



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112300874 B

(45) 授权公告日 2021.07.30

(21) 申请号 202011204778.6

(22) 申请日 2016.04.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112300874 A

(43) 申请公布日 2021.02.02

(30) 优先权数据

2015-148070 2015.07.27 JP

2016-005952 2016.01.15 JP

(62) 分案原申请数据

201680043987.2 2016.04.20

(73) 专利权人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 中村允彦 光冈宏明 市野川真理

藤森厚史 冈本秀一

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 刘多益 张佳鑫

(51) Int.Cl.

C11D 7/50 (2006.01)

C11D 7/30 (2006.01)

C11D 7/60 (2006.01)

B08B 3/08 (2006.01)

C09K 5/10 (2006.01)

C09D 7/20 (2018.01)

(56) 对比文件

FR 3015478 A1, 2015.06.26

WO 2014147312 A1, 2014.09.25

CN 102015957 A, 2011.04.13

CN 102686694 A, 2012.09.19

CN 102015595 A, 2011.04.13

审查员 吴舜

权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

溶剂组合物、清洗方法、涂膜的形成方法、热传递介质和热循环系统

(57) 摘要

本发明提供对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良且不对地球环境产生负面影响的稳定性优良并能抑制金属的腐蚀的溶剂组合物,使用了该溶剂组合物的清洗方法和涂膜的形成方法,含有该溶剂组合物的热传递介质以及使用了该热传递介质的热循环系统。即,含有HCF0-1233yd和HCFC-244ca的溶剂组合物,相对于HCF0-1233yd的含量与HCFC-244ca的含量的总计,HCFC-244ca的含量的比例为0.0001~1质量%;使该溶剂组合物与被清洗物品接触的清洗方法;在该溶剂组合物中溶解不挥发性有机化合物以制造涂膜形成用组合物,在被涂布物上涂布了该涂膜形成用组合物后使溶剂组合物蒸发,形成由不挥发性有机化合物构成的涂膜的涂膜形成方法;含有该溶剂组合物的热传递介质以及使用了

该热传递介质的热循环系统。

1. 一种涂膜形成用组合物, 其是包含1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的溶剂组合物, 其特征在于,

相对于所述溶剂组合物全部量的1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量的比例为80质量%以上,

还包含不挥发性有机化合物,

相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量和1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的含量的总和的1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的含量的比例为0.0001~0.1质量%,

所述不挥发性有机化合物的沸点比所述溶剂组合物的沸点高。

2. 如权利要求1所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯由(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和(E)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯构成, 相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯全部量的(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量的比例为80~100质量%。

3. 如权利要求1所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述不挥发性有机化合物为选自润滑剂、防锈剂、防湿涂剂以及防污涂剂的至少1种。

4. 如权利要求1或3所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 相对于所述涂膜形成用组合物全部量的不挥发性有机化合物的含量的比例为0.01~50质量%。

5. 如权利要求1或3所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述不挥发性有机化合物是氟类润滑剂或有机硅润滑剂。

6. 如权利要求5所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述氟类润滑剂是氟油、氟油脂或氟类固体润滑剂。

7. 如权利要求6所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述氟油脂是全氟聚醚或三氟氯乙烯的低聚物。

8. 如权利要求6所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述氟类固体润滑剂是聚四氟乙烯的树脂粉末。

9. 如权利要求5所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述有机硅润滑剂是有机硅油或有机硅油脂。

10. 如权利要求9所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述有机硅油是选自二甲基硅氧烷、甲基氢化硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、环状二甲基硅氧烷、氨基改性硅氧烷、二氨基改性硅氧烷、侧链或末端引入了有机基团的改性有机硅油的至少1种。

11. 如权利要求3所述的涂膜形成用组合物, 其特征在于, 所述润滑剂是末端或侧链被氟代烷基取代而得的改性有机硅油的氟代有机硅油。

溶剂组合物、清洗方法、涂膜的形成方法、热传递介质和热循环系统

技术领域

[0001] 本发明涉及对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良且不对地球环境产生负面影响的稳定性优良并能抑制金属的腐蚀的溶剂组合物。具体而言,本发明的溶剂组合物可用于清洗用溶剂和稀释涂布溶剂、热传递介质等广范围的用途。

背景技术

[0002] IC、电子部件、精密机械部件、光学部件等的制造中,在制造工序、组装工序、最终精制工序等中,用清洗用溶剂清洗部件,将附着于该部件的焊剂、加工油、蜡、脱模剂、灰尘等除去。另外,作为具有含有润滑剂等各种有机化学物质的涂膜的物品的制造方法,已知有例如配制该有机化学物质溶解在稀释涂布溶剂中而得的溶液、将该溶液涂布于被涂布物上后使稀释涂布溶剂蒸发来形成涂膜的方法。要求稀释涂布溶剂能够充分溶解有机化学物质且具有充分的干燥性。

[0003] 作为这种用途中使用的溶剂,从具有不燃性且毒性小、稳定性优良、不侵蚀金属、塑料、弹性体等基材且化学稳定性和热稳定性优良的角度考虑,使用了含有1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷等氯氟烃类(以下记为“CFC类”)、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷等氢氯氟烃类(以下记为“HCFC类”)等的氟类溶剂等。

[0004] 但是,CFC类和HCFC类的化学性质极为稳定,因此气化后在对流层内的寿命长,扩散并达到平流层。因此,存在到达平流层的CFC类和HCFC类被紫外线分解、产生氯自由基而破坏臭氧层的问题。

[0005] 另一方面,作为不具有氯原子且不对臭氧层产生负面影响的溶剂,已知有全氟烃类(以下记为“PFC类”)。另外,作为CFC类和HCFC类的替代溶剂,也开发了氢氟烃类(以下记为“HFC类”)、氢氟醚类(以下记为“HFE类”)等。但是,HFC类和PFC类的温室效应潜能值高,因此是京都议定书的限制对象物质。

[0006] 作为替代HFC类、HFE类、PFC类的溶剂的新溶剂,提出了在碳原子-碳原子间具有双键的氟代烯烃。虽然这些氟代烯烃具有容易分解而在大气中的寿命短、臭氧消耗潜能值(日文:オゾン破壊係数)和温室效应潜能值低而对地球环境的影响小的优良性质,但是另一方面,由于容易分解而稳定性差,作为清洗用溶剂和稀释涂布溶剂使用的情况下,具有在使用中分解而导致酸性化的问题。

[0007] 对此,在专利文献1、2中,公开了向含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯且在碳原子-碳原子间具有双键的各种各样的氟代烯烃中添加作为润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、腐蚀抑制剂、火焰抑制剂以及调节组合物的特定性质的其他化合物和/或成分的追加成分的技术。

[0008] 另外,在专利文献3的实施例中,记载了如果在气相下使1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷与氟化氢反应,则在生成1,1,2,2,3-五氟丙烷的同时会生成微量的作为副产物的1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯。

[0009] 但是,专利文献1~3中并无关于通过向1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯中添加微量的1-氯-2,2,3,3,3-丙烷来使1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯稳定化的技术的记载。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利特表2013-504658号公报

[0013] 专利文献2:日本专利特表2013-506731号公报

[0014] 专利文献3:国际公开第1994/14737号

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 本发明的目的在于提供对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良且不对地球环境产生负面影响的稳定性优良并能抑制金属的腐蚀的溶剂组合物,使用了该溶剂组合物的清洗方法,使用了该溶剂组合物的涂膜的形成方法,含有该溶剂组合物的热传递介质以及使用了该热传递介质的热循环系统。

[0017] 解决技术问题所采用的技术方案

[0018] 本发明人鉴于上述问题而进行了认真研究,结果完成了本发明。即,本发明如下所述。

[0019] [1]溶剂组合物,它是含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的溶剂组合物,其中,

[0020] 相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量和1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的含量的总计,1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷的含量的比例为0.0001~1质量%。

