233zd (E)で表される質量比が、50 / 50 ~ 100 / 0、あるいは、80 / 20 ~ 100 / 0である。

[0040] <常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィン>

常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィン（PFO（A））は、炭素原子-炭素原子間に二重結合を有するオレフィンである。このため、大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。また、パーフルオロオレフィンの沸点が30℃以上であれば、溶剤組成物の蒸発量が少ないので消耗量を抑えられる。また、沸点が120℃以下であれば、HCF O-1233と混合したときに適度な揮発性を示し、また、溶剤組成物を加熱乾燥する場合であっても、加熱による材料への影響が小さい。そのため、高い揮発性、浸透性及び溶解性というフッ素系溶剤のもつ優れた性能を有効に発揮できる。

[0041] PFO（A）の沸点は、30℃以上120℃以下であり、40℃以上120℃以下が好ましく、55℃以上120℃以下がより好ましい。

[0042] PFO（A）としては、ウンデカフルオロヘキセン（ C_6F_{12} ）、テトラデカフルオロヘプテン（ C_7F_{14} ）、ヘキサデカフルオロオクテン（ C_8F_{16} ）、オクタデカフルオロノネン（ C_9F_{18} ）、イコサデカフルオロデセン（ $C_{10}F_{20}$ ）等が挙げられる。

[0043] PFO（A）としては、上述のHCF O-1233よりも高い沸点を有することが好ましく、テトラデカフルオロヘプテン（ C_7F_{14} ）、ヘキサデカフルオロオクテン（ C_8F_{16} ）、又はオクタデカフルオロノネン（ C_9F_{18} ）がより好ましく、特にテトラデカフルオロヘプテン（ C_7F_{14} ）が好ましい。

[0044] (C_7F_{14})

テトラデカフルオロヘプテンは、立体異性体や位置異性体が存在することが知られており、例えば、 $CF_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 CF_3$ （沸点：約80℃）、 $CF_3 CF=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_3$ （沸点：約71～72℃（Z/E異性体混合物））、 $CF_3 CF_2 CF=CF CF_2 CF_2 CF_3$ （沸点：約71～72℃（E異性体））、 $CF_3 CF_2 C(CF_3)=CF CF_2 CF_3$ （沸点：約71～72℃（Z/E異性体混合物））等が挙げられる。公知の製造方法により、これらの異性体混合物が得られ、蒸留により一種以上を分離

することができる。本開示の溶剤組成物に含有されるテトラデカフルオロヘプテンとしては異性体の一種のみであってもよいが、生産性を考慮すると二種以上の異性体混合物であることが好ましい。

[0045] いくつかの実施形態では、テトラデカフルオロヘプテンは、テトラデカフルオロ-3-ヘプテン及びテトラデカフルオロ-2-ヘプテンの混合物であってもよい。テトラデカフルオロヘプテンは、テトラデカフルオロヘプテン全量に対して、80質量%以上のテトラデカフルオロ-3-ヘプテンを含んでもよく、95質量%以下のテトラデカフルオロ-3-ヘプテンを含んでもよい。また、テトラデカフルオロヘプテンは、テトラデカフルオロヘプテン全量に対して、5質量%以上のテトラデカフルオロ-2-ヘプテンを含んでもよく、20質量%以下のテトラデカフルオロ-2-ヘプテンを含んでもよい。

[0046] いくつかの実施形態では、テトラデカフルオロヘプテンは、テトラデカフルオロヘプテン全量に対して、80~95質量%のテトラデカフルオロ-3-ヘプテンと、5~20質量%のテトラデカフルオロ-2-ヘプテンとを含んでもよい。

[0047] いくつかの実施形態では、テトラデカフルオロヘプテンは、テトラデカフルオロヘプテン全量に対して、90質量%のテトラデカフルオロ-3-ヘプテンと、10質量%のテトラデカフルオロ-2-ヘプテンとを含んでもよい。

[0048] 上記沸点を有することより、テトラデカフルオロヘプテンは、揮発性に優れる。

[0049] テトラデカフルオロヘプテンは、引火点を持たない。

[0050] テトラデカフルオロヘプテンは、表面張力や粘度が低く、室温でも容易に蒸発する。

[0051] テトラデカフルオロヘプテンは、鉱物油、シリコーンオイル、フッ素オイル、合成油、離型剤、埃等の洗浄除去や、シリコーンオイル、フッ素オイル等の潤滑剤の溶解性に適する。

- [0052] テトラデカフルオロヘプテンは、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂（以下、ABS樹脂ともいう）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン樹脂（PS）等の樹脂材料への影響が小さい。
- [0053] テトラデカフルオロヘプテンは、洗浄剤または塗布溶剤としての使用に適する。
- [0054] テトラデカフルオロヘプテンは、たとえば、特表平7-502254号公報の例4に記載の方法で製造することができる。
- [0055] 上述のように、本開示の溶剤組成物において、HCF₃O-1233とPFO（A）との総量（合計の量）Xに対して、HCF₃O-1233の含有量は50質量%以上90質量%以下、PFO（A）の含有量は10質量%以上50質量%以下であること、あるいは、HCF₃O-1233の含有量は50質量%超90質量%未満、PFO（A）の含有量は10質量%超50質量%未満であること、あるいは、HCF₃O-1233の含有量は80質量%以上90質量%以下、PFO（A）の含有量は10質量%以上20質量%以下であること、あるいは、HCF₃O-1233の含有量は50質量%以上85質量%未満、PFO（A）の含有量は15質量%超50質量%以下であること、あるいは、HCF₃O-1233の含有量は60質量%以上85質量%未満、PFO（A）の含有量は15質量%超40質量%以下であること、あるいは、HCF₃O-1233の含有量は70質量%超85質量%未満、PFO（A）の含有量は15質量%超30質量%未満であること、が好ましい。上記範囲内であると、上記（1）～（4）の効果がより発揮される。
- [0056] 本開示の溶剤組成物は、中でも、HCF₃O-1233としてHCF₃O-1233z dを含み、PFO（A）としてC₇F₁₄を含み、HCF₃O-1233z dとC₇F₁₄との総量×1に対して、HCF₃O-1233z dの含有量が50質量%以上90質量%以下であり、C₇F₁₄の含有量が10質量%以上50質量%以下であること、あるいは、前記総量×1に対して、HCF₃O-1233z dの含有量が50質量%超90質量%未満であり、C₇F₁₄の含有量が10質量%超50質量%未満であることが好ましい態様として挙げられる。

- [0057] 本開示の溶剤組成物は、洗浄性能が高く、樹脂材料に対する影響が小さいことから、後述するように種々の用途に好ましく用いるが、上記組成とすることによって、注射針やピン針等の医療器具にシリコン系潤滑剤等の塗膜を形成するための溶剤として好ましく用いることができる。
- [0058] 前記総量×1に対して、 HCF O-1233zd の含有量が50質量%以上90質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が10質量%以上50質量%以下であること、あるいは、前記総量×1に対して、 HCF O-1233zd の含有量が50質量%超90質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が10質量%超50質量%未満であることがより好ましい。
- [0059] 上記組成とすることによって、ブレーキクリーナーあるいはパーツクリーナーといった、車両・乗物・輸送機関及びそれらの部品等の洗浄剤用途においても好ましく用い得る。
- [0060] また、前記総量×1に対して、 HCF O-1233zd の含有量が80質量%以上90質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が10質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。上記組成とすることによって、炭化水素系油との相溶性が良好となり、樹脂製医療器具の洗浄剤としても好ましく用い得る。
- [0061] また、本開示の溶剤組成物は、 HCF O-1233 として HCF O-1233yd を含み、 PFO(A) として C_7F_{14} を含み、 HCF O-1233yd と C_7F_{14} との総量×2に対して、 HCF O-1233yd の含有量が50質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超50質量%以下であること、あるいは、前記総量×2に対して、 HCF O-1233yd の含有量が50質量%以上80質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が20質量%以上50質量%以下であること、あるいは、前記総量×2に対して、 HCF O-1233yd の含有量が60質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超40質量%以下であること、あるいは、前記総量×2に対して、 HCF O-1233yd の含有量が60質量%以上80質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が20質量%以上40質量%以下であ

ること、あるいは、前記総量×2に対して、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が70質量%超85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超30質量%未満であること、あるいは、前記総量×2に対して、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が80質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超20質量%以下であること、が好ましい態様として挙げられる。本開示の溶剤組成物は、洗浄性能が高く、樹脂材料に対する影響が小さいことから、後述するように種々の用途に好ましく用いるが、上記組成とすることによって、注射針やピン針等の医療器具にシリコン系潤滑剤等の塗膜を形成するための溶剤として好ましく用いることができる。

[0062] 前記総量×2に対して、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が60質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超40質量%以下であること、あるいは、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が60質量%以上80質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が20質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。上記組成とすることによって、ブレーキクリーナーあるいはパーツクリーナーといった、車両・乗物・輸送機関及びそれらの部品等の洗浄剤用途においても好ましく用い得る。

[0063] また、前記総量×2に対して、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が70質量%超85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超30質量%未満であること、あるいは、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が80質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超20質量%以下であることがさらに好ましい。上記組成とすることによって、炭化水素系油との相溶性が良好となり、樹脂製医療器具の洗浄剤としても好ましく用い得る。

[0064] 一実施形態において、本開示の溶剤組成物は、 $\text{HCF O}-1233$ として $\text{HCF O}-1233y d$ を含み、 PFO (A) として C_7F_{14} を含み、 $\text{HCF O}-1233y d$ と C_7F_{14} との総量×2に対して、 $\text{HCF O}-1233y d$ の含有量が60質量%以上85質量%以下であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%以上40質量%以下であること、あるいは、 $\text{HCF O}-1233y d$ の

含有量が60質量%以上85質量%未満であり、 C_7F_{14} の含有量が15質量%超40質量%以下であることが好ましい。このような含有量とすることで、 $HCF_3O-1233$ y d 単品と比べて酸成分の発生を抑制し、常温ないし高温度下での保存安定性が向上する。

