(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2020-513481
(P2020-513481A)
(43)公表日　令和2年5月14日(2020.5.14)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C23G	1/06	(2006.01)	C23G	1/06		4H003
C11D	7/32	(2006.01)	C11D	7/32		4K053
C11D	7/08	(2006.01)	C11D	7/08		
C02F	5/08	(2006.01)	C02F	5/08	E	
C02F	5/12	(2006.01)	C02F	5/12		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2019-549667 (P2019-549667)
(86)(22)出願日　平成29年12月1日 (2017.12.1)
(85)翻訳文提出日　令和1年7月30日 (2019.7.30)
(86)国際出願番号　PCT/IB2017/001707
(87)国際公開番号　WO2018/104796
(87)国際公開日　平成30年6月14日 (2018.6.14)
(31)優先権主張番号　62/428,931
(32)優先日　平成28年12月1日 (2016.12.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)
(31)優先権主張番号　15/828,142
(32)優先日　平成29年11月30日 (2017.11.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(71)出願人　519197631
ウィン・ケミカルズ・リミテッド
カナダ国、エル７エム１エー９、オンタリオ州、バーリントン、メインウェイ　３４６５
(71)出願人　519197642
ビテック・インターナショナル・インコーポレイテッド
カナダ国、エル７エム１エー９、オンタリオ州、バーリントン、メインウェイ　３４６５
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100103034
弁理士　野河　信久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素化酸化合物、組成物および使用方法

(57)【要約】
種々のクリーニング、デスケーリング、さび除去、ブライトニング、エッチングおよび他の類似の用途に用いることができる新規な酸ベースの薬品。ヘキサフルオロジルコン酸および他の添加物たとえばいくつかの用途では尿素を含むが、これらに限定されない。これらは、塩酸および他の毒性の薬品の使用にしばしば関連する、健康、安全および環境問題を回避しながら、広範囲の用途に有効である。

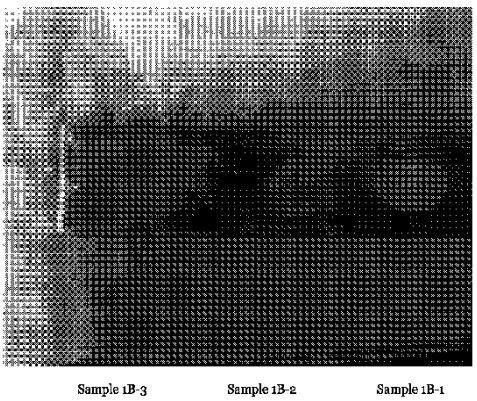


FIGURE 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロジルコン酸およびヘキサフルオロチタン酸からなる群より選択されるフッ素含有酸と前記フッ素含有酸の酸塩との組み合わせを含む、フッ酸を放出しない、複合シリケートのデスケーリングおよび溶解のための酸ベースのクリーニング組成物。
【請求項２】
前記酸塩は、前記フッ素含有酸と、尿素、置換尿素、短鎖脂肪族アミン、短鎖オレフィン系アミド、芳香族アミド、ピロール、ピラゾールおよびインドールからなる群より選択される弱塩基との反応生成物を含む、請求項１に記載の酸ベースのクリーニング組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願
[0001]本出願は、米国通常特許出願第１５／８２８１４２号、２０１７年１１月３０日出願、および米国仮特許出願第６２／４２８９３１号、２０１６年１２月１日出願の優先権を主張し、これらの両方は「フッ素化酸化合物、組成物およびその使用」という名称であり、これらの両方は参照によって本明細書にその全体として組み込まれる。
【０００２】
[0002]本明細書に記載し特許請求した発明は一般に、限定されるわけではないが、主にデスケーリング、クリーニングおよびブライトニング用途に実用性があり、健康および安全性を向上する、および類似の目的に用いられる他の薬品によって提示される環境問題を緩和する、有効な製品および用途を与える酸ベースの薬品および組成物に関する。
【背景技術】
【０００３】
[0003]金属物体から不要な表面の汚染物質および汚れ、たとえばさびまたはスケールを除去することは、膨大な数の家庭、商業および工業の設備、製品およびシステムに損害を与える、遍在する、時には非常に悩ましい問題である。
【０００４】
[0004]驚くべきことではなく、酸は、存在する無数のクリーニング製品のうち必須の成分であり、それらの比類のないクリーニングおよび可溶化属性を要求する広範な数のクリーニング用途に用いることができる。酸ベースのクリーニング溶液の最も普通の用途の１つは、デスケーリングおよび金属酸化物（たとえばさび）除去の領域にある。本明細書におけるスケールという用語の使用は、一般的に不溶塩、限定されないが、たとえば炭酸カルシウム、硫酸塩およびアルミノシリケートのことをいうものとする。金属酸化物は、金属の水不溶性酸化物、限定されないが、たとえば遷移元素酸化物を包含するであろう。
【０００５】
[0005]スケールの形成、蓄積または増進は、多くの住宅、商業および工業用途において重要な問題となりうる。それは、パイプを通しての液流を減らすかまたは完全に止め、ボイラーおよび蒸発器における熱交換効率を低下させ、商業および家庭内の環境たとえば浴室のシャワーおよび備品（他にも多数の例があるが）における実用性および見栄えの両方に悪影響を及ぼしうるためである。炭酸カルシウムは、家庭、商業および工業用途においてとても普通に遭遇するスケールである。不都合なさびまたはスケールを除去することは主要な目的であるが、多くの用途において同等に重要な目標は、下地金属の色を変えたり、傷つけることなく、さびまたはスケールを除去することである。
【０００６】
[0006]理論的には、炭酸カルシウムスケールを取り除くために、水／酸に可溶なカルシウム塩を生成する任意の酸を用いるであろう。塩酸およびリン酸のような鉱酸はこの種のスケールに最もよく使われてきたが、こうした酸は顕著に高い健康、安全および環境問題も提示する。たとえば、濃塩酸は、溶液および多くの場合に溶液の使用に伴う酸性ミスト

の両方で、人間の組織をむしばむ影響を与えることがあり、眼および肺にダメージ（とりわけ悪影響）を起こすこともある。塩酸の使用についての説明および警告に関しては、たとえば、http://www.mdguidelines.com/toxic-effects-hydrochloric-acid、およびhttps://medlineplus.gov/ency/article/002498.htmを参照のこと。後者のウェブサイトは下記のように述べている。「塩酸は透明で毒性の液体である。それは非常に腐食性であり、このことは、それが、接触したときにひどいダメージ、たとえばやけどを直ちに引き起こすことを意味する。」このウェブサイトは、塩酸に接触すること、飲み込むことまたはさらに塩酸の煙霧を吸い込むことから生じうる多くの悪い反応および症状、ならびにどれほど至急の処置を要するかを記述しつづけている。したがって、塩酸を含む製品は非常に注意深く用いなければならず、こうした製品を用いる人はまず個人の防護装備、たとえば手袋、ゴーグル、耐薬品衣料および靴をつけることが推奨されている。これらの健康および安全の懸念は、米国環境保護庁に、塩酸を「毒性の」または「危険な」物質とみなして規制させた。

【０００７】

[0007]塩酸の悪い環境影響は、それらがますます認識されるにつれ、重要でもあり、より多くの懸念になっている。たとえば、２０１１年３月１日に米国国立医学図書館、国立衛生研究所によって刊行された「塩酸：見落とされた環境変化の駆動体」という題名の記事(https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21288016)、および２０１１年２月３日にChemical and Engineering Newsによって刊行された「ＨＣｌの見落とされた環境影響」という題名の記事(http://pubs.acs.org/cen/news/89/i06/8906scene.html?T+Online+News)を参照のこと(http://pubs.acs.org/cen/news/89/i06/8906scene.html?T+Online+News)。

【０００８】

[0008]ユーザーにとってのこれらの安全性の懸念および環境問題に加えて、こうした物質の貯蔵、運送および輸入は規制され、特別な取り扱いおよび設備を必要とし、これらが、この酸に関連する製造および流通コストに大いに加わりうる。したがって、その効能にもかかわらず、多くの場合に塩酸の使用は好ましい選択肢ではなく、この「毒性の」薬品と同じようにまたはほとんど同じように有効で、付随する健康上、安全上、環境上および他の危険性がない代替品の探索および開発が、この分野において進行中の努力になっている。

【０００９】

[0009]代替品を探索において、有機酸たとえばクエン酸、乳酸およびグリコール酸も、これらが炭酸カルシウムスケール除去のためのより環境にやさしく、より安全な選択肢であるため、クリーニング溶液として使用されている。しかし、これらの酸は、塩酸ほど有効ではない（たとえば、これらの酸を用いたスケール除去の速度は、塩酸のそれの約１／２０であり、カルシウム塩の低い溶解性を示している）。これらの他の酸は、工業排水における望ましくない生物化学的酸素要求量（ＢＯＤ）および化学的酸素要求量（ＣＯＤ）にも顕著に寄与することがあり、このことはまたこれらのマーケットでのそれらの実用性を限定しうる。