[0021] [2]如[1]所述的溶剂组合物,其中,相对于所述溶剂组合物的总量,1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量的比例在80质量%以上。

[0022] [3]如[1]或[2]所述的溶剂组合物,其中,所述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯由(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和(E)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯构成,相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的总量,(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量的比例为80~100质量%。

[0023] [4]清洗方法,其中,使[1]~[3]中任一项所述的溶剂组合物与被清洗物品接触。

[0024] [5]如[4]所述的清洗方法,其中,对附着于所述被清洗物品的加工油进行清洗。

[0025] [6]如[5]所述的清洗方法,其中,所述加工油是选自切削油、淬火油、轧制用油、润滑油、机油、加压加工油、冲切油(日文:打ち抜き油)、拉拔油(日文:引き抜き油)、装配油(日文:組立油)和拉丝油(日文:線引き油)中的1种以上。

[0026] [7]如[4]~[6]中任一项所述的清洗方法,其中,所述被清洗物品为衣物。

[0027] [8]涂膜的形成方法,其中,在[1]~[3]中任一项所述的溶剂组合物中溶解不挥发性有机化合物以配制涂膜形成用组合物,在被涂布物上涂布了该涂膜形成用组合物后,使所述溶剂组合物蒸发,形成由所述不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0028] [9]热传递介质,其中,含有[1]~[3]中任一项所述的溶剂组合物。

[0029] [10]热循环系统,其中,使用了[9]所述的热传递介质。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的溶剂组合物对各种有机物的溶解性优良,清洗性优良且不对地球环境产

生负面影响,稳定性优良并能抑制金属的腐蚀。

[0032] 本发明的清洗方法不对地球环境产生负面影响,清洗性优良。

[0033] 本发明的涂膜的形成方法能够形成不对地球环境产生负面影响的均匀的涂膜。

[0034] 本发明的含有该溶剂组合物的热传递介质不对地球环境产生负面影响,稳定性优良。

[0035] 本发明的使用了该热传递介质的热循环系统不对地球环境产生负面影响。

附图说明

[0036] 图1是示意地表示实施本发明的清洗方法的清洗装置的一例的图。

具体实施方式

[0037] <溶剂组合物>

[0038] 本发明的溶剂组合物是含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯($\text{CHCl}=\text{CF}-\text{CHF}_2$,以下记为“HCF0-1233yd”)和1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷($\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CHFCl}$,以下记为“HCFC-244ca”)的溶剂组合物,相对于HCF0-1233yd的含量和HCFC-244ca的含量的总计,HCFC-244ca的含量的比例为0.0001~1质量%。

[0039] 本发明的溶剂组合物中,HCF0-1233yd是作为溶剂的具有下文所示的优良特性的成分,HCFC-244ca是使HCF0-1233yd稳定化的作为稳定剂包含在溶剂组合物中的成分。

[0040] (HCF0-1233yd)

[0041] HCF0-1233yd是在碳原子-碳原子之间具有双键的氟代烯烃,因此在大气中的寿命短,臭氧消耗潜能值和温室效应潜能值低。

[0042] HCF0-1233yd根据双键上的取代基的位置而存在作为几何异构体的Z体和E体。本说明书中,无特别说明地使用了化合物名或化合物的简称的情况下,表示选自Z体和E体中的至少1种,在化合物名或化合物的简称后标以(E)或(Z)的情况下,表示各化合物的(E)体或(Z)体。例如,HCF0-1233yd(Z)表示Z体,HCF0-1233yd(E)表示E体。

[0043] HCF0-1233yd(Z)的沸点约为 54°C ,HCF0-1233yd(E)的沸点约为 48°C ,均为干燥性优良的物质。另外,在沸腾而形成蒸汽时HCF0-1233yd(Z)也为约 54°C 、HCF0-1233yd(E)也为约 48°C ,即便是对树脂部件等易受热的影响的部件也难以产生负面影响。另外,HCF0-1233yd具有无着火点、表面张力和粘度低、在常温下也容易蒸发等作为清洗溶剂和涂布溶剂的优良的性能。

[0044] 另外,本说明书中,只要没有特别说明,化合物的沸点就表示常压下的沸点。本说明书中,常压是指760mmHg,常温是指 25°C 。

[0045] 另一方面,HCF0-1233yd的稳定性不充分,存在如果在常温常压下保存HCF0-1233yd则会在数日内分解而产生氯离子的技术问题。对此,本发明的溶剂组合物通过同时含有HCF0-1233yd以及上述规定量的HCFC-244ca,实现了HCF0-1233yd的稳定化。

[0046] 本发明的溶剂组合物中的HCF0-1233yd的含量的比例相对于溶剂组合物的总量优选在80质量%以上,更优选在90质量%以上。如果在上述下限值以上,则溶剂组合物对各种有机物的溶解性优良,清洗性优良。HCF0-1233yd的含量特别优选为从溶剂组合物中除去HCFC-244ca后的总量。即,溶剂组合物特别优选仅由HCF0-1233yd和HCFC-244ca构成。其中,

在不损害本发明的效果的范围内,例如相对于溶剂组合物的总量,HCF0-1233yd的制造过程中生成的难与HCF0-1233yd分离的成分或HCFC-244ca的制造过程中生成的难与HCFC-244ca分离的成分的在溶剂组合物中的含量可以在10质量%以下,优选在5质量%以下。

[0047] 此处,HCFC-244ca的沸点为约53℃。本发明的溶剂组合物中的HCF0-1233yd的Z体和E体中,相比于HCF0-1233yd(E),HCF0-1233yd(Z)的沸点更接近HCFC-244ca,因此优选。如果使用沸点接近的化合物的组合物,则即便在伴有液相、气相间的相变化下使用,也不易发生该气相、液相间的组成变化。例如,在具有使液相的溶剂组合物与被清洗物品接触的溶剂接触工序、在该溶剂接触工序后使溶剂组合物蒸发并被清洗物品暴露至所产生的蒸汽中的蒸汽接触工序的下文的清洗方法中,由HCF0-1233yd(Z)和HCFC-244ca构成的溶剂组合物几乎没有液相、气相间的组成变化,藉此能够长期以相同组成对被清洗物品进行处理。

[0048] 基于上述理由,相对于HCF0-1233yd的总量,HCF0-1233yd(Z)的含量的比例优选为80~100质量%,更优选为90~100质量%。如果是上述范围,则溶剂组合物几乎不发生组成变化,能够稳定地使用。其中,从抑制HCF0-1233yd的Z体与E体的蒸馏分离等导致的制造成本的增加的角度考虑,HCF0-1233yd(Z)的含量比例的上限值相对于HCF0-1233yd的总量更优选为99.9质量%左右。

[0049] HCF0-1233yd例如可通过使能够在工业上稳定获得的HCFC-244ca发生脱氟化氢反应来制造。利用该方法,则以HCFC-244ca为原料,以氢氧化钾或氢氧化钠为反应剂,在50~80℃的温度下通过脱氟化氢反应生成HCF0-1233yd。

[0050] 生成的HCF0-1233yd中存在作为结构异构体的HCF0-1233yd(Z)和HCF0-1233yd(E),该制造方法中,HCF0-1233yd(Z)的生成量多于HCF0-1233yd(E)。这些异构体能够在之后的纯化工序中分离为HCF0-1233yd(Z)和HCF0-1233yd(E)。

[0051] 另外,本发明的溶剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内,含上述生成的HCF0-1233yd的反应液经适当纯化而得的HCF0-1233yd以外的难与HCF0-1233yd分离的成分的含量例如相对于溶剂组合物的总量在10质量%以下,优选在5质量%以下,也可使用HCF0-1233yd的粗纯化物。如果使用HCF0-1233yd的粗纯化物,则能够降低蒸馏分离等所需的成本,因此优选。

