



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196867.X

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173785C

[22] 申请日 1995. 10. 19 [21] 申请号 95196867. X

[30] 优先权

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253487/1994

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253488/1994

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253489/1994

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253490/1994

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253491/1994

[32] 1994. 10. 19 [33] JP [31] 253492/1994

[32] 1995. 4. 10 [33] JP [31] 084066/1995

[32] 1995. 5. 2 [33] JP [31] 108410/1995

[32] 1995. 5. 2 [33] JP [31] 108411/1995

[86] 国际申请 PCT/JP1995/002149 1995. 10. 19

[87] 国际公布 WO1996/012571 日 1996. 5. 2

[85] 进入国家阶段日期 1997. 6. 18

[71] 专利权人 东芝硅株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 东芝硅株式会社

[72] 发明人 熊谷胜 下泽宏 小国尚之 稻田实

齐藤信宏 山藤茂夫 清水千之

梅原一纪

审查员 崔海瑛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 杨丽琴

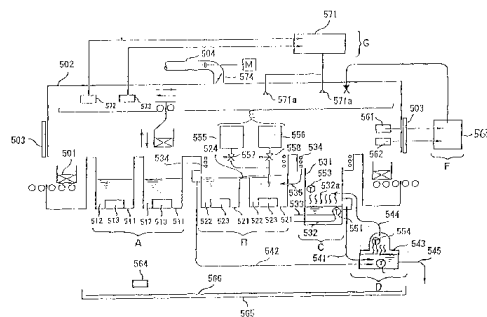
权利要求书 6 页 说明书 87 页 附图 9 页

[54] 发明名称 洗涤剂、洗涤方法及除水干燥方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可以取代氟里昂系溶剂或含氯系溶剂等的洗涤剂、洗涤方法。特别是涉及一种在洗涤印刷线路板或实装部件等电子部件或金属部件等时，能够获得与使用氟里昂系溶剂或含氯系溶剂的洗涤方法相匹敌的对各种污染物的除去性和干燥性的洗涤方法、洗涤剂作为洗涤剂的有溶解度参数在 9 以上或介电常数在 4 以上的极性洗涤剂或者由溶解度参数在 9 以上或介电常数在 4 以上的极性洗涤剂与溶解度参数不足 9 和介电常数不足 4 的洗涤剂形成的混合洗涤剂、以含有低分子硅氧烷化合物的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂。另外，作为洗涤方法的特征是，它具备下列工序，即：使用溶解度参数在 9 以上或介电常数在 4 以上的极性洗涤剂来洗涤洗涤对象物的工序；使用溶解度参数在 9 以上或介电常数在 4 以上的极性洗涤剂与溶解度参数不足 9 和介电常数不足 4 的

洗涤剂的混合洗涤剂来对上述洗涤对象物进行漂洗工序和干燥工序中的至少一个工序。



1. 一种洗涤方法，其特征在于具备下列工序：

使用溶解度参数9-14或者介电常数4-45的极性洗涤剂来洗涤洗涤对象物的洗涤工序；和

选自使用溶解度参数9-14或者介电常数4-45的极性洗涤剂与含有通式 $C_tF_uOC_rH_{2r+1}$  - 式中，t、u、r表示任意的整数 - 的氟代醚的洗涤剂的混合洗涤剂来漂洗和干燥所述洗涤对象物的漂洗和干燥工序的至少一种工序。

2. 一种洗涤方法，其特征在于具备下列工序：

使用一种溶解度9-14或介电常数4-45的极性洗涤剂来洗涤洗涤对象物的工序，和

选自使用含有通式 $C_tF_uOC_rH_{2r+1}$  - 式中，t、u、r表示任意的整数 - 的氟代醚作为有效成分的的洗涤剂来漂洗和干燥上述洗涤对象物的漂洗工序和干燥工序的至少一个工序。

3. 一种洗涤方法，其特征在于，使用一种包括含有低分子硅氧烷化合物、氟代烃类和溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂的共沸和拟共沸组合物的洗涤剂来进行洗涤工序、漂洗工序和干燥工序。

4. 权利要求3的洗涤方法，其特征在于，上述的干燥工序是采用热风干燥、自然干燥、真空干燥或蒸气干燥的方法来进行。

5. 一种除水干燥方法，其特征在于，在使用一种与水具有互溶性，但是与水没有共沸性，而且其蒸发热在100cal/g以下的液体单独地，或者使用上述液体与氟代醚的混合溶剂进行除水后，再使用氟代醚进行蒸气干燥。

6. 权利要求5的除水干燥方法，其特征在于，在该方法中，在使用三氟乙醇与氟代醚的共沸组合物进行蒸气干燥。

7. 权利要求5的除水干燥方法，其特征在于，在该方法中，使用低分子硅氧烷化合物进行蒸气干燥。

8. 一种洗涤剂，含有选自低分子硅氧烷化合物、氟代烃类和溶解

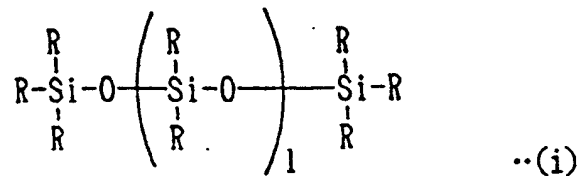
度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂，其特征在于，所述低分子硅氧烷化合物的配合量为50重量%以下，并且从洗涤至干燥以一种液体进行实施。

9. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述含有所述氟代烃类、所述低分子硅氧烷化合物和所述极性洗涤剂的洗涤剂是一种具有不燃性或难燃性的洗涤剂。

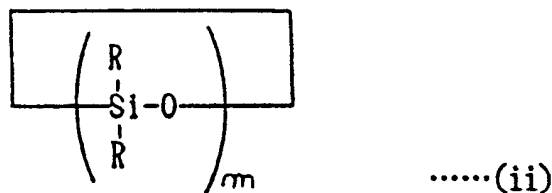
10. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述含有所述氟代烃类、所述低分子硅氧烷化合物和所述极性洗涤剂的洗涤剂是一种共沸或拟共沸组合物。

11. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述氟代烃类为选自全氟代烃类、氢氟烃类、氢氟氯烃类、氟碘烃类和氟代醇类、氟代醚类的至少一种。

12. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述低分子硅氧烷化合物是选自通式(i)表示的直链状聚有机硅氧烷及其衍生物和通式(ii)表示的环状聚有机硅氧烷及其衍生物的至少一种低分子聚有机硅氧烷类：



式中，R可以相同或不同地表示取代或非取代的1价有机基团，l表示0~5的整数；



式中，R可以相同或不同地表示取代或非取代的1价有机基团，m表示3~7的整数。

13. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述极性洗涤剂是选自醇

类、二醇类、酚类、酮类、脂肪酸和酸酐类、酯类、胺类、酰胺类、季胺盐类、腈类、吗啉类、亚砷类、磺内酯类、磷酸类以及这些化合物的衍生物类、N-甲基-2-吡咯烷酮的至少一种成分。

14. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述的氟代烃类相对于所述低分子硅氧烷化合物100重量份，按照10~10000重量份的范围配合，而且所述极性洗涤剂相对于洗涤剂的总量，其含量在0.1~30重量%的范围内。

15. 权利要求8的洗涤剂，其特征在于，所述氟代烃类是选自全氟己烷、全氟庚烷和全氟吗啉的至少一种全氟代烃；所述低分子硅氧烷化合物是六甲基二硅氧烷；所述极性洗涤剂是选自叔丁醇和乙酸异丙酯的至少1种极性洗涤剂。

16. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，所述全氟代烃是一种含有由所述六甲基二硅氧烷和所述极性洗涤剂组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分的全氟代烃。

17. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，其中含有由所述六甲基二硅氧烷和所述极性洗涤剂组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

18. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，其中含有由所述全氟己烷和全氟吗啉中选择的至少一种全氟代烃60~96重量%、所述六甲基二硅氧烷2~20重量%和所述极性洗涤剂2~20重量%的组合物作为有效成分。

19. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，其中所述的全氟吗啉是全氟烷基吗啉。

20. 权利要求19的洗涤剂，其特征在于，其中所述的全氟烷基吗啉是全氟-N-甲基吗啉。

21. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，其中含有由所述全氟庚烷50~90重量%、所述六甲基二硅氧烷5~25重量%、所述极性洗涤剂5~25重量%构成的组合物作为有效成分。

22. 权利要求15的洗涤剂，其特征在于，其中含有由所述六甲基二

硅氧烷44~50重量%和所述叔丁醇50~56重量%构成的组合物作为有效成分。

23. 权利要求15的洗涤剂,其特征在于,其中含有由所述六甲基二硅氧烷40~46重量%和所述乙酸异丙酯54~60重量%构成的组合物作为有效成分。

24. 权利要求8的洗涤剂,其特征在于,其中含有由所述氟代烃类和所述溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂构成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

25. 权利要求8的洗涤剂,其特征在于,其中含有由所述氟代烃类和所述低分子硅氧烷化合物构成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

26. 权利要求25的洗涤剂,其特征在于,所述的氟代烃类是选自全氟代烃类、氢氟烃类、氢氯氟烃类、氟碘烃类和氟代醇类、氟代醚类的至少1种氟代烃类;所述的低分子硅氧烷化合物是选自六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷的至少一种低分子硅氧烷化合物。

27. 一种洗涤剂,为一种共沸组合物或拟共沸组合物,由选自全氟己烷、全氟庚烷和全氟吗啉的至少一种全氟代烃、六甲基二硅氧烷以及叔丁醇或乙酸异丙酯构成,从洗涤至干燥以一种液体进行实施。

28. 一种洗涤剂,为一种共沸组合物或拟共沸组合物,由氟代醚、溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂组成,从洗涤至干燥以一种液体进行实施。

29. 一种洗涤方法,其特征在于,使用低分子硅氧烷化合物与溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂形成的共沸组合物这样一种液体进行洗涤工序、漂洗工序和/或干燥工序。

30. 权利要求29的洗涤方法,其特征在于,该方法包含使用低分子硅氧烷化合物与溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂形成的混合物进行除水干燥的工序。

31. 权利要求30的洗涤方法,其特征在于,其中所述的混合物是共沸组合物或拟共沸组合物。

32. 一种洗涤方法，其特征在于，使用低分子硅氧烷化合物与选自氟代醚和氢氟烃的至少1种组成的混合物这样一种液体进行洗涤工序至干燥工序的所有工序。

33. 一种洗涤方法，其特征在于，使用低分子硅氧烷化合物与氟代烃类形成的不燃性或难燃性的混合物这样一种液体进行洗涤工序至干燥工序的所有工序。

34. 一种洗涤方法，其特征在于，使用溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂与选自氟代醚和氢氟烃的至少一种形成的混合物这样一种液体进行洗涤工序至干燥工序的所有工序。

35. 权利要求34的洗涤方法，其特征在于，其中所述的混合物是共沸组合物或拟共沸组合物，使用所述共沸组合物或拟共沸组合物这样一种液体进行洗涤工序至干燥工序的所有工序。

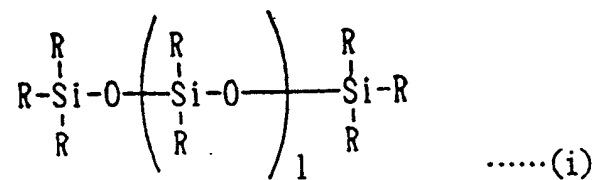
36. 权利要求34的洗涤方法，其特征在于，使用所述混合物进行除水干燥工序。

37. 权利要求36的洗涤方法，其特征在于，使用所述的共沸或拟共沸组合物进行除水干燥工序。

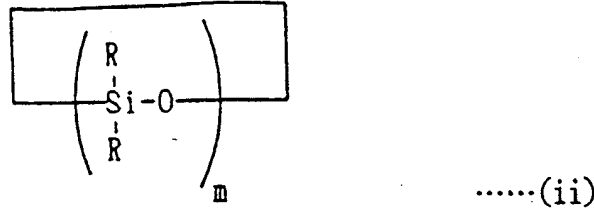
38. 权利要求34的洗涤方法，其特征在于，其中所述的混合物是不燃或难燃的。

39. 权利要求29、32、33或34的洗涤方法，其特征在于，其中所述的干燥工序是通过热风干燥、自然干燥、真空干燥或蒸气干燥来进行。

40. 权利要求29、32或33的洗涤方法，其特征在于，其中所述的低分子硅氧烷化合物是选自通式(i)的直链状聚有机硅氧烷及其衍生物以及通式(ii)的环状聚有机硅氧烷及其衍生物的至少一种低分子聚有机硅氧烷类：



式中，R可以相同或不同地表示取代或非取代的1价有机基团，l表示0~5的整数；



式中，R可以相同或不同地表示取代或非取代的1价有机基团，m表示3~7的整数。

41. 权利要求33的洗涤方法，其特征在于，其中所述的氟代烃类是选自全氟代烃类、氢氟烃类、氢氯氟烃类、氟碘烃类和氟代醇类的至少一种。

42. 权利要求29或34的洗涤方法，其特征在于，其中所述的极性洗涤剂含有选自醇类、二醇类、酚类、酮类、脂肪酸和酸酐类、酯类、胺类、酰胺类、季铵盐类、腈类、吗啉类、亚砷类、磺内酯类、磷酸类、以及这些化合物的衍生物类、N-甲基-2-吡咯烷酮的至少一种成分。

43. 一种洗涤剂，含有均匀混合的50重量%以下的低分子量硅氧烷化合物和溶解度参数在9以上或者介电常数在4以上的极性洗涤剂，为从洗涤至干燥以一种液体进行的洗涤剂。

44. 权利要求43的洗涤剂，其特征在于，所述极性洗涤剂为醇类。

45. 权利要求43的洗涤剂，其特征在于，所述低分子量硅氧烷化合物是六甲基二硅氧烷，所述极性洗涤剂为选自叔丁醇的乙酸异丙酯的至少一种。

46. 权利要求43的洗涤剂，其特征在于，所述洗涤剂为共沸组合物或拟共沸组合物。

## 洗涤剂、洗涤方法及除水干燥方法

### 技术领域

- 5 本发明涉及一种取代氟里昂（フロン）系溶剂和含氟系溶剂等的洗涤剂、洗涤方法及洗涤装置。

### 背景技术

- 10 HIC、模件、实装基板等电子部件、晶体管用引线框架或环箍等金属薄膜、轴承或精密微细部件等，在其制造工序中往往附着以抗蚀剂、焊剂、焊膏、切削油、淬火油、压延油、压型油、冲切油、拉拔油、装配用油、拉丝油等水系或溶剂系的工作油、或者尘埃等为主的各种污染物。

- 例如，制造印刷线路板的工序大体上可分为制造基板本身（光板）的工序和在该基板上实装 IC 和电子零件的工序，而在制造光板的工序中，会粘附一些在印刷、蚀刻作业中使用的主要是酸、碱等污染物，而在实装15 工序中会粘附一些在焊接实装零件时使用的焊锡、焊剂等污染物。特别必须除去的污染物质是焊剂中的活性剂，以及由该活性剂与母材的氧化膜反应的生成物  $\text{CuCl}_2$  和  $(\text{RCOO})_2\text{Cu}$  等有机酸盐。由于这些物质是极性物质，因此它们残留时，因吸湿就会引起泄漏、流动、绝缘电阻降低、管脚与配线的腐蚀等问题。另外，在半导体的制造工序中，离子性物质的混入成为重大的问题，例如被称为“钠恐慌”。另外，对于金属加工20 零件来说，由于上述那些污染成分的残留，从而引起腐蚀和变色等问题。由于这些原因，上述那些污染物质在进入下一道工序之前或在制造时必须除去。

- 以往，作为上述污染成分的洗涤剂，广泛地使用以氟里昂 113 为代表的25 氟里昂系溶剂，以及三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳等有机溶剂。但是在最近发现，氟里昂的放出与臭氧层的破坏有关，并给人体和生物系统带来深刻的影响。因此，对臭氧层破坏系数高的氟里昂 12 和氟里昂 113 等正在世界规模上按全面禁止的方向发展。另外，三氯乙烯和四氯乙烯等含氟系有机溶剂还存在引起土壤和地下水等的污染等环30 境问题，因此对其使用的限制也按强化的方向发展。

在这种情况下，当务之急是削减上述含氟系有机溶剂的使用量并开发



一种能够完全废除含氟系有机溶剂的代替洗涤剂。作为代替的洗涤剂，要求具有提高脱脂力和干燥性以及难燃性或不燃性等的性能，例如，氟里昂113与异丙醇或丁酮的混合物等各种混合物，或者氟里昂234与乙醇之类的脂肪族低级醇的共沸组合物等，以及异丙醇之类的醇系、丙酮之类的酮系或者醚系，都正在进行对它们单独使用的研究。