【００１０】

[0010]尿素酸もこの点で、鉱酸と比較して、それらがはるかに良好な健康および安全プロファイル（皮膚に対する非腐食性、非発煙性、金属に対するより低い腐食性）を有するので、優れた用途を有することが示されてきた。さらに、尿素酸塩の固有酸強度は有機酸よりもかなり高く（０．２ｐＫａ対４ｐＫａ）、したがって二酸化炭素および関連するカルシウム塩を生成する、炭酸カルシウムスケールとの反応速度ははるかに速い。加えて、ＢＯＤおよびＣＯＤへの尿素酸塩の寄与は、有機酸によるよりもかなり低くなりうる（約３分の１から２分の１）。したがって、尿素酸塩はこの分野においてある程度の実用性を示している。

【００１１】

[0011]市販品として入手できる、最も普通に使用される尿素酸塩は、尿素塩化水素塩および尿素硫酸塩である。後者の化合物は、使用中に生成される硫酸カルシウムの低い溶解

性のために、炭酸カルシウム除去に限定して使用される。にもかかわらず、これらの薬品は、小売ベースの浴室クリーナーから油井刺激に至る大規模工業デスケーリングまで、多用途および広範囲の用途で優れた実用性をもつことが示されている。

【００１２】

[0012]しばしば遭遇し、除去しなければならない、他の広く認められる種類のスケールは、シリケート、ならびにシリカ（ＳｉＯ２、これは砂の中の普通の成分である）を含む。単純なシリケートたとえばカルシウムシリケートは、シリケートがアニオン性でカルシウムがカウンターカチオンである場合に存在する。分子の構造はかなり簡単であり、これを可溶化することは、通常、比較的簡単である。上に列挙したほとんどの鉱酸は、この点については有効でありうる。

【００１３】

[0013]しかし、カルシウムシリケートは、普通に遭遇するスケールではない。上で議論したどの酸も、カチオンとしてＣａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｆｅ（または他の元素）の組み合わせであろうほとんどの普通のシリケートの除去に望ましいほど有効ではなく、その結果ほとんどの鉱酸による溶解が可能でない。これらのシリケート化合物の構造はかなり複雑なことがある。鉱酸は、シリカ（二酸化ケイ素）を可溶化するのにも無効である。同様に、ある種の金属酸化物、限定されないが、たとえばアルミニウム酸化物は、上述した鉱酸を用いて可溶化することが極めて難しい。たとえば、トラック上のアルミニウムレールからアルミニウム酸化物を可溶化することは、利用できる実用的な選択肢が限定されている、非常に難しい作業であることがわかっている。

【００１４】

[0014]フッ酸（すなわち、フッ化水素、化学記号でこれ以降「ＨＦ」という）は、上述した他の酸ベースのクリーニング溶液がほとんどの例で適切に有効であることがわかっているわけではないものに関して、この種の問題を解決するために以前に利用できたもののうち非常に有効な薬品であることが一般的に理解されている。たとえば、複雑なシリケートの場合、ＨＦは分子のシリコン中心と反応してヘキサフルオロシリコン酸を生成する。これは、非常に溶解性で、そうでなければフッ化カルシウムとして析出するであろう、カルシウムイオンとともに可溶な塩をも生成する。こうして、遊離のフッ化水素とヘキサフルオロシリコン酸との組合せは、全体的なスケール生成を急速に、有効に可溶化させる。

【００１５】

[0015]加えて、単に空気に曝されたアルミニウム表面上に自然に生じるアルミニウム酸化物は、ＨＦによって、かなり低い濃度たとえば０．１％活性溶液で、接触したとたんにほとんどただちに可溶化される。この可溶化のメカニズムは、この場合、金属フッ化物（ＡｌＦ３またはＡＬＦ４（１－））の生成であると考えられる。あいにく、いったん酸化物層が可溶化されると、ＨＦはただちに下地の露出した元素アルミニウムを攻撃し、通常は硫酸とともに、明白色の表面を形成することがあり、この用途を記述するには「アルミニウムブライトニング」という用語が決まり文句になっている。いくつかの用途では、ブライトニングは望ましいであろうが、これが不要な他の用途がある。したがって、ＨＦの使用に付随する、固有の安全、健康および環境問題に加えて、アルミニウムブライトニングの後作用は多くの用途で欠点でもある。表面金属の不要な物理的エッチングもあるかもしれない。したがって、安全、健康および環境上の懸念がなくても、ＨＦは多くの用途において好ましい選択ではない。

【００１６】

[0016]これまで、ＨＦは、業界の多数によって、複合シリケートスケールおよび金属酸化物たとえばアルミニウム酸化物の除去を取り扱うのに最も効率的な薬品と考えられてきた。しかし、ＨＦの使用を信じがたくさせるまたは確かに望ましくなくさせる多くの他の考え方もある。最初で主要なことは、ＨＦの健康および安全プロファイルである。具体的には、ＨＦは接触時に人間の皮膚を通して浸透することができる。ＨＦ酸（ｐＫａ　３．２）の比較的な弱さが、この現象において有意な役割を果たすことが仮定されている。もしそれがより強い酸であるならば、それはより解離したイオン性の状態にあるであろう。

このことはおそらく、皮膚を通しての通過を妨げるであろう。未処理であれば１－５％というより低い濃度のＨＦへの曝露は、ただちにわからない、人間の皮膚へのやけどをもたらし、それで害されている人は危険にただちに気づかずに危害が維持され、より長い曝露、およびそれゆえにより大きな危害をもたらすかもしれないほどである。しかし、結局は、犠牲者に対する接触点の周りの領域にすさまじい痛みが広がる。多くの場合に、皮膚の壊死がはっきり表れ、冒された指／足の爪の黒化が、引き続く医療手当（頻繁にグルコン酸カルシウム注射を含む）を受けた後でさえ、起こるであろう。したがって、ＨＦの使用は、所与の用途での効能にもかかわらず、多くの場合、好ましくない。

【００１７】

[0017]いくつかの酸による健康、安全および環境上の懸念は、尿素との組み合わせによってある程度改善されるが、ＨＦの場合はそうではない。酸としてのＨＦの比較的弱い強度が、尿素と混合したときに有効に塩を生成するわけではない理由である。ＨＦは単に、尿素と反応して塩を生成するのに十分に強いわけではないのであろう。このことは、ＨＦのより安全な種類を生成するための１つの可能なメカニズムを妨げる。

【００１８】

[0018]より高い濃度のＨＦの場合（原材料を４８％以上の含有量で取り扱うとき）、グルコン酸カルシウムクリームによる即時の治療を施さなければ、低カルシウム血症によるはるかに深刻な健康上の影響が切断手術を要する著しい組織損傷をもたらすかもしれず、死亡さえ発生するかもしれない。このため、よく知られているように、ＨＦは非常に「毒性」の物質であり、これを厳重に注意して取り扱わなければならない。そして、上述したように、ＨＦの著しい悪い環境上の影響が、より一層の懸念になってきている。

【００１９】

[0019]ＨＦの使用によるさらにやっかいな問題は、生成物の腐食性の無差別的な性質である。一例として、シリケートまたはシリカベースのスケールがパイプまたはボイラーもしくは蒸発器内の金属合金を被覆するかもしれず、流体の流れを厳しく制限したり、熱交換効率に強い影響を与えたりする。ＨＦはスケールを除去することができるであろうが、下地の金属を腐食することもありそうである。そして、下地の金属基材上で常に均一であれば、スケールの蓄積はまれなので、ＨＦは、ある領域ではしばしば金属基材に接触して腐食させるであろうが、他の領域ではそれでもスケールを溶解する。下地の金属への結果的な腐食は、ＨＦの使用を完全に妨げるほど有害かもしれない。ＨＦにより遭遇する他の問題は、故意にあるいは不注意で（たとえばオーバースプレー状態で起こりうる）、それがガラス表面と接触するときである。量と溶液の強度に応じて、ガラスの不透明化が実質的に即時でありえ、ガラスを交換する必要が生じる。

【００２０】

[0020]類似の問題は、トレーラーのレール、燃料タンクおよびトラックの他のアルミニウム部品が酸素への曝露により鈍色になる（アルミニウム酸化物の生成を起こし、これは曇った鈍色の表面外観を生じさせる）場合に、輸送車両をクリーニングするにあたって起こりうる。この用途のためには典型的には硫酸と配合されたＨＦによる処理は、鈍色の表面材料を有効に除去するであろうが、その時にはほとんど即時にベースアルミニウムの酸化攻撃をもたらす。このことは、金属表面上の発泡として見られる水素ガスの発生によって証拠づけられる。その結果は、一般的に望ましくないとみなされる明白色の表面であるが、処理前のより見苦しく鈍色の外観に対しては好ましいとして、いやいやながら受け入れられるようになってきている。しかし、ほとんどのユーザーは、酸化物のみが除去された、明るく輝くアルミニウムを好むであろう。したがって、ＨＦはアルミニウム酸化物の除去に有効であるとわかっているけれども、それは重大な欠点をも有している。

【００２１】

[0021]フッ化水素アンモニウム（ＡＢＦ）は、工業において、ＨＦに対する代替品として、主にＨＦの使用に関連する健康および安全上の問題を克服する意図で頻繁に用いられる。ＡＢＦは固体で、４８％または７０％の液体ＨＦよりも用いるのに安全である。というのは、固体ＡＢＦは皮膚バリアを横切ることがないためである。しかし、ユーザーの皮