[0052] 照此,作为以包含在HCF0-1233yd的粗纯化物中的状态加入溶剂组合物中的难与HCF0-1233yd分离的成分,可例举例如作为HCF0-1233yd进一步经脱氟化氢反应而得的副产物的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔。作为溶剂组合物中的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的比例,从稳定性、分离成本的角度考虑,相对于HCF0-1233yd的总量,优选为0.0001~0.1质量%,更优选为0.0001~0.001质量%。

[0053] (HCFC-244ca)

[0054] HCFC-244ca是如上所述的制造HCF0-1233yd时作为原料使用的、例如能够通过后述方法在工业上稳定地获得的、可溶解于HCF0-1233yd的化合物。HCFC-244ca具有作为HCFC的性质,并且由于虽不明确但推定而得的自由基捕捉效果而认为其具有抑制HCF0-1233yd(Z)和HCF0-1233yd(E)的分解并使之稳定化的作为稳定剂的功能。

[0055] 另外,本说明书中,某一物质可溶于HCF0-1233yd是指,以所需的浓度将该物质混合于HCF0-1233yd、在常温(25℃)下搅拌时不发生二层分离和浑浊的能够均匀地溶解的性质。

[0056] 另外,本发明的溶剂组合物的稳定性能够以例如溶剂组合物的初期的pH与该溶剂组合物保持一定时间后的pH之差为指标进行评价。另外,本发明的溶剂组合物的pH是指将溶剂组合物与pH7的纯水混合并振荡规定时间,其后静置而分离为2层时上层的水层的pH。具体的pH测定条件可采用后述的实施例中记载的pH测定项中记载的条件。

[0057] 同时含有HCF0-1233yd和HCFC-244ca的本发明的溶剂组合物中,例如该溶剂组合物在HCF0-1233yd(Z)的沸点(约54℃)下保存7天前测定后的pH之差可控制在1.5以下。另外,通过调整溶剂组合物中的相对于HCF0-1233yd的HCFC-244ca的量,进行与上述相同的评价时的pH之差可在1.0以下或可为0。

[0058] 本发明的溶剂组合物中的HCFC-244ca的含量是能够发挥HCF0-1233yd作为溶剂的上述性能且保持HCF0-1233yd的稳定化的量,即相对于HCF0-1233yd的含量与HCFC-244ca的含量的总计为0.0001~1质量%的量。HCFC-244ca的含量的比例相对于HCF0-1233yd的含量与HCFC-244ca的含量的总计,优选为0.0005~0.1质量%,更优选为0.01~0.05质量%。

[0059] 如上所述,HCFC-244ca与HCF0-1233yd、特别是与HCF0-1233yd(Z)的沸点接近,因此含有这些成分的本发明的溶剂组合物即便在伴随相变化并反复使用的用途中也能够抑制HCF0-1233yd的分解而在几乎不发生组成变化的状态下稳定地使用。

[0060] HCFC-244ca是已知为含氟化合物的制造原料或中间体的化合物,能够容易地获得。HCFC-244ca的获得方法无特别限定,例如可通过在N,N-甲基甲酰胺(DMF)的存在下用亚硫酸氯(SOCl_2)将2,2,3,3-四氟丙醇(TFPO)氯化的方法进行制造。该方法可在液相中或气相中进行。

[0061] 作为HCFC-244ca,可使用从上述方法所得的反应液分离而得的HCFC-244ca,在不损害本发明的效果的范围内,HCFC-244ca以外的难与HCFC-244ca分离的成分的含量例如相对于溶剂组合物的总量在10质量%以下,优选在5质量%以下,也可使用HCFC-244ca的粗纯化物。

[0062] 另外,上述以HCFC-244ca为原料制造HCF0-1233yd时,所得的含有HCF0-1233yd的反应液中通常含有作为难与HCF0-1233yd分离的成分的未反应原料HCFC-244ca。如上所述,HCFC-244ca的沸点约为53℃,与HCF0-1233yd(Z)的沸点接近,因此特别是在使用HCF0-1233yd(Z)作为HCF0-1233yd、或使用HCF0-1233yd的异构体混合物的情况下,可能包含在其粗纯化物中。

[0063] 因此,也可能从上述方法所得的反应液中分离出同时含有HCF0-1233yd和HCFC-244ca且除此以外的成分的含量降低至不损害本发明的效果的量的混合物,该混合物可直接作为本发明的溶剂组合物使用。

[0064] (任意成分)

[0065] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的溶剂组合物可同时含有HCF0-1233yd和HCFC-244ca、以及HCF0-1233yd和HCFC-244ca及上述HCF0-1233yd或1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的制造过程中生成的难与HCF0-1233yd或HCFC-244ca分离的成分以外的成分(以下简记为“其他成分”)。其他成分可以是例如根据提高溶解性、调节挥发速度等各种目的而使用的可溶于HCF0-1233yd的HCF0-1233yd以外的起到溶剂作用的成分(其中,HCFC-244ca除外,以下记为“其他溶剂”)。

[0066] 其他成分还可以是例如使HCF0-1233yd稳定化的HCFC-244ca以外的稳定剂(以下

记为“其他稳定剂”)。

[0067] 作为其他稳定剂,可例举选自酚类、醚类、环氧化物类、胺类、醇类或烃类中的至少1种。稳定剂可以是1种,也可以是2种以上。

[0068] 作为酚类,优选苯酚、1,2-苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、间甲酚、2-异丙基-5-甲基苯酚、 α -生育酚和2-甲氧基苯酚。

[0069] 作为醚类,优选4~6元环的环状醚,其中优选1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷、2-甲基呋喃和四氢呋喃。

[0070] 作为环氧化物类,优选1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和丁基缩水甘油醚。

[0071] 作为胺类,优选烷基胺和环状胺类,其中优选吡咯、N-甲基吡咯、2-甲基吡啶、正丙胺、二异丙胺、N-甲基吗啉和N-乙基吗啉。

[0072] 作为醇类,优选作为碳数1~3的直链或支链的醇的甲醇、乙醇、异丙醇、2-丙炔-1-醇。

[0073] 作为烃类,对于饱和烃类,优选正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷。对于不饱和和烃,优选2-甲基-2-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-乙基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯。

[0074] 作为其他稳定剂,从稳定性的角度考虑,其中更优选2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-乙基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯、N-甲基吡咯、2-丙炔-1-醇。

[0075] 本发明的溶剂组合物与铜或铜合金接触的情况下,为了避免这些金属的腐蚀,也可含有硝基化合物类或三唑类。

[0076] 本发明的溶剂组合物中的其他成分的含量可在不破坏本发明效果的范围内根据其他成分的种类进行适当调整。相对于溶剂组合物的总量,每种其他成分的含量的比例优选大致在1质量%以下,更优选在0.1质量%以下。另外,其他成分的总含量优选在10质量%以下,更优选在1质量%以下。

[0077] 本发明的溶剂组合物对各种有机物的溶解性优良,清洗性优良,并且不对地球环境产生负面影响,是被稳定化的分解得到抑制的稳定的溶剂组合物,优选用于脱脂清洗、焊剂清洗、精密清洗、干式清洗等清洗用途。本发明的溶剂组合物还用作溶解有机硅类润滑剂、氟类润滑剂等润滑剂、由矿物油或合成油等形成的防锈剂、用于实施防水处理的防湿涂布剂、用于实施防污处理的指纹除去防附着剂等防污涂布剂等来作为涂膜形成用组合物、涂布于物品表面以形成涂膜的用途。本发明的溶剂组合物进一步适合作为用于加热或冷却物品的热传递介质。

[0078] 可适用本发明的溶剂组合物的物品能够广泛地用于电容器或二极管或安装有这些器件的基板等电子部件、镜片或偏振板等光学部件、汽车引擎部适用的燃料喷射用的喷嘴或驱动部分的齿轮等汽车部件、工业用机器人中使用的驱动部分的部件、外装部件等机械部件、切削工具等加工机械中使用的超硬工具等。进一步,作为本发明的溶剂组合物能够适用的材质,可例举金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷、布帛等广范围的材质,其中较好是铁、铜、镍、金、银、铂等金属、烧结金属、玻璃、氟树脂、PEEK等工程塑料。