上述的含氟系有机溶剂与其他有机溶剂的混合物或共沸组合物，虽然由于合并使用含氟系以外的有机溶剂而削减了含氟系有机溶剂的使用量，但是没有达到全面废除的目的。例如，即便使用其臭氧层破坏系数比氟里昂113小的氟里昂234，也不能达到对臭氧层完全没有破坏，因此不能完全满足对代替洗涤剂的要求特性。另一方面，醇系、酮系、醚系等不属于含氟系的有机溶剂会导致塑料等被洗涤物品的劣化，因此在实用性方面有问题。而且，这些有机溶剂都是可燃性的，因此在保管和使用上都存在危险性，并且还有些是对人体具有强毒性的化合物，因此在进行作业时存在对作业人员带来不良影响的可能性。

因此，现在人们正在对许多工业制品的洗涤进行试验，以换成水洗涤、碱洗涤、溶剂洗涤。例如，现在提出的用于印刷线路板等物品洗涤的主要代替洗涤方法有：用纯水除去水溶性焊剂的水系洗涤方法、在用溶剂除去焊剂后用水漂洗的准水系洗涤方法以及使用烃系溶剂等有机溶剂的溶剂系洗涤方法等。

可是，上述的水系洗涤方法或准水系洗涤方法虽然可期望在除去极性物质方面达到高性能，但是它们的利用会带来如下的问题，也就是由于玻璃环氧基板或纸酚醛树脂基板等吸水或被水浸透而使其表面绝缘电阻等电阻降低。另外，对它们的精密洗涤存在干燥性等方面的问题，由于产生锈、变色、干燥污斑等而造成干燥后的外观和性能降低。

考虑洗涤后的电学性能和干燥性能等方面时，还是希望使用烃系溶剂等无极性的溶剂来洗涤。但是，烃系溶剂等无极性物质对于离子性物质和极性物质以及牢固性的污染物不能期望能达到较好的洗净性。也就是说，由于洗涤所必需的性能与干燥所必需的性能之间包含着相反的要素，因此，对于许多工业制品的洗涤，虽试图改为水洗涤、碱洗涤、溶剂洗涤，但是对于电子部件和精密部件等的代替洗涤方法的选定是极为困难的，这就是目前的现状。

如上所述，在以往的代替氟里昂洗涤的洗涤方法中，虽然水系洗涤或

准水系洗涤在除去极性物质方面可期待能达到优良的性能，但是存在导致电学性能低下和干燥后外观和性能低下的问题。另一方面，使用烃系溶剂等无极性溶剂的洗涤，不能期待对离子性物质和极性物质以及牢固性污染物能达到洗净性，这是其存在的问题。

- 5 因此，人们强烈地希望开发一种对离子性物质和极性物质等各种污染成分能发挥优良洗净性，并且能够满足维持干燥后被洗物品的外观和性能的干燥性要求的洗涤方法。

10 对于这些要求，以低分子聚有机硅氧烷为代表的聚硅氧烷系溶剂是一类干燥性优良的非水系溶剂，此外它对环境和人体的安全性也很高，而且可以进行精密洗涤，因此有希望作为代替溶剂。有关聚硅氧烷系溶剂的各种性能示于表 1 中。

表 1

	CFC113	水	IPA	二氯甲烷	低分子硅氧烷
对人体的毒性	O	O	Δ	×	O
ODP	×	O	O	×	O
GWP	×	O	×	Δ	O
VOC 规定	×	O	×	×	O
干燥性(干燥污斑)	O	×	×	Δ	O
对塑料弹性体的影响*1	O	O	×	×	O
对金属的影响	O	×	O	Δ	O
循环·再利用	O	×*2	×*3	O	O
易燃性	O	O	×	O	×

\*1：溶剂浸蚀、膨胀的影响。

- 15 \*2：在废水处理时使活性炭、逆渗透膜、离子交换等设备膨胀，处理操作有困难。

\*3：由于与水共沸，因此难以通过蒸馏进行分离。

O：无毒性、不违反规定、无各种不良影响，各种性能良好。

Δ：处于O和×之间的中间性能。

- 20 ×：有毒性、不符合规定、有各种不良影响，各种性能不良。

如表 1 所示，除了低分子硅氧烷化合物以外，卤代烃系溶剂的其他代

替品存在洗涤对象物在干燥时产生污斑等的问题。另外，在使用水系洗涤剂的洗涤系统中，在对用过的水进行廉价的废水处理、防止洗涤对象物生锈、电学可靠性降低等技术问题上不能满意地解决。对于这些问题，以低分子聚有机硅氧烷为代表的低分子硅氧烷化合物的特征是干燥性优良、对环境和人体的安全性高，而且可以用于各种洗涤领域的精密洗涤。然而，由于它存在易燃性的问题，因此希望实施安全的对策。

另一方面，在将含氟系有机溶剂的代替洗涤剂作为工业洗涤剂利用的场合，必须充分地考虑作为洗涤最终阶段的干燥过程。关于干燥性的问题，优选是利用溶剂蒸气的蒸气干燥方法。蒸气干燥的干燥速度快，而且被洗涤物品的完美性良好，因此可以进行精密洗涤。理想的洗涤剂虽象氟里昂 113 和三氯乙烷等那样，从洗涤开始直至干燥的整个过程都可用一种液体，但是氟里昂 113 和三氯乙烷等正如上述那样会导致环境破坏，因此，现在人们正在对一类不会引起环境破坏而且干燥性优良，由不燃性溶剂与可燃性溶剂混合组成的工业用洗涤剂进行研究。

然而，作为上述不燃性溶剂的全氟代烃类或全氟醚类，虽然对人体的毒性低，而且由于不含氟而不会引起臭氧层的破坏，但是它们对油脂类等污物完全没有洗净能力，而且即使与其他有机溶剂混合也缺乏相容性，因此，它们以单独状态或者与其他有机溶剂混合也不易使洗净力提高。而且，这些溶剂不仅价格高，而且由于它们是干燥性较好的溶剂，蒸气压高，因此由于蒸发引起的液体损失多，存在成本高的问题。

另外，作为上述那样的洗涤组合物，特别优选的是共沸或拟共沸组合物。共沸组合物在沸腾时不会引起分馏，因此在该情况下，由可燃性溶剂带来的着火性可以消除。而且，对于已混入污物成分的洗涤剂来说，即使利用蒸气洗涤装置也不会引起其组成的变化，从而可以进行再生，这是其优点。

作为上述那样的组合物，例如在特开平 6 - 71238 号公报中记载的由全氟代烃类或全氟醚类与六甲基二硅氧烷相互溶解而形成的均一混合组合物。但是在要求高度洗净性的场合，这种混合组合液的脱脂力不够好，而且，在要求从洗涤开始直至干燥的整个过程采用一种液体进行方面仍有进一步改善的必要。

另一方面，作为共沸或共沸组合物，例如在特表平 6 - 509836 公报中记载了 2 - 三氟甲基 - 1,1,1,2 - 四氟丁烷与甲醇、乙醇或异丙醇的共

沸混合组合物，在特开平 5 - 339275 公报和特开平 6 - 88098 号公报中记载了由六甲基二硅氧烷与甲醇、2 - 丙醇或乙醇组成的共沸或拟共沸组合物。

然而，上述的共沸或拟共沸组合物每一种都使用甲醇、乙醇、异丙醇之类的亲水性高的极性溶剂，因此，在要求高度洗净性的情况下，有时对油性污染物的洗净性不够理想，而且在进行连续洗涤的情况下，作为洗涤剂在使用中容易含有水分，因此容易在洗涤物品上产生污斑，另外，当被洗物品是金属时，存在容易生锈的问题。而且，上述的共沸组合物或拟共沸组合物在不燃性和干燥性方面也希望加以改善。

10 如上所述，在由一些能够取代含氟系有机溶剂的现有共沸或拟共沸组合物等组成的洗涤剂中，没有一种能够同时满足脱脂性和干燥性要求的洗涤剂，另外，在洗涤剂的难燃化乃至不燃化方面也不够理想。

因此，人们强烈地要求一种不会引起臭氧层的破坏和塑料劣化等问题，并且能象氟里昂 113 或 1,1,1 - 三氟乙烷等那样从洗涤开始直至干燥的整个过程都能用一种液体进行，同时能极力地抑制使用过程中的组成变化，而且能够达到难燃化或不燃化的共沸或拟共沸组合物，以及以这些组合物作为有效成分的洗涤剂。

可是，作为现有卤代烃系溶剂的使用方法之一，在电镀工序之后或在使用水系洗涤剂之后，进行以没有污斑的干燥为目的的“除水干燥”。在现有的这类用途中，通常是使用醇类，特别是 IPA（异丙醇），但是由于其蒸发热大，因此容易产生干燥污斑，而且由于从空气中吸湿而使干燥污斑变得更显著，这是其缺点。

另外，IPA 等醇类由于与水共沸，因此不能通过蒸馏来分离再生，从而不得不放弃使用，另外，由于其蒸气密度低，挥发损失大，并且存在干燥速度慢，即使在蒸气洗涤之后也必须根据情况进行热风干燥等问题。

作为解决上述问题的方法，有人提出了采用全氟己烷和三氟乙醇的混合体系来除水洗涤的方法，但是，该混合体系包含没有亲水性的全氟己烷，因此存在缺乏除水性的问题。主要的是由于全氟己烷与三氟乙醇在液体状态下是不相溶的，因此在液体管理上就有困难，同时，由于凝缩液在干燥对象物的表面上不均匀地滴落，因此存在容易产生干燥污斑的问题。

再有，虽然有人尝试使用三氟乙醇作为脱脂洗涤剂，但是由于三氟基团的电子吸引效果而显示非常强的极性，因此对油脂和松香等缺乏溶解力，从而不适用于这样的目的。

5 本发明针对这样的课题而作出，其第1个目的是提供一种适用于洗涤印刷线路板或实装部件等电子部件或金属部件等，并且能够获得与使用氟里昂系溶剂或含氟系溶剂的洗涤方法相匹敌的对各种污染成分的除去性和干燥性的洗涤方法、洗涤剂和洗涤装置。

本发明的第2个目的是提供一种可以安全而且有效地使用具有易燃性的低分子硅氧烷化合物的洗涤方法和洗涤装置。

10 本发明的第3个目的是提供一种以共沸或拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂，所说的组合物不会引起臭氧层的破坏或塑料的劣化，而且对各种污染物显示出高的洗净性和优良的洗净质量，并且其干燥速度快，能够最大程度地抑制使用过程中组成的变化，而且可以达到难燃化或不燃化，或者能够抑制水分的混入。

15 本发明的第4个目的是提供一种能与使用氟里昂系或含氟系溶剂的除水干燥效果相匹敌，并且能够获得符合要求的干燥速度或在干燥后不残留污斑等的干燥质量或干燥性等等的除水干燥方法和除水干燥装置。

#### 发明的公开

20 本发明的第1洗涤方法的特征是该方法包含使用一种溶解度参数在9以上，或者介电常数在4以上的极性洗涤剂来洗涤洗涤对象物的工序，以及从下列工序中选择的至少一个工序：使用一种由溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂与溶解度参数不足9和介电常数不足4的洗涤剂的混合洗涤剂来漂洗上述洗涤对象物的工序和干燥工序。

25 在本发明中作为对象的污染物涉及工作油、润滑脂、石蜡、焊剂等必须洗去的所有污染物，附着有这些污染物的材料或者在其至少一部分表面上具有与污染物接触的部分的材料均可作为本发明的洗涤对象物。对于洗涤对象物的材质没有特别限制，例如可以举出金属、半金属、陶瓷、塑料材料等。例如，作为金属或半金属，可以例示：铁、铝、硅、铜、不锈钢等；作为陶瓷，可以例示：氮化硅、碳化硅、氧化铝、玻璃、磁  
30 器等；作为塑料，可以例示：聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、聚烯烃、聚酯、丙烯酸树脂等；或者也可以是这些材料的复合材料。具体地有：印刷线路板或实装部件等电子部件、电器部件、半导体部件、液晶部件、

金属部件、表面处理部件、精密仪器部件、光学部件、玻璃部件、陶瓷部件、塑料部件等。

应予说明,在本说明书中,所谓洗涤是指使附着在洗涤对象物上的污染物的浓度变成最小或者将其除去的工序。另外,所谓漂洗是指使附着在洗涤对象物上的洗涤剂浓度变成最小或者将其除去的工序。进而,所谓干燥是指将洗涤剂或漂洗剂从洗涤对象物上蒸发或者将其除去的工序。作为干燥方法,可以举出自然干燥、真空干燥、热风干燥、蒸气干燥以及采用蒸气压更高的溶剂进行置换的方法等。

下面说明第一洗涤方法中使用的洗涤剂。

所谓在第一洗涤方法中使用的极性洗涤剂是指由极性分子组成的洗涤剂。作为与极性有关的因子有:溶解度参数(以下以 $\delta$ 表示)、介电常数、偶极矩、分子极化率、离解常数、分子折射率等。在本发明中,只要是其 $\delta$ 值在9以上或介电常数在4以上,即可作为极性洗涤剂使用。另外,极性洗涤剂的偶极矩优选在1~5D的范围内。以1~1.5D的范围为限定领域。

在本发明中所说的溶解度参数 $\delta$ 由下面式(1)定义。

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (1)$$

式中, $\Delta E$ 表示分子凝聚能(Cal/mol), $V$ 表示摩尔体积(ml/mol)。也就是说, $\delta$ 相当于凝聚能密度的平方根。

在混合后体积不发生变化的情况下,将成分1和成分2混合溶解时产生的溶解热 $\Delta H_m$ 由希尔德布兰德(J.H.Hildebrand)以下面式(2)表示。

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \quad (2)$$

式中, $V_m$ 表示混合物的总体积(ml), $\Phi$ 表示体积百分数,下标1、2分别表示成分1和成分2。由式(2)可以看出,对于成分1和成分2来说, $\delta_1 - \delta_2$ 的差值越小,则其溶解热 $\Delta H_m$ 越小,其相溶性也越优。例如,在本发明的洗涤剂和洗涤方法中,污染物成分与洗涤剂成分的 $\delta$ 值之差在3以下时,即可以很好地将污染成分溶解除去。

上述的溶解度参数 $\delta$ 可以使用蒸发潜热法和分子引力常数法之中任一种方法求得。关于 $\delta$ 值的测定方法没有特殊限制,使用任一种方法求得的 $\delta$ 值皆能满足本发明的条件。一般来说,对于能够测定沸点的物质,可以使用蒸发潜热法求得的数值,对于无法测定沸点,或者难以测定的物质,只要是化学结构式为已知的物质,可以使用分子引力常数法求得的

数值。

蒸发潜热法是一种通过下述式(3)求出 $\Delta H$ ，再根据该值并通过式(4)求出 $\Delta E$ ，然后通过由式(1)导出的式(5)求出 $\delta$ 值的方法。该方法可以最直接地正确计算出 $\delta$ 值。

$$5 \quad \Delta H_{25} = 23.7 T_b + 0.020 T_b^2 - 2950 \quad (3)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT \quad (4)$$

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} = \{(d/M)\Delta E\}^{1/2} \quad (5)$$

式中， $T_b$ 表示沸点(K)； $R$ 表示气体常数(1986cal/mol)； $T$ 表示绝对温度(K)； $d$ 表示密度(g/ml)； $M$ 表示分子量(g/mol)。

10 例如，在属于工作机油的基础油之一的液体石蜡的情况下，其主要成分为 $C_{10}H_{22}$ 时， $M = 142.29$ ， $T_b = 200^\circ C (= 478K)$ ， $d = 0.896$  (g/ml)，据此可得出：

$$\Delta H_{25} = 23.7 \times 473 + 0.020 \times 473^2 - 2950 = 12192.5$$

$$\Delta E = 12192.5 - 1.986 \times 298 = 11600.7$$

$$15 \quad \delta = \{(0.896/142.29) \times 11600.7\}^{1/2} = 8.55$$

对于含有氢键的化合物的溶解度参数( $\delta_c$ )的情况，这样求得的 $\delta$ 值应加上以下的校正值，也就是说，对于醇类， $\delta_c = \delta + 1.4$ ；对于酯类， $\delta_c = \delta + 0.6$ ；对于酮类， $\delta_c = \delta + 0.5$ 。应予说明，当沸点在373K以上时，没有必要进行校正。

20 分子引力常数法是一种根据构成化合物分子各官能团(原子或原子团)的特性值，也就是分子引力( $G$ )的总和与摩尔体积，求出 $\delta$ 值的方法，该方法适用于对那些不同于溶剂类的，难以蒸发的树脂等计算 $\delta$ 值。根据分子引力常数法， $\delta$ 值可按式(6)求得。

$$\delta = \Sigma G/V = d \cdot \Sigma G/M \quad (6)$$

25 式中， $G$ 相当于分子凝聚能与摩尔体积的乘积(摩尔体积凝聚能)，Small等发表了有关的 $G$ 值。例如，作为工作机油的高压润滑油添加剂一例使用的硫化油脂中的硫的情况下， $M = 32.07$ ， $d = 2.07$ (g/ml)，按照Small计得的 $G$ 值为225[(cal-ml)<sup>1/2</sup>/mol]，据此求得

$$\delta = 2.07 \times 225/32.07 = 14.5$$

30 另外，混合物的 $\delta_m$ 通常可以以相对于各成分的 $\delta$ 摩尔分数的加权平均值形式，通过式(7)求得。

$$\delta_m = \Sigma X_i \delta_i \quad (7)$$

式中，下标  $i$  表示  $i$  成分。例如，当硫化油脂中含有 0.43mol 的作为基础油的石蜡和 1mol 的硫时，

$$\delta_m = \{ (1/(1+0.43)) \} \times 1.45 + \{ 0.43/(1+0.43) \} \times 8.58 = 12.7$$