膚にいくらかの水分（汗）があれば、これは多くの用途の状況における場合であるが、ＡＢＦは直ちに汗と反応してＨＦ（１モルのＡＢＦごとに０．５モル）を生成し、これは上述した厳しい健康上の影響を引き起こすことがある。さらに、ＡＢＦが水溶液にあるとき（これも多くの用途の状況で普通である）、ＨＦが生成し、この薬品に関連するすべての健康、安全および腐食性の問題があるであろう。したがって、ＡＢＦはいくつかの用途では好ましい薬品であるが、それはいまだに、多くの用途でＨＦに代わる有効な代替品としてそれを実施させない欠点を有している。

【００２２】

[0022]こうして、ＨＦのいくつかまたはすべての機能および効能を、固有の否定的な急性および慢性の健康、安全、環境、腐食性ならびに他の問題および欠点なしに表すことができる薬品についてのこの分野でのニーズがある。

【００２３】

[0023]有効で安全なことがわかっており、この分野において著しい進歩を与える１つの代替品は、尿素フルオロボレート（以下「ｕＴＦＢ」）をベースとする薬品である。たとえば、米国特許第８，７９６，１９５号を参照のこと。この特許に記載されているように、低濃度の酸阻害剤の添加が、典型的には４８％フルオロホウ酸と会合した総酸度を有する「供給されたままの材料」との接触時に、皮膚に非刺激性である薬品を生成した。さらに、ｕＴＦＢ薬品は軟鉄に対して非腐食性であることを示し、それによって合衆国における材料の規定外の陸上輸送を可能にし、これは低い輸送コストをもたらす。加えて、ｕＴＦＢ製品の腐食性は、種々の金属に関して非常に低いことがわかっており、化学的手段による、特にＨＦによる別の方法では可能でなかった、商業的に許容できるデスケーリング操作を、ｕＴＦＢ薬品により有効に着手させることができる。したがって、このｕＴＦＢ薬品は、ある種の複合シリケートの除去、シリカおよびアルミニウム酸化物除去を含む多様な用途に有効であることがわかっている。

【００２４】

[0024]たとえば、研磨したアルミニウムホイールは、用いられるアルミニウムの強度および軽量のため、長距離および短距離のトラックおよびトレーラーに普通に用いられている。これらのホイールは、絶えず日光、酸素、道路のほこりおよび他の汚染物質に曝されている。したがって、これらは頻繁なクリーニングを必要とする。ＨＦは非常に有効な解決法でしばしば用いられたが、今日の実務では、ＨＦが起こすであろう、金属の孔食／腐食および金属の永続ホワイトニングの両方により、これらのホイールに用いられるのは非常にまれである。ｕＴＦＢ薬品は、アルミニウム酸化物を除去するのに有効で、そのため下の研磨アルミニウムを露出させるだけでなく、ベアアルミニウムを攻撃するのが非常に遅く、金属を焼き付けたりホワイトニングしたりするので、有効な代用品であった。したがって、それは、ベース金属を損傷することなく、アルミニウム酸化物を有効にクリーニングし除去した、使用に安全な薬品を提供した。

【００２５】

[0025]ｕＴＦＢ薬品によって実現された、多くの用途におけるこれらの実質的な利点および改良にもかかわらず、それはいくつかの用途では必ずしも優れた解決法ではない。

【００２６】

[0026]これが遭遇する、最大量のクリーニング用途の１つは、ほとんどの輸送車両トレーラーにあるアルミニウムレールのクリーニングに関するものである。ＨＦで前もってクリーニングされていない新たなレールに関して、ｕＴＦＢ薬品はこの金属のクリーニングおよびブライトニングに非常に有効であり、通常約１％活性の溶液を必要とするであろう。あいにく、現在用いられている大多数のレールは、日常的に前もってＨＦによって処理され、上述したようにＨＦは著しい表面のエッチングと永続的なホワイトニングを生じさせた。このような表面は、かなり高い濃度（５－１０％）が使用されない限り、ｕＴＦＢ薬品でクリーニングするにはそれほど適していない。この高濃度でさえ、ｕＴＦＢ薬品の安全プロファイルはＨＦに対してよりもはるかに良好であるが、高濃度のｕＴＦＢ材料の用途あたりコストは、あるエンドユーザーにはコスト的に非常に高い。したがって、ｕＴ

ＦＢ薬品は、典型的に全アルミニウム光沢剤の２－５％に相当する、「安全種」のアルミニウム光沢剤としてこの用途に主に用いられていた。

【００２７】

[0027]ｕＴＦＢ薬品は、ある環境では、さびおよび鉄酸化物の除去に必ずしも満足に有効ではないこともわかっている。これらの例において、典型的には補助的な薬品を添加して、この用途における効能を許容できるレベルまで改善しなければならない。しかし、このことは、コストおよび他の欠点を追加する。したがって、鉄酸化物除去を改善するため、および他の用途のために、ＨＦを用いないかまたはｕＴＦＢに添加する補助的な薬品を必要としない、化学技術のためのこの分野におけるニーズが存在する。

【００２８】

[0028]この種のクリーニング薬品に特別な実用性がある他の領域は、標準的な鉱酸が有効でないであろう、いくつかの環境および用途において、ｕＴＦＢ薬品が有効であることがわかっている、複合シリケートを伴うものである。しかし、ｕＴＦＢ薬品は、他の複合シリケートスケールとでは比較的有効でないこともわかっている。したがって、ｕＴＦＢ薬品は、このクリーニング用途に対しては、汎用的な解決策ではない。

【００２９】

[0029]なぜｕＴＦＢ薬品がこの点で必ずしも汎用的に有効でないかを調べると、観測されたｕＴＦＢ薬品の１つの興味深い特徴は、アルミニウムシリケートの溶解中でのある種のヘキサフルオロケイ酸の生成である。このことは、これらの難シリケートを可溶化するｕＴＦＢ薬品の能力を少なくとも部分的に説明するようにみえる。しかし、この現象はいくつかの点で理解することが困難である。ホウ素からシリコンへのフッ素の移動にとって速度が好ましくない（Ｂ－Ｆ結合はＳｉ－Ｆ結合よりはるかに強い）ためである。このことはおそらく、フルオロホウ酸を合成する１つの仕方が、ホウ酸をフルオロケイ酸と反応させることであるという事実によって説明される。しかし、これは、ＨＦとホウ酸との反応で見られる著しい発熱反応なしに、テトラフルオロホウ酸（フルオロホウ酸）およびＳｉＯ２の生成をもたらす。にもかかわらず、これは、上述したいくつかの技術的および商業的な問題および欠点を克服するための、追加の化学技術の発展を助ける重要な経験的情報である。

【００３０】

[0030]上で議論したクリーニング用途に加えて、酸溶液は、金属または他の基材からの特定のスケール、金属酸化物または他の汚染物質を可溶化するのに好ましい薬品であろう無数の他の用途があるが、ＨＦ溶液は、健康、安全および環境上の問題のほかにも好ましくない。これは、ＨＦが金属もしくは他の基材または基材上の塗料もしくは他の材料を損傷するため、または安全性の懸念のためであろう。非常にしばしば、酸クリーニング溶液は、適切な使用および毒性材料の貯蔵にあたり適切に訓練されておらず、たとえ適切な指示が製品とともに含まれていたとしても、それらを無視するか、または安全な使用のために容易に入手できる安全服を着用しない人々によって用いられる。いくつかのこのような例は、限定なしに、道路および大気の残留物ならびに下地の金属またはその上に塗布された塗料を損傷することなく、自動車およびトラックの車体からのほこりをクリーニングすること；モーターおよびモーター部品をクリーニングすること、さびた道具をクリーニングすること、金属造園設備をクリーニングすること、金属からなる普通の家庭用品および設備をクリーニングすること、ならびにより多くの用途を含む。

【００３１】

[0031]正確にいえば、それに対する解答が非常にわかりにくいことが示されていた、この分野における長く感じられたニーズは、広範囲の金属および他の基材からスケールおよびさび（ならびに他の残留物および汚染物質）を有効に除去でき、基材を損傷するもしくは不要に「ブライトニング」する、または塗料のような、もしくはガラスを不透明にさせるであろう表面の材料を損傷することなしにそうすることができ、その薬品が、人間および環境に有害でなく、政府の規制ならびに輸送、貯蔵および使用に付随する高コストを被る「毒性」材料とみなされないほど、十分に低い酸濃度でそうすることができる、クリー