[0079] <清洗方法>

[0080] 本发明的清洗方法是通过上述本发明的溶剂组合物对附着于被清洗物品的附着

物进行清洗的方法,特征是使本发明的溶剂组合物与被清洗物品接触。

[0081] 本发明的清洗方法中,作为被清洗去除的附着物,可例举附着于各种被清洗物品的焊剂;切削油、淬火油、轧制用油、润滑油、机油、加压加工油、冲切油、拉拔油、装配油和拉丝油等加工油;脱模剂;灰尘等。本溶剂组合物与以往的溶剂组合物HFC和HFE等相比,对加工油的溶解性优良,因此优选用于加工油的清洗。

[0082] 另外,本发明的溶剂组合物能够适用于金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷或这些的复合材料、天然纤维制或合成纤维制的布帛等各种材质的被清洗物品的清洗。此处,作为被清洗物的更为具体的示例,可例举纤维制品、医疗器具、电气机器、精密机械、光学物品以及它们的部件等。作为电器机器、精密器械、光学物品以及它们的部件的具体例,可例举IC、电容器、印刷基板、微电机、继电器、轴承、光学镜片、玻璃基板等。

[0083] 使用了本发明的溶剂组合物的被清洗物的清洗方法除了使本发明的溶剂组合物与被清洗物品接触以外,无特别限定。通过该接触,能够将附着于被清洗物品表面的污物除去。作为具体的清洗方法,采用例如手动清洗、浸渍清洗、喷雾清洗、浸渍晃动清洗、浸渍超声波清洗、蒸汽清洗、以及这些方法组合而得的方法等即可。这些清洗方法中的接触时间、次数、清洗时本发明的溶剂组合物的温度等清洗条件根据清洗方法进行适当选择即可。另外,清洗装置也可根据各清洗方法适当选择公知的装置。如果在这些清洗方法中使用本发明的溶剂组合物,则含有成本几乎不分解,能够在确保清洗性的情况下长期反复使用。

[0084] 本发明的清洗方法例如可应用于具有使液相的溶剂组合物与被清洗物品接触的溶剂接触工序、将被清洗物品暴露至该溶剂接触工序后使溶剂组合物蒸发而产生的蒸汽中的蒸汽接触工序的清洗方法。作为这种清洗方法以及能够应用该清洗方法的清洗装置,可例举例如国际公开第2008/149907号中所示的清洗方法和清洗装置。

[0085] 图1是示意性地示出了实施具有上述溶剂接触工序和蒸汽接触工序的清洗方法的与国际公开第2008/149907号中所述的清洗装置相同的清洗装置的一例的图。清洗装置10具备分别容纳有溶剂组合物L的清洗槽1、冲洗槽2和蒸汽产生槽3。清洗装置10还具备位于这些槽的上方的被溶剂组合物L产生的蒸汽充满的蒸汽区域4、冷却该蒸汽的冷却管9、用于将由冷却管凝聚而得的溶剂组合物L与附着于冷却管的水静置分离的水分离槽5。在实际的清洗中,将被清洗物品D放入专用的夹具或筐中,依次在清洗装置10内的清洗槽1、冲洗槽2、蒸汽产生槽3正上方的蒸汽区域43中移动的同时完成清洗。

[0086] 清洗槽1的下部具备加热器7和超声波振子8。在清洗槽1内用加热器7对溶剂组合物L进行加热升温并控制在一定的温度,同时利用由超声波振子8产生的空穴(日文:キャビテーション)对被清洗物品D施加物理力,将附着于被清洗物品D的污物清洗除去。作为此时的物理力,除了超声波以外,也可使用摇动、溶剂组合物L的液中喷流等目前的清洗机中采用的任何方法。另外,清洗槽1中的被清洗物品D的清洗过程中,超声波振动不是必须的,也可根据需要在无超声波振动的情况下进行清洗。

[0087] 在冲洗槽2中,通过将被清洗物品D浸渍于溶剂组合物L,以溶解于溶剂组合物L的状态将被清洗物品D上附着的污物成分除去。清洗装置10的设计为,冲洗槽2中容纳的溶剂组合物L的溢流(日文:オーバーフロー)流入清洗槽1。另外,出于防止液面到达规定高度以上的目的,清洗槽1配备了将溶剂组合物L输送至蒸汽产生槽3的配管11。

[0088] 蒸汽产生槽3的下部具备对蒸汽产生槽3内的溶剂组合物L进行加热的加热器6。蒸

汽产生槽3内容纳的溶剂组合物L被加热器6加热沸腾,其组成的一部分或全部形成蒸汽并向箭头13所示的上方上升,在蒸汽产生槽3的正上方充满蒸汽,形成蒸汽区域43。在冲洗槽2中结束清洗后的被清洗物品D被转移至蒸汽区域43,暴露于蒸汽中并被蒸汽清洗(蒸汽接触工序)。

[0089] 另外,清洗装置10中,各槽上部的空间共同作为蒸汽区域4使用。从清洗槽1、冲洗槽2以及蒸汽产生槽3产生的蒸汽由配备在清洗装置10的壁面上部的冷却管9冷却并凝集,藉此作为溶剂组合物L从蒸汽区域4回收。凝集的溶剂组合物L在之后通过连接冷却管9和水分离槽5的配管14而被容纳至水分离槽5。在水分离槽5内,混入溶剂组合物L的水被分离。水被分离后的溶剂组合物L通过连接水分离槽5和冲洗槽2的配管12而返回至冲洗槽2。在清洗装置10中,通过这种结构能够抑制溶剂组合物的蒸发损失。

[0090] 使用本发明的溶剂组合物在清洗装置10中进行清洗的情况下,优选使清洗槽1内的本发明的溶剂组合物的温度在25℃以上且低于溶剂组合物的沸点。如果在上述范围内,则能够容易地进行加工油等的脱脂清洗,超声波的清洗效果高。另外,优选使冲洗槽2内的本发明的溶剂组合物的温度为10~45℃。如果在上述范围内,则蒸汽清洗工序中,物品的温度和溶剂组合物蒸汽的温度差可变得充分,因此足够量的用于蒸发清洗的溶剂组合物能够在物品表面冷凝,从而冲洗清洗效果高。另外,从清洗性的角度考虑,优选清洗槽1内的本发明的溶剂组合物的温度高于冲洗槽2的溶剂组合物的温度。

[0091] <干式清洗方法>

[0092] 接着,对本发明的溶剂组合物用于各种衣物的污物的除去清洗的情况进行说明。本发明的溶剂组合物适合作为衣物的清洗用溶剂、即干式清洗用溶剂。

[0093] 使用本发明的溶剂组合物的干式清洗用途可例举衬衫、毛衣、夹克、裙子、裤子、针织套衫、手套、围巾、披肩等衣物上附着的污物的清洗除去。

[0094] 进一步,本发明的溶剂组合物可应用于棉、麻、毛、人造丝、聚酯、丙烯酸、尼龙等纤维构成的衣物的干式清洗。

[0095] 另外,已知本发明的溶剂组合物所含的HCF0-1233yd具有与分子内含有氯原子而对污物的溶解性高的具有广范围的溶解力的HCFC-225(二氯五氟丙烷)等HCFC类相同程度的油脂污物清洗力。

[0096] 进一步,将本发明的溶剂以组合物用作干式清洗用溶剂时,为了提高对汗或泥等水溶性污物的除去性能,能够掺入皂来作为干式清洗用溶剂组合物。皂表示干式清洗中使用的表面活性剂,优选使用阳离子类、非离子类、阴离子类、两性离子性等表面活性剂。已知HCF0-1233yd在分子内具有氯原子而对各种有机化合物具有广泛的溶解性,无需像HFE类、HFC类一样根据溶剂进行皂的最适化,能够使用各种各样的皂。照此,使用本发明的溶剂组合物的干式清洗用溶剂组合物可含有选自阳离子类表面活性剂、非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂以及两性离子性表面活性剂中的至少1种表面活性剂。