在本发明中优选的极性洗涤剂是那些  $\delta$  值在 9 ~ 14 的范围内或介电常数在 4 ~ 45 的范围内的洗涤剂。此处所说的介电常数是在 25 °C 时的数值。特别是对于那些为了除去焊剂中的活性剂成分或加工油、切削油等高压润滑油添加剂等物质时使用的极性洗涤剂来说，只要其  $\delta$  在 9 ~ 14 的范围内或介电常数在 4 ~ 45 的范围内即可，但优选是其  $\delta$  值在 10 ~ 13 的范围内或其介电常数在 10 ~ 30 的范围内。只要是其  $\delta$  值在 9 以上或者介电常数在 4 以上的极性洗涤剂，皆能够同时除去焊剂或加工油、切削油中的离子性物质和非离子性的油性物质。另外，只要是其  $\delta$  值在 14 以下或者介电常数在 45 以下的极性洗涤剂，则它们与作为漂洗剂或蒸气洗涤剂使用的混合洗涤剂中  $\delta$  值在 9 以下和介电常数在 4 以下的洗涤剂成分的相容性保持良好，因此在漂洗工序或蒸气干燥工序中能够充分地获得除去极性洗涤剂的效果。

作为能够达到  $\delta$  值在 9 ~ 14 或介电常数在 4 ~ 45 的范围内的极性洗涤剂，可以例示那些含有从下列成分中选择的至少一种成分的洗涤剂：醇类、二醇类、酚类、酮类、脂肪酸和酸酐类、酯类、胺类、酰胺类、季铵盐类、腈类、吗啉类、亚砷类、磺内酯类、磷酸类以及它们的衍生物类、N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮等。

具体地说，作为醇类的例子有：甲醇、乙醇、丙醇、正己醇、3,5,5 - 三甲基己醇、2 - 乙基己醇、正辛醇、正丁醇、环己醇、苯甲醇；作为二醇类的例子有：丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚及其衍生物；作为酚类的例子有：邻甲酚、间甲酚、对甲酚及其衍生物；作为酮类的例子有：苯乙酮、丙酮、丁酮、甲基异丁酮、二异丁酮、环己酮及其衍生物；作为脂肪酸及酸酐类的例子有：乙酸、乙酸酐及其衍生物；作为酯类的例子有：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯、草酸二乙酯衍生物；作为胺类的例子有：乙胺、N,N - 二甲基硝基胺及其衍生物；作为酰胺类的例子有：N,N' - 二甲基乙酰胺、N,N' - 二甲基甲酰胺、N,N' - 二乙基甲酰胺、N - 乙基乙酰胺及其衍生物；作为季铵盐的例子有：四甲铵及其衍生物；作为腈类的例子有：异丁腈、丙腈、乙腈及其衍生物；作为吗啉类的例子有：乙基吗啉、N -



乙酰基吗啉、N-甲酰基吗啉及其衍生物；作为亚砷类的例子有：二甲亚砷及其衍生物；作为磺内酯类的例子有：丙磺内酯及其衍生物；作为磷酸类的例子有：磷酸三乙酯、磷酸三丁酯及其衍生物。这些化合物可以单独地或组合起来使用。但是，对于酸酐与胺类等会相互发生反应的极

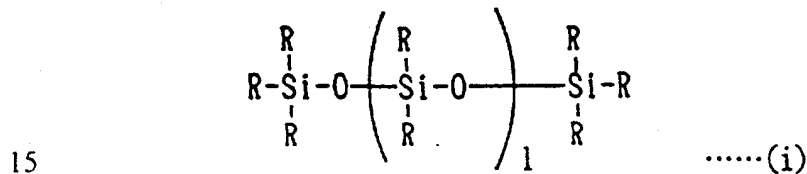
5 极性洗涤剂，最好是将它们分别单独地使用。

另外，作为在第1洗涤方法中使用的，其溶解度参数在9以下和介电常数在4以下的洗涤剂，可以例示从低分子硅氧烷类、烃类、氟代烃类、醚类及缩醛类中选择的至少一种。

作为上述的低分子硅氧烷类可以例示由下列物质中选择的至少一

10 种，即：

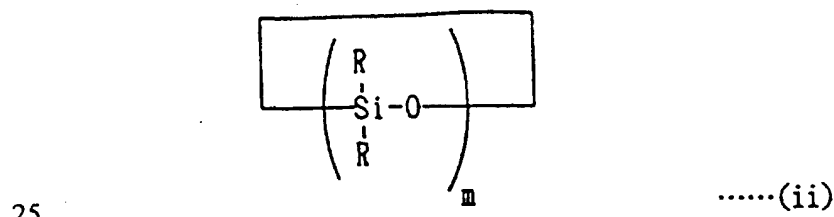
由通式：



(式中，R可以是相同或不同的，取代或非取代的一价有机基团，l表示0~5的整数)

表示的直链状聚有机硅氧烷及其衍生物，以及

20 由通式：



(式中，R可以是相同或不同的，取代或非取代的一价有机基团，m表示3~7的整数)

表示的环状聚有机硅氧烷及其衍生物。

在上述的式(i)和式(ii)中的R基是一种取代或非取代的一价有机基团，其例子有：甲基、乙基、丙基、丁基之类的烷基以及苯基等一价非取代的烃基；三氟甲基、3,3,3-三氟丙基之类的一价取代的烃基等。另外，作为上述式(I)中末端的R基，还可以例示：氨基、酰氨

30

基、丙烯酸酯基、硫醇基等，但从保持系统的稳定性、挥发性的观点考虑，最优选的是甲基。作为低分子硅氧烷的具体例，可以举出：六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷等。

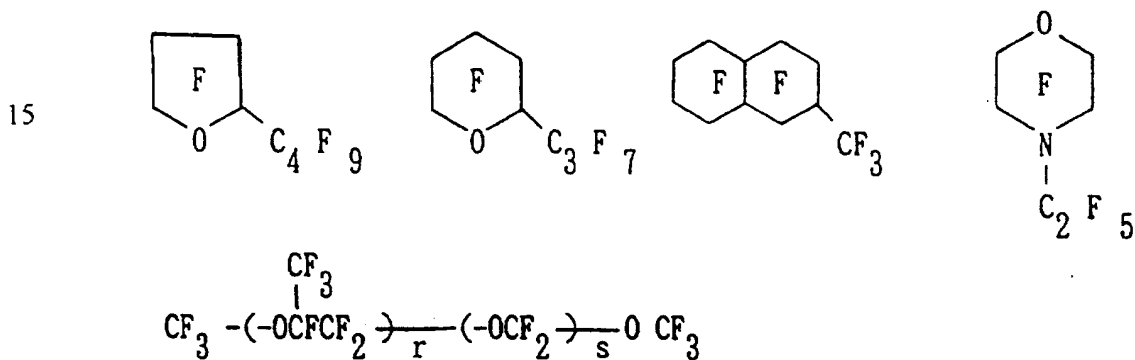
另外，作为烃类，可以例示正或异构链烷烃、烯烃等脂肪族烃化合物以及环烷烃、环烯烃等脂环族烃化合物。

另外，作为氟代烃类，可以例示：全氟代烃类、氢氟烃类、氢氯氟烃类、氟碘烃类、氟代醚类和氟代醇类等，特别优选是具有难燃性或不燃性的氟代烃类。另外，在氢氯氟烃类中，优选是对臭氧破坏性极小的化合物。

10 作为上述的全氟代烃类，例如可以举出由通式： $C_nF_{2n+2}$

(式中， $n$ 表示4~12的整数)

表示的全氟链烷烃以及由



( $r$ 和 $s$ 表示任意的整数)

等表示的全氟聚醚等，以及 $(C_4F_9)_3N$ 、 $(C_5F_{11})_3N$ 、 $(C_2F_5)_3N$ 、 $(C_2F_5)(C_3F_8)NF$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_5$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4Br$ 、 $(CF_3)_2NCF = CF_2$ 、 $(CF_3)_2NCF_2CF_2H$ 、 $(CF_3)_2NCF_2CF_3$ 、 $C_5F_{10}NC_2F_5$ 、 $OC_4F_8NCF_2Br$ 等能够产生三氟代游离基的全氟胺或全氟吗啉等。另外也可以使用由

通式： $(C_xF_{2x+1})_2O$

( $x$ 表示1~7的整数)

表示的全氟醚化合物，更具体地可以举出 $(CF_3CF_2)_2O$ 等。

作为氟代烃类，可以使用由

30 通式： $C_pH_qF_{2p+2-q}$ 、 $C_pH_qF_{2p-q}$ 、 $C_pH_qF_{2p-2-q}$

( $p$ 表示1~10的整数， $q$ 表示1~20的整数)表示的化合物，更具体地可以举出： $C_5H_1F_{11}$ 、 $C_5H_2F_{10}$ 、 $C_5H_3F_9$ 、 $C_4H_3F_7$ 、 $C_6H_2F_{12}$ 等。

作为氟碘烃类,例如可以举出:  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2\text{FI}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2\text{I}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 等。另外,作为氟代醚类,可以使用由

通式:  $(\text{C}_t\text{H}_{2t+1-u}\text{F}_u -) - \text{O} - (-\text{C}_v\text{H}_{2v+1-w}\text{F}_w)$

( $t$ 、 $u$ 、 $v$ 和 $w$ 表示任意的整数,优选是 $u=2t+1$ , $w=0$ )表示的化合物,更具体地可以举出:  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OC}_2\text{H}_5$ 等。应予说明,在氟代醚类与极性洗涤剂混合作为混合洗涤剂使用时,具有与极性洗涤剂溶解性的自由度大和容易调制混合洗涤剂的特征。

另外,作为上述溶解度参数在9以下和介电常数在4以下的洗涤剂的醚类,可以例示二正丙醚及其衍生物;另外,作为缩醛类,可以例示甲缩醛及其衍生物。其中,作为溶解度参数在9以下和介电常数在4以下的洗涤剂,优选使用低分子硅氧烷类、烃类和氟代烃类。

上述的低分子硅氧烷类、烃类、氟代烃类、醚类、缩醛类等可以单独地或组合地作为溶解度参数在9以下和介电常数在4以下的洗涤剂使用。在表2中示出了溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂的例子,另外在表3中示出了溶解度参数在9以下和介电常数在4以下的洗涤剂的例子,在这两个表中还同时示出了这些洗涤剂的 $\delta$ 值、介电常数和偶极矩。应予说明,除了表2和表3下面所指出的物质以外,其他的所有介电常数皆是指25℃时的数值。

表 2

	物质名	$\delta$ 值	介电常数	偶极矩
极	3,5,5 - 三甲基己醇	10 ~ 11		
	3 - 甲氧基 - 3 - 甲基 - 1 - 丁醇	9.3		
	正己醇	10.77	13.3	
	2 - 甲基环己醇		13.3 *1	1.95
	异戊醇	10.0	14.7	1.82
	乙醇	12.78	23.8	1.68
	乙二醇单甲醚	11.4	16.93	2.04
	邻甲酚	10.2	11.5	1.41
性	乙酰苯	10.6	17.39	2.96
	乙酸酐	10.3	20.7*2	2.82
	乙酸乙酯	9.1	6.02*1	1.88
	异丙醇	11.44	18.3	1.68
洗	乙胺	10.0	8.7*4	1.09
	N,N - 二甲基硝基胺	13.1		
	N,N - 二甲基乙酰胺	10.8	37.78	3.72
	N - 乙基乙酰胺	12.3		
漆	N,N - 二乙基甲酰胺	12.1		
	吗啉	10.8	7.42	1.50
	N - 乙酰吗啉	11.6		
	N - 甲酰吗啉	13.0		
剂	异丁腈	9.8	20.4*3	3.61
	丙腈	10.8		
	乙腈	11.9		
	二甲亚砜	12.0	48.9	4.3
	N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮	11.3		
	乳酸乙酯	10.0	13.1*1	
	乳酸丁酯	9.4		
	丙磺内酯			4.70
	磷酸三乙酯			3.07

\*1: 20 ℃时的值;      \*2: 19 ℃时的值;

\*3: 24 ℃时的值;      \*4: 0 ℃时的值;

偶极矩的单位: D

5

表 3

	物质名	δ 值	介电常数	偶极矩
洗	八甲基环四硅氧烷	6.0	2.39	1.09
	IP 溶剂	7.3	2	
	シェルゾール D <sub>40</sub>	7.6	2.1	0
	八甲基三硅氧烷	6.0	2.30	0.99
	ナフテゾール L	8.0	2	
	六甲基二硅氧烷	6.2	2.17	0.79
涤	十二烷	6.6	2.016*1	
	全氟代烃	5.5~6.0	1.7~1.9	
	氢氟氟烃	6~7		
剂	二正丙醚	7.8	3.3	
	甲缩醛		2.7	0~0.45
	氟氟烃	5~7		

\*1: 20 ℃时的值; 偶极矩的单位: D

10 在第 1 洗涤方法中, 洗涤对象物的洗涤工序使用上述那些极性洗涤剂来进行。因此可以很好地除去包含离子性物质或极性物质以及非离子性的油性物质等在内的各种污染物。

15 在第 1 洗涤方法中, 在上述的洗涤工序之后, 使用由上述极性洗涤剂与溶解度参数在 9 以下以及介电常数在 4 以下的洗涤剂, 也就是无极性或低极性的洗涤剂(以下称非极性洗涤剂), 共同形成的混合洗涤剂, 对洗涤对象物实施从漂洗的工序(漂洗工序)和干燥的工序(干燥工序)二者中选择的至少一个工序。漂洗工序和干燥工序可在使用极性洗涤剂的洗涤工序之后连续进行, 另外, 也可以省去漂洗工序或干燥工序中的任一个工序。

在漂洗工序和/或干燥工序中使用的混合洗涤剂的特征是具有不燃性或难燃性。此处所说的不燃性和难燃性是根据易燃性的评价结果按照下述方法来定义。

也就是说，各混合洗涤剂的易燃性是按照 JIS - K - 2265 的方法，  
5 使用泰格（タグ）密闭式闪点测定器和克利弗兰德（クリーブランド）  
开放式闪点测定器来测定其闪点。按照结果作如下定义，也就是使用泰格密闭式和克利弗兰德开放式二者之中任一种皆无法测出其闪点的称为不燃性，使用泰格密闭式或克利弗兰德开放式二者之中只有一种不能测出其闪点的称为难燃性。

10 由于使用上述的极性洗涤剂与非极性洗涤剂二者的混合洗涤剂作为漂洗剂或蒸气干燥剂，因此，除了达到由漂洗工序带入的极性洗涤剂与漂洗剂或蒸气洗涤剂进行液体置换和干燥效果之外，还同时能向极性溶剂中的污染成分赋予溶解性，因此可以实施一种能同时满足干燥特性和污染物除去性要求的优良的精密洗涤。

15 漂洗工序或干燥工序中使用的极性洗涤剂不一定与漂洗工序中使用的极性洗涤剂的成分相同，在漂洗工序或干燥工序中，优选使用那些比漂洗工序中使用的极性洗涤剂具有相对较高蒸气压的极性洗涤剂，而且其沸点优选是在上述非极性洗涤剂的沸点以下。

另外，在非极性洗涤剂与极性洗涤剂的混合物中，优选极性洗涤剂与非极性洗涤剂二者是互溶的。例如，属于非极性洗涤剂的氟代烃类与极性洗涤剂没有互溶性，然而同样是属于非极性洗涤剂的低分子聚有机硅氧烷类却几乎与所有的极性洗涤剂皆显示互溶性。另一方面，氟代烃类与低分子聚有机硅氧烷类可以按任意添加比例互溶，故而向该种 2 成分的非极性洗涤剂中添加适量的极性洗涤剂即可以获得一种不会发生相分离的均一混合洗涤剂。  
25

另外，上述的混合洗涤剂优选是属于共沸组合物或拟共沸组合物。共沸性的出现可以通过适当地选择极性洗涤剂的种类与混合比例来获得。此处，所谓共沸组合物是指液相的组成与气相的组成一致，可通过组成无变化地蒸馏获得的混合物。另外，有一种情况是虽然不能形成共沸组合物，但是在由温度—组成表示的沸点图中，沸腾曲线与冷凝曲线相互接近，各种成分的挥发性接近，即各种成分的沸点接近，在此情况下液相的组成与气相的组成相互近似，这种现象称为凝共沸，能形成这种拟  
30

共沸现象的混合物就称之为拟共沸组合物。

在第1洗涤方法使用的混合洗涤剂中,极性洗涤剂的配合量可以根据用于漂洗工序或干燥工序的哪一个工序中而有所不同,但是只要达到不损害干燥性程度的必要量即可,优选是相对于洗涤剂的总量为0.1~30重量%的范围内。只要极性洗涤剂的配合量在0.1~30重量%的范围内,就能达到既不损害干燥性,又能顺利地除去在洗涤工序带入的极性洗涤剂中的污染成分。特别优选的范围是1~20重量%。