ニング薬品の開発である。
【発明の概要】
【００３２】
[0032]本明細書において説明した組成物は、広範囲の金属および他の基材からスケールおよびさび（ならびに他の残留物および汚染物質）を有効に除去でき、基材を損傷するもしくは不要に「ブライトニング」する、または塗料のようなもしくはガラスを不透明にさせるであろう表面の材料を損傷することなしにそうすることができ、その薬品が、人間および環境に有害でなく、政府の規制ならびに輸送、貯蔵および使用に付随する高コストを被る「毒性」材料とみなされないほど、十分に低い酸濃度でそうすることができる、クリーニング薬品を提供する。
【００３３】
[0033]実例となる実施形態において、フッ酸を放出しない、複合シリケートのデスケーリングおよび溶解のための酸ベースのクリーニング組成物は、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロジルコン酸およびヘキサフルオロチタン酸からなる群より選択されるフッ素含有酸と前記フッ素含有酸の酸塩との組み合わせを含む。
【００３４】
[0034]実例となる実施形態において、前記酸塩は、前記フッ素含有酸と、尿素、置換尿素、短鎖脂肪族アミン、短鎖オレフィン系アミド、芳香族アミド、ピロール、ピラゾールおよびインドールからなる群より選択される弱塩基との反応生成物を含む。
【００３５】
[0035]本発明の他の特徴および利点は、添付の図面と合わせて、以下のより詳細な説明から明らかになるであろう。これらは、例により、本発明の原理を説明している。
【００３６】
[0036]次に、種々の本発明の実施形態を、種々の実施形態の図面を参照して、有利な特徴を目立たせて強調し、詳細に説明する。説明した実施形態は、本発明を説明することを意図しているが、本発明を限定することを意図していない。これらの図面は以下の図を含み、これらにおいて同様の数字は同様の部分を示す。
【図面の簡単な説明】
【００３７】
【図１】図１は、アルミニウムをエッチング／ブライトニングする能力について評価した、３つの異なる組成の溶液を試験した結果を説明する写真である。
【図２Ａ】図２Ａは、５％ヘキサフルオロジルコン酸を試験した、２０２４アルミニウム合金を２５００倍拡大した写真である。
【図２Ｂ】図２Ｂは、５％リン酸を試験した、２０２４アルミニウム合金を２５００倍拡大した写真である。
【図２Ｃ】図２Ｃは、５％ＡＬＢ（商標）ｕＴＦＢ薬品を試験した、２０２４アルミニウム合金を２５００倍拡大した写真である。
【図２Ｄ】図２Ｄは、５％ＨＦ（４８％）を試験した、２０２４アルミニウム合金を２５００倍拡大した写真である。
【図３Ａ】図３Ａは、ｕＴＦＢ系ＡＰＷ（商標）薬品より著しく優れた、ＨＦＺ薬品を説明する、「前」の写真を示す。
【図３Ｂ】図３Ｂは、ｕＴＦＢ系ＡＰＷ（商標）薬品より著しく優れた、ＨＦＺ薬品を説明する、「後」の写真を示す。
【発明を実施するための形態】
【００３８】
[0040]以下に記載し特許請求した発明は、多くのクリーニング、デスケーリング、ブライトニングおよび他の用途において、ＨＦの代わりに、より広範に、効率的におよび安全に用いることができる薬品を提供する。本発明の組成物は、水溶液または分散液として、すぐに使える形態で用いることができる。代わりに、使用および用途の性質に応じて、前記組成物を高い割合の記載した薬品を含む濃縮物の形態にし、前記濃縮物を使用前に水で

希釈することができる。ある実施形態の使用により説明したように、このような濃縮物は、長期間のあいだの貯蔵に耐えることができ、こうした貯蔵の後に水で希釈して、十分な時間のあいだ均質またはさもなければ分散されたままでありえ、それらを通常の方法によって塗布することを可能にする、水性調合物を生成できる。水性調合物を生成する希釈の後、こうした調合物は、意図した目的またはエンドユーズ用途に応じて、様々な量の活性酸ベースのクリーニング組成物を含むであろう。

【００３９】

[0041]本発明の組成物は、調合して（典型的には界面活性剤を含む）または調合せずに、処理すべき表面に直接塗布することができるし、またはこれらはスプレーする、振りかける、もしくはなかでも固体、クリーム、ペーストもしくはエマルションとして付着させることができる。こうした実施形態は、この分野の当業者に周知の配合手法を用いて調製することができる。たとえば、スプレーとして用いられる組成物は、調合物が、高圧ガスたとえばフルオロトリクロロメタンまたはジクロロジフルオロメタンの圧力下に容器内に保持されている、エアゾールの形態にあるであろう。

【００４０】

[0042]上述したように、ＨＦは、複合シリケートおよびシリカの除去、アルミニウムブライトニングならびに鉄酸化物（さび）除去のような多くの用途においてとても有効である。これらのクリーニング用途の各々における共通の特徴は、シリコン、アルミニウムおよび鉄の酸化物を含むがこれらに限定されない酸化物の除去である。ＨＦがこれらの酸化物（これらは一般に水に不溶または実質的）を可溶化するメカニズムは、対応するフッ化物（Ｈ２ＳｉＦ６、ＡｌＦ３、ＦｅＦ３）を生成する反応によって起こると理解される。これらの化合物はすべて、水溶解性、または間違いない、水性ＨＦへの溶解性を示す。

【００４１】

[0043]上述したように、ｕＴＦＢ薬品はある種の複合シリケートを可溶化するには非常に有効であるが、これは他のシリケートについてはいくぶん効果的でない。その現象の原因は知られておらず、文献の研究は考えられる原因、またはいかなる解決法も開示していない。研究は、この現象に関する考えられる説明が、ホウ素からシリコンへのフッ素の移動の比較的劣った速度（Ｂ－ＦはＳｉ－Ｆよりも強い結合である）と併せて、種々のシリケート化合物の構造における立体状の問題に由来することを示している。

【００４２】

[0044]この研究は、これらの複合シリケートの可溶化に関するメカニズムの少なくとも一部が、可溶なヘキサフルオロケイ酸の生成によって生じることも示唆した。この研究は、シリコンへのフッ素の移動に関してより好ましい速度をもつ、異なる金属、半金属または非金属中心のフッ素ベースの酸を用いることによって、より広い範囲の酸化物およびシリケートにわたって有効であり、依然としてなおｕＴＦＢ薬品の好ましい健康および安全プロファイルを有するであろう薬品が開発されるかもしれないことも示唆した。

【００４３】

[0045]本質的に、いったんこの現象に関する考えられる原因が見出されたならば、研究は中心へのフッ素の合理的な結合の証拠を提供する材料を探索し開発することに集中するであろうが、デスケーリング中のフッ素のシリコンへのよりたやすい移動を許容するであろう。このことは、こうした酸の中心に用いられる任意の元素に関して、結合強度がＳｉ－ＦまたはＢ－Ｆ結合よりも弱いであろうことを意味するであろう。

【００４４】

[0046]半金属（たとえばホウ素）または金属（たとえばタンタル）またはさらにいくつかの非金属（たとえばリン）中心のフッ素含有酸は、フッ素の極度の電子吸引性のため、それらの性質上、非常に強い酸である。したがって、これらの酸は、硫酸のような鉱酸に特有のいくつかの固有の健康および安全上の懸念を有するであろう。しかし、研究中に、もし十分に強い結合がこの中心で形成されたならば、それは、皮膚を通り抜け、続いて体内のカルシウムに攻撃するＨＦに関連する最大の危険性を軽減するであろう、遊離のＨＦの不在を意味するであろうことが仮定された。

【００４５】
[0047]研究は、おそらく効力を発揮するかもしれない多くの酸を発見した。そのいくつかは市販品として入手でき、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロジルコン酸およびヘキサフルオロチタン酸を含むが、これらに限定されない。この研究は、多くの他の関連するフッ素含有酸も同様に用いられるかもしれないことを発見した。これは遷移金属元素を含み、鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛を含むが、これらに限定されないであろう。それは、ホウ素より大きいＩＩＩ族元素、ケイ素より大きいＩＶ族元素、および窒素より大きいＶ族元素も含むであろう。
【００４６】
[0048]初期の研究は、地熱スケール（すなわち、地熱環境で生成された、なかでもより溶解抵抗性のスケール材料）から採取された複合シリケートの溶解を中心とした、改善されたデスケーリング能力を証明することを求めた。ｕＴＦＢ薬品の塗布は、熱を７０℃で数時間加えた場合でさえ、この材料のいかなる測定可能な重量損失ももたらさなかった。しかし、ヘキサフルオロジルコン酸（以下「ＨＦＺ」）の溶液をこのスケール材料に塗布した場合、室温で長い曝露なしでさえ、驚くべき多量の重量損失（約８５％）が測定された。室温および妥当な長さの時間でのこの量の溶解は、これがこの分野において有効なデスケーリングを提供するであろうことを意味し、これはデスケーリング製品に関する「至適基準」である。
【００４７】
[0049]シリケートにおけるシリコンへのフッ素移動のメカニズムも、とりわけ、輸送クリーニングに関する実用性に非常に役割を果たす。これは、タッチレス車両洗浄のための酸予浸の領域を含むであろう。この産業において、多くの車両はかなり大きく、したがってクリーニングすべき金属表面もかなり大きいことがあり、手でアクセスすることは困難である。このため、「タッチレス」クリーニングが好ましい。
【００４８】
[0050]シリケートは、それらが元素に曝されるときに、車両に堆積された典型的な道路フィルム中の共通の成分である。これは、非常の多くの輸送清掃業者が、第２工程のアルカリ予浸に先立って、酸予浸を用いる１つの理由である（再び、ＨＦはこの用途において非常に高い性能を示すが、その健康および安全プロファイルならびにガラスを不透明にする性質のために、多くのユーザーに好まれない）。これらのシリケートの効果的な溶解は、第２工程のアルカリ予浸を適用する場合にはるかに改善されたクリーニング効果をもたらし、「タッチ」の必要なしにフィルムの除去をもたらすであろう。
【００４９】
[0051]ｕＴＦＢ薬品により、この用途において良好な結果が得られたけれども、新規な新たに発見されたＨＦＺ薬品を用いて、期待を超える優れた結果を生じた。一方で同時に、ＨＦ（および他の類似した毒性の酸）の使用に関連する健康、安全および環境に関する顕著で潜在的に厳しい悪影響を避けた。新たなＨＦＺ薬品の使用に伴って示された１つの所見は、多くの好ましい実施形態が接触時にガラスの不透明化をもたらさなかったことである。ＨＦベースのクリーニングでは反対の結果が得られた。ガラスに関係するほとんどの用途で、不透明化は望ましくなく、このためＨＦが許容できる解決策ではない他の理由になっている。重要なことであるが、不透明化が起こらない場合、これは遊離ＨＦの不在の定量的な証明でもある。ガラスの不透明化は０．１％の活性ＨＦほどの低濃度の溶液との反応で観察されるためである。新規のＨＦＺを用いた場合に遊離のＨＦがないことは、予想外であるが非常に有利な効果である。
【００５０】
[0052]ｕＴＦＢ薬品によるＨＦに対して比較的低速のアルミニウム酸化物の溶解／除去が議論されてきた。後者の酸は、アルミニウムに塗布した場合に、水溶性を示さないアルミニウムトリフルオリドを生成する、アルミニウム酸化物との急速な反応であるとみなされる「ポップ」を示す。第２に、ＨＦは下地のアルミニウム金属を攻撃してこれを酸化し、このレドックス反応中に水素ガス（泡立ち）を発生させる。ホウ素からアルミニウムへ