[0097] 作为皂的具体例,阳离子性表面活性剂可例举十二烷基二甲基氯化铵、三甲基氯化铵等季铵盐。非离子性表面活性剂可例举聚氧基亚烷基壬基苯基醚、聚氧基亚烷基烷基醚、脂肪酸烷醇酰胺、甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、磷酸与脂肪酸的酯等表面活性剂。阴离子性表面活性剂可例举聚氧乙烷烷基硫酸酯盐等烷基硫酸酯盐,脂肪酸盐(皂)等羧酸盐, α 烯烴磺酸盐、月桂硫酸盐等磺酸盐。两性离子性

表面活性剂可例举烷基甜菜碱等甜菜碱化合物。

[0098] 干式清洗用溶剂组合物中的皂的含有比例相对于干式清洗用溶剂组合物中所含的溶剂组合物的总量为0.01~10质量%，优选为0.1~5质量%，进一步优选为0.2~2质量%。

[0099] 如果使用以上说明的本发明的清洗方法，则通过使用上述本发明的溶剂组合物，能够抑制溶剂组合物的分解并进行长期重复清洗。另外，如果使用本发明的溶剂组合物，则也能够毫无问题地将蒸馏回收和过滤回收等回收操作以及回收飞散的溶剂组合物的蒸汽的气体回收等进行适度组合。

[0100] <涂膜的形成方法>

[0101] 本发明的溶剂组合物能够用于不挥发性有机化合物的稀释涂布用的溶剂(稀释涂布溶剂)。即，本发明的涂膜的形成方法中，在上述本发明的溶剂组合物中溶解不挥发性有机化合物以配制涂膜形成用组合物，在被涂布物上涂布了该涂膜形成用组合物后，使所述溶剂组合物蒸发，形成由所述不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0102] 此处，本发明中的不挥发性有机化合物是指沸点高于本发明的溶剂组合物且溶剂组合物蒸发后有机化合物也残留于有机化合物的表面的化合物。作为不挥发性有机化合物，具体可例举用于赋予物品润滑性的润滑剂、用于赋予金属部件防锈效果的防锈剂、用于赋予物品斥水性的防湿涂布剂、用于赋予物品防污性能的指纹除去防附着剂等防污涂布剂等。本发明的涂膜的形成方法中，从溶解性的角度考虑，优选使用润滑剂作为不挥发性有机化合物。

[0103] 润滑剂是指，用于在2个部件的面以相互接触的状态运动时减轻接触面的摩擦、防止产生热和摩擦损伤的试剂。润滑剂可以是液体(油)、半固体(油脂)和固体中的任一种形态。

[0104] 作为润滑剂，从在HCF0-1233yd中的溶解性优良的角度考虑，优选氟类润滑剂或有机硅类润滑剂。另外，氟类润滑剂是指分子中含有氟原子的润滑剂。另外，有机硅类润滑剂是指含有有机硅的润滑剂。

[0105] 涂膜形成用组合物所含的润滑剂可以是1种，也可以是2种以上。氟类润滑剂和有机硅类润滑剂可分别单独使用，也可以组合使用。

[0106] 作为氟类润滑剂，可例举氟油、氟油脂、聚四氟乙烯的树脂粉末等氟类固体润滑剂。作为氟油，优选全氟聚醚或一氯三氟乙烯的低聚物。作为氟油的市售品，可例举例如制品名“クライトックス(Krytox)(注册商标)GPL102”(杜邦公司(デュポン株式会社)制)、“ダイフロイル(Daifloil) #1”、“Daifloil #3”、“Daifloil #10”、“Daifloil #20”、“Daifloil #50”、“Daifloil #100”、“デムナム(Demnum) S-65”(以上为大金工业株式会社(ダイキン工業株式会社)制)等。

[0107] 作为氟油脂，优选以全氟聚醚或一氯三氟乙烯的低聚物等氟油为基油并掺入聚四氟乙烯的粉末或其他增稠剂而得的氟油脂。作为氟油脂的市售品，可例举例如制品名“クライトックス(Krytox)(注册商标)油脂240AC”(杜邦公司)，“Daifloil油脂DG-203”、“デムナム(Demnum) L65”、“Demnum L100”、“Demnum L200”(以上为大金工业株式会社制)，“スミテック(SUMITEC) F936”(住矿润滑剂株式会社(住鉱潤滑剤株式会社)制)，“モリコート(Molykote)(注册商标)HP-300”、“Molykote(注册商标)HP-500”、“Molykote(注册商标)HP-870”、

“Molykote (注册商标) 6169” (以上为东丽・道康宁株式会社 (東レ・ダウコーニング株式会社) 制) 等。

[0108] 作为有机硅类润滑剂,可例举有机硅油和有机硅油脂。作为有机硅油,优选二甲基硅氧烷、甲基氢化硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、环状二甲基硅氧烷、氨基改性硅氧烷、二氨基改性硅氧烷、侧链或末端引入了有机基团的改性有机硅油。作为有机硅油的市售品,可例举制品名“信越有机硅KF-96”、“信越有机硅KF-965”、“信越有机硅KF-968”、“信越有机硅KF-99”、“信越有机硅KF-50”、“信越有机硅KF-54”、“信越有机硅HIVAC F-4”、“信越有机硅HIVAC F-5”、“信越有机硅KF-56A”、“信越有机硅KF-995”、“信越有机硅KF-868”、“信越有机硅KF-859” (以上为信越化学工业株式会社 (信越化学工業株式会社) 制)、“SH200” (东丽道康宁株式会社制) 等。

[0109] 作为有机硅油脂,优选以上述例举的各种有机硅油为基油并掺入金属皂等增稠剂和各种添加剂而得的制品。作为有机硅油脂的市售品,可例举例如制品名“信越有机硅G-30系列”、“信越有机硅G-40系列”、“信越有机硅FG-720系列”、“信越有机硅G-411”、“信越有机硅G-501”、“信越有机硅G-6500”、“信越有机硅G-330”、“信越有机硅G-340”、“信越有机硅G-350”、“信越有机硅G-630” (以上为信越化学工业株式会社制)、“Molykote (注册商标) SH33L”、“Molykote (注册商标) 41”、“Molykote (注册商标) 44”、“Molykote (注册商标) 822M”、“Molykote (注册商标) 111”、“Molykote (注册商标) 高真空用油脂”、“Molykote (注册商标) 散热复合物” (以上为东丽道康宁株式会社制) 等。

[0110] 另外,作为同时为氟类润滑剂和有机硅类润滑剂的润滑剂,可例举作为末端或侧链被氟代烷基取代而得的改性有机硅油的氟代有机硅油。作为氟代有机硅油的市售品,可例举例如商品名“ユニダイン (注册商标) TG-5601” (大金工业株式会社制)、“Molykote (注册商标) 3451”、“Molykote (注册商标) 3452” (以上为东丽道康宁株式会社制)、“信越有机硅FL-5”、“信越有机硅X-22-821”、“信越有机硅X-22-822”、“信越有机硅FL-100” (以上为信越化学工业株式会社制) 等。

[0111] 这些润滑剂可作为涂膜用于各种机器,例如通常以氟类润滑剂为涂膜的工业机器、个人计算机和音频设备中的CD或DVD的托盘部件、打印机、复印机、传真机等家用机器或办公用机器等。另外,例如可用于通常以有机硅类润滑剂为涂膜的注射器的注射针或针筒、医疗用管部件、金属刀片、导管等。

[0112] 防锈剂是指用于覆盖容易被空气中的氧氧化而生锈的金属的表面、将金属表面和氧隔离来防止金属材料的生锈的成分。作为防锈剂,可例举如矿物油或聚醇酯类、聚亚烷基二醇类、聚乙烯基醚类的合成油。