[0065] <その他の成分>

本開示の溶剤組成物は、必要に応じて $HCF_3O-1233$ および PF_6O (A) 以外の成分を含んでもよく、例えば、有機溶剤（以下、有機溶剤 (B) ともいう。）を含んでもよい。

[0066] (有機溶剤 (B))

有機溶剤 (B) は、 $HCF_3O-1233$ および PF_6O (A) に可溶性有機溶剤である。有機溶剤 (B) は、溶解性を高める、揮発速度を調節する等の各種の目的に応じて、適宜選択される。

[0067] 有機溶剤 (B) としては、 $HCF_3O-1233$ および PF_6O (A) に可溶性炭化水素、アルコール、ケトン、非フッ素系エーテル、エステル、クロロカーボン、 HFC 、 HFE 等が挙げられる。

[0068] 本開示の溶剤組成物において、有機溶剤 (B) は、溶剤組成物の全量に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0069] 炭化水素としては、炭素数が5以上の炭化水素が好ましい。炭化水素は、鎖状であってもよく、環状であってもよく、また、飽和炭化水素であってもよく、不飽和炭化水素であってもよい。炭化水素としては、*n*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンが好ましい。

[0070] アルコールとしては、炭素数1~16のアルコールが好ましい。アルコールは、鎖状であってもよく、環状であってもよく、また、飽和アルコールであってもよく、不飽和アルコールであってもよい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好ましい。

[0071] ケトンとしては、炭素数3~9のケトンが好ましい。ケトンは、鎖状であ

ってもよく、環状であってもよく、また、飽和ケトンであってもよく、不飽和ケトンであってもよい。ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。

[0072] 非フッ素系エーテルとしては、炭素数2～8のエーテルが好ましい。非フッ素系エーテルは、鎖状であってもよく、環状であってもよく、また、飽和エーテルであってもよく、不飽和エーテルであってもよい。非フッ素系エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランが好ましい。

[0073] エステルとしては、炭素数2～19のエステルが好ましい。エステルは、鎖状であってもよく、環状であってもよく、また、飽和エステルであってもよく、不飽和エステルであってもよい。エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチルが好ましい。

[0074] クロロカーボンとしては、炭素数1～3のクロロカーボンが好ましい。クロロカーボンは、鎖状であってもよく、環状であってもよく、また、飽和クロロカーボンであってもよく、不飽和クロロカーボンであってもよい。クロロカーボンとしては、塩化メチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレンがより好ましい。

[0075] HFCとしては、炭素数4～8の鎖状または環状のHFCが好ましく、1分子中のフッ素原子数が水素原子数以上であるHFCがより好ましい。HFCとしては、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロヘキサン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロヘキサンが好ましい。

[0076] HFEとしては、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメチルエーテル(HFE-356mmz)、1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ-1-(2,2,2-トリフルオロ)エタン(以下、HFE-347pcfともいう。)、メトキシノナフルオロブタン(C₄F₉OCH₃。以下、HFE-449s1ともいう。)、エトキシノナフルオロブタン(C₄

$F_9OC_2H_5$ 。以下、HFE-569sfともいう。)、メトキシヘプタフルオロプロパン ($C_3F_7OCH_3$ 。以下、HFE-347mccともいう。)、メトキシ、2-(トリフルオロメチル)-3-メトキシノナフルオロペンタン ($C_2F_5CF(OCH_3)CF(CF_3)CF_3$ 。以下、HFE-7300ともいう。)、2-(トリフルオロメチル)-3-エトキシデカフルオロヘキサン ($C_3F_7CF(OC_2H_5)CF(CF_3)CF_3$ 。以下、HFE-7500ともいう。)等が好ましい。

[0077] 有機溶剤(B)は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。また、2種以上の有機溶剤(B)が含まれる場合、それらの組合せは同じ範疇の溶剤の組合せであってもよく、異なる範疇の溶剤の組合せであってもよい。たとえば、炭化水素から選ばれる2種の組合せであってもよく、炭化水素から選ばれる1種とアルコールから選ばれる1種との組合せであってもよい。

[0078] 有機溶剤(B)は引火点を持たない溶剤であることがさらに好ましい。引火点を持たない有機溶剤としては、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン等のHFCや、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシー-1-(2, 2, 2-トリフルオロ)エタン、メトキシノナフルオロブタン、エトキシノナフルオロブタン、メトキシヘプタフルオロプロパン、メトキシ、2-(トリフルオロメチル)-3-メトキシノナフルオロペンタン、2-(トリフルオロメチル)-3-エトキシデカフルオロヘキサン等のHFE等が挙げられる。有機溶剤(B)として引火点を有する溶剤を用いる場合には、溶剤組成物として引火点を持たない範囲で用いることが好ましい。

[0079] (安定剤)

本開示の溶剤組成物は、必要に応じて安定剤を含んでもよい。

例えば、HCF O-1233としてHCF O-1233ydを用いた場合、HCF O-1233ydは安定性が充分でなく、HCF O-1233yd

を常温常圧で保管すると数日で分解して塩素イオンを発生する課題がある。そこで、本開示の溶剤組成物においては、HCF O-1 2 3 3 y dとともに、その分解を抑制する安定剤を含有することが好ましい。本開示の溶剤組成物がかかる安定剤を含むことにより、加熱条件等の過酷な条件下であっても溶剤組成物が分解することなく使用できる。安定剤としては1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。なお、HCF O-1 2 3 3 y d以外のHCF O-1 2 3 3（例えば、HCF O-1 2 3 3 z d（Z）やHCF O-1 2 3 3 z d（E）、あるいは両者の混合物）、あるいは、HCF O-1 2 3 3 y dとHCF O-1 2 3 3 y d以外のHCF O-1 2 3 3との混合物においても同様に安定剤を含有させてもよい。

[0080] 本開示の溶剤組成物がかかる安定剤を含む場合は、安定剤の量は、溶剤組成物中のHCF O-1 2 3 3の全量に対して、1質量ppm以上であることが好ましく、3質量ppm以上であることがより好ましく、5質量ppm以上であることが特に好ましい。安定剤の量の上限としては5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0081] 上記安定剤としては、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、 α -ピコリン、N-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピロール等のアミン類、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-2, 2-プロパン、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸メチル、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、

1 - [(N, N-ビス-2-エチルヘキシル) アミノメチル] ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、1, 2-プロピレンオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 4-ジオキサン、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、ペンテン異性体（例えば、ペンテン、メチルブテン）、ヘキセン異性体（例えば、ヘキセン、メチルペンテン、エチルブテン、ジメチルブテン）、オクテン異性体（例えば、オクテン、トリメチルペンテン）、ジイソブチレン等の不飽和炭化水素化合物等が挙げられる。

[0082] 本開示の溶剤組成物は、HCF O-1 2 3 3やPFO (A) の製造過程や精製過程で用いる原料や資材、副生成物等を含んでいてもよい。例えば、ジクロロトリフルオロプロペン (HCF O-1 2 2 3)、クロロテトラフルオロプロパン (HCF C-2 4 4)、クロロペンタフルオロプロパン (HCF C-2 3 5)、クロロテトラフルオロプロペン (HCF O-1 2 2 4)、ジクロロテトラフルオロプロペン (HCF O-1 2 1 4)、ペンタフルオロプロパン (HFC-2 4 5)、テトラフルオロプロペン (HFO-1 2 3 4)、トリフルオロプロピン、クロロジフルオロプロピン、水、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン等が挙げられる。これらの成分に幾何異性体や位置異性体が存在する場合には、いずれかの異性体の単成分、あるいは混合物であってもよい。

[0083] 本開示の溶剤組成物がかかるHCF O-1 2 3 3やPFO (A) の製造過程や精製過程で用いる原料や資材、副生成物を含む場合は、これらの量は、溶剤組成物の全量に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0084] 本開示の溶剤組成物は、地球環境に悪影響を及ぼさず、樹脂材料への影響を低減し、十分な揮発性を有し、油類、鉱物油等の疎水性物質の溶解性に優れる。

[0085] 本開示の溶剤組成物は、溶剤としての性能に優れるため、油汚れ洗浄、フラックス洗浄、精密洗浄、ドライクリーニング等の疎水性物質を除去するた

めの洗浄剤として使用できる。

[0086] また、本開示の溶剤組成物は、シリコン系潤滑剤、フッ素系潤滑剤等の潤滑剤、鉱物油や合成油等からなる防錆剤、撥水処理を施すための防湿コート剤、防汚処理を施すための指紋付着防止剤等の防汚コート剤等の疎水性物質の塗膜を形成するための溶剤として使用できる。すなわち、本開示の溶剤組成物に上記疎水性物を溶解して塗膜形成用組成物とし、この塗膜形成用組成物を物品表面に塗布し、次いで溶剤を蒸発除去して上記疎水性物質の塗膜を形成することができる。

[0087] さらに、本開示の溶剤組成物は、物品の加熱や冷却するための熱移動媒体としても適している。

[0088] なお、本開示の溶剤組成物は、噴射剤と共にエアゾールとして用い、物品に適用することも可能である。

[0089] [洗浄剤、および物品の洗浄方法]

本開示の洗浄剤は、本開示の溶剤組成物を含む。

[0090] 本開示の洗浄方法は、本開示の洗浄剤を物品に接触させて、物品に付着した汚れを除去する洗浄方法である。

[0091] 具体的な洗浄方法としては、物品の表面に本開示の洗浄剤を接触させればよい。特に限定されないが、たとえば、手拭き、浸漬、スプレー、揺動、超音波、蒸気洗浄またはこれらを組み合わせた方法等を採用すればよい。洗浄装置、洗浄条件等も公知のものを適宜選択できる。

[0092] たとえば、国際公開第2008/149907号に示される洗浄装置、および洗浄方法が挙げられる。

[0093] 本開示の洗浄剤を用いて国際公開第2008/149907号に示される洗浄装置にて洗浄を行う場合、第1浸漬槽内の本開示の洗浄剤の温度を25℃以上、洗浄剤の沸点未満とすることが好ましい。上記温度範囲内であれば、加工油等の汚れの洗浄を容易に行うことができ、超音波による洗浄効果が高い。また、第2浸漬槽内の本開示の洗浄剤の温度を10～35℃とすることが好ましい。上記温度範囲内であれば、すすぎ洗浄効果が高い。また洗浄