のフッ素移動の速度は、ホウ素からケイ素よりも著しく悪い。異なる元素が中心にあるフッ素化酸たとえばＨＦＺを使用することによって、Ｚｒ－Ｆの結合強度はＢ－Ｆよりもかなり低いため、フッ素移動に関する速度は確かに著しく改善するであろう。実際問題として、我々は、この用途ではヘキサフルオロケイ酸のような酸でさえｕＴＦＢ薬品より性能が優れていることをみており、これはさらにＨＦＺ薬品がいくつかの用途において改善された結果を与えたことに関する根拠を支持している。ジルコニア中心のフッ素化酸による試験も、アルミニウムブライトニングにおける大きな改善を示した。

【００５１】

[0053]さらに、本明細書において記載し特許請求したフッ素化酸はすべて非常に強く、０よりかなり低いｐＫａを有するため、これらは各々、尿素（本質的に、非常に弱い塩基）および置換尿素のような化合物を用いてそれから酸塩を生成する、優れた候補であろう。潜在的に用いることができそうな他の化合物は、短鎖、脂肪族、オレフィン系および芳香族系のアミドである。さらに、「オール」族の薬品はこの点で非常に有用でありえ、これらに限定されないがピロール、ピラゾールおよびインドールのような化合物の使用を含む。本明細書において、「酸塩」という用語は一般的にこれらの化合物のことをいう。これは次には、皮膚に接触した場合に非有害である観点から安全なだけでなく、組織（とりわけ皮膚）に接触した場合に熱傷をもたらしうる強酸に関連する一般的な腐食性を著しく減少させるであろう、酸製品の製造を可能にするであろう。利用できる種々の用途における実用性のメカニズムは、製品が「そのまま」または酸塩（フッ素化酸からケイ素またはアルミニウムのような酸化物へのフッ素移動）として存在するかどうかで同じであろう。酸塩は単に、典型的な酸やけどの観点から、製品をより安全にするであろう。

【００５２】

[0054]以上に照らして、本発明の目的は、別な方法ではｕＴＦＢ酸ベースの薬品により可溶化できなかったであろう、高度に複雑なシリケートおよびシリカの溶解を可能にするであろう、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の酸塩を提供することでありうる。これらの酸は、ＨＦフリーであるか、またはより低濃度のＨＦを含んでいてもよく、皮膚に接触したときにフッ素症／低カルシウム症、およびＨＦに関連する他の不利な健康および安全上の懸念をなくすかまたは減らすことによって、健康および安全プロファイルを改善する。さらに、これらのスケールの溶解は、地上用途（たとえばエバポレーターもしくはスクラバーデスケーリングまたは鉱山用途）および地下用途（たとえば地熱スケールまたは油田破砕／坑井刺激）の両方において行われるであろう。加えて、これらの技術は、バイオフィルムが覆ったまたは一体化して種々のスケールになった状況においても、大いに実用性を有するであろう。この技術は、バイオフィルムおよびスケールの両方の除去に有効であろう。同様に重要なことに、この技術は、ＨＦによって引き起こされうる環境への悪影響を避けるであろう。

【００５３】

[0055]本発明の他の目的は、テトラフルオロホウ酸ベースの薬品または他の非フッ素含有鉱酸または有機酸と比較して、実質的に改善された、硬い表面からのさびおよび鉄酸化物の除去を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸の酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるクリーニングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５４】

[0056]本発明の他の目的は、テトラフルオロホウ酸またはテトラフルオロケイ酸ベースの薬品と比較して、実施的に改善された、アルミニウム酸化物の除去およびアルミニウムブライトニングを発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の酸塩を提供することである。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるクリーニングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５５】

[0057]本発明の他の目的は、テトラフルオロホウ酸ベースの薬品または他の非フッ素含

有鉱酸または有機酸と比較して、実質的に改善された、ホイール上のブレーキダストの除去を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の尿素酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるクリーニングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５６】

[0058]本発明の他の目的は、テトラフルオロホウ酸ベースの薬品または他の非フッ素含有鉱酸または有機酸と比較して、実質的に改善された、タッチレス車両洗浄における酸予浸としての性能を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるクリーニングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５７】

[0059]本発明の他の目的は、テトラフルオロホウ酸ベースの薬品または他の非フッ素含有鉱酸または有機酸と比較した場合に、実質的に改善された、溶接またはレーザー汚れ除去剤としての性能を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるクリーニングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５８】

[0060]本発明の他の目的は、ｕＴＦＢ酸ベースの薬品または他の非フッ素含有鉱酸または有機酸と比較した場合に、実質的に改善された、限定されないがアルミニウムまたは鉄のような金属のしわのある表面の製造における金属エッチャントとしての性能を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の尿素酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるエッチングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００５９】

[0061]本発明の他の目的は、ｕＴＦＢ酸ベースの薬品または他の非フッ素含有鉱酸または有機酸と比較した場合に、実質的に改善された、スリップを減少するためにバスタブに存在するような釉薬をかけたセラミック材料のしわのある表面の製造におけるエッチャントとしての性能を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸またはこれらのベース酸の酸塩を提供することでありうる。加えて、本発明の目的は、ＨＦおよびＡＢＦと比較して、この用途におけるエッチングの健康、安全および環境態様を改善することである。

【００６０】

[0062]本発明の他の目的は、金属部品へのある種の元素の電着に効果を発揮する、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸のこれらのベース酸の酸塩を提供することでありうる。具体的には、これらの酸の尿素塩の使用は、メタンスルホン酸または硫酸のような酸と比較した場合に、改善された健康、安全および環境プロファイルを可能にするであろう。

【００６１】

[0063]ある他の実施形態において、本発明のクリーニング組成物は、１以上の酸および／または腐食阻害剤成分を含みうる。本発明において使用される腐食阻害剤は、当業者にしられている任意の１以上の腐食阻害剤でありうる、および／または、限定されないが、処理すべき表面の種類（金属、たとえば、アルミニウム、スチール、鉄、真ちゅう、銅、セラミックス、プラスチック、ガラスなど）、系に含まれる特定の酸／塩基の成分およびそれらの濃度、系のｐＨ、阻害剤効率、阻害剤の溶解特性、表面に対する系の曝露の望ましい長さ、環境因子などを含むいくつかの因子に基づいて選択されうる。したがって、腐食阻害剤は、限定されないが、スルホネート、カルボキシレート、アミン、アミドおよびボレートベースの阻害剤化合物を含む、当業者に知られた任意の酸阻害剤でありうる。本

発明のある実施形態において、酸阻害剤は、任意に約０．０５ないし約０．３％重量パーセントの濃度にある、アミンベースの阻害剤でありうる。（このようなアミンベースの阻害剤組成物は、Akzo NobelまたはそのライセンシーによるArmohib（登録商標）の下で販売されている種類のものでありうる）。