[0113] 防湿涂布剂和防污涂布剂是用于赋予塑料、橡胶、金属、玻璃、安装电路板等防湿性和防污性的成分。作为防湿涂布剂的制品的示例,可例举トパス (TOPAS) 5013、TOPAS 6013、TOPAS 8007 (宝理塑料株式会社 (ポリプラスチックス社) 制)、ゼオノア (ZEONOR) 1020R、ZEONOR 1060R (日本瑞翁株式会社 (日本ゼオン社) 制)、アペル (APEL) 6011T、APEL 8008T (三井化学株式会社 (三井化学社) 制)、SFE-DP02H、SNF-DP20H (清美化学株式会社 (セイミケミカル社) 制)。作为指纹附着防止剂等防污涂布剂的制品例,可例举オプツールDSX、オプツールDAC (大金工业株式会社制)、フロロサーフFG-5000 (氟技术株式会社 (フロロテクノロジー社) 制)、SR-4000A (清美化学株式会社制) 等。

[0114] 涂膜形成用组合物通常制作成不挥发性有机化合物溶解于本发明的溶剂组合物中而得的溶液状的组合物。涂膜形成用组合物的制造方法只要是能够将不挥发性有机化合物以规定的比例均匀地溶解于本发明的溶剂组合物的方法即可,无特别限定。涂膜形成用组合物基本仅由不挥发性有机化合物和本发明的溶剂组合物构成。在以下的说明中,使用润滑剂作为不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物记为“润滑剂溶液”。对于使用了其他不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物也同样如此。

[0115] 相对于润滑剂溶液的总量,润滑剂的含量的比例优选为0.01~50质量%,更优选为0.05~30质量%,进一步优选为0.1~20质量%。润滑剂溶液的除润滑剂之外的部分为溶剂组合物。润滑剂的含量如果在所述范围内,则涂布了润滑剂溶液时的涂膜的厚度以及干燥后的润滑剂涂膜的厚度容易调整至适当的范围。

[0116] 防锈剂溶液、防湿涂布剂溶液、防污涂布剂溶液等涂膜形成用组合物中的防锈剂、防湿涂布剂、防污涂布剂等不挥发性有机化合物相对于溶液(涂膜形成用组合物)总量的含量也优选与上述润滑剂溶液中的润滑剂含量相同的范围。

[0117] 将含有上述溶剂组合物与不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物涂布于被涂布物上,使溶剂组合物从涂布至该被涂布物上的涂膜形成用组合物蒸发,藉此能够在被涂布物上形成由不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0118] 作为形成润滑剂、防锈剂、防湿涂布剂、防污涂布剂等涂膜的被涂布物,即,含有这些成分的涂膜形成用组合物所涂布的被涂布物,能够采用金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷等各种材质的被涂布物。作为具体的物品,可例举针对每种不挥发性有机化合物的以上说明的物品。

[0119] 作为涂膜形成用组合物的涂布方法,可例举例如利用毛刷的涂布、利用喷雾的涂布、将物品浸渍于涂膜形成用组合物而进行的涂布、吸取涂膜形成用组合物以使管或注射针的内壁与涂膜形成用组合物接触的涂布方法等。

[0120] 作为使溶剂组合物从涂膜形成用组合物蒸发的方法,可例举公知的干燥方法。作为干燥方法,可例举例如风干、加热干燥等。干燥温度优选20~100℃。

[0121] 以上说明的本发明的涂膜的形成方法中,不论是在这些润滑剂、防锈剂、防湿涂布剂、防污涂布剂等溶解之前的本发明的溶剂组合物的状态下还是在上述涂膜形成用组合物的状态下,均能够以保存中或使用中几乎不发生分解的状态进行使用。

[0122] <热传递介质和热循环系统>

[0123] 本发明的溶剂组合物能够用作热循环系统用的工作介质(热传递介质)。即,本发明提供含有本发明的溶剂组合物的热传递介质。本发明的热传递介质能够应用于对物质进行加热或冷却的热循环系统。

[0124] 作为热循环系统,可例举兰金循环系统(日文:ランキンサイクルシステム)、热泵循环系统、冷冻循环系统、热输送系统、二次制冷剂冷却系统等。

[0125] 以下,作为热循环系统的一个示例,对冷冻循环系统进行说明。

[0126] 冷冻循环系统是在蒸发器中工作介质通过负荷流体除去热能、藉此将负荷流体冷却至更低温度的系统。冷冻循环系统是大致由以下部分构成的系统:将工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B的压缩机,将压缩后的工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的工作介质C的冷凝器,使从冷凝器排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D的膨胀

阀,将从膨胀阀排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A的蒸发器,向蒸发器供给负荷流体E的泵,向冷凝器供给流体F的泵。

[0127] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的热传递介质也可含有除本发明的溶剂组合物以外的成分,但优选仅由本发明的溶剂组合物构成。能够向本发明的热传递介质中添加润滑油。润滑油可采用用于热循环系统的公知的润滑油。作为润滑油,可例举含氧类合成油(酯类润滑油、醚类润滑油)、氟类润滑油、矿物油、烃类合成油等。

[0128] 进一步,本发明的热传递介质也能应用于二次循环冷却系统。

[0129] 二次循环冷却系统是指,具有对由氨或烃制冷剂构成的一次制冷剂进行冷却的一次冷却组件、使二次循环冷却系统用二次制冷剂(以下记为“二次制冷剂”)循环以冷却被冷却物的二次循环冷却组件、使一次制冷剂和二次制冷剂发生热交换以冷却二次制冷剂的热交换器的系统。通过该二次循环冷却系统,能够冷却被冷却物。本发明的热传递介质适合作为二次制冷剂使用。

[0130] 实施例

[0131] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。本发明并不限于这些实施例。例1~5、8~12、15~19是本发明的溶剂组合物的实施例,例6~7、13~14、20~21是比较例。

[0132] (制造例:HCFC-244ca的制造)

[0133] 在设置有搅拌机、迪姆罗冷凝器(日文:ジムロート)、冷却器、填充了腊希格环(日文:ラシヒリング)的玻璃蒸馏塔(塔板数(日文:段数)测定值5)的2升的四口烧瓶中加入2,2,3,3-四氟丙醇(TFPO) 1204g (9.12摩尔)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 12g (0.17摩尔)。滴加1078g (9.12摩尔)亚硫酸氯,在常温下搅拌了12小时。将反应器加热至100℃,利用回流计时器以5/1的回流时间/馏出时间的比值进行了反应蒸馏。用20质量%的氢氧化钾水溶液中和了馏出的HCFC-244ca。回收的HCFC-244ca(纯度100%)为979g (6.50摩尔)。

[0134] (制造例:1233yd (Z) 和1233yd (E) 的制造)

[0135] 将2000g的HCFC-244ca作为原料,加入19.9g四正丁基氯化铵,将反应温度保持为50℃,用30分钟滴加了2792g的40质量%的氢氧化钾水溶液。之后继续进行52小时反应,回收了有机层。对回收的有机层进行了纯化,结果得到了纯度100质量%的HCF0-1233yd (Z) (以下简记为“HCF0-1233yd (Z)”) 1520g和纯度100质量%的HCF0-1233yd (E) (以下简记为“HCF0-1233yd (E)”) 140g。重复进行该试验,得到了所需量的1233yd (Z) 和1233yd (E)。

[0136] (例1~5、8~12、15~19:溶剂组合物(实施例)的制造)

[0137] 使用以上所得的HCFC-244ca、HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E),配制了以表1所示的含有比例含有HCF0-1233yd (Z) 和/或HCF0-1233yd (E) 以及作为稳定剂的HCFC-244ca的例1~5、8~12、15~19的溶剂组合物,每种组合物的配制量分别为51kg。