性の点から第2浸漬槽の洗浄剤の温度より第1浸漬槽内の本開示の洗浄剤の温度が高いことが好ましい。

[0094] 本開示の洗浄剤が適用可能な物品の材料としては、金属、樹脂、エラストマー、ガラス、セラミックスが挙げられる。また、物品としては、これらの2種以上の材料を有する複合材料からなる物品であってもよい。複合材料としては、金属と樹脂の積層体等が挙げられる。特に、本開示の洗浄剤は、H C F O - 1 2 3 3 単品では使用が難しいこともある、ポリカーボネート（P C）、ポリスチレン（P S）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂（A B S樹脂）等の樹脂を含む材料からなる物品に対しても使用できる。

[0095] 物品の具体例としては、繊維製品、医療器具、電気機器、精密機械、光学機器、車両・乗物・輸送機関およびそれらの部品等が挙げられる。医療器具の具体例としては、カテーテル、注射針、ピン針等が挙げられる。電気機器、精密機械、光学物品およびそれらの部品の具体例としては、I C、コンデンサ、プリント基板、マイクロモーター、リレー、ベアリング、光学レンズ、ガラス基板等が挙げられる。車両・乗物・輸送機関およびそれらの部品の具体例としては、ボディ、ブレーキ部品、サスペンション、ホイール等が挙げられる。特に、本開示の洗浄剤は、洗浄剤に接触する物品表面の少なくとも一部の材料が上記樹脂等の樹脂材料である、物品に対しても使用できる。中でも、高洗浄性能と樹脂材料に対する低ケミカルアタックが求められる、車両・乗物・輸送機関およびそれらの部品の洗浄剤（例えば、ブレーキクリーナーあるいはパーツクリーナー）、樹脂製医療用器具の洗浄剤として好適に用いうる。

[0096] 本開示の洗浄方法において、洗浄除去される付着物としては、各種被洗浄物に付着した、フラックス、加工油、離型剤、これらを介して付着した塵埃等が挙げられる。加工油としては、切削油、焼き入れ油、圧延油、潤滑油、機械油、プレス加工油、打ち抜き油、引き抜き油、組立油、線引き油、ブレーキフルード等が挙げられる。本開示の溶剤組成物は従来の溶剤組成物であ

るHFCやHFE等と比較してこれら油類への溶解性に優れることから、これら油類からなる汚れの洗浄に用いることが好ましい。

[0097] 本開示の洗浄剤は、本開示の効果を損なわない範囲において、本開示の溶剤組成物以外の成分を含んでいてもよい。

[0098] 本開示の洗浄剤は、本開示の溶剤組成物を洗浄剤全量に対して、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%、すなわち本開示の洗浄剤が本開示の溶剤組成物のみからなることが好ましい。

[0099] [塗膜形成用組成物、塗膜付き基材の製造方法]

本開示の溶剤組成物は、不揮発性有機化合物の塗膜を形成するための溶剤としても使用できる。

[0100] 本開示の塗膜形成用組成物は、不揮発性有機化合物および本開示の溶剤組成物を含む。

[0101] 本開示の塗膜付き基材の製造方法は、本開示の塗膜形成用組成物を基材の表面に塗布した後、本開示の溶剤組成物を蒸発除去して、不揮発性有機化合物を含む塗膜を形成する。

[0102] 本開示の塗膜形成用組成物は、通常、本開示の溶液組成物に不揮発性有機化合物を溶解した溶液状の組成物として調製される。塗膜形成用組成物の調製方法は、不揮発性有機化合物を所定の割合で本開示の溶剤組成物に均一に溶解できる方法であれば特に制限されない。本開示の塗膜形成用組成物は基本的には不揮発性有機化合物と本開示の溶剤組成物のみで構成される。

[0103] 本開示の塗膜形成用組成物（100質量%）中の不揮発性有機化合物の含有量は、0.01～50質量%が好ましく、0.05～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。不揮発性有機化合物の含有量が上記範囲内であれば、塗膜形成用組成物を塗布したときの塗布膜の膜厚、および溶剤組成物の蒸発除去（以下、乾燥ともいう。）後の不揮発性有機化合物塗膜の厚さを適正範囲に調整しやすい。

[0104] ここで、本開示における不揮発性有機化合物は、沸点が本開示の溶剤組成

物より高く、溶剤組成物が蒸発した後も有機化合物が表面に残留するものをいう。不揮発性有機化合物として、具体的には、物品に潤滑性付与するための潤滑剤、金属部品の防錆効果を付与するための防錆剤、物品に撥水性を付与するための防湿コート剤、物品へ防汚性能を付与するための指紋付着防止剤等の防汚コート剤等が挙げられる。本開示の塗膜付き基材の製造方法において、溶解性の点から不揮発性有機化合物として潤滑剤を用いることが好ましい。

[0105] 潤滑剤は、2つの部材が互いの面を接触させた状態で運動するとき、接触面における摩擦を軽減し、熱の発生や摩擦損傷を防ぐために用いるものを意味する。潤滑剤は、液体（オイル）、半固体（グリース）、固体のいずれの形態であってもよい。

[0106] 潤滑剤としては、本開示の溶剤組成物への溶解性が優れる点から、鉱物油系潤滑剤、合成油系潤滑剤、フッ素系潤滑剤またはシリコン系潤滑剤が好ましい。なお、フッ素系潤滑剤とは、分子内にフッ素原子を有する潤滑剤を意味する。また、シリコン系潤滑剤とは、シリコンを含む潤滑剤を意味する。塗膜形成用組成物に含まれる潤滑剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。フッ素系潤滑剤とシリコン系潤滑剤は、それぞれを単独で使用してもよく、それらを併用してもよい。

[0107] フッ素系潤滑剤としては、フッ素オイル、フッ素グリース、ポリテトラフルオロエチレンの樹脂粉末等のフッ素系固体潤滑剤が挙げられる。フッ素オイルとしては、パーフルオロポリエーテルやクロロトリフルオロエチレンの低重合物が好ましい。たとえば、製品名「クライトックス（登録商標）GPL102」（デュポン株式会社製）、「ダイフロイル#1」、「ダイフロイル#3」、「ダイフロイル#10」、「ダイフロイル#20」、「ダイフロイル#50」、「ダイフロイル#100」、「デムナムS-65」（以上、ダイキン工業株式会社製）等が挙げられる。フッ素グリースとしては、パーフルオロポリエーテルやクロロトリフルオロエチレンの低重合物等のフッ素オイルを基油として、ポリテトラフルオロエチレンの粉末やその他の増ちよ

う剤を配合したものが好ましい。たとえば、製品名「クライトックス（登録商標）グリース240AC」（デュポン株式会社製）、「ダイフロイルグリースDG-203」、「デムナムL65」、「デムナムL100」、「デムナムL200」（以上、ダイキン株式会社製）、「スミテックF936」（住鋳潤滑剤株式会社製）、「モリコート（登録商標）HP-300」、「モリコート（登録商標）HP-500」、「モリコート（登録商標）HP-870」、「モリコート（登録商標）6169」（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。

[0108] シリコン系潤滑剤としては、シリコンオイルやシリコングリースが挙げられる。シリコンオイルとしては、ジメチルシリコン、メチルヒドロジェンシリコン、メチルフェニルシリコン、環状ジメチルシリコン、側鎖や末端に有機基を導入した変性シリコンオイルが好ましい。たとえば、製品名「信越シリコンKF-96」、「信越シリコンKF-965」、「信越シリコンKF-968」、「信越シリコンKF-868」、「信越シリコンKF-99」、「信越シリコンKF-50」、「信越シリコンKF-54」、「信越シリコンHIVAC F-4」、「信越シリコンHIVAC F-5」、「信越シリコンKF-56A」、「信越シリコンKF-995」、「信越シリコンKF-868」、「信越シリコンKF-859」（以上、信越化学工業株式会社製）、「SH200」、「MDX4-4159」（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。シリコングリースとしては、前記に挙げた種々のシリコンオイルを基油として、金属石けん等の増ちょう剤、各種添加剤を配合した製品が好ましい。たとえば、製品名「信越シリコンG-30シリーズ」、「信越シリコンG-40シリーズ」、「信越シリコンFG-720シリーズ」、「信越シリコンG-411」、「信越シリコンG-501」、「信越シリコンG-6500」、「信越シリコンG-330」、「信越シリコンG-340」、「信越シリコンG-350」、「信越シリコンG-630」（以上、信越化学工業株式会社製）、「モリコート（登録商標）」

SH33L」、「モリコート（登録商標）41」、「モリコート（登録商標）44」、「モリコート（登録商標）822M」、「モリコート（登録商標）111」、「モリコート（登録商標）高真空用グリース」、「モリコート（登録商標）熱拡散コンパウンド」（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。

[0109] 防錆剤とは、空気中の酸素によって容易に酸化されて錆を生じる金属の表面を覆い、金属表面と酸素を遮断することで金属材料の錆を防止するために用いるものを意味する。防錆剤としては、鉱物油、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテルのような合成油が挙げられる。

[0110] 防湿コート剤の製品例としては、トパス5013、トパス6013、トパス8007（以上、ポリプラスチック社製）、ゼオノア1020R、ゼオノア1060R（以上、日本ゼオン社製）、アペル6011T、アペル8008T（以上、三井化学社製）、SFE-DP02H、SNF-DP20H（以上、セイミケミカル社製）が挙げられる。指紋付着防止剤等の防汚コート剤の製品例としては、オプツールDSX、オプツールDAC（以上、ダイキン工業社製）、フロロサーチFG-5000（以上、フロロテクノロジー社製）、SR-4000A（以上、セイミケミカル社製）が挙げられる。

[0111] 本開示の塗膜形成用組成物を基材表面に塗布して基材表面に塗膜形成用組成物の膜を形成し、次いで、基材表面に形成された塗膜形成用組成物の膜から溶剤組成物を蒸発除去することにより、基材表面に不揮発性有機化合物を含む塗膜が形成される。