在漂洗工序或干燥工序中使用的混合洗涤剂,特别是在干燥工序中使用的混合洗涤剂,优选是具有不燃性或难燃性的洗涤剂。以不燃性或难燃性的氟代烃类作为混合洗涤剂的主成分就能赋予不燃性或难燃性。而且,即便是在使用具有易燃性的低分子聚有机硅氧烷类等的情况下,通过使用与难燃性或不燃性的氟代烃类的混合体系,也能向在漂洗工序或干燥工序中使用的混合洗涤剂赋予难燃性或不燃性的性能。

另外,对于在第1洗涤方法中的干燥工序没有特别限定,可以举出使用蒸气干燥、热风干燥、真空干燥或自然干燥的方法,可以根据各种部件的形状等随时地将这些方法分开地或组合地使用。特别是在要求精密洗涤性的情况下,优选是进行精加工性比较优良的蒸气干燥,在该蒸气干燥中优选是使用上述的混合洗涤剂。在作为蒸气干燥剂使用的混合洗涤剂中的非极性洗涤剂,优选是以氟代烃类作为主成分的洗涤剂,这样有利于精密洗涤。另外,如果将氟代烃类与低分子聚有机硅氧烷类组合使用,则可以使它与极性洗涤剂的互溶性更好,因此可以获得优良的干燥精加工性。

如上所述,在将氟代烃类与低分子聚有机硅氧烷类组合使用时的混合比,优选是按照相对于低分子聚有机硅氧烷类100重量份,氟代烃类的配合比在10~10000重量份的范围内。由于相对于低分子硅氧烷化合物100重量份,配合10重量份以上的氟代烃类,从而能够赋予难燃性或不燃性,另一方面,氟代烃类应按10000重量份以下,更优选按20~5000重量份的范围配合,这样即可以防止氟代烃类与极性洗涤剂的相分离。

在上述的第1洗涤方法中,首先是使用极性洗涤剂来洗涤被洗涤的对象物,然后使用以无极性或极性较低的洗涤剂(非极性洗涤剂)作为主成分的混合洗涤剂来实施漂洗工序或干燥工序,因此,在以电子部件的精密洗涤为主的所有洗涤作业中,都可以同时地达到洗涤性(污染物除

去性等)和干燥性两方面的要求。

在使用第1洗涤方法时,洗涤槽或漂洗槽的数目等可以根据附着在洗涤对象物上污染物的量和种类任意地设定,对此没有特别限定。另外,漂洗装置或干燥装置可以根据需要来配置,可以以各种形态的洗涤装置形式利用。

另外,在适用于第1洗涤方法的洗涤装置中,在洗涤装置、漂洗装置、干燥装置中使用的洗涤剂最好是通过蒸馏再生来再利用。特别是当洗涤槽或漂洗槽是由多个槽组成的情况下,可以将这些槽按级联(溢流)方式连接起来,利用蒸馏装置将已被污染的液体再生,然后再将其返回最终洗涤槽或漂洗槽中,这样就可以延长液体的寿命。采取这种措施可以大幅度地降低运行费用。另外,当洗涤剂成分是由多种组分组成的混合物的情况下,优选是各成分的沸点尽可能地接近,从组成比的稳定性考虑,在洗涤工序中使用的洗涤剂成分的沸点优选在373K以下。

本发明的第2洗涤方法的特征是它具有一个洗涤工序和从漂洗工序和干燥工序中选择的至少一个工序,所说的洗涤工序是使用一种溶解度参数在9以上或者介电常数在4以上的极性洗涤剂来洗涤所说洗涤对象物的工序;所说的漂洗工序和干燥工序是使用以通式



(式中,t、u、v表示任意的整数)表示的氟代醚作为有效成分的洗涤剂来漂洗和干燥上述洗涤对象物的工序。

漂洗工序和/或干燥工序正如第1洗涤方法中所示那样,优选是使用一种混合洗涤剂,但是也可使用以氟代醚作为有效成分的洗涤剂来代替混合洗涤剂。当氟代醚与在前工序的洗涤工序中使用的极性洗涤剂组合在一起时的自由度大,可以获得良好的洗涤性,因此较为有利。作为氟代醚的具体例子,可以举出: $C_3F_7OCH_3$ 、 $C_4F_9OCHC_3$ 、 $C_5F_{11}OCH_3$ 、 $C_3F_7OC_2H_5$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5F_{11}OC_2H_5$ 等,其中,优选使用 $C_5F_{11}OCH_3$ 、 $C_5F_{11}OC_2H_5$ 。在此情况下,优选是将氟代醚类单独地使用或者将氟代醚类与烃类或者低分子聚有机硅氧烷类混合在一起后使用,氟代醚类的使用量优选为10~100重量%,特别优选为50~100重量%。另外,极性洗涤剂可以使用在第1洗涤方法中示出的洗涤剂。

本发明的第3洗涤方法的特征是使用一种含有低分子硅氧烷化合物以及从氟代烃类和溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤



剂中选择的至少一种化合物的洗涤剂来进行从洗涤工序、漂洗工序和干燥工序中选择的至少一个工序。

另外,本发明的第4洗涤方法的特征是使用一种含有低分子硅氧烷化合物、氟代烃类、溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂5 的洗涤剂来进行洗涤工序、漂洗工序和干燥工序。

在第3和第4洗涤方法中,作为对象的污染物、洗涤对象物、洗涤、漂洗和干燥的定义、溶解度参数和介电常数的定义,以及适用的极性洗涤剂、低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的各类等,均与第1洗净方法中记载的定义相同。

10 在第3和第4洗涤方法使用的洗涤剂中各成分,也就是氟代烃类、低分子硅氧烷化合物以及溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂,分别具有以下所示的比例。

也就是说,氟代烃类通常是不燃性液体,而且其蒸发潜热低,故而干燥工序中特别适合作为蒸气洗涤剂使用,但是它对污染物成分,例如加工油和焊剂等没有溶解性。另一方面,溶解度参数在9以上或介电常数15 在4以上的极性洗涤剂的性质与氟代烃类相反,也就是它对污染物成分的溶解性优良,但在干燥时容易产生污斑或液体残留。对于这些性质来说,低分子硅氧烷化合物与氟代烃类和极性洗涤剂二者都具有互溶性,并且其干燥性也优良。因此,只要向氟代烃类和极性洗涤剂中混合进低20 分子硅氧烷化合物,就能获得一种不会发生相分离而且具有各自优点的洗涤剂,也就是一种能同时满足污染物除去性和干燥性要求的洗涤剂。这样,由于本发明的洗涤剂同时兼备污染物除去性和干燥性这两种性能,因此可以使用于洗涤工序、漂洗工序和干燥工序中的任一种工序。

25 在第3和第4洗涤方法的洗涤剂中,溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂的配合量可根据使用于洗涤工序、漂洗工序或干燥工序中的任一种而各有不同,但是相对于洗涤剂的总量,优选是在0.1~30重量%的范围内。特别是在用于漂洗工序或干燥工序的情况下,只要达到不损害干燥性的程度所需的数量即可,如果在0.1~30重量%的范围内,则能够同时达到既不损害干燥性,又能较顺利地除去从洗涤30 工序中带来的污染物成分。特别优选的范围是1~20重量%。

另外,氟代烃类的配合比可根据使用于洗涤工序、漂洗工序或干燥工序中的任一种工序而各有不同,但是相对于低分子硅氧烷化合物100重

量份，优选在 10 ~ 10000 重量份的范围内。相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，氟代烃类按 10000 重量份以下，优选按 5000 重量份以下的比例配合，就能够防止氟代烃类与极性洗涤剂的相分离。另外，相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，氟代烃类按 10 重量份以上配合，就能获得充分的干燥性。另外，由于使用难燃性或不燃性的氟代烃类，因此

5 尽管使用具有易燃性的低分子硅氧烷化合物，也能向例如漂洗工序和干燥工序中使用的洗涤剂赋予难燃性或不燃性的性质。为了赋予不燃性的性质，相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，氟代烃类应更优选配合 400 重量份以上。

10 另外，本发明的洗涤剂优选是共沸组合物或拟共沸组合物。只要适当地选择极性洗涤剂的种类和混合比例，即可使其有共沸性。

第 3 洗涤方法是使用上述的洗涤剂来实施从洗涤工序、漂洗工序和干燥工序中选择的至少一个工序的方法。应予说明，在洗涤工序之后可以连续地进行漂洗工序和干燥工序，也可以省略漂洗工序或干燥工序。使用

15 本发明的洗涤剂，特别是如第 4 洗涤方法所示那样，连续地进行漂洗和干燥的一系列工序，这样就可以实现更为优良的洗涤效果。另外，在此情况下，洗涤剂中的各种成分比可以各不相同。

另外，在第 3 和第 4 洗涤方法中的干燥工序没有特别的限定，可以举出使用热风干燥、自然干燥、真空干燥或蒸气干燥的方法，并且可以根据

20 制品的形状，随时地将这些方法分开地或组合地使用。特别是在要求精密洗涤性的情况下，优选是进行精加工性比较优良的蒸气干燥，本发明的洗涤剂也适用于这样的蒸气干燥。

第 3 和第 4 洗涤方法使用能同时满足干燥性和污染物除去性要求的洗涤剂，可以用来实施从洗涤工序、漂洗工序和干燥工序中选择的至少一个

25 工序或全部工序，因此，对于以电子部件等的精密洗涤为主的所有各种洗涤，都能同时满足洗涤性和干燥性两方面的要求。

在使用第 3 和第 4 洗涤方法时，可以使用与第 1 洗涤方法中所用的洗涤装置相同的洗涤装置。

本发明的第 5 洗涤方法的特征是将一种以低分子硅氧烷化合物与氟代

30 代烃类的混合物为主成分而且具有不燃性或难燃性的混合洗涤剂装入密闭容器内，然后将混合洗涤剂从该密闭容器吹喷到洗涤对象物上以进行洗涤。

本发明者们发现,低分子硅氧烷化合物对氟代烃类显示很优良的溶解性,而且当它们相互溶解混合在一起时,虽然低分子硅氧烷化合物本身是可燃性的,但是由于与化学惰性的氟代烃类,也就是与不燃性或难燃性的氟代烃类混合,也能向该混合物赋予不燃性或难燃性。

5 然而,另一方面,低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物,按照这种组合未必能显示共沸性或拟共沸性,例如在开放状态下使用时,其中的一种成分消耗得比另一种成分多,从而使其组成比发生变化并因此损失了不燃性或难燃性,而且会使洗涤性能降低。针对这一点,本发明人发现,通过将低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物例如灌装入喷雾  
10 罐中使用,就能防止组成比的变化。第5洗涤方法就是根据上述的知识而完成的。

低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的具体例与第1洗涤方法中所述具体例相同。应予说明,在氟代烃类中,有一些氟代烃不存在破坏环境和  
15 损害健康任一方面的问题,其本身也不燃烧,并且能有效地隔绝周围气氛中的氧气。因此,在本发明的洗涤方法中,选择一种能够溶解低分子硅氧烷化合物而且具有不燃性或难燃性的氟代烃类,并且使用由这种氟代烃类与低分子硅氧烷化合物形成的混合物作为主成分的混合洗涤剂。这样的混合洗涤剂可以作为不燃性或难燃性的洗涤剂使用。

20 上述混合洗涤剂中的氟代烃类的配合比可以根据使用的用途而各有不同,但是相对于低分子硅氧烷化合物100重量份,优选在10~10000重量份的范围内。相对于低分子硅氧烷化合物100重量份,将氟代烃类按10重量份以上配合就能向混合洗涤剂赋予不燃性或难燃性的性质。相对于低分子硅氧烷化合物100重量份,氟代烃类的配合比优选在20~5000重量份的范围内。

25 另外,本发明中使用的混合洗涤剂只要是以上述的低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物为主成分即可,它不限于上述混合物单独的洗涤剂,而且还可以与极性溶剂、烃系溶剂、醚系溶剂、缩醛系溶剂等其他溶剂混合,也可以配合表面活性剂或亲水性溶剂等各种添加剂。

30 第5洗涤方法是将上述的混合洗涤剂灌装入喷雾罐等密闭容器中保存和使用,具体的洗涤操作是将混合洗涤剂从上述的密闭容器吹喷到洗涤对象物上来进行洗涤。

如上所述,由于将混合洗涤剂灌装入喷雾罐等密闭容器中保存和使

用，因此可以防止混合洗涤剂中的低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物的组成比变化，从而能在长时间内维持混合洗涤剂的不燃性或难燃性的性质和洗涤性能等。

5 本发明的第6洗涤方法的特征是，使用一种与水具有互溶性，但是与水没有共沸性，并且其蒸发热在100 Cal/g以下的液体来进行对象物的除水干燥。

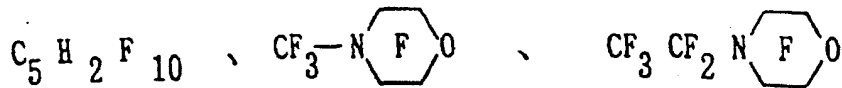
10 本发明者们发现，三氟乙醇的蒸发热很小，只有84 Cal/g，而且，三氟乙醇虽然与水具有互溶性，但与水却没有共沸性，这样，三氟乙醇就能对除水干燥发挥很大的效果，另外还发现，不限于三氟乙醇，只要是具有同样性质的液体就能对除水干燥发挥很大的效果。第6洗涤方法就是基于这样的发现而完成的。

15 在本发明中作为除水干燥液使用的液体，首先应是与水具有互溶性，并且是不具有与水共沸性的液体。由于具有这样的性质，因此既能获得良好的水置换效果，同时又能通过例如蒸馏操作而容易地与水分分离而获得再生。因此不但可以防止由于水引起的干燥污斑等，而且能延长液体的寿命，从而可以大幅度地降低运行费用。

20 另外，在第6洗涤方法中作为除水干燥液使用的液体，其蒸发热在100 Cal/g以下，由于具有这样的蒸发热，因此在置换水后进行挥发时不会从空气等环境中吸湿，所以不会产生干燥污斑等，从而可以获得很优良的干燥面，也就是优良的除水干燥质量。

25 作为能够满足上述性质的液体的代表例，可以举三氟乙醇。三氟乙醇（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，沸点 = 347K，闪点 = 303K）的特征正如上述，能与水完全互溶但不与水共沸，另外其蒸发热很小，只有84 Cal/g，而且其表面张力小，因此能在除水干燥的对象物表面上均匀地润湿，从而能获得良好的干燥速度和干燥质量。另外，由于三氟乙醇可用作单独的除水干燥液，因此不必进行麻烦的液体管理等。三氟乙醇对于特别难以洗涤的物品之一的透镜或玻璃的除水干燥特别有效。

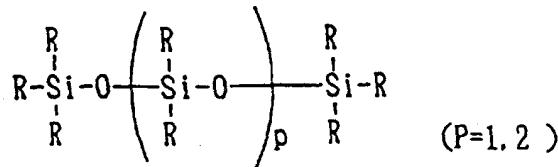
30 在第6洗涤方法中，如上所述，优选是使用三氟乙醇的单独除水干燥液，但是为了向三氟乙醇赋予不燃性或难燃性，在溶解允许的范围内添加氟代烃类也是有效的。此处，作为在三氟乙醇中可以溶解的氟代烃类，可以例示



等全氟烃类和氢氟烃类以及在第 1 洗涤方法中使用的氟代醚类。

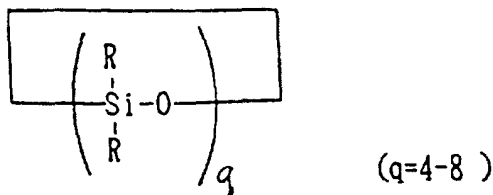
5 在第 6 洗涤方法中所说的除水干燥是指：通过将对象物浸渍在上述那  
样的除水干燥液中、将除水干燥液吹喷到对象物上、或者将对象物暴露  
在除水干燥液的蒸气中，从而使存在于对象物表面上的水与除水干燥液  
置换（水置换），然后至少是让其自然干燥，除此之外也可以同时并用  
10 热风干燥或真空干燥以及蒸气干燥等。这时，作为蒸气干燥液，可以使  
用三氟乙醇或者三氟乙醇与能够溶解的全氟代烃类、氢氟烃类、氟代醚  
类等的混合液等除水干燥液。或者，如果除水干燥液是三氟乙醇单独溶  
液或三氟乙醇与能够溶解的全氟代烃类、氢氟烃类、氟代醚类等的混合  
液，则可以使用上述那样的三氟乙醇与能够溶解的全氟代烃类或氢氟烃  
类等。另外，也可以将低分子硅氧烷化合物作为蒸气干燥液使用。