[0138] 表1所示的HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E) 的数值是相对于HCF0-1233yd 的含量和HCFC-244ca 的含量的总计的各成分的含量的比例,HCFC-244ca 的数值是相对于溶剂组合物的总量的HCFC-244ca 的含量的比例。另外,例1~5、8~12、15~19的溶剂组合物是仅由HCF0-1233yd和HCFC-244ca构成的溶剂组合物。

[0139] (例6~7、13~14、20~21:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0140] 使用以上所得的HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E),配制了以表1所示的含有比例含有HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E) 的仅由HCF0-1233yd构成的例6~7、13~14、20~

21的溶剂组合物,每种组合物的配制量分别为51kg。

[0141] [评价]

[0142] 1. 稳定性试验和金属耐腐蚀试验

[0143] 将例1~21的溶剂组合物100g加入放有通用冷轧钢板 (SPCC) 的试片的耐热玻璃瓶,以HCF0-1233yd (Z) 的沸点 (约54℃) 保存7天。配制后即刻 (试验前) 与保存7天后 (试验后) 的pH的测定结果以及保存7天后 (试验后) 的SPCC表面的外观观察的评价结果示于表1。

[0144] (pH测定)

[0145] 将各例的溶剂组合物40g与配制成pH7的40g的纯水加入200mL容积的分液漏斗,振荡1分钟。之后,对静置而分离为2层的上层的水层进行分离,用pH测量仪 (型号:HM-30R,东亚DKK株式会社 (東亜ディーケーケー株式会社) 制) 测定该水层的pH。

[0146] 试验前后的金属表面的变化以各金属的未试验品为比较对象通过目视进行评价。评价标准如下所述。

[0147] “S (优良)” : 试验前后无变化。

[0148] “A (良)” : 与试验前相比,试验后失去光泽,但在实用上不存在问题。

[0149] “B (略微不良)” : 试验后的表面少量生锈。

[0150] “× (不良)” : 确认试验后的整个表面生锈。

[0151] [表1]

[0152]

例	HCF0-1233yd(Z)	HCF0-1233yd(E)	HCFC-244ca	pH		金属耐腐蚀试验后外观
	相对于 HCF0-1233yd 的含量和 HCFC-244ca 的含量的总计的各成分的含量的比例 (质量%)			试验前	试验后	
1	99.9999	0	0.0001	7.0	6.3	A
2	99.9995	0	0.0005	7.0	7.0	S
3	99.99	0	0.01	7.0	7.0	S
4	99.9	0	0.1	7.0	7.0	S
5	99	0	1	7.0	7.0	S
6	98.5	0	1.5	7.0	6.0	B
7	100	0	—	7.0	4.6	×
8	94.9999	5	0.0001	7.0	6.4	A
9	94.9995	5	0.0005	7.0	7.0	S
10	94.99	5	0.01	7.0	7.0	S
11	94.9	5	0.1	7.0	7.0	S
12	94	5	1	7.0	7.0	S
13	93.5	5	1.5	7.0	6.0	B
14	95	5	—	7.0	4.2	×
15	79.9999	20	0.0001	7.0	6.3	A
16	79.9995	20	0.0005	7.0	7.0	S
17	79.99	20	0.01	7.0	7.0	S
18	79.9	20	0.1	7.0	7.0	S
19	79	20	1	7.0	7.0	S
20	78.5	20	1.5	7.0	6.1	B
21	80	20	—	7.0	3.7	×

[0153] 由表1可知,与比较例相比,本发明的实施例的溶剂组合物的氧化性均得到了抑制。另外可知,与比较例相比,实施例的金属试验片的腐蚀得到了抑制。由此可知,本发明的溶剂组合物不仅起到了优良的溶剂组合物的稳定化效果,而且能够抑制金属腐蚀。

[0154] 2.清洗装置的连续运转试验

[0155] 向与图1相同的3槽式清洗装置10的清洗槽1、冲洗槽2、蒸汽产生槽3中加入例1~21的溶剂组合物50kg,分别循环运转300小时。从运转开始前(初期)、运转开始后10小时、100小时、300小时后的蒸汽产生槽3、清洗槽1、水分离槽5的溶剂组合物L中采集100g,按以下方法测定氯离子浓度。结果示于表2、3中。

[0156] (氯离子浓度测定)

[0157] 将采集的溶剂组合物50g加入100mL的试样瓶后,加入50g的离子交换水,用手振动混合30秒,藉此从离子交换水中提取溶剂组合物中所含的氯离子。静置以将离子交换水分离后,用离子层析仪(ICS-1000、日本Dionex公司(日本ダイオネクス社)制)测定离子交换水中所含的氯离子浓度(ppm)。

[0158] 根据所得的氯离子浓度测定结果,按以下指标评价稳定性。另外,评价指标中的浓

度均为氯离子浓度。

[0159] [评价的指标]

[0160] “S(优良)”：低于10质量ppm

[0161] “A(良)”：10质量ppm以上且低于50质量ppm

[0162] “B(略微不良)”：50质量ppm以上且低于100质量ppm

[0163] “×(不良)”：100ppm以上

[0164] [表2]

[0165]

例	采集部位	以氯离子浓度为指标的稳定性评价			
		初期	10 小时后	100 小时后	300 小时后
1	蒸汽产生槽	S	S	A	A
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
2	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
3	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
4	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
5	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
6	蒸汽产生槽	S	S	A	B
	清洗槽	S	S	A	B
	水分离槽	S	S	S	A
7	蒸汽产生槽	S	A	B	×
	清洗槽	S	S	A	B
	水分离槽	S	S	A	B
8	蒸汽产生槽	S	S	A	A
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
9	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
10	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
11	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
12	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
13	蒸汽产生槽	S	S	A	B
	清洗槽	S	S	A	A
	水分离槽	S	S	S	A
14	蒸汽产生槽	S	A	B	×
	清洗槽	S	S	A	B
	水分离槽	S	S	A	B

[0166] [表3]

例	采集部位	以氯离子浓度为指标的稳定性评价			
		初期	10 小时后	100 小时后	300 小时后
15	蒸汽产生槽	S	S	A	A
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
16	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
17	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
18	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
19	蒸汽产生槽	S	S	S	S
	清洗槽	S	S	S	S
	水分离槽	S	S	S	S
20	蒸汽产生槽	S	S	A	B
	清洗槽	S	S	S	A
	水分离槽	S	S	S	A
21	蒸汽产生槽	S	A	B	×
	清洗槽	S	S	A	B
	水分离槽	S	S	A	B

[0168] 由表2和3可知,与比较例相比,本发明的实施例的溶剂组合物的长期内的酸性化均得到抑制,由分解导致的氯离子的产生也得到了抑制。由此可知,本发明的溶剂组合物在清洗装置中的长期稳定性优良。

[0169] 3.清洗性能的评价

[0170] 进一步制作上述例1~5、8~12、15~19(实施例)和例6~7、13~14、20~21(比较例)的溶剂组合物,进行以下各清洗试验。

[0171] [清洗试验A]

[0172] 将不锈钢SUS304的试片(25mm×30mm×2mm)浸渍于作为切削油的制品名“ダフニーマーグプラスHT-10”(出光兴产株式会社(出光興産株式会社)制)中后,在例1~21的溶剂组合物50mL中浸渍1分钟,观察提起后的切削油的去除程度。按照以下标准进行清洗性的评价。

[0173] “S(优良)”：切削油完全除去。

[0174] “A(良好)”：切削油大致除去。

[0175] “B(略微不良)”：切削油微量残留。

[0176] “×(不良)”：切削油大量残留。

[0177] [清洗试验B]

[0178] 除了使用制品名“ダフニーマーグプラスAM20”(出光兴产株式会社制)作为切削油以外,与清洗试验A同样进行试验,按相同标准评价清洗性。

[0179] [清洗试验C]

[0180] 除了使用制品名“ダフニーマーグプラスHM25”(出光兴产株式会社制)作为切削油以外,与清洗试验A同样进行试验,按相同标准评价清洗性。

[0181] [清洗试验D]