[0112] 本開示の塗膜形成用組成物の塗布方法としては、たとえば、刷毛による塗布、スプレーによる塗布、物品を塗膜形成用組成物に浸漬することによる塗布、塗膜形成用組成物を吸い上げることによりチューブや注射針の内壁に塗膜形成用組成物を接触させる塗布方法等が挙げられる。

[0113] 塗膜形成用組成物から溶剤組成物を蒸発除去する方法としては、公知の乾燥方法が挙げられる。乾燥方法としては、たとえば、風乾、加熱による乾燥

等が挙げられる。乾燥温度は、20～100℃が好ましい。

[0114] 本開示の塗膜付き基材の製造方法により、基材表面に潤滑剤、防錆剤、防湿コート剤、防汚コート剤等を含む塗膜を形成した塗膜付き基材を製造することができる。すなわち、塗膜形成用組成物が塗布される基材としては、金属、樹脂、ゴム、ガラス、セラミックス等、様々な材料からなる基材が採用される。

[0115] また、本開示の塗膜形成用組成物は、樹脂材料を含む物品に対して影響なく塗布することができる。すなわち、本開示の塗膜形成用組成物に接触する基材表面の少なくとも一部の材料が樹脂材料であることも好適な態様の一つとして挙げられる。

[0116] 塗膜付き基材の具体例としては、フッ素系潤滑剤が用いられたものとして、産業機器、パーソナルコンピュータやオーディオ機器におけるCDやDVDのトレイ部品、プリンタ、コピー機器、フラックス機器等の家庭用機器またはオフィス用機器等が挙げられる。シリコン系潤滑剤が用いられたものとして、注射器やシリンダ、医療用チューブ部品、金属刃、カテーテル等が挙げられる。防湿コート剤や防汚コート剤が用いられたものとして、プラスチック材、ゴム材、金属材、ガラス材、実装回収板等への防湿性や防汚性を付与するために用いられた機器が挙げられる。

[0117] 本開示の塗膜形成用組成物は、樹脂材料に対する影響が小さいため、樹脂製医療用器具にシリコン系潤滑剤塗膜を形成する際に特に好適に用いうる。

[0118] [エアゾール]

本開示は、本開示の溶剤組成物と、噴射剤とが充填されたエアゾールにも関する。

[0119] 本開示の溶剤組成物は、噴射剤とともに、あるいは噴射剤とは別に、容器に充填された、エアゾールとして用いることもできる。

[0120] エアゾールには溶質が充填されてもよい。溶質は、本開示の溶剤組成物に溶解させてエアゾールに充填してもよいし、本開示の溶剤組成物や噴射剤と

は別に、容器に充填されてもよい。

- [0121] 噴射剤としては液化ガスおよび圧縮ガスが挙げられる。エアゾールに用いる液化ガスとしては、ジメチルエーテル（DME）、液化石油ガス（LPG）、プロパン、ブタン、イソブタン、1，1-ジフルオロエタン（HFC-152a）、1，1，1，2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、2，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1，3，3，3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）等が挙げられる。圧縮ガスとしては、窒素、二酸化炭素、亜酸化窒素等が挙げられる。また、噴射剤には空気が含まれたり、圧縮空気が用いられることもある。噴射剤は、一種単独あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよく、液化ガスおよび、圧縮ガスのどちらを用いてもよく、液化ガスと圧縮ガスを組合せて用いてもよい。
- [0122] 本開示で使用する噴射剤は0℃における圧力が大気圧（ 1.013×10^5 Pa）以上であることが好ましい。
- [0123] エアゾールに含まれる噴射剤は、噴霧器に封入した際の内部の圧力が35℃において0.2～1MPaであることが好ましい。
- [0124] 溶質としては、例えば、上述の不揮発性有機化合物が挙げられるが、これに限定されない。また、溶質としては、浸透探傷試験に用いられる、染料（例えば、赤色染料、蛍光浸透液等）や白色粉末（例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム等の無機粉末や、シリカ）等であってもよい。本開示のエアゾールは浸透探傷試験に用いられる浸透探傷剤として使用することができる。また、溶質としては、殺虫剤、忌避剤、殺菌剤、消臭剤、芳香剤、化粧品、医薬品等であってもよい。
- [0125] 本開示のエアゾールが溶質を含む場合の含有量としては、溶剤組成物と溶質との合計に対して、0.01～50質量%が好ましく、0.05～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。
- [0126] [本溶剤組成物ないし本エアゾールの保存方法]

本開示の溶剤組成物ないしエアゾールは、本溶剤組成物の沸点未満、40

°C以下、常温、あるいは、常温未満で保存されることが好ましい。本開示の溶剤組成物ないしエアゾールの保存容器は、例えば、以下で説明する保存容器で貯蔵してもよいが、これに限定されない。

[0127] <保存容器の接液部>

保存容器は、本開示の溶剤組成物との接液部が、本開示の溶剤組成物が適用可能な材料（例えば、金属、樹脂、ゴム、ガラス、セラミックス、これらの二種以上の複合材料等）からなる、あるいは、これらの材料を被膜等として含むことが好ましい。また、保存容器は、本溶剤組成物と接液しない外層容器に、本溶剤組成物と接液する、これらの材料製の内層容器を有する複合容器であってもよい。例えば、これらの材料としてガラスを用いる場合、保存容器はガラス製容器であってもよいし、ガラスライニング容器であってもよい。

[0128] <HCF O - 1 2 3 3 y d + C₇F₁₄>

本開示の溶剤組成物がHCF O - 1 2 3 3としてHCF O - 1 2 3 3 y dを含み、PFO (A)としてC₇F₁₄を含む場合、保存容器の接液部の材料は、以下の樹脂、金属、該金属の合金、該金属を含む化合物、およびガラスから選択される一種以上を含むことが好ましく、ティンフリースチール (TFS)、リン酸亜鉛、リン酸鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、スズ、ニッケルクロムメッキが特に好ましい。

樹脂：フェノール樹脂 (PF)、エポキシ・フェノール樹脂、および、フェノール・ブチラール樹脂から選択される一種以上の樹脂。

金属：鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、ティンフリースチール (TFS)、チタン、ニッケル、亜鉛、スズ、真鍮、マグネシウム、クロム、鉛、銀、タングステン、タンタル、ニッケルクロムメッキ、はんだ、硫酸アルマイト、リン酸亜鉛、リン酸鉄。

ガラス：ソーダ灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス。

[0129] これらの材料を接液部に用いた保存容器に入れた状態で所定の期間（例えば、1週間、1ヶ月あるいは3ヶ月）保存した後の本溶剤組成物は、その酸

分、純度、色相が保存の前後で大きく変化しない。このため、本溶剤組成物の特性を保持し、安価で、安定的に貯蔵および輸送を行うことができる。

[0130] $\langle \text{HCF O} - 1233z d (Z) + \text{C}_7\text{F}_{14} \rangle$

本開示の溶剤組成物が $\text{HCF O} - 1233$ として $\text{HCF O} - 1233z d$ (Z) を含み、 $\text{PFO} (A)$ として C_7F_{14} を含む場合、保存容器の接液部の材料は、以下の樹脂、金属、該金属の合金、該金属を含む化合物、およびガラスから選択される一種以上を含んでもよく、フェノール樹脂 (PF)、エポキシ・フェノール樹脂、フェノール・ブチラール樹脂、リン酸亜鉛、リン酸鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、スズ、ニッケルクロムメッキが好ましい。

樹脂：ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC)、ポリエチレン樹脂 (PE)、ポリプロピレン樹脂 (PP)、ポリスチレン樹脂 (PS)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂 (ABS)、アクリロニトリル・スチレン樹脂 (AS)、ポリメチルメタアクリル樹脂 (PMMA)、ポリビニルアルコール樹脂 (PVA) ポリ塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET)、ポリアミド (ナイロン) 樹脂 (PA)、ポリアセタール樹脂 (POM)、ポリカーボネート樹脂 (PC)、ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE)、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT)、ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF)、パーフルオロアルコキシアルカン (PFA)、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE)、ポリスルホン樹脂 (PSU)、ポリエーテルスルホン樹脂 (PES)、ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS)、ポリアリレート樹脂 (PAR)、ポリアミドイミド樹脂 (PAI)、ポリエーテルイミド樹脂 (PEI)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK)、ポリイミド樹脂 (PI)、フェノール樹脂 (PF)、ユリア樹脂 (UF)、メラミン樹脂 (MF)、不飽和ポリエステル樹脂 (UP)、エポキシ樹脂 (EP)、シリコン樹脂 (SI)、ポリウレタン樹脂 (PUR)、エポキシ・フェノール樹脂、フェノール・ブチラール樹脂。

金属：鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、ティンフリースチール (TF

S)、チタン、ニッケル、亜鉛、スズ、真鍮、マグネシウム、クロム、鉛、銀、タングステン、タンタル、ニッケルクロムメッキ、はんだ、硫酸アルマイト、リン酸亜鉛、リン酸鉄。

ガラス：ソーダ灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス。

[0131] これらの材料を接液部に用いた保存容器に入れた状態で所定の期間（例えば、1週間、1ヶ月あるいは3ヶ月）保存した後の本溶剤組成物は、その酸分、純度、色相が保存の前後で大きく変化しない。このため、本溶剤組成物の特性を保持し、安価で、安定的に貯蔵および輸送を行うことができる。

[0132] $\langle \text{HCF O} - 1233z d (E) + \text{C}_7\text{F}_{14} \rangle$

本開示の溶剤組成物がHCF O - 1233としてHCF O - 1233z d (E)を含み、PFO (A)として C_7F_{14} を含む場合、保存容器の接液部の材料は、以下の樹脂、金属、該金属の合金、該金属を含む化合物、およびガラスから選択される一種以上を含んでもよく、フェノール樹脂 (PF)、エポキシ・フェノール樹脂、フェノール・ブチラール樹脂、リン酸亜鉛、リン酸鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、スズ、ニッケルクロムメッキが好ましい。