15 作为适用于蒸气干燥的低分子硅氧烷化合物，可以举出，  
由通式：



20

或者由通式：



25

表示的聚有机硅氧烷。式中，R 表示相同或不同的取代或非取代的 1 价  
有机基团。更具体地可以举出：六甲基二硅氧烷（MM）、八甲基三硅  
氧烷（MDM）、十甲基四硅氧烷（MD2M）、十二甲基五硅氧烷  
30 （MD3M）、八甲基环四硅氧烷（D4）、十甲基环五硅氧烷（D5）、  
十二甲基环六硅氧烷（D6）等。

按照第 6 洗涤方法的除水干燥方法，不仅包含水置换操作（浸渍、摇

动、搅拌、超声波、喷雾)，也包含干燥操作（热风干燥、旋转干燥、蒸气干燥、升温干燥、真空干燥等），可以有效地使用由三氟乙醇等组成的除水干燥液。

5 本发明的洗涤剂的特征是含有从低分子硅氧烷化合物以及氟代烃类和溶解度参数在9以上或介电常数在4以上的极性洗涤剂中选择的至少2种。此处所说的低分子硅氧烷化合物、氟代烃类和极性洗涤剂，可以使用上述第1至第5洗涤方法中记载的物质。

下面说明在本发明的洗涤剂中，以具有特别好洗涤性和优良干燥性的共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂。

10 以第1共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征是，其中含有由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和以全氟己烷（ $C_6F_{14}$ ）为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

15 以第2共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征是，其中含有由六甲基二硅氧烷、乙酸异丙酯和以全氟己烷（ $C_6F_{14}$ ）为代表的氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

在作为第1洗涤剂的有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物（以下简称第1共沸组合物和拟共沸组合物）中的各种成分的构成比优选为：六甲基二硅氧烷2~20重量%、叔丁醇2~20重量%和以 $C_6F_{14}$ 为代表的氟代烃60~96%的范围，按照这样的构成比可以获得共沸温度为20 321~326K（760mmHg）的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。另外，拟共沸组合物是一种在对共沸组合物的特征没有实质性损害的范围内，相对于共沸组合物，还含有1种或2种以上构成成分的组合物，是一种能显示出几乎与上述共沸组合物完全同样特性的组合物。

25 当混合物的沸点低于或高于所有各成分固有的沸点时就表现出共沸性。因此，为了获得共沸组合物，仅仅简单地将各种成分混合起来在多数情况下是不能获得的，当混合物的沸点低于各成分固有的沸点时，可以把按任意比例混合的液体蒸馏，通过将馏分反复地蒸馏，或者通过设定塔板数的精馏而获得共沸组合物。如此获得的共沸组合物（混合物）30 的特征是，即使在一定压力下反复地蒸馏，也不会发现馏分发生实质性的组成变化。另外，拟共沸组合物也可以按同样方法获得。

在第1共沸组合物和拟共沸组合物中，叔丁醇的极性较强，虽然它对

油脂等显示较强的溶解力，但是由于其表面张力较大，为  $20.7\text{dyn/cm}$  ( $293\text{K}$ )，因此它单独地不能获得良好的渗透性。另外，根据作为被洗涤物的塑料的种类和使用条件的不同，存在引起溶剂浸蚀（由于与溶剂接触而在塑料上产生裂纹的现象）的危险性。

5 与此相反，六甲基二硅氧烷的表面张力小，只有  $15.9\text{dyn/cm}$  ( $293\text{K}$ )，渗透性优良，虽然它的贝壳杉脂丁醇溶解值（KB值）小，为 15，其洗净力弱，但是几乎没有引起塑料等被洗涤物品劣化的危险。而且，六甲基二硅氧烷与叔丁醇和以  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  为代表的全氟代烃中任一种都可任意互溶。另一方面，叔丁醇与  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  之间几乎完全不能互溶，但是，  
10 只要添加入六甲基二硅氧烷，就能使这 3 种成分相互溶解成为均一的组合物。也就是说，六甲基二硅氧烷具有作为其他 2 种成分的互溶剂的功能。六甲基二硅氧烷作为互溶剂的效果根据极性溶剂种类的不同而有很大差异。与甲醇或乙醇等低级醇相比，本发明的叔丁醇通过添加六甲基二硅氧烷就能使其与以  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  为代表的全氟代烃的溶解性显著提高。

15 由于以  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  为代表的全氟代烃没有洗净力，因此以它单独作为洗涤剂是不适宜的，但是它的蒸发潜热约为  $21\text{Cal/g}$ ，这一数值要比叔丁醇（约  $131\text{Cal/g}$ ）或六甲基二硅氧烷（约  $50\text{Cal/g}$ ）小得多，因此它具有干燥性优良的特征。而且，全氟代烃是不燃性液体，因此在将它与属于易燃性液体的叔丁醇和六甲基二硅氧烷混合时，与这两种易燃性液体的单独物  
20 或混合物相比，其闪点提高了，从而达到了难燃化，并且根据不同情况，也有可能达到不燃化。

由于第 1 共沸组合物和拟共沸组合物是由上述的六甲基二硅氧烷与叔丁醇和以  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物，因此能发挥这些成分各自的特征。也就是说，这种共沸组合物和拟  
25 共沸组合物，由于叔丁醇而对油脂等具有较高的溶解力，由于六甲基二硅氧烷而具有优良的渗透性，以及由于以  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  为代表的全氟代烃而兼备优良的干燥特性，并且能从溶解开始至干燥为止的全过程用一种液体实现，因此可以说是一种适合作为洗涤剂的优良组合物。也就是说，作为能从洗涤开始直至干燥的全部过程用一种液体实现的洗涤剂，同时具有  
30 脱脂性和干燥性，且在使用中没有实质性的液体组成变化，并且能够通过蒸馏等予以再生，这些都是重要的条件。这种洗涤剂在  $760\text{mmHg}$  的压力和  $321 \sim 326\text{K}$  的温度下具有共沸的性质，故在使用中没有实质性的液

体组成变化，并且可以通过蒸馏等进行再生。从而可以获得一种例如从洗涤开始直至干燥的全过程用一种液体实现的洗涤剂。

另外，在作为第 2 洗涤剂的有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物（以下简称为第 2 共沸组合物和拟共沸组合物）中，各种成分的构成比  
5 优选为：六甲基二硅氧烷 2 ~ 20 重量%、乙酸异丙酯 2 ~ 20 重量%和以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃 60 ~ 96 重量%的范围。按照这样的构成比可以获得共沸温度为 323 ~ 328K（760mmHg）的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。第 2 共沸组合物和拟共沸组合物也可以按照与第 1 共沸组合物和拟共沸组合物同  
10 样的方法制得。

在第 2 共沸组合物和拟共沸组合物中，乙酸异丙酯的极性较强，虽然它对油脂等显示较强的溶解力，但是由于其表面张力较大，为 22.1dyn/cm（295K），因此它单独地不能获得良好的渗透性。另外，根据作为被洗涤物的塑料的种类和使用条件的不同，存在引起溶剂浸蚀的危险性。如  
15 上所述，以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃的蒸发潜热约为 21Cal/g，这一数值要比乙酸异丙酯（约 77Cal/g）或六甲基二硅氧烷（约 50Cal/g）小得多，因此它具有干燥性优良的特征。而且，通过把以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃与属于易燃性液体的乙酸异丙酯和六甲基二硅氧烷混合，可以使其与后二者的单独物或混合物相比，闪点提高，从而能够达到难燃化，并且根据  
20 不同情况，也有可能达到不燃化。

另外，六甲基二硅氧烷除了具有上述的特征外，它与乙酸异丙酯和以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃中任一种皆能任意互溶。另一方面，乙酸异丙酯与  $C_6F_{14}$  之间几乎完全不能互溶，但是，通过添加入六甲基二硅氧烷，就能使这 3 种成分相互溶解成为均一的组合物。也就是说，六甲基二硅氧  
25 烷具有作为其他 2 种成分的互溶剂的功能。六甲基二硅氧烷作为互溶剂的效果随极性溶剂种类的不同而有很大差异。与甲醇或乙醇等低级醇相比，本发明的乙酸异丙醇通过添加六甲基二硅氧烷就能使它与以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃的溶解性显著提高。

由于本发明的洗涤组合物是由上述的六甲基二硅氧烷与乙酸异丙酯  
30 和以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物，因此能发挥这些成分各自的特征。也就是说，对于以第 2 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤组合物来说，由于乙酸异丙酯而对油脂等具



有较强的溶解力，由于六甲基二硅氧烷而具有优良的渗透性，以及由于以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃而兼备优良的干燥特性，并且能从溶解开始至干燥为止的全过程用一种液体实现，因此可以说是一种适合作为洗涤剂的优良组合物。

- 5 如上所述，由于本发明的洗涤剂兼备污染物除去性和干燥性两种性能，因此可以作为从洗涤开始至干燥为止的全过程用一种液体实现的洗涤剂使用，并且可以在洗涤工序、漂洗工序和干燥工序的任一个工序中以单独的状态使用。另外，在本发明的洗涤剂中，作为基本成分不含氟系有机溶剂，因此不会导致臭氧层的破坏，另外，正如对共沸组合物和  
10 拟共沸组合物的说明中所详述的那样，能够最大限度地抑制使用中的组成变化，并能够达到难燃化乃至不燃化。

以第 3 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和以全氟庚烷 ( $C_7F_{16}$ ) 为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

- 15 以第 4 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷、乙酸异丙酯和以全氟庚烷 ( $C_7F_{16}$ ) 为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

- 在作为第 3 洗涤剂的有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物(以下简称第 3 共沸组合物和拟共沸组合物)中，各种成分的构成比优选为：  
20 六甲基二硅氧烷 2 ~ 25 重量%、叔丁醇 5 ~ 25 重量%和以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃 60 ~ 90 重量%的范围，按照这样的构成比可以获得共沸温度为 337 ~ 344K (760mmHg) 的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。另外，拟共沸组合物是一种在对共沸组合物的特征没有实质性损害的范围  
25 内，相对于共沸组合物，另外含有 1 种或 2 种以上构成成分的组合物，是一种能显示出与上述共沸组合物几乎完全同样特性的组合物。

第 3 共沸组合物和拟共沸组合物可以与第 2 共沸组合物和拟共沸组合物同样地通过多级精馏法获得。

- 在第 3 共沸组合物和拟共沸组合物中，六甲基二硅氧烷与叔丁醇可在  
30 室温下任意互溶，而与以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃可在 308K 以上任意互溶，另一方面，叔丁醇与  $C_7F_{16}$  之间几乎完全不能互溶，但是只要添加入六甲基二硅氧烷，在加热时就能使这 3 种成分相互溶解成为均一的组合

物。也就是说，六甲基二硅氧烷具有作为其他 2 种成分的互溶剂的功能。六甲基二硅氧烷作为互溶剂的效果根据极性溶剂种类的不同而有很大差异。与甲醇或乙醇等低级醇相比，本发明的叔丁醇通过添加六甲基二硅氧烷就能使其与以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃的溶解性显著提高。

5 由于以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃没有洗净力，因此以它单独作为洗涤剂是不适宜的，但是它的蒸发潜热约为  $21\text{Cal/g}$ ，这一数值要比叔丁醇（约  $131\text{Cal/g}$ ）或六甲基二硅氧烷（约  $50\text{Cal/g}$ ）小得多，因此它具有干燥性优良的特征。而且，全氟代烃是不燃性液体，因此在将它与属于易燃性液体的叔丁醇和六甲基二硅氧烷混合时，与这两种易燃性液体的单独物  
10 或混合物相比，其闪点提高了，从而达到了难燃化，并且根据不同情况，也有可能达到不燃化。

由于第 3 共沸组合物和拟共沸组合物是由上述的六甲基二硅氧烷与叔丁醇和以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物，因此能发挥这些成分各自的特征。也就是说，这种共沸组合物和拟  
15 共沸组合物，由于叔丁醇而对油脂等具有较强的溶解力，由于六甲基二硅氧烷而具有优良的渗透性，以及由于以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃而兼备优良的干燥特性，能从洗涤开始至干燥为止的全过程用一种液体实现，因此可以说是一种适合作为洗涤剂的优良组合物。

另外，在作为第 4 洗涤剂的有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物  
20 （以下简称为第 4 共沸组合物和拟共沸组合物）中，各种成分的构成比优选为：六甲基二硅氧烷 2 ~ 25 重量%、乙酸异丙酯 2 ~ 25 重量%和以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃 50 ~ 90 重量%的范围。按照这样的构成比可以获得共沸温度为  $337 \sim 345\text{K}$ （ $760\text{mmHg}$ ）的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。第 4 共沸  
25 组合物和拟共沸组合物也可以按照与第 3 共沸组合物和拟共沸组合物同样的方法制得。

在第 4 共沸组合物和拟共沸组合物中，由于以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃与属于易燃性液体的乙酸异丙酯和六甲基二硅氧烷混合，因此可以使  
30 其与后二者的单独物或混合物相比，闪点提高，能够达到难燃化，并且根据不同情况，也有可能达到不燃化。

另外，六甲基二硅氧烷除了具有上述的特征外，它能与乙酸异丙酯在室温下任意互溶，并能与以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃在  $308\text{K}$  以上任意互

溶。另一方面，乙酸异丙酯与  $C_7F_{16}$  之间几乎完全不能互溶，但是，通过添加六甲基二硅氧烷，就能在加热时使这 3 种成分相互溶解成为均一的组合物。也就是说，六甲基二硅氧烷具有作为其他 2 种成分的互溶剂的功能。六甲基二硅氧烷作为互溶剂的效果随极性溶剂种类的不同而有很大差异。与甲醇或乙醇等低级醇相比，本发明的乙酸异丙酯通过添加六甲基二硅氧烷就能使它与以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃的溶解性显著提高。

由于本发明的洗涤组合物是由上述的六甲基二硅氧烷与乙酸异丙酯和以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物，因此能发挥这些成分各自的特征。也就是说，第 2 共沸组合物和拟共沸组合物，由于乙酸异丙酯而对油脂等具有较强的溶解力，由于六甲基二硅氧烷而具有优良的渗透性，以及由于以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃而兼备优良的干燥特性，能使从溶解开始至干燥为止的全过程用一种液体实现，因此可以说是一种适合作为洗涤剂的优良组合物。

如上所述，由于本发明的洗涤剂兼备污染物除去性和干燥性两种性能，因此可以作为从洗涤开始至干燥为止的全过程用一种液体实现的洗涤剂使用，并且可以在洗涤工序、漂洗工序和干燥工序的任一个工序中以单独的状态使用。另外，在本发明的洗涤剂中，作为基本成分无含氯系有机溶剂，因此不会导致臭氧层的破坏，另外，正如对共沸组合物和拟共沸组合物的说明中所详述的那样，能够最大限度地抑制使用中的组成变化，从而能够达到难燃化乃至不燃化。

以第 5 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的不燃性洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和以全氟吗啉为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

以第 6 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的不燃性洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷、乙酸异丙酯和以全氟吗啉为代表的全氟代烃组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。

可以在作为第 5 或第 6 洗涤剂有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物（以下简称第 5 和第 6 共沸组合物和拟共沸组合物）中使用的全氟吗啉，优选为全氟 - N - 烷基吗啉。更优选为以化学式  $C_5F_{11}NO$  表示的全氟 - N - 甲基吗啉。

在第 5 共沸组合物和拟共沸组合物中，各成分的构成比优选为：六甲

基二硅氧烷 1 ~ 20 重量%、叔丁醇 1 ~ 20 重量% 和全氟吗啉 60 ~ 98 重量% 的范围，按照这样的构成比可以获得共沸温度为 313 ~ 322K (760mmHg) 的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。另外，拟共沸组合物是一种在对共沸组合物的特征没有实质性损害的范围内，相对于共沸组合物，还含有 1 种或 2 种以上构成成分的组合，是一种能显示出与上述共沸组合物几乎完全同样特性的组合物。

第 5 共沸组合物和拟共沸组合物可以与第 1 共沸组合物和拟共沸组合物同样地通过分级精馏法获得。

10 在第 5 共沸组合物和拟共沸组合物中，全氟吗啉没有洗净力，因此不适合作为洗涤剂，但是它的蒸发潜热为约 21Cal/g，这一数值要比叔丁醇（约 131Cal/g）或六甲基二硅氧烷（约 50Cal/g）小得多，因此它的干燥速度快。而且，全氟吗啉是不燃性液体，通过将其与易燃性液体混合，与仅仅由易燃性液体构成的情况相比，可以提高闪点，进而能够达到不燃性。

15 另外，六甲基二硅氧烷与叔丁醇和全氟吗啉（ $C_5F_{11}NO$ ）中任一种都能任意互溶。另一方面，叔丁醇与全氟吗啉几乎完全不互溶。因此，通过添加六甲基二硅氧烷，就能使这 3 种成分相互溶解成为均一的组合物。也就是说，六甲基二硅氧烷对其他 2 种成分起一种“互溶剂”的作用。六甲基二硅氧烷作为“互溶剂”的效果随极性溶剂的不同而有很大差异。叔丁醇与甲醇或乙醇等低级醇相比，通过添加六甲基二硅氧烷，能使其与全氟吗啉的溶解性显著改善。由于第 5 共沸组合物和拟共沸组合物是由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和全氟吗啉配合而成，因此它能发挥各种成分的优点。