[0182] 除了使用制品名“G-6318FK”(日本工作油株式会社(日本工作油株式会社)制)作为切削油以外,与清洗试验A同样进行试验,按相同标准评价清洗性。

[0183] 清洗试验A~D中,例1~21的评价均为S(优良)。

[0184] 由上述结果可知,例1~5、8~12、15~19的本发明的实施例的溶剂组合物在所有清洗试验中均能够与未添加稳定剂的例6~7、13~14、20~21同样地充分清洗除去切削油,具有优良的清洗性。

[0185] 4.作为润滑剂的稀释涂布溶剂的评价

[0186] (作为氟类润滑剂的稀释涂布溶剂的评价)

[0187] 进一步制作上述的例1~5、8~12、15~19(实施例)和例6~7、13~14、20~21(比较例)的溶剂组合物,将各溶剂组合物与作为氟类润滑剂的制品名“Krytox(注册商标)GPL102”(杜邦公司制,氟类油)混合,配制了该氟类润滑剂的量相对于溶液总量为0.5质量%的润滑剂溶液。

[0188] 然后,在将铝蒸镀于铁制板而得的铝蒸镀板的表面上以约0.4mm的厚度涂布所得的润滑剂溶液,在19~21℃的条件下风干,藉此在铝蒸镀板的表面形成了润滑剂涂膜。本发明的溶剂组合物作为润滑剂的稀释涂布溶剂的评价如下进行。各润滑剂稀释涂布溶剂的评价结果是,在例1~21中的评价均为S(优良)。

[0189] [评价方法]

[0190] [溶解状态]

[0191] 以目视确认使用了各例的溶剂组合物的润滑剂溶液的溶解状态,按以下标准评价。

[0192] “S(优良)”：迅速均匀溶解,变得透明。

[0193] “A(良好)”：如果振荡则均匀溶解,变得透明。

[0194] “B(略微不良)”：产生若干浑浊。

[0195] “×(不良)”：产生浑浊或相分离。

[0196] [涂膜状态]

[0197] 以目视确认使用了各例的溶剂组合物的润滑剂溶液所形成的润滑剂涂膜的状态,按以下标准评价。

[0198] “S(优良)”：均匀的涂膜。

[0199] “A(良好)”：大致均匀的涂膜。

[0200] “B(略微不良)”：涂膜上可观察到部分不均。

[0201] “×(不良)”：涂膜上观察到大量不均。

[0202] [干燥性]

[0203] 按以下标准评价使用了各例的溶剂组合物的润滑剂溶液形成润滑剂涂膜时的润滑剂溶液的干燥性。

[0204] “S(优良)”：溶剂组合物迅速蒸发。

[0205] “A(良好)”：溶剂组合物在10分钟以内蒸发。

[0206] “B(尚可)”：溶剂组合物超过10分钟并在1小时以内蒸发。

[0207] “×(不良)”：1小时后溶剂组合物仍然残留。

[0208] (作为有机硅类润滑剂的稀释涂布溶剂的评价)

[0209] 进一步制作上述的例1~5、8~12、15~19(实施例)和例6~7、13~14、20~21(比较例)的溶剂组合物,将各溶剂组合物与作为有机硅类润滑剂的制品名“信越有机硅KF-96-50CS”(信越化学工业株式会社制,有机硅油)混合,配制了该有机硅类润滑剂的量相对于溶液总量为3质量%的润滑剂溶液。

[0210] 之后,使用与氟类润滑剂的润滑剂溶液的涂布相同的方法在铝蒸镀板的表面形成润滑剂涂膜。评价方法和评价标准与氟类润滑剂的润滑剂溶液的涂布的评价相同。各润滑剂稀释涂布溶剂的评价结果是,在例1~21中的评价均为S(优良)。

[0211] 由上述结果可知,例1~5、8~12、15~19的本发明的实施例的溶剂组合物在所有涂布试验中均能够与不含稳定剂的例6~7、13~14、20~21的溶剂组合物同样地具有优良的润滑剂溶解性,并且具有充分的干燥性,能够简便地形成均匀的润滑剂涂膜。

[0212] 产业上利用的可能性

[0213] 本发明的溶剂组合物是对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良的具有充分的干燥性、且不对地球环境产生负面影响的稳定性优良并且抑制金属共存下的金属腐蚀的稳定的溶剂组合物,能够在清洗溶剂或稀释涂布溶剂、喷射剂组合物等广范围的工业用途中使用而不对金属、塑料、弹性体、布帛等各种材质的物品产生负面影响。

[0214] 符号说明

[0215] 1...清洗槽、2...冲洗槽、3...蒸汽产生槽、4,43...蒸汽区域、5...水分离槽、6,7...加热器、8...超声波振子、9...冷却管、10...清洗装置、11,12,14...配管、13...箭头、D...被清洗物品、L...溶剂组合物。

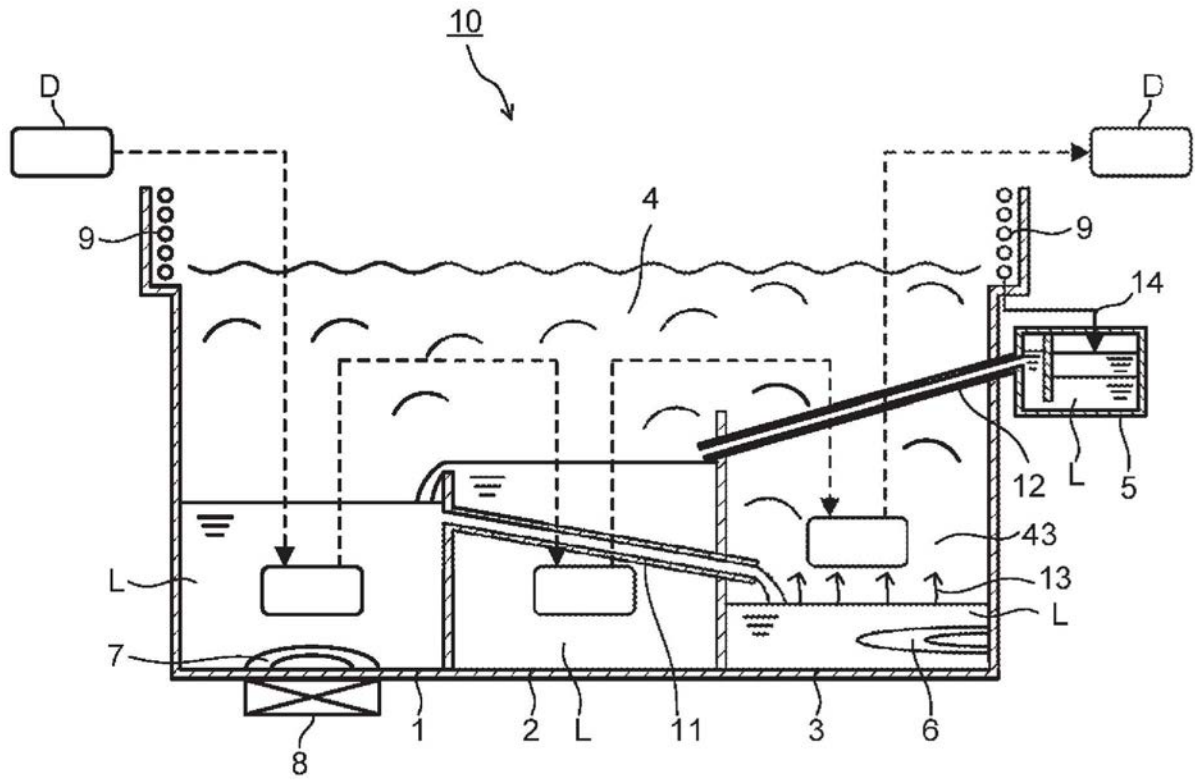


图1