樹脂：ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC)、ポリエチレン樹脂 (PE)、ポリプロピレン樹脂 (PP)、ポリスチレン樹脂 (PS)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂 (ABS)、アクリロニトリル・スチレン樹脂 (AS)、ポリメチルメタアクリル樹脂 (PMMA)、ポリビニルアルコール樹脂 (PVA) ポリ塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET)、ポリアミド (ナイロン) 樹脂 (PA)、ポリアセタール樹脂 (POM)、ポリカーボネート樹脂 (PC)、ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE)、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT)、ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF)、パーフルオロアルコキシアリカン (PFA)、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE)、ポリスルホン樹脂 (PSU)、ポリエーテルスルホン樹脂 (PES)、ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS)、ポリアリレート樹脂 (PAR)、ポリアミドイミド樹

脂（PAI）、ポリエーテルイミド樹脂（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）、ポリイミド樹脂（PI）、フェノール樹脂（PF）、ユリア樹脂（UF）、メラミン樹脂（MF）、不飽和ポリエステル樹脂（UP）、エポキシ樹脂（EP）、シリコン樹脂（SI）、ポリウレタン樹脂（PUR）、エポキシ・フェノール樹脂、フェノール・ブチラール樹脂。
 金属：鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、ティンフリースチール（TFS）、チタン、ニッケル、亜鉛、スズ、真鍮、マグネシウム、クロム、鉛、銀、タングステン、タンタル、ニッケルクロムメッキ、はんだ、硫酸アルマイト、リン酸亜鉛、リン酸鉄。

ガラス：ソーダ灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス。

[0133] これらの材料を接液部に用いた保存容器に入れた状態で所定の期間（例えば、1週間、1ヶ月あるいは3ヶ月）保存した後の本溶剤組成物は、その酸分、純度、色相が保存の前後で大きく変化しない。このため、本溶剤組成物の特性を保持し、安価で、安定的に貯蔵および輸送を行うことができる。

[0134] $\langle \text{HCF O} - 1233 + \text{C}_7\text{F}_{14} (\text{HCF O} - 1233zd (Z) + \text{HCF O} - 1233yd + \text{C}_7\text{F}_{14}, \text{HCF O} - 1233zd (E) + \text{HCF O} - 1233yd + \text{C}_7\text{F}_{14}, \text{HCF O} - 1233zd (Z) + \text{HCF O} - 1233zd (E) + \text{C}_7\text{F}_{14}) \rangle$

本開示の溶剤組成物がHCF O - 1233としてHCF O - 1233yd、HCF O - 1233zd (Z)、およびHCF O - 1233zd (E)から選択される二種以上を含み、PFO (A)としてC7F14を含む場合、保存容器の接液部の材料は、以下の樹脂、金属、該金属の合金、該金属を含む化合物、およびガラスから選択される一種以上を含んでもよく、リン酸亜鉛、リン酸鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、スズ、ニッケルクロムメッキが好ましい。

樹脂：フェノール樹脂（PF）、エポキシ・フェノール樹脂、フェノール・ブチラール樹脂。

金属：鉄、銅、アルミニウム、ステンレス鋼、ティンフリースチール（TFS）

S)、チタン、ニッケル、亜鉛、スズ、真鍮、マグネシウム、クロム、鉛、銀、タングステン、タンタル、ニッケルクロムメッキ、はんだ、硫酸アルマイト、リン酸亜鉛、リン酸鉄。

ガラス：ソーダ灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス。

[0135] これらの材料を接液部に用いた保存容器に入れた状態で所定の期間（例えば、1週間、1ヶ月あるいは3ヶ月）保存した後の本溶剤組成物は、その酸分、純度、色相が保存の前後で大きく変化しない。このため、本溶剤組成物の特性を保持し、安価で、安定的に貯蔵および輸送を行うことができる。

[0136] <保存容器の構成材料>

本溶剤組成物に用いる保存容器の構成材料（接液部を除く）は、鉄製（鋼製）、ステンレス鋼製、ガラス製であってもよい。鉄製容器の板厚は特に限定されない。下限は0.3mmであってもよく、0.34mmが一般的である。上限は特に限定されないが、80mmであってもよく、2mmが一般的であり、1.6mmが好ましい。ステンレス鋼製容器の材料はSUS316、SUS304や、JFE443CTであってもよい。ステンレス鋼製容器の板厚は特に限定されない。下限は0.5mmであってもよく、0.6mmが一般的である。上限は特に限定されないが、80mmであってもよく、5mmが一般的であり、2.5mmが好ましい。中でも、鉄製（鋼板）およびステンレス鋼製の板厚は、20Lペール缶および200Lドラム缶においては、日本工業規格（JIS Z1620「鋼製ペール」又はJIS Z1601「鋼製タイトヘッドドラム」）に従って、0.6mm～1.6mmが好ましい。しかしながら、目的に合わせて十分な耐久性を備えていればこれに限定されない。たとえば、炭素鋼、マンガン鋼、クロムモリブデン鋼、その他の低合金鋼、アルミニウム合金などでもよい。ガラス製容器の肉厚は特に限定されない。ガラス製容器の肉厚は1.0mm以上であってもよく、上限は特に限定されない。1.0mm～10mmであってもよく、1.6mm～5.0mmが好ましい。

[0137] 本溶剤組成物に用いる保存容器の接液部の材料は、厚さが1μm以上、3

μm 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以上もしくは $10\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、上限は特に限定されない。

[0138] <保存容器の形状>

本開示の溶剤組成物は、常温で液体である本溶剤組成物を充填する容器であって、特別な構造を必要とせず、広い範囲の形態および機能を有することができる。例えば、固定した保存容器である貯蔵タンク、輸送にも使用できる1 Lガラス瓶、20 Lペール缶、200 Lドラム缶、輸送にも使用される充填ポンプなどが挙げられる。

[0139] 本溶剤組成物に用いる保存容器は、密閉できてもよい。本溶剤組成物用保存容器の密閉方法は特に限定されないが、ネジ蓋で密閉してもよく、バルブで密閉してもよい。本溶剤組成物を長期間劣化させずに保存するためには、気密性を有する密閉された保存容器で保存することが好ましい。

[0140] また、本溶剤組成物に用いる保存容器は、ビード加工などの加工が施され、耐久性が強化されたものであってもよい。

[0141] 本溶剤組成物の保存時の上限温度は、安全性の観点から、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましい。本溶剤組成物の保存時の下限温度は特に限定されない。下限温度は、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましい。冷蔵室などで保存してもよく、前記上限温度以下に保つことができる場合は冷蔵設備のない環境で保存してもよい。

[0142] <エポキシ・フェノール樹脂>

本溶剤組成物の保存容器の接液材質に、エポキシ・フェノール樹脂として、下記のフェノール樹脂と、エポキシ樹脂との混合系樹脂を使用してもよい。フェノール樹脂としては、フェノール化合物から従来公知の方法により誘導される縮合物を使用してもよい。このフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等の4官能性フェノール、フェノール(石炭酸)、*m*-クレゾール、*m*-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、*m*-メ

トキシフェノール等の3官能性フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、*p*-*tert*アミノフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール等の2官能性フェノール、などが挙げられるがこの限りではない。エポキシ樹脂としては、エポキシ化合物から従来公知の方法により誘導される縮合物を使用してもよい。このエポキシ化合物としては、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、線状脂肪族エポキシド類、脂環式エポキシド類、ヒダントイン型エポキシ類などが挙げられるがこの限りでない。また、本発明の一態様において、エポキシ・フェノール樹脂として、フェノール構造とエポキシ構造とを少なくとも有する樹脂を使用してもよい。

[0143] エポキシ・フェノール樹脂の具体例としては、例えば、東洋インキ株式会社製、型番E-90-NSP、関西ペイント株式会社製、型番カンコートSJ-L6611、大日本塗料株式会社製、型番エポニックス1100クリヤー（〔樹脂比率〕エポキシ樹脂：フェノール樹脂=70%：30%）、神東塗料株式会社製、型番ネオゴーサー#1クリヤー（〔樹脂比率〕エポキシ樹脂：フェノール樹脂=80%：20%）、桜宮化学株式会社製、型番SK-2059C（〔樹脂比率〕エポキシ樹脂：フェノール樹脂=60%：40%）等である。

[0144] <フェノール樹脂>

本溶剤組成物用保存容器は、鉄製（鋼製）容器で接液部の材料はフェノール樹脂である。鉄製容器の板厚は0.3mm以上であってもよく、上限は特に限定されない。0.3mm~80mmであってもよく、0.34mm~2mmが一般的であり、0.34mm~1.6mmが好ましく、0.6mm~1.6mmが特に好ましい。接液部の材料はフェノール樹脂で、厚さは3μm以上であってもよく、上限は特に限定されない。3μm~30μmであってもよく、5μm~25μmが好ましい。

[0145] 本溶剤組成物の保存容器の接液材質において、フェノール樹脂として、フェノール化合物から従来公知の方法により誘導される縮合物を使用してもよい。このフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等の4官能性フェノール、フェノール(石炭酸)、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノール等の3官能性フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、p-tertアミノフェノール、p-ノニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール等の2官能性フェノール、などが挙げられるがこの限りではない。

[0146] フェノール樹脂の具体例としては、例えば、東洋インキ株式会社製、型番E-500-4A、東洋インキ株式会社製、型番E-526、関西ペイント株式会社製、型番カンコートSJ-1518M等である。

[0147] <フェノール・ブチラール樹脂>

本溶剤組成物用保存容器は、鉄製(鋼製)容器で接液部の材料はフェノール・ブチラール樹脂である。鉄製容器の板厚は0.3mm以上であってもよく、上限は特に限定されない。0.3mm~80mmであってもよく、0.34mm~2mmが一般的であり、0.34mm~1.6mmが好ましく、0.6mm~1.6mmが特に好ましい。接液部の材料はフェノール・ブチラール樹脂で、厚さは3 μ m以上であってもよく、上限は特に限定されない。3 μ m~30 μ mであってもよく、5 μ m~25 μ mが好ましい。