25 在第 6 共沸组合物和拟共沸组合物中，各种成分的构成比优选为：六甲基二硅氧烷 1 ~ 20 重量%、乙酸异丙酯 1 ~ 20 重量% 和全氟吗啉 60 ~ 98 重量% 的范围，按照这样的构成比可以获得共沸温度为 315 ~ 322K (760mmHg) 的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可以根据条件而改变。另外，拟共沸组合物是一种在对共沸组合物的特征没有实质性损害的范围内，相对于共沸组合物，还含有 1 种或 2 种以上构成成分的组合，是一种能显示出与上述共沸组合物几乎完全同样特性的组合物。

第6共沸组合物和拟共沸组合物可以与第1共沸组合物和拟共沸组合物同样地通过分级精馏法获得。

5 在第6共沸组合物和拟共沸组合物中,通过配合属于不燃性液体的全氟吗啉,与仅由易燃性液体组成混合物的情况相比,可以提高闪点,进而有可能使其达到不燃性。

另外,六甲基二硅氧烷与乙酸异丙酯和全氟吗啉( $C_5F_{11}NO$ )中的任一种都能任意互溶。另一方面,乙酸异丙酯与全氟吗啉几乎完全不能互溶。因此,通过配合进六甲基二硅氧烷,就能使这3种成分相互溶解成为均一的组合物。也就是说,六甲基二硅氧烷对其他2种成分起一种  
10 “互溶剂”的作用。六甲基二硅氧烷作为“互溶剂”的效果随极性溶剂的不同而有很大差异。乙酸异丙酯与甲醇或乙醇等低级醇相比,通过添加六甲基二硅氧烷,能使其与全氟吗啉的溶解性显著改善。由于第6共沸组合物和拟共沸组合物是由六甲基二硅氧烷、乙酸异丙酯和全氟吗啉配合而成,因此它能发挥各种成分的优点。

15 本发明的第1至第6洗涤剂,只要是含有上述本发明的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂即可,不限于单独由本发明的共沸组合物或拟共沸组合物组成的洗涤剂,在不损害洗涤性和干燥性的范围内,可以混合进例如其他的洗涤剂成分或共沸性稳定剂等后使用。

20 可以与其他全氟代烃,例如 $C_6F_{14}$ 、 $C_7F_{16}$ 、 $C_8F_{18}$ 、全氟吗啉等组合使用,还可以与氢氟烃或氢氟氟烃等氟代烃类组合使用。另外,除了叔丁醇和乙酸异丙酯之外,还可以与醇类、酮类、醚类、酯类、胺类、烃类化合物等组合使用。

另外,在本发明的第1至第6洗涤剂中,可以添加用于抑制由紫外线引起洗涤剂成分分解的稳定剂,作为这种稳定剂,例如可以举出:缩水甘油、环氧己烷等环氧化物类;1,4-二噁烷、1,3,5-三噁烷等醚类;  
25 1-戊烯、1-己烯等不饱和烃类;丙烯酸甲酸、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯等。这些稳定剂优选是按照相当于洗涤剂总量0.1~5重量%左右的比例添加。上述的稳定剂可以单独地或者按2种以上并用地添加。

30 本发明的洗涤剂对于各种被洗涤物品都能适用,对被洗涤物品的材质没有特殊限定,例如可以举出:金属、半金属、陶瓷、塑料材料等。作为金属或半金属,可以例示:铁、铝、硅、铜、不锈钢等;作为陶瓷,可以例示:氮化硅、碳化硅、氧化铝、玻璃、磁器等;作为塑料,可以

例示：聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、聚烯烃、聚酯、丙烯酸树脂等，另外，这些材质也可以是复合材料。具体地可以举出：印刷线路板和实装部件等电子部件、电器部件、半导体部件、金属部件、表面处理部件、精密仪器部件、光学部件、玻璃部件、陶瓷部件、塑料部件等。

5 以第 7 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷和叔丁醇组成的共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分。

以第 8 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征在于，其中含有由六甲基二硅氧烷和乙酸异丙酯组成的共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分。

10 在作为第 7 洗涤剂有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物(以下简称第 7 共沸组合物和拟共沸组合物)中各成分的构成比优选为：六甲基二硅氧烷 44 ~ 50 重量%和叔丁醇 50 ~ 56 重量%的范围，按照这样的构成比可以获得一种共沸温度为 350 ~ 355K (760mmHg)的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可随条件不同而变化。第 7 共沸组合物和拟共沸组合物可以与第 1 共沸组合物和拟共沸组合物同样地通过多级精馏法获得。

在第 7 共沸组合物和拟共沸组合物中，六甲基二硅氧烷可以与叔丁醇在室温下任意互溶，因此可以成为均一的组合物。

20 由于第 7 共沸组合物和拟共沸组合物是由上述的六甲基二硅氧烷与叔丁醇组成的共沸组合物和拟共沸组合物，因此可以发挥这些成分各自的特征。也就是说，第 7 共沸组合物和拟共沸组合物同时兼备叔丁醇对油脂等的高溶解力以及六甲基二硅氧烷具有的优良的渗透性和较快的干燥速度，同时水分的混入量少，而且不会使塑料劣化，因此可以说是适合作为洗涤剂的组合物。

25 另外，在作为第 8 洗涤剂的有效成分的共沸组合物和拟共沸组合物(以下简称第 8 共沸组合物和拟共沸组合物)中各成分的构成比优选为：六甲基二硅氧烷 40 ~ 46 重量%和乙酸异丙酯 54 ~ 60 重量%的范围，按照这样的构成比可以获得一种共沸温度为 355 ~ 358K (760mmHg)的共沸组合物或拟共沸组合物。另外，共沸组合物的具体组成比可随条件不同而改变。第 8 共沸组合物和拟共沸组合物可以与第 1 共沸组合物和拟共沸组合物同样的方法获得。

在第 8 共沸组合物和拟共沸组合物中，六甲基二硅氧烷可以与乙酸异丙酯在室温下任意互溶，因此可以成为均一的组合物。由于是以上述的六甲基二硅氧烷与乙酸异丙酯组成的共沸组合物和拟共沸组合物，因此可以发挥这些成分各自的特征。也就是说，第 8 共沸组合物和拟共沸组合物同时兼备乙酸异丙酯对油脂等的高溶解力以及六甲基二硅氧烷具有的优良的渗透性和较快的干燥速度，同时水分的混入量少，而且不会使塑料劣化，因此可以说是适合作为洗涤剂的组合物。因此，使用这样的共沸组合物或拟共沸组合物作为洗涤有效成分，可以获得一种在使用中不会发生实质性液体组成变化，而且脱脂性、洗涤质量、干燥速度、再性能等均优良的洗涤剂，进而可获得一种能够从洗涤开始至干燥为止用一种液体即可实现的洗涤剂。

第 7 和第 8 洗涤剂只要是含有上述的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分即可，不限于单独由本发明的共沸组合物和拟共沸组合物组成的洗涤剂，只要是在不损害洗涤性和干燥性的范围内，也可以与例如其他洗涤剂成分或共沸性稳定剂等混合使用。例如，除了叔丁醇和乙酸异丙酯之外，还可以与其他醇类、酮类、醚类、酯类、胺类、烃类化合物等组合使用。

另外，作为可以添加入第 7 和第 8 洗涤剂中的稳定剂，可以使用上述第 1 至第 6 中记载的稳定剂。另外，第 7 和第 8 洗涤剂也能适用于上述第 1 至第 6 洗涤剂中记载的各种被洗涤物品。

以第 9 共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂的特征在于，其中含有由氟代烃类和溶解度参数在 9 以上或介电常数在 4 以上的极性洗涤剂组成的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分。作为适宜的共沸组合物或拟共沸组合物，可以举出： $C_4F_9OCH_3$  95 ~ 90 重量%和甲醇 5 ~ 10 重量%、 $C_4F_9OCH_3$  94 ~ 89 重量%和甲醇或 IPA 6 ~ 11 重量%、 $C_4F_9OCH_3$  87 ~ 81 重量%和丁酮 13 ~ 19 重量%、 $C_4F_9OCH_3$  71 ~ 64 重量%和甲酸乙酯 29 ~ 36 重量%。

另外，作为可以向第 9 洗涤剂中添加的稳定剂，可以使用上述第 1 至第 6 中记载的稳定剂。另外，第 9 洗涤剂也适用于上述第 1 至第 6 的洗涤剂中记载的各种被洗涤物品。

以上对以第 1 至第 9 的共沸组合物和拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂进行了说明，但是，这些共沸组合物或拟共沸组合物除了可用作洗

涤剂之外，还可用作例如涂料用溶剂、试剂、各种溶剂等用途，而这些组合物本身也可作为共沸组合物或拟共沸组合物使用。

应予说明，在上述第 1 至第 9 洗涤剂中使用的重量比例是使用气相色谱法对混合组合物进行分析，根据获得的成分的峰面积来定量而得的配合比例。气相色谱法的测定按以下所示的条件进行。装置：岛津制作所制 GD - 14A (检测器 TC - D)；柱子：SUS 制 2m × 3 φ，GL サイエンスクロモソルブ(株) WAWDMCS 网眼 60/80；填充剂：Silicon SE - 30 10 %；注入温度：250 ℃；TC - D 温度：250 ℃；初期温度：50 ℃；初期保持时间：0 分钟；升温速度：10 ℃/分钟；最终温度：250 ℃；最终保持时间：0 分钟；电流：100mA；载气和流速：He，49ml/分钟；衰减：64。

下面说明本发明中的洗涤装置。

第 1 洗涤装置，其特征在于，它具有洗涤装置本体和组成控制机构，所说洗涤装置本体是使用在含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂中混合有不燃性或难燃性的氟代烃类而形成的混合洗涤剂，对洗涤对象物进行从洗涤、漂洗和蒸气干燥中选择的至少一个工序的装置；所说组成控制机构用于控制上述混合洗涤剂中的上述低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的组成比的机构。

在第 1 洗涤装置中使用的低分子硅氧烷化合物和氟代烃类，可以使用与上述第 1 洗涤方法中说明的低分子硅氧烷化合物和氟代烃类相同的化合物。另外，本发明中使用的含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂不限于上述低分子硅氧烷化合物单独的洗涤剂，它也可以是由低分子硅氧烷化合物与极性溶剂、烃系溶剂、醚系溶剂、缩醛系溶剂等其他溶剂混合而成的洗涤剂，或者是配合有表面活性剂或亲水性溶剂等各种添加剂的洗涤剂。

上述的低分子硅氧烷化合物具有闪点，在使用含有这样的低分子硅氧烷化合物的洗涤剂时，必须采取包含防止或抑制火灾或者灭火等安全措施。因此在表 4 中示出了代表性的低分子硅氧烷化合物的闪点和沸点。



表 4

溶剂名	闪点 ( K )	沸点 ( K ) .
八甲基环四硅氧烷	328	449
八甲基三硅氧烷	308	426
六甲基二硅氧烷	273	373

此处应说明, 为了使可燃性的溶剂燃烧, 必须要有可燃物(能燃烧的物质)、氧(氧化剂等)、热源(点火的能量), 它们被称为燃烧的 3 要素。为了进行燃烧, 这 3 个要素必须同时存在, 缺少其中的任一要素都不能引起燃烧, 即使已经燃烧也不可能继续。

在可燃性液体开始燃烧时, 存在引火的物质和自燃的物质。所谓引火, 是指在向可燃性液体的表面上施加一个小的起动火舌而将可燃性液体加热时, 由于该热源的作用而产生火焰并开始燃烧的现象。这是由于, 通过加热而使得在液体的表面上产生可燃性气体(蒸气), 当可燃性气体与氧的混合组成达到燃烧范围的下限浓度时, 能够引起着火的最低温度就被称为引火温度或闪点。所谓自燃, 是指即使没有热源, 由于物质的氧化热而自身产生火焰并开始燃烧的现象, 引起该现象的最低温度被称之为自燃温度或自燃点。因此, 为了安全地使用具有易燃性的溶剂, 必须满足以下 3 个条件中的至少一个条件。

(1)在溶剂的蒸气浓度低于燃烧范围下限的条件下使用, 不要加热到闪点以上。

(2)防止热源(例如电火花、摩擦等)的发生。

(3)隔绝氧的来源, 以及

(4)采取灭火对策, 以便进一步提高安全性。

采取上述用于防止和扑灭可燃性溶剂燃烧的措施对于可燃性溶剂的安全使用是有效的, 但是在本发明中, 通过在含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂中混合进不燃性或难燃性的氟代烃类来向洗涤剂(混合洗涤剂)本身赋予不燃性或难燃性, 从而能够安全地使用易燃性的低分子硅氧烷化合物。

也就是说, 在氟代烃类中, 有一部分氟代烃不存在破坏环境和损害健康的问题, 其本身不燃烧, 并且能有效地隔绝环境气氛中的氧。因此,

在使用低分子硅氧烷化合物时，先选择一种能够溶解低分子硅氧烷化合物而且其本身是不燃性或难燃性的氟代烃类，将这种氟代烃类混合进含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂中，将其作为混合洗涤剂使用。可将这样的混合洗涤剂用作不燃性或难燃性洗涤剂。

- 5 上述混合洗涤剂中的不燃性或难燃性的氟代烃类的配合比，根据在洗涤、漂洗或蒸气干燥的任一工序中使用而有所不同，但是优选的配比为，相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，氟代烃类在 10 ~ 10000 重量份的范围内。只要按照相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，配合氟代烃类 10 重量份以上，即可以向混合洗涤剂赋予不燃性或难燃性的性质。
- 10 更优选相对于低分子硅氧烷化合物 100 重量份，氟代烃类的配比在 20 ~ 5000 重量份的范围内。

对于氟代烃类来说，根据其分子结构的不同而可获得具有各种不同沸点的产品，但是本发明中使用的氟代烃类优选基本上是那些沸点在含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂的使用温度以下的化合物。但是考虑到氟代烃类由挥发引起的消耗，在实用上也可以是其沸点与低分子硅氧烷化合物的使用温度大体上相等的化合物。

15

可是，上述那样的低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物，根据使用条件等，使得其中一种成分的消耗比另一种成分的消耗多，因此发生了组成比的变化，从而存在损害不燃性或难燃性的危险。因此在本发明的洗涤装置中具有一个用于控制混合洗涤剂中低分子硅氧烷化合物与氟代烃类组成比的组成控制机构。

20

为了控制低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的组成比，首先必须连续地或断续地测定混合洗涤剂中的低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的组成比。然后，在组成比超出预定范围的情况下，可以通过追加供给不足的成分来不断地维持不燃性或难燃性。

25

由于低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的混合物的比重、折射率、沸点或露点随其组成比而变化，从而可以容易地测定低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的组成比。另外，构成低分子硅氧烷化合物的化学结构骨架的 Si-O 键在波数  $1100\text{cm}^{-1}$  处存在非常高吸光度的特有的红外吸收。因此，通过基于混合洗涤剂蒸气中的 Si-O 键来测定红外吸收的情况，就能测定低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度，从而能够掌握低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的组成比。硅氧烷浓度的测定是使用分散型或非分散型红外线

30

分光光度计，利用内标法或校正曲线法等可以很容易地测定，并很容易地将测得的结果反馈给洗涤剂供给装置。

也就是说，第1洗涤装置中的组成比控制机构可由下列装置构成，例如用于测定混合洗涤剂中的低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的组成比的装置、根据该组成比测定装置的测定结果向混合洗涤剂中供给低分子硅氧烷化合物或氟代烃类的供料装置。作为组成比测定装置，除了可以使用红外线分光光度计之外，还可以例示用于测定混合洗涤剂的比重、折射率、沸点和凝固点中至少一种参数的装置等。

作为低分子硅氧烷化合物之一例的六甲基二硅氧烷的比重、折射率、沸点以及作为氟代烃类之一例的全氟代烃  $C_6F_{14}$  的比重、折射率、沸点示于表5中。另外，上述的低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的混合物的沸点和露点随组成比的变化情况示于图9中，上述混合物的比重随组成比的变化情况示于图10中，而上述混合物的折射率随组成比变化的情况示于图11中。

15 表 5

	比重 (—)	折射率 (—)	沸点 (K)
六甲基二硅氧烷	0.76	1.373	373
全氟代烃 $C_6F_{14}$	1.68	1.251	329

从图9、图10和图11可以看出，通过测定低分子硅氧烷化合物和氟代烃类的混合物的比重、折射率、沸点或露点，可以容易地掌握其组成比。

20 如上所述，在构成使用具有闪点的低分子硅氧烷化合物作为洗涤剂的洗涤装置时，通过将不燃性或难燃性的氟代烃类混合进低分子硅氧烷化合物后再使用，可以向洗涤剂本身赋予不燃性或难燃性的性质，从而能够确保安全性。然后通过再设置一种控制低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的组成比的机构来进一步提高确保上述安全性的可靠性，并且能够有效地使用低分子硅氧烷化合物。