【００６２】

[0064]同様に、このような組成物は、性能および節約を改善するために、任意に１以上のノニオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性界面活性剤またはこれらの混合物を含みうる。選択される界面活性剤の種類は、たとえば、特別な使用条件（すなわち除去すべき残渣の種類または表面の種類）の性質、特別な系の成分（具体的には、ＨＺＦ成分の使用）および／または溶媒（水性対より極性の低い溶媒たとえばアルコールまたは他の有機溶媒）に応じて変わりうる。本発明のある実施形態において、組成物は、優れた随伴する動的表面張力プロファイルにより急速なぬれを発揮する、ノニオン性界面活性剤、たとえばWinSurf/Videt Q3という商標の下で入手できるもの（Win Chemicals Ltd.およびVitech International, Inc.から入手できる）を含みうる。

【００６３】

[0065]したがって、本発明は、一部に、表面に塗布される、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸と腐食阻害剤成分との組み合わせを含む多目的の非腐食性クリーニング系を含みうる。このような実施形態は、独特にかつ驚くべきことに１以上の結合された下記の特徴を有することができる、高活性生成物を提供することができる。（１）４時間の曝露後に皮膚敏感性／腐食性がない、非刺激性；（２）標準的な運輸局（ＤＯＴ）試験方法により、アルミニウムに対して非腐食性；（３）標準的な運輸局（ＤＯＴ）試験方法により、軟鉄に対して非腐食性；（４）迅速な生分解性；（５）極端に低い臭気プロファイル；（６）非発煙性。

【００６４】

[0066]これらの発明は、表面の汚染物質を除去するための、種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸塩酸ベースの組成物による、表面（たとえば、限定なしに、硬い、業務用または家庭用の表面）を処理するかまたはクリーニングする方法にも向けられうる。このような方法は、限定されないが本明細書において具体的に記載したものを含む、１以上の本発明の組成物を用意し、表面または基材をこのような組成物に接触されることを含む。本発明の組成物は、このような方法において用いられうる限り、本明細書において議論した１以上の酸成分を、対応する酸／塩基塩の面において考慮されうる限り、有機窒素ベースの成分と組み合わせて含みうる。あるいは、このような組成物を、表面処理時またはその近くで、このような金属、半金属または非金属のフッ素含有酸成分と、窒素ベース成分とを混合することによって調製することもできる。所与の期間のあいだ、および／または表面に関する特定のレベルのクリーニング、デスケーリングおよび／またはブライトニング活性を果たすように、表面を組成物に接触させてもよい。したがって、本発明は、一部に、その上に配置された種々の金属、半金属または非金属のフッ素含有酸塩を含む少なくとも一部を有する基材を含む、複合クリーニング系を含み、ここでクリーニング活性は組成物でコートされた基材の部分で果たされる。本発明の複合クリーニング系に含まれる基材の種類は、限定されないが、金属、たとえばアルミニウム、スチールまたは真ちゅう、セラミックス、タイル、石、れんが、ガラス、ファイバーガラス、木材および／またはこれらの複合材を含みうる。

【００６５】

[0067]あるいは、このような組成物を、表面処理時またはその近くで、このような金属、半金属または非金属のフッ素含有酸塩と、窒素ベース成分とを混合することによって調製することもできる。所与の期間のあいだ、および／または表面に関する特定のレベルのクリーニング、デスケーリングおよび／またはブライトニング活性を果たすように、表面を組成物に接触させてもよい。したがって、本発明および好ましい実施形態は、一部に、その上に配置された金属、半金属または非金属のフッ素含有酸塩組成物を含む少なくとも一部を有する基材を含む、複合クリーニング系を含み、ここでクリーニング活性は組成物

でコートされた基材の部分で果たされる。本発明の複合クリーニング系に含まれる基材の種類は、限定されないが、金属、たとえばアルミニウム、スチールまたは真ちゅう、セラミックス、タイル、石、れんが、ガラス、ファイバーガラス、木材および／またはこれらの複合材を含みうる。

【００６６】

[0068]エンドユーズ用途の種類に応じて、本発明の組成物は、限定されないが、当業者によく知られているように、塗布を容易にするための固体または液体のキャリヤーまたは推進薬、界面活性剤、増粘剤、チキソトロープ剤、浸透剤、光沢剤を含む任意の他の必要な成分も含んでいてもよい。

【００６７】

[0069]本発明の他の目的、特徴、有益性および利点は、上の概要および好ましい実施形態の記載で明らかであろうし、特別なエンドユーズクリーニング用途（たとえば、工業用対家庭用のクリーニング用途および／またはクリーニングすべき表面の種類、金属、セラミック、ファイバーガラス、プラスチク、ガラスなど）のためのクリーニング組成物の領域に知識および経験を有する当業者に明らかであろう。このような目的、特徴、有益性および利点は、付随する例、データおよびこれらから引き出されるすべての合理的な推論を合わせて採用して、上記から明らかであろう。

【実施例】

【００６８】

[0070]下記の非限定的な例およびデータは、本発明の化合物、組成物および／または方法に関する種々の態様および特徴を説明している。関連する試験の結果は、類似の健康および安全プロファイルを有する、上述したものと比較して、クリーニングおよびデスケーリング効率において著しい進歩を示している。重要な金属、半金属または非金属のフッ素含有酸を含んでいる限り、他の酸を組み込んで組成物にすることによって、類似の結果が得られるであろうということは、当業者によって理解されるであろう。

【００６９】

例１Ａ－複合シリケートスケールの溶解

[0071]下記の組成物を用いて、地熱用途から採取した複合シリケートスケールの溶解速度および効率を、様々な曝露時間および温度を用いて試験した。「％溶解」量は、処理前後の相対的な重量計算に基づいている（たとえば、被処理基板上のスケールの量が処理前に１００グラムの重量であり、処理後に１５グラムの重量であれば、％溶解＝８５％）。

２５％　ヘキサフルオロジルコン酸（５０％）
７５％　水

２５％　ヘキサフルオロチタン酸（５０％）
７５％　水

５０％　Videt(商標) et ALB(商標)
５０％　水

Videt ALB(商標)は、約６０％活性な成分である尿素テトラフルオロボレート（ｕＴＦＢ）ベースの薬品である。

【００７０】

[0072]各々の場合に、粉砕スケールの測定試料を、ある期間の間、プラスチックビーカー内で混合した。その後、試料を予め秤量したＷｈａｔｍａｎろ紙を通してろ過し、残渣を乾燥後に秤量した。残存している残渣から％溶解を計算した。

【００７１】

【表１】

試験	曝露時間	温度	%溶解
50% ALB(商標)	4時間	60C	0%
25% H2ZrF6	1時間	62C	85.0%
25% H2TiF6	1時間	56C	85.9%

【００７２】

[0073]これが示すように、本明細書に記載した発明に従った溶液および処理は、ｕＴＦＢと比較して優れた効率を示し、ＨＦで達成できるであろうそれに近づき、後者に関連するすべての健康および安全の懸念がない。加えて、下地の金属基材への影響は、ＨＦによるよりもはるかに少ない。ロスは、ジルコニウムおよびチタンベースの薬品で極めて顕著であり、実社会の状況での類似のスケールを有効に除去することが期待されるであろう。

【００７３】

例１Ｂ－アルミニウムブライトイング

[0074]本発明を含む３つの異なる配合の溶液を、アルミニウムをエッチング／ブライトニングする能力について評価した。各々の場合において、下記に示す配合をもつ溶液を、アルミニウム（合金Ｔ２Ｏ２４）の試験片にそのまま塗布し、次に適切な滞留期間（６０秒）の後にリンスして乾燥した。この試験において、硫酸をＡＬＢ（商標）材料（ｕＴＦＢ薬品）に加えて、エッチング／ブライトニングするのを助けた。ヘキサフルオロジルコン酸（ＨＦＺ）を含む下記の配合（示した％は体積単位）には、硫酸を用いなかった。

配合１Ｂ－１

８％　ヘキサフルオロジルコン酸（５０％）

９０．７５％　水

１％　Glucopon(登録商標)215

０．２５％　親水性ポリマー

配合１Ｂ－２

１６％　Videt(商標) ALB(商標)

１０％　硫酸

１％　Glucopon(登録商標)215

１％　Videt(商標) eQi(商標)

７２％　水

配合１Ｂ－３

１６％　Videt(商標) ALB(商標)

１０％　硫酸

１％　Glucopon(登録商標)215

０．５％　親水性ポリマー

７２．５％　水

【００７４】

[0075]試験の結果を図１に見られる写真に示す。試料１Ｂ－１で処理した領域は右側にあり、試料１Ｂ－２で処理した領域は中央にあり、試料１Ｂ－３で処理した領域は左側にある。これが明確に示しているように、本明細書に記載した新規な薬品を用いている溶液は、アルミニウムブライトニングに関して優れている。

【００７５】

例１Ｃ－アルミニウムエッチャント

[0076]この試験は、アルミニウム合金（７０７５および２０２４）のエッチングに関係していた。各々の場合において、供給会社から受け入れたままの酸５％を水に加えた。試験した酸は、ＨＦ（４８％）、Vitech(商標)ALB(商標)（ｕＴＦＢベースの薬品）、リン酸（７５％）およびＨＦＺ酸（５０％）を含んでいた。金属の試験片を室温で別々に各々の溶液に浸し、溶液中に３０秒間滞留させた。次に、これを水でリンスして乾燥した。次