[0148] 本溶剤組成物の保存容器の接液材質に、フェノール・ブチラール樹脂として、上述のフェノール樹脂と、ブチラール樹脂(PVB)の混合系樹脂を使用してもよく、また、フェノール構造とビニルブチラール構造とを少なくとも有する樹脂を使用してもよい。

[0149] フェノール・ブチラール樹脂の具体例としては、例えば、東洋インキ株式会社製、型番E-318-1(〔樹脂比率〕フェノール樹脂：ブチラール樹

脂＝８７％：１３％）等である。

[0150] <ステンレス鋼製容器>

本溶剤組成物用保存容器は、ステンレス鋼製容器である。ステンレス鋼製容器の板厚は０．５ｍｍ以上であってもよく、上限は特に限定されない。０．５ｍｍ～８０ｍｍであってもよく、０．６ｍｍ～５ｍｍが一般的であり、０．６ｍｍ～２．５ｍｍが好ましい。

[0151] <リン酸鉄系被膜>

本溶剤組成物用保存容器は、鉄製（鋼製）容器で接液部はリン酸鉄系被膜である。鉄製容器の板厚は０．３ｍｍ以上であってもよく、上限は特に限定されない。０．３ｍｍ～８０ｍｍであってもよく、０．３４ｍｍ～２ｍｍが一般的であり、０．３４ｍｍ～１．６ｍｍが好ましく、０．６ｍｍ～１．６ｍｍが特に好ましい。接液部はリン酸鉄系被膜で、組成は化学式 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で示される。厚さは一般的に $1\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0152] <リン酸亜鉛系被膜>

本溶剤組成物用保存容器は、鉄製（鋼製）容器で接液部の材料はリン酸亜鉛系被膜である。鉄製容器の板厚は０．３ｍｍ以上であってもよく、上限は特に限定されない。０．３ｍｍ～８０ｍｍであってもよく、０．３４ｍｍ～２ｍｍが一般的であり、０．３４ｍｍ～１．６ｍｍが好ましく、０．６ｍｍ～１．６ｍｍが特に好ましい。接液部の材料はリン酸亜鉛系被膜で、組成は化学式 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示される。厚さは一般的に $5\mu\text{m}$ 以下であり、 $3\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ が好ましい。

[0153] <ガラス製容器>

本溶剤組成物の接液部の材料としてのガラスは、ソーダ灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス等が挙げられる。

ガラス製容器の肉厚は１．０ｍｍ以上であってもよく、上限は特に限定されない。１．０ｍｍ～１０ｍｍであってもよく、１．６ｍｍ～５．０ｍｍが好ましい。

[0154] なお、本発明の一様態において、上述した実施形態の鉄製（鋼製）容器またはステンレス鋼製容器は溶接部を有していてもよい。溶接部の材質は特に限定されないが、溶接部が容器表面に露出する場合（溶接部が本溶剤組成物と接液し得る場合）には、前述の接液部の材質のいずれかと同じであることが好ましい。容器の溶接方法は特に限定されないが、本発明の保存容器は気密性を有する容器が好ましいため、抵抗溶接が好ましく、シーム溶接が特に好ましい。

実施例

[0155] 以下、実施例によって本開示を詳細に説明する。本開示はこれらの実施例に限定されない。

[0156] <製造例>

（HCFO-1233zdの製造）

特開2017-110020号公報の記載に基づいて、HCFO-1233zd（E）とHCFO-1233zd（Z）をそれぞれ製造した。これらのHCFO-1233zdを、後述の溶剤組成物の調製に用いた。

[0157] （HCFO-1233ydの製造）

国際公開第2017/018412号の記載に基づいて、HCFO-1233yd（E）とHCFO-1233yd（Z）の異性体混合物を製造した。さらに、精製により、HCFO-1233yd（E）とHCFO-1233yd（Z）を製造した。

[0158] （テトラデカフルオロヘプテンの製造）

特表平7-502254の例4に記載に基づいて、テトラデカフルオロヘプテンの異性体混合物を製造した。当該異性体混合物は、（E）-1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカフルオロ-3-ヘプテンと、その他のテトラデカフルオロヘプテン異性体とを含み、質量比で（E）-1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカフルオロ-3-ヘプテン/その他のテトラデカフルオロヘプテン異性体=90/10であり、その他のテトラデカフルオロヘプテン異性体

には、少なくとも (E) - 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカフルオロ-2-ヘプテン、(Z) - 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカフルオロ-2-ヘプテンが含まれ、少量の位置異性体 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 等) が含まれる。当該異性体混合物の沸点は、71~72℃であった。

[0159] <例1~10>

(溶剤組成物の調製)

溶剤組成物の一例として、上記のHCF O-1233zd (Z) とテトラデカフルオロヘプテン (C_7F_{14}) とを、表1に示す質量比となるように混合して、例1~10の溶剤組成物を調製した。例2~7が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例1、8~10が比較例である。

[0160] (各種油類への溶解性の評価)

96ccのハイパーガラスシリンダー (耐圧硝子工業株式会社製) に溶剤組成物の合計が45gとなるようにHCF O-1233zd (Z) およびテトラデカフルオロヘプテンをそれぞれ表1に示す量 (質量比) で調製し、ハイパーガラスシリンダーに油類 (日本工作油株式会社製、C-4115工作油およびスズキ株式会社製、ブレーキフルードDOT4および東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159) の5gを添加した。溶剤組成物と油類を混合し、25℃で1時間静置した後の溶液の状態 (溶解性) を下記基準にて溶解性を評価した。

○ : 均一に溶解。

△ : 若干白濁。

× : 明らかな白濁もしくは二層分離。

[0161] 結果を表1に示す。なお、表1中の「工作油」は上記C-4115工作油をいい、「ブレーキフルード」は上記ブレーキフルードDOT4をいい、「シリコンオイル」は上記MDX4-4159をいう。

[0162] (樹脂材料への影響評価)

96ccのハイパーガラスシリンダー (耐圧硝子工業株式会社製) に、溶

剤組成物の合計が80gとなるようにHCF0-1233zd (Z) およびテトラデカフルオロヘプテンをそれぞれ表1に示す量(質量比)で調製し、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)のテストピース(10mm×10mm×厚さ2mm)を1枚ずつ入れた。ハイパーグラスシリンダーを25℃で1分間静置した後、テストピースを取出し、下記基準にて外観を評価した。結果を表1に示す。

- : テストピースに外観変化が見られない。
- △ : テストピースにわずかな変色・表面の変化が見られた。
- × : テストピースに明らかな変色および表面の溶解が見られる。

[0163] [表1]

例	溶剤組成物		溶解性試験			樹脂影響試験	
	1233zd(Z)	C ₇ F ₁₄	工作油	ブレーキフルード	シリコンオイル	PC	PS
1	100	0	○	○	○	×	×
2	90	10	○	○	○	○	△
3	85	15	○	○	○	○	○
4	80	20	△	○	○	○	○
5	70	30	×	○	○	○	○
6	60	40	×	○	○	○	○
7	50	50	×	△	△	○	○
8	40	60	×	×	×	○	○
9	10	90	×	×	×	○	○
10	0	100	×	×	×	○	○

[0164] (潤滑油の塗膜性能評価)

例1~10の溶剤組成物に、潤滑油(東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159)を、溶剤組成物と潤滑油の合計量に対して0.5質量%になるように溶解し、塗膜形成用組成物を得た。さらに、SUS304の試験片(15mm×30mm×厚さ2mm)の表面に、上記で得られた塗膜形成用組成物を塗布し、19~21℃で風乾することにより、SUS304の表面に潤滑剤塗膜を形成した。例2~7の溶剤組成物を塗布溶剤として用いたいずれの例においても、目視による評価で均一に塗膜が形成されていた。

[0165] (エアゾール組成物での洗浄性能評価)

SUS304の試験片(15mm×30mm×厚さ2mm)をブレーキフ

ルード（スズキ株式会社製、ブレーキフルードDOT4）に1分間浸漬し、引き揚げた後一晩静置したものをテストピースとした。

[0166] 例1～10の溶剤組成物に、噴射剤（CO₂またはN₂）を、溶剤組成物／噴射剤で表される質量比が、95／5となるようにスプレー缶に充填した。このスプレー缶から溶剤組成物を噴射したところ、例2～7において、試験片からブレーキフルードを除去できた。また、試験片に付着した溶剤組成物はすぐに乾燥した。噴射剤の種類で洗浄性能に影響は見られなかった。

[0167] （エアゾール組成物での塗膜性能評価）

例1～10の溶剤組成物に、潤滑油（東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159）を、溶剤組成物と潤滑油の合計量に対して0.5質量％になるように溶解し、塗膜形成用組成物を得た。この塗膜形成用組成物に、噴射剤（CO₂またはN₂）を、塗膜形成用組成物／噴射剤で表される質量比が、95／5となるようにスプレー缶に充填した。このスプレー缶から塗膜形成用組成物を噴射したところ、例2～7において、試験片の表面に目視による評価で均一に塗膜が形成されていた。また、試験片に付着した溶剤組成物はすぐに乾燥した。噴射剤の種類で塗膜性能に影響は見られなかった。

[0168] <例11～20>

HCF O-1233zd (Z) の代わりに、上記のHCF O-1233zd (Z) とHCF O-1233zd (E) は、HCF O-1233zd (Z) ／HCF O-1233zd (E) で表される質量比が95／5となるように混合したHCF O-1233zd幾何異性体混合物を用いて、該幾何異性体混合物と上記のテトラデカフルオロヘプテン（C₇F₁₄）とを、表1に記載の例1～10に対応する質量比で混合し、例11～20の溶剤組成物を調製した。例12～17が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例11、18～20が比較例である。これらの溶剤組成物を用いて例1～10と同様に各種試験を行ったところ、表1の例1～10に対応した同等の結果を示した。