25 本发明的洗涤装置如果同时并用基于上述(1)~(4)的4个条件的常规的防止和抑制火灾的措施或者灭火措施等安全对策，可以进一步提高其安全性。

第2洗涤装置是一种使用含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂的洗涤

装置，其特征在于，它具备一种根据低分子硅氧烷化合物中的 Si-O 键的红外吸收来测定由洗涤剂产生的低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度的测定装置。进而，其特征还在于，它具备洗涤剂的温度调节装置。

5 第 3 洗涤装置是一种使用含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂的洗涤装置，其特征在于，在从洗涤装置的内部、洗涤装置的周围、构成洗涤装置的装置的内部和构成装置的周围中选择的至少一处充入或配置不燃性或难燃性的氟代烃类的气体或液体。

第 4 洗涤装置是一种使用含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂的洗涤装置，其特征在于，它具备将一种由不燃性或难燃性的氟代烃类的气体或液体组成的灭火剂喷射到洗涤装置的至少一部分的喷射装置。其特征还在于，它具备用于驱动上述灭火剂喷射装置的、从火焰检测器、温度检测器和压力检测器中选择的至少一种检测器。

第 2 至第 4 的洗涤装置都是使用含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂的洗涤装置，此处所说的洗涤剂是指含有下列洗涤剂的物质，所说洗涤剂包括：在将附着在洗涤对象物上的污染成分的浓度降低至最小或将其除去时使用的洗涤剂、在将附着在洗涤对象物上的洗涤剂的浓度降低至最小或将其除去时使用的漂洗用洗涤剂以及在将洗涤剂或漂洗用洗涤剂从洗涤对象物上蒸发或除去时使用的蒸气洗涤剂。

20 作为在第 2 至第 4 洗涤装置中使用的低分子硅氧烷化合物，可以使用与上述第 1 洗涤方法中说明的低分子硅氧烷化合物相同的物质。

另外，本发明中使用的洗涤剂不限于低分子硅氧烷化合物单独的洗涤剂，它也可以是由低分子硅氧烷化合物与极性溶剂、烃系溶剂、醚系溶剂、缩醛系溶剂等其他溶剂组成的混合洗涤剂，或者是配合有表面活性剂或亲水性溶剂等各种添加剂的洗涤剂等。本发明在使用以低分子硅氧烷化合物为主成分的洗涤剂的情况下特别有效。

如表 4 所示，上述那些低分子硅氧烷化合物都具有闪点，因此在使用含有这些低分子硅氧烷化合物的洗涤剂时，必须采取包含防止或抑制火灾或者灭火等的上述 4 项安全措施。

30 首先，根据第 1 条件，为了在溶剂的闪点以下使用该溶剂，只要对溶剂进行温度控制即可。但是，对于低分子硅氧烷化合物仅仅进行温度控制还不够充分，还必须将低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度控制在燃烧范围以外。为此，考虑到构成低分子硅氧烷化合物的结构骨架的 Si-O 键在

波数  $1100\text{cm}^{-1}$  处存在吸光度非常高的特有的红外吸收，因此，通过测定基于这种 Si-O 键的作用所引起的红外吸收的情况，就可以测出低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度。

第 2 洗涤装置设置有一种根据上述 Si-O 键在波数  $1100\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收程度来测定低分子硅氧烷化合物蒸气浓度的测定装置，这种低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度测定装置具有非常高的灵敏度，因此能够高精度地将低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度控制在燃烧范围之外。进而，由于并用检测灵敏度高的低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度测定装置和氧浓度测定装置，使得含有易燃性的低分子硅氧烷化合物的洗涤剂处于燃烧范围之外，因此可以更加安全地使用。另外，由于低分子硅氧烷化合物的比热小，因此可以通过例如模糊（フuzzy）控制等，很容易地在低分子硅氧烷化合物的闪点以下进行所说的洗涤操作。

其次，根据第 2 条件，为了防止热源的产生，在使用洗涤剂的作业现场严格禁火，而且安装在洗涤装置上的电器设备皆采用无触点的继电器，以及采用耐压防爆式的电动机等措施，这些都是常规的措施，但是，尽管采取这些措施也不能完全防止热源的产生。另外，根据第 3 条件，必须将氧隔绝，为此，通常已知的方法是充入氮或氩等惰性气体，作为惰性气体，也可以使用氦、氟、氖、氙、氡等。然而，这些在已往采用的惰性气体的气体密度低，容易通过扩散而泄漏，因此非常不经济，同时，还必须在具有气密性的洗涤装置的内部保持正压状态，也就是要不断地供给惰性气体。

本发明者们进行了深入的研究，结果发现，低分子硅氧烷化合物对全氟代烃类、氢氟烃类、氢氟氯烃类、氟碘烃类、氟代醇类、氟代醚类等氟代烃类显示很高的溶解性，并且某些能够完全相互溶解，由于上述氟代烃类的液体和气体通常是不燃性或难燃性的，因此将这类不燃性或难燃性的氟代烃类的气体或液体充入或配置在洗涤装置的内部或周围，或者构成该洗涤装置的装置内部或周围，就能将热源与洗涤剂或其蒸气隔绝，并将氧隔绝。

第 3 洗涤装置是一种基于上述知识的装置，在该洗涤装置的内部、洗涤装置的周围、构成洗涤装置的装置内部和构成装置的周围等区域中的至少一个区域充入或配置有不燃性或难燃性的氟代烃类的气体或液体。由于上述的洗涤装置是指包含各种周边装置在内的装置，因此，上述洗

涤装置的构成装置不限于洗涤槽和干燥装置等主要装置，它还包含液体再生装置、控制设备、驱动设备等电器装置的周边装置在内。另外，下文所述的装置包含洗涤装置及其构成装置在内。

5 通过将上述不燃性或难燃性氟代烃类的例如气体充入电器装置等产生热源的装置内，可以防止热源的产生。通过将不燃性或难燃性氟代烃类的例如气体充入洗涤装置的内部或周围，或者洗涤装置的构成设备的内部或周围，就能隔绝氧气侵入装置内部，并且可以容易地将该装置内部低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度稀释到燃烧界限以外。由于氟代烃类的蒸气压高，容易气化，因此，通过将其配置在装置的内部或周围，即可  
10 可获得如上所述的效果，并且能把从洗涤槽或配管等泄漏的低分子硅氧烷化合物吸收到氟代烃类的液体中而使其不燃化或难燃化，从而能够更安全地使用洗涤装置。

而且，在用氟代烃类使装置内部保持正压状态时，由于氟代烃类的蒸气密度高，难以扩散，因此由于泄漏而造成的损失少，所以是经济的，  
15 同时还由于能够提高装置内部的气密性，因此具有防止氧气从外部周围气氛侵入装置内的效果。

虽然在上述说明中只说明了主要是使用氟代烃类气体的情况，但是也可以将不燃性或难燃性氟代烃类的液体充入包含例如洗涤槽在内的各种构成装置的周围，换言之，构成装置也可以是浸渍在不燃性或难燃性氟  
20 代烃类的液体中的状态，从而可以将低分子硅氧烷化合物与热源或氧气隔绝。第3洗涤装置就是包含这种状态的装置。另外，也可以并用以往使用的惰性气体。

作为在第3洗涤装置中使用的不燃性或难燃性的氟代烃类，可以使用与上述第1洗涤方法中说明的氟代烃类相同的物质。

25 关于第4条件，作为常规的灭火措施，已知的有冷却灭火法、窒息灭火法、除去灭火法、稀释灭火法等，例如，窒息灭火法是一种通过将蒸气密度比氧气大的二氧化碳等惰性气体直接覆盖在燃烧物的表面上，从而隔绝氧气供给的灭火方法，但是，如上所述，低分子硅氧烷化合物对氟代烃类具有很高的溶解性，因此氟代烃类的液体或气体可作为灭火剂  
30 使用。

第4洗涤装置设置有喷射设备，它能将由上述那样的不燃性或难燃性氟代烃类的气体或液体构成的灭火剂喷射到洗涤装置的至少一部分上。

由于低分子硅氧烷化合物与氟代烃类显示很高的溶解性，因此，通过使用由不燃性或难燃性氟代烃类的气体或液体组成的灭火剂，可以终止燃烧的连锁反应，或者可以容易地将可燃性的低分子硅氧烷化合物的蒸气稀释到燃烧界限之外，并同时能隔绝氧气，因此能够灭火。另外，由于其蒸气比二氧化碳等以往使用的惰性气体的密度大，因此可有效地隔绝氧气。而且，由于低分子硅氧烷化合物与氟代烃类显示很高的溶解性，因此氟代烃类的液体本身可以作为灭火剂使用，从而可以获得有效的灭火方法。

10 作为灭火剂使用的不燃性或难燃性的氟代烃类，可以使用与第3洗涤装置中所例示同样的氟代烃类，特别优选是能够产生灭火效果优良的三氟游离基的氟代烃类。

第5洗涤装置是一种与适用于第6洗涤方法的除水干燥装置有关的装置，其特征在于，其中具有使用一种与水具有互溶性，但是与水没有共沸性，而且其蒸发热在100Cal/g以下的液体的除水干燥装置。

15 这种除水干燥装置具有使用三氟乙醇等除水干燥液的除水干燥设备，并且优选是具有能经常地或断续地将混入的水和污染成分从上述的除水干燥液中除去的设备，例如蒸馏设备。这种蒸馏设备也可以并设一种例如吸气器之类的减压装置。由于附设有除水设备，因此可以进行无干燥污斑的最有效的除水干燥。

20 本发明的除水干燥方法和除水干燥装置，不仅包含水置换操作（浸渍、摇动、搅拌、超声波、喷雾），而且也包含干燥操作（热风干燥、离心干燥、蒸气干燥、上提（引上）干燥、真空干燥等），可以有效地使用由三氟乙醇等构成的除水干燥液。

对附图的简单说明

25 图1是模式图，它示出了本发明一个实施例的除水干燥装置的构成。

图2是模式图，它示出了本发明另一个实施例的除水干燥装置的构成。

图3是用于对共沸组合物的配合比例进行定量的校正曲线的一例。

图4是低分子硅氧烷化合物的红外谱图。

30 图5是模式图，它示出了本发明一个实施例的洗涤装置的构成。

图6是模式图，它示出了本发明另一个实施例的洗涤装置的构成。

图7示出了在图6所示的洗涤装置中洗涤槽等的变形例。

图 8 示出了在图 6 所示的洗涤装置中洗涤槽等的另一种变形例。

图 9 示出了低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物的沸点和露点随组成比而变化的情况。

图 10 示出低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物的比重随组成比变化的情况。

图 11 示出了低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合物的折射率随组成比而变化的情况。

用于实施发明的最佳方案

以下根据实施例详细地解释本发明。

10 实施例 1 ~ 34

首先描述在第 1 洗涤方法的漂洗和干燥工序中使用的混合洗涤剂的具体例以及对其特性评价的结果。

首先准备了作为氟代烃类的全氟代烃 ( $C_6F_{14}$ ) 和作为低分子硅氧烷化合物的六甲基二硅氧烷, 将它们按表 7 和表 8 所示的混合比(重量比) 15 85/15 ~ 30/70 的范围混合, 然后向其中配合进表 7 和表 8 所示的极性洗涤剂, 从而制得各种混合洗涤剂。

如此获得的各种混合洗涤剂对污染成分的溶解性及其本身的易燃性按如下方法评价。首先, 以液体石蜡(粘度: 30cSt(298K))作为污染物质的基油, 以异硬脂酸作为油性剂、以氯化石蜡(味の素(株)制)作为 20 高压润滑油添加剂, 以焊剂 SR - 210(低残渣型)(商品名, 千住金属制)作为焊剂, 将这些物料分别按 5 重量% 的浓度添加入 200g 的混合洗涤剂中, 然后以目视法观察其状态并研究其溶解性。对溶解性的评价按如下方式定义, 表 7 和表 8 中分别记载了各种评价结果。

[污染物溶解性]

25 ○: 添加后, 在 30 秒以内完全溶解

○: 添加后, 在 30 ~ 60 秒以内完全溶解

△: 添加后, 在 60 秒以上溶解

X: 污染物不溶解

另外, 按照 JIS - K - 2265 的方法, 使用泰格密闭式闪点测定器和 30 克利弗兰德开放式闪点测定器来测定各种混合洗涤剂的闪点, 然后据此来评价其易燃性。作为易燃性评价结果的不燃性或难燃性按如下方式定义, 表 7 和表 8 中分别记载了这些评价结果。



[闪点测定]

不燃: 使用泰格密闭式和克利弗兰德开放式闪点测定器均不能测出其闪点者。

难燃: 在泰格密闭式或克利弗兰德开放式闪点测定器中, 其中有一种不能测出其闪点者。

表 7

	MM/PFC*	极性洗涤剂						污染物质				易燃性
		(混合比/ 重量)	种类	量 (wt%)	δ值	介电 常数 25℃	偶极矩	油分			焊剂	
								基础油	油性剂	高压润滑 油添加剂		
实例	1	15/85	丙酮	5	9.62	20.70	2.69	○	○	×	×	不燃性
	2	15/85	丁酮	15	9.45	18.51	2.76	○	○	×	×	不燃性
	3	30/70	四氢呋喃	15	—	7.58	1.70	○	○	△	×	难燃性
	4	40/60	叔戊醇	13	—	5.82	1.7	○	○	△	○	难燃性
	5	40/60	四氢呋喃	15	—	5.44	1.87	○	○	△	○	难燃性
	6	40/60	1,2-二甲 氧基乙烷	15	—	5.50	1.79	○	○	△	○	难燃性
	7	40/60	乙酸	14	—	6.15	1.68	○	○	△	○	难燃性
	8	40/60	甲酸异丁 酯	13	—	6.41	1.88	○	○	△	○	难燃性
	9	40/60	乙酸丁酯	15	8.43	5.01	1.84	○	○	○	○	难燃性
	10	40/60	丙酸乙酯	15	8.77	5.65	1.74	○	○	○	○	难燃性
	11	40/60	乙酸乙酯	15	—	6.02	1.88	○	○	○	○	难燃性
	12	40/60	乙酸丙酯	13	8.80	6.002	1.78	○	○	○	○	难燃性
	13	40/60	乙硫醚	14	—	5.72	1.61	○	○	○	○	难燃性
	14	40/60	吡啶	14	—	5.8	1.13	○	○	○	○	难燃性
	15	50/50	吗啉	16	—	7.42	1.5	○	○	○	○	难燃性
	16	50/50	三氟乙酸	13	—	8.55	2.28	○	○	○	○	难燃性
	17	60/40	2-丙醇	12	11.94	20.3	1.68	○	○	○	△	难燃性

\*： MM = 六甲基二硅氧烷

PFC = 全氟代烃 (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)

偶极矩的单位： D

表 8

	MM/PFC*	极性洗涤剂						污染物质				易燃性
		(混合比/ 重量)	种类	量 (wt%)	δ值	介电 常数 25℃	偶极矩	油分			焊剂	
								基础油	油性剂	高压润滑 油添加剂		
实 施 例	18	60/40	3-戊酮	12	—	19.77	2.70	○	○	○	△	难燃性
	19	60/40	2-己酮	14	8.71	16.43	2.66	○	○	○	○	难燃性
	20	60/40	异丙叉丙 酮	14	—	15.6	2.84	○	○	○	○	难燃性
	21	60/40	2-甲氧 基乙醇	11	—	16.93	2.04	○	○	○	△	难燃性
	22	60/40	乙二胺	16	—	12.6	1.90	○	○	○	○	难燃性
	23	70/30	1-丙醇	20	12.18	22.2	1.657	○	○	○	○	344K
	24	70/30	2-戊酮	20	8.76	21.96	2.70	○	○	○	○	333K
	25	70/30	丁腈	20	—	20.3	3.57	○	○	○	○	346K
	26	70/30	异丁腈	20	—	20.4	3.61	○	○	○	○	346K
	27	70/30	硝基乙烷	18	—	28.06	3.70	○	○	○	○	349K
	28	70/30	丙腈	15	10.73	29.7	3.57	○	○	○	○	338K
	29	70/30	硝基甲烷	10	12.7	35.87	3.46	○	○	○	△	351K
	30	70/30	乙腈	8	12.71	37.5	3.44	○	○	○	△	328K
	31	15/85	乙酸乙酯	5	—	6.02	1.88	○	○	○	×	不燃性
32	30/70	乙醇	14	12.78	23.8	1.68	○	○	○	△	难燃性	
33	30/70	丁胺	14	8.66	4.88	1.20	○	○	○	○	难燃性	
34	30/70	噻吩	15	—	27.05	0.52	○	○	○	△	难燃性	

\*: MM = 六甲基二硅氧烷

PFC = 全氟代烃 (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)

偶极矩的单位: D

5

实施例 35 ~ 39 和比较例 1 ~ 3

下面描述第 1 洗涤方法的具体例及其评价结果。

在一块梳形基板 (JIS - Z - 31972 型) 上 フラクサー 涂布焊剂 CRV - 5V (RA 型, 商品名, 田村化研制), 在预热温度 373 ~ 393K 下除