に、ＳＥＭ写真を撮影した。２０２４アルミニウム合金に関して２５００倍の倍率を表わす写真を図２Ａ－２Ｄに示しており、各々の写真は個々の溶液でエッチングされた合金を示している。ＨＦが最大のエッチングを示し、ＨＦＺ酸もかなりのエッチングを示した。ＡＬＢ（商標）溶液もリン酸もいかなるエッチングの形跡も示さなかった。多少の熱またはより長い滞留が、ＨＦＺ酸を用いて、より深いエッチングをもたらしうることは明らかである。

【００７６】

例１Ｄ－自動車の予浸

[0077]主に大気中の降下物によって汚れた２０１６年製Subaru Acura TLX（チャコールグレー）に関して試験を行った。車はシルバーだったので、クリーニングを目視で決定することが難しく、湿ったＫｉｍワイプを用いて残っている汚れを除去した。より暗い／よりいたる所にある汚れは、クリーニング効率がより低いことを示している。下記の酸配合を作った（示した％は体積単位）。

【００７７】

【表２】

対照	溶液
12% Videt(商標)APW(商標)	8% 尿素とHFZ*
3% Videt(商標)eQi(商標)	3.0% Videt(商標)eQi(商標)
1.2% Milcoside(商標)101	1.4% Milcoside(商標)101
残部 水	残部 水

*この溶液は2.4%尿素、および6.6%HFZ酸(50%濃度)を含む。

【００７８】

[0078]この試験では、１００ｍｌの上記の各々の８０：１希釈液を車両に塗布し、滴をたらして２５秒間滞留させた。次に、アルカリ予浸（各々の場合に同一）を、各々パッチで塗布して、３０秒間滞留させた。次に、それを約３０ｐｓｉの水道水でリンスした。まだわずかにぬれているあいだに、クリーニングしたパッチの一部（両方の場合に等しい面積で、車両上の同じ相対位置から）をＫｉｍワイプで注意深くふき取り、乾燥させた。次に、ワイプを乾燥させた後に比較した。ＨＦＺ酸は、ｕＴＦＢベースの薬品よりも少ない残留フィルムを示した。この手法は初歩的であるが、比較ベースで効果を示す。

【００７９】

例１Ｅ－さび除去

[0079]先の研究は、他の添加物（たとえば、リン酸）と合わせたｕＴＦＢ薬品が、伝統的に用いられてきた酸たとえばリン酸と比較した場合に、優れたさび除去をもたらすことを示した。

【００８０】

[0080]本明細書に記載した新規な薬品の試験を、通常コールのあいだに、コイン動作のカーウォッシュのファイバーガラス壁上に経時的に堆積したさびに関して行った。リンス水中に存在する可溶なＦｅ＋２イオンがリンスサイクル中に生成するミストのために、ボードに接触するので、さびが経時的に現れる。続いて鉄は酸化してＦｅ＋３になり、図３Ａおよび３Ｂに見られる写真に示した目ざわりな汚れを生じさせる。この種のさび汚れは、下地の基材を傷つけることなく除去することが、なかでもより困難なことがある。

【００８１】

[0081]下記の溶液（示した％を体積単位で決定している）を用いて試験を行った。

【表３】

原材料	溶液Ａ	溶液Ｂ	溶液Ｃ
ヘキサフルオロジルコン酸	20.76%	20.76%	-
尿素	7.5%	-	-
Vitech(商標)APW(商標)	-	-	20.76%
水	71.24%	78.74%	78.74%
Vitech(商標)Q3(商標)	0.5%	0.5%	0.5%

Vitech(商標)Q3(商標)は、エトキシレートを含むノニオンベースの界面活性剤である。

用いたHFZ酸は50%活性である。

【００８２】

[0082]それぞれ図３Ａおよび３Ｂに見られる、「前」および「後」の写真に描写された結果は、ＨＦＺ薬品がｕＴＦＢベースのＡＰＷ（商標）薬品より著しく性能が優れていることを示した。図３Ａの写真は、上のいずれかの溶液（すなわち、溶液Ａ、Ｂ、およびＣ）によるクリーニングの前の汚れた壁を示す。

【００８３】

[0083]図３Ｂに見られる写真は、上述した溶液（すなわち、溶液Ａ、Ｂ、およびＣ）の各々による１回の塗布後の壁を示し、溶液Ｃによって処理した領域が左側、溶液Ｂによって処理した領域が中央、溶液Ａによって処理した領域が右側である。

【００８４】

[0084]各々の溶液は単にフィンガーポンプ付きの容器から試験領域にスプレーした（各々の試験領域に１０回の等しいポンプを塗布し、次にいなかるブラッシングもいかなる他の擦過も加えることなく放置させた）。６０秒後、各々の領域を新しいきれいなＫｉｍワイプでふき取り、（同じ人によって）各々の領域について等しい手の圧力を加え、各々の領域を１０サイクルの上下動でふき取った。ＡＰＷ（商標）ベースの溶液（溶液Ｃ）を、最も軽い量の汚れをもつ、さびで汚れたファイバーガラスボードの領域に塗布した。

【００８５】

例１Ｆ－レーザースケール除去剤

[0085]すべての縁にレーザースケールをもつスチール片を下の溶液に浸漬した。これを全部で１．５分間溶液に接触させたままにし、次に水でリンスした。試料には、何らかき取りまたは他の擦過動作を加えなかった。接触があったところでは、ほとんどすべてのスケールが除去された。ペーパータオルによる単なるふき取りで残りを容易に除去した。これを、尿素テトラフルオロボレート薬品（ＴＦＢ２５％）と比較したが、これは１０分後に実質的にまったく除去を示さなかった。このように、下の溶液は効果において顕著な改善を示す。

７．５％　尿素

２０．７％　ヘキサフルオロジルコン酸（５０％）

残部　水

【００８６】

[0086]上に示した例は、上述した新規な薬品により除去することができる、ごく一部の種類の汚染物質およびスケール、ならびにこれらが生じる環境にしかすぎない。本明細書に記載した発明および発明概念は、上に示した具体的な例および実施形態に限定されないが、下記の特許請求の範囲、およびその均等物の全幅および全範囲内のものでありこれらを含むことが、当業者に理解されるであろう。

【００８７】

例１Ｇ－尿素ヘキサフルオロジルコネートの調製

[0087]この反応は非常に容易で瞬時に起こる。ヘキサフルオロジルコネートをプラスチックビーカーまたは容器についで、尿素をそれに加え入れる。発熱を経験しないので、これは実施するのにも安全な反応である。下記は好ましい実施形態である。

７９．０ｇのヘキサフルオロジルコン酸

２８．６ｇの尿素を加える

２７４ｇの脱イオン水を加える

固体がなにも見えなくなるまで混合する。

これは、尿素ヘキサフルオロジルコネートの２５％溶液を表す。

【００８８】

[0088]ヘキサフルオロチタン（または類似物）尿素ベースの酸塩を生成するために、同じ手法が用いられるであろう。規定度の点から、尿素の酸に対する＞１：１のモル比を確実にするために、数を調整する。

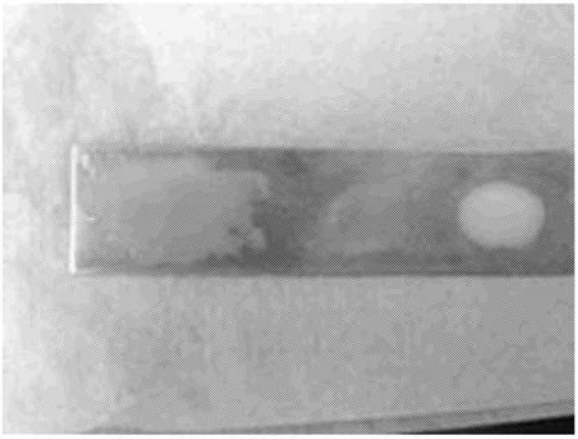
【００８９】

[0089]開示した発明概念のために、ある例および実施形態の、化合物、組成物および使用方法ならびに他の用途を、上に記載してきたが、本明細書に開示した発明の幅および範囲はそれによって限定されず、これらの発明概念は他の実施形態、領域および用途にも実用性があるであろう。他の例として、何ら限定的ではないが、本明細書に開示した発明概念は以下の追加の用途など多数に実用性があるであろう。輸送車両および部品（ブライトニングおよび予浸）、金属加工におけるスマット除去、船舶クリーニング（特に平底ボート）、アルミニウム缶製造、ＨＶＡＣシステムおよび装備、金属加工前処理のためのアルミニウムのエッチング、金属の陽極酸化、スチームフラッディングデスケーリング、冷却塔のクリーニングおよびデスケーリング、食品加工デスケーリング、スリップ用のマイクロエッチングタイル、フラッキングのためのシリケート除去、チップのエッチング（コンピューター産業）、自動車のアフターマーケット部品製造、さび除去（コンクリートおよびビルディング）、ガラスクリーナー（ウォータースポット除去剤）、ステンドグラス製造のためのエッチング、ビルディング修復、ランドリーのしみ除去剤、オートディッシュディスケーラー、工業的なアルミニウム押出および圧延、リン酸塩処理アドイン、およびスクラバークリーニング。