[0169] <例21～30>

HCF O-1233zd (Z) の代わりに、上記のHCF O-1233z

d (Z) と HCFO-1233zd (E) が、HCFO-1233zd (Z) / HCFO-1233zd (E) で表される質量比が 80 / 20 となるように混合した HCFO-1233zd 幾何異性体混合物を用いて、該幾何異性体混合物と上記のテトラデカフルオロヘプテン (C₇F₁₄) とを、表 1 に記載の例 1 ~ 10 に対応する質量比で混合し、例 21 ~ 30 の溶剤組成物を調製した。例 22 ~ 27 が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例 21、28 ~ 30 が比較例である。これらの溶剤組成物を用いて例 1 ~ 10 と同様に各種試験を行ったところ、表 1 の例 1 ~ 10 に対応した同等の結果を示した。

[0170] <例 31 ~ 40>

HCFO-1233zd (Z) の代わりに、上記の HCFO-1233zd (Z) と HCFO-1233zd (E) は、HCFO-1233zd (Z) / HCFO-1233zd (E) で表される質量比が 60 / 40 となるように混合した HCFO-1233zd 幾何異性体混合物を用いて、該幾何異性体混合物と上記のテトラデカフルオロヘプテン (C₇F₁₄) とを、表 1 に記載の例 1 ~ 10 に対応する質量比で混合し、例 31 ~ 40 の溶剤組成物を調製した。例 32 ~ 37 が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例 31、38 ~ 40 が比較例である。これらの溶剤組成物を用いて例 1 ~ 10 と同様に各種試験を行ったところ、表 1 の例 1 ~ 10 に対応した同等の結果を示した。

[0171] <例 41 ~ 50>

HCFO-1233zd (Z) の代わりに、上記の HCFO-1233zd (E) を用いて、該幾何異性体混合物と上記のテトラデカフルオロヘプテン (C₇F₁₄) とを、表 1 に記載の例 1 ~ 10 に対応する質量比で混合し、例 41 ~ 50 の溶剤組成物を調製した。例 42 ~ 47 が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例 41、48 ~ 50 が比較例である。これらの溶剤組成物を用いて例 1 ~ 10 と同様に各種試験を行ったところ、表 1 の例 1 ~ 10 に対応した同等の結果を示した。

[0172] <例 51 ~ 60>

上記の HCFO-1233yd (Z) と HCFO-1233yd (E) を

用いて、 $\text{HCFO-1233yd (Z)} / \text{HCFO-1233yd (E)}$ で表される質量比が $95 / 5$ となるように混合し、オクテン異性体を 0.1 質量%となるように添加し、 HCFO-1233yd を調製した。この HCFO-1233yd と上記の HCFO-1233zd (E) は、 $\text{HCFO-1233yd} / \text{HCFO-1233zd (E)}$ で表される質量比が $10 / 90$ となるように混合した HCFO-1233 異性体混合物を用いて、該異性体混合物と上記のテトラデカフルオロヘプテン (C_7F_{14})とを、表1に記載の例1~10に対応する質量比で混合し、例51~60の溶剤組成物を調製した。例52~57が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例51、58~60が比較例である。これらの溶剤組成物を用いて例1~10と同様に各種試験を行ったところ、表1の例1~10に対応した同等の結果を示した。

[0173] <例61~70>

上記の HCFO-1233yd (Z) と HCFO-1233yd (E) を用いて、 $\text{HCFO-1233yd (Z)} / \text{HCFO-1233yd (E)}$ で表される質量比が $95 / 5$ となるように混合し、オクテン異性体を 0.1 質量%となるように添加し、 HCFO-1233yd を調製した。溶剤組成物の一例として、この HCFO-1233yd とテトラデカフルオロヘプテン (C_7F_{14})とを、表2に示す質量比となるように混合して、例61~70の溶剤組成物を調製した。例64~67が本開示の溶剤組成物の実施例であり、例61~63、68~70が比較例である。

[0174] (各種油類への溶解性の評価)

96ccのハイパーグラスシリンダー(耐压硝子工業株式会社製)に溶剤組成物の合計が45gとなるように HCFO-1233yd およびテトラデカフルオロヘプテンをそれぞれ表2に示す量(質量比)で調製し、ハイパーグラスシリンダーに油類(日本工作油株式会社製、C-4115工作油およびスズキ株式会社製、ブレーキフルードDOT4および東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159)の5gを添加した。溶剤組成物と油類を混合し、25℃で1時間静置した後の溶液の状態(溶解性)を下記基準に

て溶解性を評価した。

○：均一に溶解。

△：若干白濁。

×：明らかな白濁もしくは二層分離。

[0175] 結果を表2に示す。なお、表2中の「工作油」は上記C-4115工作油をいい、「ブレーキフルード」は上記ブレーキフルードDOT4をいい、「シリコンオイル」は上記MDX4-4159をいう。

[0176] (樹脂材料への影響評価)

96ccのハイパーガラスシリンダー（耐压硝子工業株式会社製）に、溶剤組成物の合計が80gとなるようにHCF0-1233ydおよびテトラデカフルオロヘプテンをそれぞれ表2に示す量（質量比）で調製し、ポリカーボネート（PC）のテストピース（10mm×10mm×厚さ2mm）を1枚ずつ入れた。ハイパーガラスシリンダーを25℃で1分間静置した後、テストピースを取出し、下記基準にて外観を評価した。結果を表2に示す。

○：テストピースに外観変化が見られない。

△：テストピースにわずかな変色・表面の変化が見られた。

×：テストピースに明らかな変色および表面の溶解が見られる。

[0177] [表2]

例	溶剤組成物		溶解性試験			樹脂影響試験
	1233yd	C ₇ F ₁₄	工作油	ブレーキフルード	シリコンオイル	PC
61	100	0	○	○	○	×
62	90	10	○	○	○	×
63	85	15	○	○	○	×
64	80	20	△	○	○	△
65	70	30	×	○	○	△
66	60	40	×	△	○	△
67	50	50	×	×	△	○
68	40	60	×	×	×	○
69	10	90	×	×	×	○
70	0	100	×	×	×	○

[0178] (潤滑油の塗膜性能評価)

例61～70の溶剤組成物に、潤滑油（東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159）を、溶剤組成物と潤滑油の合計量に対して0.5質

量%になるように溶解し、塗膜形成用組成物を得た。さらに、SUS304の試験片（15mm×30mm×厚さ2mm）の表面に、上記で得られた塗膜形成用組成物を塗布し、19～21℃で風乾することにより、SUS304の表面に潤滑剤塗膜を形成した。例64～67の溶剤組成物を塗布溶剤として用いたいずれの例においても、目視による評価で均一に塗膜が形成されていた。

[0179]（エアゾール組成物での洗浄性能評価）

SUS304の試験片（15mm×30mm×厚さ2mm）をブレーキフルード（スズキ株式会社製、ブレーキフルードDOT4）に1分間浸漬し、引き揚げた後一晩静置したものをテストピースとした。

[0180] 例61～70の溶剤組成物に、噴射剤（CO₂またはN₂）を、溶剤組成物／噴射剤で表される質量比が、95／5となるようにスプレー缶に充填した。このスプレー缶から溶剤組成物を噴射したところ、例64～67において、試験片からブレーキフルードを除去できた。また、試験片に付着した溶剤組成物はすぐに乾燥した。噴射剤の種類で洗浄性能に影響は見られなかった。

[0181]（エアゾール組成物での塗膜性能評価）

例61～70の溶剤組成物に、潤滑油（東レ・ダウコーニング株式会社製、MDX4-4159）を、溶剤組成物と潤滑油の合計量に対して0.5質量%になるように溶解し、塗膜形成用組成物を得た。この塗膜形成用組成物に、噴射剤（CO₂またはN₂）を、塗膜形成用組成物／噴射剤で表される質量比が、95／5となるようにスプレー缶に充填した。このスプレー缶から塗膜形成用組成物を噴射したところ、例64～67において、試験片の表面に目視による評価で均一に塗膜が形成されていた。また、試験片に付着した溶剤組成物はすぐに乾燥した。噴射剤の種類で塗膜性能に影響は見られなかった。

[0182] <例71～72>

上記のHCF O-1233 y dとテトラデカフルオロヘプテン（C₇F₁₄）

を用いて、表3に示す質量比となるように混合して、例71～72の溶剤組成物を調製した。例71が比較例であり、例72が本開示の溶剤組成物の実施例である。

[0183] (溶剤組成物の酸分量の算出)

試験前HCF0-1233ydおよび例71～72の溶剤組成物における酸分量の算出は、以下に示す方法で行った。

以下の手順に従い、HCl標準液を作成した。

[0184] 0.5N HCl (18.23g/L)約0.050gを100mLポリエチレン製広口瓶に採取し、超純水で約100gまで希釈して10ppm HClとした。

[0185] 上記方法で調製した10ppm HCl約25gを100mLポリエチレン製広口瓶に採取し、超純水で約50gまで希釈して5ppm HClとした。

[0186] 同様の方法で、5ppm HCl約10gを100mLポリエチレン製広口瓶に採取し、超純水で約50gまで希釈して1ppm HClとした。

[0187] 同様の方法で、1ppm HCl約25gを100mLポリエチレン製広口瓶に採取し、超純水で約50gまで希釈して0.5ppm HClとした。

[0188] 同様の方法で、1ppm HCl約5gを100mLポリエチレン製広口瓶に採取し、超純水で約50gまで希釈して0.1ppm HClとした。

[0189] 調製した10ppm、5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm HClを攪拌子で攪拌しながらpHメータ（堀場製作所製、F-73）を用いてpHを測定した。

[0190] 得られた測定結果から、線形近似により検量線を作成した。

[0191] 50mLポリエチレン製容器に、実施例及び比較例の1233yd/C₇F₁₄組成物約20g及び超純水約20gを入れ抽出し、PFA製分液ロートで水層を回収し供試液とした。

[0192] それぞれの供試液を攪拌子で攪拌しながら、pHメータ（堀場製作所製、

F-73) を用いて、実施例及び比較例の 1233yd/C₇F₁₄ 組成物の pH を測定した。

得られた pH 測定結果と上記検量線を用いて、試験前 HCF O-1233yd および実施例及び比較例の 1233yd/C₇F₁₄ 組成物の酸分量を算出した。

[0193] (溶剤組成物の保存安定性試験)

保存容器本体として内容積 130 mL の SUS 製耐圧容器 (耐圧硝子工業株式会社製、TVS-N2-120) にガラス内筒 (TVS-N2-120 用ガラス内筒、接液部はガラス) を入れたものに、接液部を有する個片 (試験片) を用いた。個片の接液面積は計 53 cm² である。接液部の材料アルミニウムで、個片の大きさは 15 mm × 30 mm × 2 mm で 5 個用いた。個片を含む保存容器に、溶剤組成物を約 50 ml 入れて、ネジ蓋を閉めて 70 °C で 1 週間静置した。

[0194] 試験前 HCF O-1233yd および例 71 ~ 72 の溶剤組成物について、pH の分析結果を表 3 に示す。

[0195] [表3]

例	1233yd/C ₇ F ₁₄	酸分 [ppm]
試験前	100 : 0	<0.2
71	100 : 0	8.9
72	60 : 40	<0.2

[0196] HCF O-1233yd 単品の場合の例 71 と比べて、例 72 においては、酸分量の減少が認められた。

産業上の利用可能性

[0197] 本開示の溶剤組成物は、地球環境に悪影響を及ぼさず、溶剤としての性能に優れるため、洗浄、塗布用途、熱移動媒体等の広範囲の工業用途に有用である。特に、表面が樹脂材料からなる物品に付着する塵埃、油類等の汚れの除去として有用である。

[0198] 本開示を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本開示の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2021年8月27日出願の日本特許出願（特願2021-138933）及び2021年11月24日出願の日本特許出願（特願2021-190191）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] モノクロトリフルオロプロペンと、常圧における沸点が30℃以上120℃以下のパーフルオロオレフィンとを含み、
前記モノクロトリフルオロプロペンと前記パーフルオロオレフィンとの総量Xに対して、モノクロトリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上90質量%以下であり、前記パーフルオロオレフィンの含有量が10質量%以上50質量%以下である、溶剤組成物。
- [請求項2] 前記総量Xが前記溶剤組成物の全量に対して80質量%以上である、請求項1に記載の溶剤組成物。
- [請求項3] 前記モノクロトリフルオロプロペンが、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの少なくとも一種を含む、請求項1又は2に記載の溶剤組成物。
- [請求項4] 前記パーフルオロオレフィンが、前記モノクロトリフルオロプロペンよりも高い沸点を有する、請求項1又は2に記載の溶剤組成物。
- [請求項5] 前記パーフルオロオレフィンがテトラデカフルオロヘプテンを含む、請求項1又は2に記載の溶剤組成物。
- [請求項6] 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンと、
テトラデカフルオロヘプテンとを含み、
1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンとテトラデカフルオロヘプテンとの総量x1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上90質量%以下であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%以上50質量%以下である、溶剤組成物。
- [請求項7] 前記総量x1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%超90質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%超50質量%未満である、請求項6に記載の溶剤組成物。

- [請求項8] 前記総量×1に対して、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が80質量%以上90質量%以下であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が10質量%以上20質量%以下である、請求項6に記載の溶剤組成物。
- [請求項9] 前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~100/0である、請求項6~8のいずれか一項に記載の溶剤組成物。
- [請求項10] 前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~100/0である（ただし、100/0は除く）、請求項6~8のいずれか一項に記載の溶剤組成物。
- [請求項11] 前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの全質量において、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンのZ体/E体で表される質量比は、50/50~0/100である、請求項6~8のいずれか一項に記載の溶剤組成物。
- [請求項12] 1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンと、
テトラデカフルオロヘプテンとを含み、
1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンとテトラデカフルオロヘプテンとの総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が50質量%以上85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が15質量%超50質量%以下である、溶剤組成物。
- [請求項13] 前記総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロペンの含有量が60質量%以上85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が15質量%超40質量%以下である、請求項12に記載の溶剤組成物。
- [請求項14] 前記総量×2に対して、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロプロ

ロペンの含有量が70質量%超85質量%未満であり、テトラデカフルオロヘプテンの含有量が15質量%超30質量%未満である、請求項12又は13に記載の溶剤組成物。

[請求項15] 前記モノクロロトリフルオロプロペンが、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを含む、請求項3に記載の溶剤組成物。

[請求項16] 前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの全質量において、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン/1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンで表される質量比は、50/50~100/0、あるいは、0/100~50/50である、請求項15に記載の溶剤組成物。

[請求項17] 前記1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン及び1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの全質量において、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペン/1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンで表される質量比は、50/50~100/0（ただし、100/0は除く）、あるいは、0/100~50/50である（ただし、0/100は除く）、請求項15に記載の溶剤組成物。

[請求項18] 請求項1又は2に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤。

[請求項19] 繊維製品、医療器具、電気機器、精密機械、光学機器、車両・乗物・輸送機関およびそれらの部品、から選択される少なくとも一種の洗浄に用いる、請求項18に記載の洗浄剤。

[請求項20] 請求項18に記載の洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法。

[請求項21] 前記物品表面の少なくとも一部の材料が樹脂材料である、請求項20に記載の洗浄方法。

[請求項22] 不揮発性有機化合物および請求項1又は2に記載の溶剤組成物を含

む、塗膜形成用組成物。

- [請求項23] 請求項22に記載の塗膜形成用組成物を基材の表面に塗布した後、前記溶剤組成物を蒸発除去して、前記不揮発性有機化合物を含む塗膜を形成する、塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項24] 前記基材表面の少なくとも一部の材料が樹脂材料である、請求項23に記載の塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項25] 請求項1又は2に記載の溶剤組成物と、噴射剤とが充填された、エアゾール。
- [請求項26] さらに、溶質が充填された、請求項25に記載のエアゾール。
- [請求項27] 請求項10に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂材料である、洗浄方法。
- [請求項28] 請求項11に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂材料である、洗浄方法。
- [請求項29] 請求項17に記載の溶剤組成物を含む、洗浄剤を物品に接触させて、前記物品の表面に付着した汚れを除去する、洗浄方法であって、前記物品表面の少なくとも一部の材料がアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート、及びポリスチレン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂材料である、洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C11D 7/30</i> (2006.01)i; <i>C11D 7/50</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/63</i> (2018.01)i; <i>C09K 3/30</i> (2006.01)i FI: C11D7/50; C11D7/30; C09K3/30 J; C09D7/63		
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) C09K3/30; C11D7/30; C11D7/50; C09D7/63		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X A	JP 2019-512061 A (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC) 09 May 2019 (2019-05-09) claims, paragraphs [0032]-[0036]	1-5 6-29
A	JP 2019-206609 A (CHEMOURS MITSUI FLUOROPRODUCTS CO LTD) 05 December 2019 (2019-12-05) claims, paragraph [0014]	1-29
A	WO 2019/039521 A1 (AGC INC) 28 February 2019 (2019-02-28) Claim 5	1-29
P, X P, A	JP 2022-086487 A (CHEMOURS MITSUI FLUOROPRODUCTS CO LTD) 09 June 2022 (2022-06-09) claims, paragraphs [0008], [0028], examples 1-7, tables 1-5, fig. 1-2	1-14, 18-21, 25-26 15-17, 22-24, 27-29
<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 "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 07 November 2022		Date of mailing of the international search report 15 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032298

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-512061	A	09 May 2019	US 2020/0131943 A1 claims, paragraphs [0032]- [0037]	
				WO 2017/147400 A1	
				EP 3420203 A1	
				AU 2017222606 A1	
				CA 3014204 A1	
				CN 108699921 A	
				BR 112018015643 A2	
JP	2019-206609	A	05 December 2019	US 2021/0207065 A1 claims, paragraph [0023]	
				WO 2019/231874 A1	
				EP 3802769 A1	
				CN 112204124 A	
				KR 10-2021-0015877 A	
WO	2019/039521	A1	28 February 2019	US 2020/0190341 A1 claim 5	
				EP 3674389 A1	
				CN 111032846 A	
JP	2022-086487	A	09 June 2022	WO 2022/115699 A2 claims, paragraphs [0009], [0032], examples 1-7, tables 1-5, fig. 1-2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 7/30(2006.01)i; C11D 7/50(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09K 3/30(2006.01)i FI: C11D7/50; C11D7/30; C09K3/30 J; C09D7/63		
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）） C09K3/30; C11D7/30; C11D7/50; C09D7/63 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
X A	JP 2019-512061 A (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリテイ カンパニー) 09.05.2019 (2019-05-09) 特許請求の範囲、 [0032] ~ [0036]	1-5 6-29
A	JP 2019-206609 A (三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社) 05.12.2019 (2019-12-05) 特許請求の範囲、 [0014]	1-29
A	WO 2019/039521 A1 (AGC株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28) 請求項 5	1-29
P, X P, A	JP 2022-086487 A (三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社) 09.06.2022 (2022-06-09) 特許請求の範囲、 [0008]、 [0028]、 実施例1-7、表1-5、図1-2	1-14, 18-21, 25-26 15-17, 22-24, 27-29
<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 “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	
07.11.2022	15.11.2022	
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） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2022/032298

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2019-512061	A	09.05.2019	US 2020/0131943	A1	
				特許請求の範囲、[0032]～[0037]		
				WO 2017/147400	A1	
				EP 3420203	A1	
				AU 2017222606	A1	
				CA 3014204	A1	
				CN 108699921	A	
				BR 112018015643	A2	

JP	2019-206609	A	05.12.2019	US 2021/0207065	A1	
				特許請求の範囲、[0023]		
				WO 2019/231874	A1	
				EP 3802769	A1	
				CN 112204124	A	
				KR 10-2021-0015877	A	

WO	2019/039521	A1	28.02.2019	US 2020/0190341	A1	
				請求項5		
				EP 3674389	A1	
				CN 111032846	A	

JP	2022-086487	A	09.06.2022	WO 2022/115699	A2	
				特許請求の範囲、[0009]、[0032]、実施例1-7、表1-5、図1-2		