【００９０】

[0090]したがって、本特許によって与えられる保護の幅は、上に記載したこれらの具体的な化合物、組成物および使用方法に限定されず、下記の特許請求の範囲およびその均等物によって定義される全範囲になる。

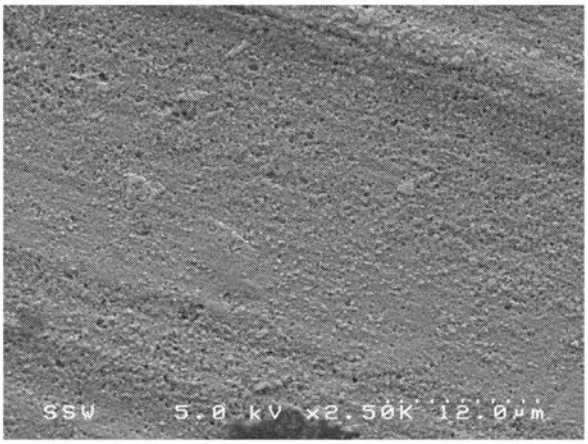
【図１】



試料1B-3　　試料1B-2　　試料1B-1

FIGURE 1

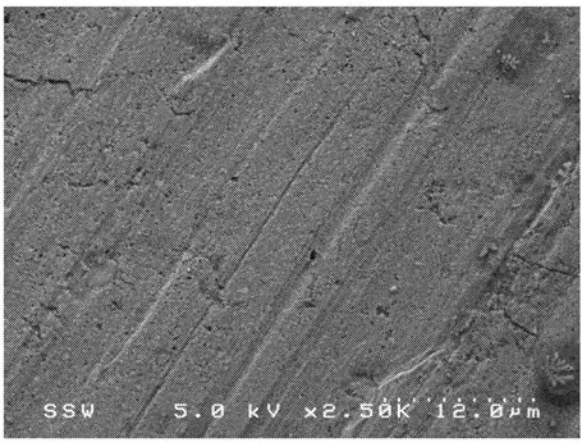
【図２Ａ】



5% ヘキサフルオロジルコン酸

FIGURE 2A

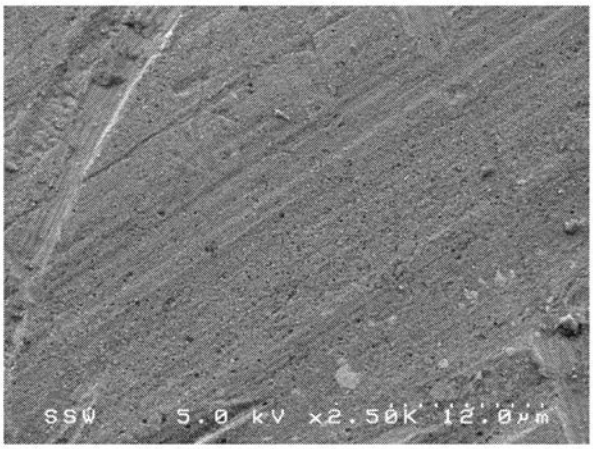
【図２Ｂ】



5% リン酸

FIGURE 2B

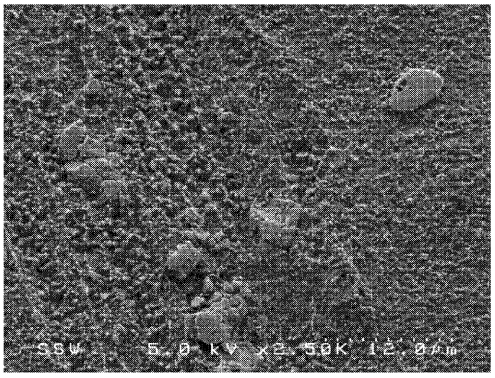
【図２Ｃ】



5% ALB（商標）uTFB 薬品

FIGURE 2C

【図２Ｄ】



5% HF (48%)

FIGURE 2D

【図３Ａ】



FIGURE 3A

【図３Ｂ】



FIGURE 3B

【手続補正書】
【提出日】令和1年7月30日(2019.7.30)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ヘキサフルオロジルコン酸と前記ヘキサフルオロジルコン酸の酸塩との組み合わせを含む、フッ化水素酸を放出しない、複合シリケートのデスケーリングおよび溶解のための酸系クリーニング組成物。
【請求項２】
前記酸塩は、前記ヘキサフルオロジルコン酸と、尿素、置換尿素、短鎖脂肪族アミン、短鎖オレフィン系アミド、芳香族アミド、ピロール、ピラゾールおよびインドールからなる群より選択される弱塩基との反応生成物を含む、請求項１に記載の酸系クリーニング組成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９０】
[0090]したがって、本特許によって与えられる保護の幅は、上に記載したこれらの具体的な化合物、組成物および使用方法に限定されず、下記の特許請求の範囲およびその均等物によって定義される全範囲になる。
以下、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載した発明を付記する。
［１］ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロジルコン酸およびヘキサフルオロチタン酸からなる群より選択されるフッ素含有酸と前記フッ素含有酸の酸塩との組み合わせを含む、フッ化水素酸を放出しない、複合シリケートのデスケーリングおよび溶解のための酸系クリーニング組成物。
［２］前記酸塩は、前記フッ素含有酸と、尿素、置換尿素、短鎖脂肪族アミン、短鎖オレフィン系アミド、芳香族アミド、ピロール、ピラゾールおよびインドールからなる群より選択される弱塩基との反応生成物を含む、［１］に記載の酸系クリーニング組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2017/001707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC: ***C23G 1/02*** (2006.01), ***C02F 5/08*** (2006.01)

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)
IPC: ***C23G 1/02*** (2006.01), ***C02F 5/08*** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)
Canadian Patent Database, QUESTEL-ORBIT, GOOGLE Patents, CIPO Library Discovery Tool (Keywords: fluoro, hexafluorophosphoric, hexafluorozirconic, hexafluorotitanic, clean, metal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 996 063 A1 (SOMMESE et al.) 03 March 2016 (03-03-2016) *whole document*	1 and 2
A	US 3,986,970 A (SHIGA) 19 October 1976 (19-10-1976) *whole document*	
A	CN 104451633 A (GUI) 25 March 2015 (25-03-2015) *whole document*	
A	CN 105755478 A (GUI) 13 July 2016 (13-07-2016) *whole document*	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:	"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
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&"	document member of the same patent family
"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		

Date of the actual completion of the international search 19 April 2018 (19-04-2018)	Date of mailing of the international search report 24 April 2018 (24-04-2018)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476	Authorized officer Malcolm Downey (819) 639-8453

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2017/001707

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA2996063A1	03 March 2016 (03-03-2016)	CA2996063A1	03 March 2016 (03-03-2016)
		AR105725A1	01 November 2017 (01-11-2017)
		AR105726A1	01 November 2017 (01-11-2017)
		AU2015308923A1	16 March 2017 (16-03-2017)
		CA2995975A1	23 February 2017 (23-02-2017)
		CR20170103A	21 July 2017 (21-07-2017)
		EP3245270A1	22 November 2017 (22-11-2017)
		JP2017535408A	30 November 2017 (30-11-2017)
		MX2017002440A	19 May 2017 (19-05-2017)
		PH12017500355A1	10 July 2017 (10-07-2017)
		US2016060576A1	03 March 2016 (03-03-2016)
		US9404067B2	02 August 2016 (02-08-2016)
		US2017051194A1	23 February 2017 (23-02-2017)
		US2017051198A1	23 February 2017 (23-02-2017)
		WO2016033259A1	03 March 2016 (03-03-2016)
		WO2017031103A1	23 February 2017 (23-02-2017)
		WO2017031282A1	23 February 2017 (23-02-2017)
US3986970A	19 October 1976 (19-10-1976)	US3986970A	19 October 1976 (19-10-1976)
		DE2421313A1	07 November 1974 (07-11-1974)
		GB1446816A	18 August 1976 (18-08-1976)
		JPS508716A	29 January 1975 (29-01-1975)
		JPS5216695B2	11 May 1977 (11-05-1977)
		JPS5032008A	28 March 1975 (28-03-1975)
		JPS539175B2	04 April 1978 (04-04-1978)
		JPS49135839A	27 December 1974 (27-12-1974)
		JPS5240291B2	11 October 1977 (11-10-1977)
		JPS49135840A	27 December 1974 (27-12-1974)
		JPS5240292B2	11 October 1977 (11-10-1977)
CN104451633A	25 March 2015 (25-03-2015)	CN104451633A	25 March 2015 (25-03-2015)
		CN104451633B	03 May 2017 (03-05-2017)
CN105755478A	13 July 2016 (13-07-2016)	None	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(74)代理人 100179062
弁理士 井上 正
(74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
(74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
(74)代理人 100162570
弁理士 金子 早苗
(72)発明者 トムソン・ロドニー
カナダ国、エル７エヌ３シー２、オンタリオ州、バーリントン、ジュネーブ・パーク ６４３

Ｆターム(参考) 4H003 AC06 DA05 DA09 DA11 EA22 EB13 EB17 EB18 EB20 ED02
4K053 PA02 QA01 RA44 RA51 RA59 RA63 SA06 TA16 TA17 YA03
ZA10