去溶剂，然后在 503 ~ 533K 熔烧 30 秒。将此梳形基板作为评价用样品，使用表 9 所示洗涤剂、漂洗剂和蒸气洗涤剂，在洗涤温度 313K、超声波输出功率 400W/28kHz、洗涤时间 5 分 - 2 槽的条件下将上述梳形基板的焊剂洗去，然后在漂洗时间 5 分 - 2 槽的条件下进行漂洗，然后进行蒸气干燥（只有比较例 1 采用热风干燥）。

在经过上述洗涤后，测定离子残渣、绝缘电阻、白色残渣和干燥时间，评价洗净性和干燥性。另外，对各种蒸气洗涤剂按照与实施例 1 同样的方法评价其易燃性。将这些评价结果示于表 10 中。

从表 10 所示评价结果可以看出，与比较例进行的洗涤相比，使用本发明的洗涤剂进行的洗涤显示出离子残渣量少、绝缘电阻值高、无白色残渣、而且干燥时间短，可以获得优良的洗净性和干燥性。

表 9

		洗涤剂	漂洗剂	蒸气洗涤剂
实 施 例	35	二乙二醇单丁醚	六甲基二硅氧烷(95) 丙酮(5)	全氟代烃[C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> ](77) 六甲基二硅氧烷(19) 丙酮(4)
	36	乳酸丁酯	—	全氟代烃[C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> ](74) 六甲基二硅氧烷(18) 乙酸乙酯(8)
	37	二乙二醇单丁醚(60) 丙二醇单甲醚(40)	八甲基环四硅氧烷 (90) 丙酮(10)	全氟代烃[C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> ](90) 六甲基二硅氧烷(9) 丙酮(1)
	38	乙酸乙酯	氢氟烃[C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub> ] (95) IPA(5)	←
	39	3,5,5 - 三甲基己醇	全氟吗啉(40) 氢氟烃[C <sub>5</sub> H <sub>1</sub> F <sub>11</sub> ](40) 六甲基二硅氧烷(15) 乙醇(5)	←
比 较 例	1	异丙醇	水	(热风干燥)
	2	异构链烷烃(90) 八甲基环四硅氧烷 (5) 二乙二醇单丁醚(5)	八甲基环四硅氧烷	全氟代烃[C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> ]
	3	丙二醇单乙醚	异构链烷烃	六甲基二硅氧烷

\*: ( ) 内的数值表示重量份。

箭头←表示与左样相同的内容。表 10 以后的表也相同。

表 10

		离子残渣量 ( $\mu\text{g NaCl}/\text{in}^2$ )	绝缘电阻值 ( $\times 10^{13}\Omega$ )	白色残渣	干燥时间 (秒)	蒸气洗涤剂的易燃性	臭氧破坏系数
实 施 例	35	3.2	1.0	0/20	30	难燃性	0
	36	4.0	3.0	0/20	60	难燃性	0
	37	2.1	5.3	0/20	26	不燃性	0
	38	3.3	2.1	0/20	23	不燃性	0
	39	2.4	1.9	0/20	25	不燃性	0
比 较 例	1	4.1	0.05	9/20	>2000	—	0
	2	13.9	0.15	15/20	25	不燃性	0
	3	9.8	0.9	7/20	41	273K*	0

\*: 用泰格密闭式获得的值

实施例 40 ~ 46 和比较例 4 ~ 6

5 在一块大小为  $30\text{mm} \times 30\text{mm} \times 1\text{mm}$  的钢板上涂布锭子油 3g，在 423K 的加热炉中溶烧 48 小时以制备试验片。将附着在该试验片上的油脂洗去（超声波洗涤），然后进行漂洗和干燥，使用表 11 所示的洗涤剂、漂洗剂和蒸气洗涤剂，或者按照表 11 所示的干燥条件实施，测定洗涤后试验片上残留的油量和干燥时间。将洗涤后的试验片浸渍于 150ml 的四氯化碳中，加超声波以将残留油分提取出来。使用一种油分浓度测定计（株）堀场制作所制 OCMA - 220）来测定所获的提取液以调查残留的油量。另外，对于各种蒸气洗涤剂（在进行蒸气干燥以外的干燥时为漂洗剂）与实施例 1 同样地进行易燃性的评价。这些评价结果示于表 12 中。

15 实施例 47 ~ 50

对第 2 洗涤方法的评价结果与本发明的洗涤剂一起进行描述。

以实施例 40 中使用的试验片作为评价用试验片，除了使用表 11 所示的洗涤剂、漂洗剂、蒸气干燥剂之外，其余按照与实施例 40 同样的条件和方法进行洗涤、漂洗和蒸气干燥，然后进行洗净性的评价。评价结果示于表 12 中。

20 如上所述，使用本发明的洗涤剂、第 1 和第 2 洗涤方法，可以获得能

与氟里昂系溶剂或含氯系溶剂相匹敌的对各种污染成分的除去性，并且还能获得良好的干燥性。因此，可以提供一种能够取代使用氟里昂系溶剂或含氯系溶剂的洗涤方法，适用于洗涤印刷线路板、实装部件等电子部件或金属部件等物品的洗涤方法。

表 11

	洗涤剂	漂洗剂	蒸气洗涤剂
实 施 例	40 正己醇	氟氯代烃*1(90) 八甲基三硅氧烷(5) IPA(5)	(热风干燥)
	41 丙二醇单乙醚	六甲基二硅氧烷(95) IPA(5)	(自然干燥)
	42 3-甲氧基-3-甲基- 1-丁醇(50) 乳酸乙酯(50)	全氟代烃*2(28) 六甲基二硅氧烷(67) 乙酸丁酯(5)	(真空干燥)
	43 2-甲基环己醇	全氟代烃*2(40) 六甲基二硅氧烷(40) IPA(20)	←
	44 丙酮(30) 乙醇(70)	全氟代烃*2(78) 异构链烷烃(19) 丙酮(1) 乙醇(2)	(热风干燥)
	45 异戊醇	六甲基二硅氧烷(95) 甲醇(5)	氟碘烃[C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I](57) 六甲基二硅氧烷(40) 丙酮(3)
	46 乙酸乙酯	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub> (50) 丙酮(50)	←
	47 乳酸乙酯	—	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub> (90) 六甲基二硅氧烷(5) 乙酸乙酯(5)
	48 二乙二醇单丁醚	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub> (100)	(自然干燥)
	49 二丙二醇单甲醚	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (100)	←
50 二丙二醇二甲醚	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (90) 六甲基二硅氧烷(10)	(自然干燥)	
比 较 例	4 异构链烷烃	异构链烷烃(90) 丙酮(10)	全氟代烃[C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> ]
	5 CFC113(96) 乙醇(4)	←	←
	6 (未洗涤)		



\* : ( ) 内的数值表示重量份,

\*1:  $C_5H_2F_{10}$ ;

\*2:  $C_6F_{14}$

5

表 12

		残留的油量 (mg/g)	干燥时间 (秒)	臭氧破坏 系数	易燃性
实 施 例	40	0.010	41	0	不燃性*1
	41	0.006	73	0	275K*1
	42	0.031	35	0	难燃性*1
	43	0.026	22	0	难燃性*2
	44	0.001	39	0	难燃性*1
	45	0.018	27	0	难燃性*2
	46	0.015	35	0	293K*2
	47	0.028	28	0	难燃性*2
	48	0.009	25	0	不燃性*1
	49	0.024	36	0	不燃性*2
比 较 例	50	0.017	42	0	难燃性*1
	4	0.153	21	0	不燃性*2
	5	0.025	32	0.8	不燃性*2
	6	0.686	—	0	—

\*1: 漂洗剂的易燃性 (闪点按泰格密闭式测定)

\*2: 蒸气洗涤剂的易燃性

10

实施例 51 ~ 84

下面对第 3 和第 4 洗涤方法的实施例与本发明的洗涤剂一起进行说明。

首先准备好作为氟代烃类的全氟代烃 ( $C_6F_{14}$ ) 和作为低分子硅氧烷化合物的六甲基二硅氧烷, 将它们按表 13 和表 14 所示的混合比 (重量

15

比) 85/15 ~ 30/70 的范围混合, 并向其中加入表 13 和表 14 所示的极性洗涤剂, 以此调制成各种洗涤剂。

按照与实施例 1 同样的条件和方法评价如此获得的各种洗涤剂的对污染物成分的溶解性与易燃性。评价结果分别示于表 13 和表 14 中。

5

表 13

	MM/PFC*	极性洗涤剂						污染物质				易燃性
		(混合比/ 重量)	种类	量 (wt%)	δ 值	介电 常数 25 °C	偶极矩	油分			焊剂	
								基础油	油性剂	高压润滑 油添加剂		
实	51	15/85	丙酮	5	9.62	20.70	2.69	○	○	×	×	不燃性
	52	15/85	丁酮	15	9.45	18.51	2.76	○	○	×	×	不燃性
	53	30/70	四氢呋喃	15	—	7.58	1.70	○	○	△	×	难燃性
	54	40/60	叔戊醇	13	—	5.82	1.7	○	○	△	○	难燃性
	55	40/60	四氢呋喃	15	—	5.44	1.87	○	○	△	○	难燃性
	56	40/60	1,2-二甲 氧基乙烷	15	—	5.50	1.79	○	○	△	○	难燃性
	57	40/60	乙酸	14	—	6.15	1.68	○	○	△	○	难燃性
	58	40/60	甲酸异丁 酯	13	—	6.41	1.88	○	○	△	○	难燃性
	59	40/60	乙酸丁酯	15	8.43	5.01	1.84	○	○	○	○	难燃性
	60	40/60	丙酸乙酯	15	8.77	5.65	1.74	○	○	○	○	难燃性
例	61	40/60	乙酸乙酯	15	—	5.2	1.74	○	○	○	○	难燃性
	62	40/60	乙酸丙酯	13	8.80	6.002	1.78	○	○	○	○	难燃性
	63	40/60	乙硫醚	14	—	5.72	1.61	○	○	○	○	难燃性
	64	40/60	吡啶	14	—	5.8	1.13	○	○	○	○	难燃性
	65	50/50	吗啉	16	—	7.42	1.5	○	○	○	○	难燃性
	66	50/50	三氟乙酸	13	—	8.55	2.28	○	○	○	○	难燃性
	67	60/40	2-丙醇	12	11.94	20.3	1.68	○	○	○	△	难燃性

\*: MM = 六甲基二硅氧烷  
 PFC = 全氟代烃 ( C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> )  
 偶极矩的单位: D

表 14

	MM/PFC*	极性洗涤剂					污染物质				易燃性	
		(混合比/ 重量)	种类	量 (wt%)	$\delta$ 值	介电 常数 25 °C	偶极矩	油分				焊剂
								基础油	油性剂	高压润滑 油添加剂		
实 施 例	68	60/40	3 - 戊酮	12	—	19.77	2.70	○	○	○	△	难燃性
	69	60/40	2 - 己酮	14	8.71	16.43	2.66	○	○	○	○	难燃性
	70	60/40	异丙叉丙 酮	14	—	15.6	2.84	○	○	○	○	难燃性
	71	60/40	2 - 甲氧 基乙醇	11	—	16.93	2.04	○	○	○	△	难燃性
	72	60/40	乙二胺	16	—	12.6	1.90	○	○	○	○	难燃性
	73	70/30	1 - 丙醇	20	12.18	22.2	1.657	○	○	○	○	344K
	74	70/30	2 - 戊酮	20	8.76	21.96	2.70	○	○	○	○	333K
	75	70/30	丁腈	20	—	20.3	3.57	○	○	○	○	346K
	76	70/30	异丁腈	20	—	20.4	3.61	○	○	○	○	346K
	77	70/30	硝基乙烷	18	—	28.06	3.70	○	○	○	○	349K
	78	70/30	丙腈	15	10.73	29.7	3.57	○	○	○	○	338K
	79	70/30	硝基甲烷	10	12.7	35.87	3.46	○	○	○	△	351K
	80	70/30	乙腈	8	12.71	37.5	3.44	○	○	○	△	328K
	81	15/85	乙酸乙酯	5	—	6.02	1.88	○	○	○	×	不燃性
	82	30/70	乙醇	14	12.78	23.8	1.68	○	○	○	△	难燃性
	83	30/70	丁胺	14	8.66	4.88	1.20	○	○	○	○	难燃性
84	30/70	噻吩	15	—	27.05	0.52	○	○	○	△	难燃性	

\*: MM = 六甲基二硅氧烷

PFC = 全氟代烃 (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)

5

偶极矩的单位: D

实施例 85 ~ 91 和比较例 7 ~ 12

以实施例 35 中使用的梳形基板作为评价用样品, 使用表 15 中所示的实施例 85 ~ 91 的各种洗涤剂以及表 16 中所示的比较例 7 ~ 12 的各种

洗涤剂，按照与实施例 35 同样的条件和方法进行洗涤和漂洗，按照表 15 和表 16 中所示的条件进行干燥。在以蒸气干燥进行干燥的例子中，使用与洗涤工序中和漂洗工序中使用的洗涤剂同样组成的洗涤剂作为蒸气洗涤剂。在比较例 11、12 中分别使用表 16 所示的洗涤剂、漂洗剂和蒸气洗涤剂并同样地实施从洗涤至干燥的全过程。

在经过上述的洗涤后，测定离子残渣、绝缘电阻和白色残渣，以此评价其洗净性。另外，与实施例 1 同样地评价各种洗涤剂的易燃性。将这些评价结果示于表 17 中。

从表 17 的评价结果可以看出，与比较例的洗涤相比，使用本发明的洗涤剂进行洗涤，离子残渣量少、绝缘电阻值高而且没有白色残渣，可以获得良好的洗净性和干燥性。

表 15

		洗涤剂组成 (重量份)						干燥方法
		氢代烃		低分子硅氧烷		极性溶剂		
		种类	量	种类	量	种类	量	
实 施 例	85	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	60	MM	40	IPA	10	蒸气
	86	C <sub>5</sub> H <sub>1</sub> F <sub>11</sub>	95	MDM	5	乙醇	10	热风
	87	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	40	MM	20	丙酮	10	自然
		C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	40					
	88	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	30	MM	70	甲醇	10	真空
	89	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	84	—	—	MEK	16	蒸气
	90	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	50	—	—	丙酮	50	蒸气
	91	—	—	MM	50	丙酮	50	蒸气

\*: MM = 六甲基二硅氧烷

MDM = 八甲基三硅氧烷

表 16

		洗涤剂	漂洗剂	蒸气洗涤剂
比	7	六甲基二硅氧烷		/蒸气干燥
	8	IPA		/蒸气干燥
	9	全氟代烃[C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> ]		/蒸气干燥
较	10	CFC113(96)+乙醇(4)		/蒸气干燥
例	11	异构链烷烃(90) 八甲基环四硅氧烷(5) 二乙二醇单丁醚(5)	八甲基环四硅氧烷 (100)	全氟代烃[C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> ](100)
	12	丙二醇单乙醚(100)	异构链烷烃(100)	六甲基二硅氧烷(100)

( ) 内的单位表示重量份。

表 17

5

		离子残渣量 ( $\mu\text{g NaCl}/\text{in}^2$ )	绝缘电阻值 ( $\times 10^{13}\Omega$ )	白色残渣	易燃性	臭氧 破坏系数
实 施 例	85	3.2	5.8	0/20	难燃性	0
	86	1.9	9.1	0/20	不燃性	0
	87	4.2	3.0	0/20	难燃性	0
	88	4.0	1.5	0/20	难燃性	0
	89	1.6	7.2	0/20	难燃性	0
	90	1.5	8.8	0/20	293K	0
比 较 例	91	3.5	2.0	0/20	277K*1	0
	7	13.0	0.08	15/20	273K*1	0
	8	4.0	0.05	10/20	284.7K*1	0
	9	19.0	0.01	20/20	不燃性	0
	10	9.8	1.0	5/20	不燃性	0.8
	11	13.9	13.9	15/20	不燃性*2	0
	12	9.8	9.8	7/20	273K*2	0

\*1: 按泰格密闭式获得的值

\*2: 蒸气洗涤剂的易燃性(闪点是按泰格密闭式获得的值)

### 实施例 92 ~ 106 和比较例 13 ~ 16

在一块大小为 30mm × 30mm × 1mm 的钢板上涂布锭子油 3g，在 423K 的加热炉中焙烧 48 小时以制备试验片。将附着在该试验片上的油脂洗去（超声波洗涤），洗涤时使用表 18 中所示的实施例 92 ~ 106 的各种洗涤剂 5 和与表 16 中所示的比较例 7 ~ 10 同样的洗涤剂（比较例 13 ~ 16），然后测定洗涤后残留在试验片上的油量。将洗涤后的试验片浸渍在 150ml 的四氯化碳中，施加超声波以提取出残留的油分。用油分浓度测定计（（株）堀场制作所制 OCMA - 200）测定该提取液，以调查残留的油量。另外，与实施例 51 同样地评价各洗涤剂的易燃性。将这些评价结果示于表 19 中。 10

如上所述，使用本发明的洗涤剂或第 3 和第 4 洗涤方法的洗涤剂，可以获得能与氟里昂系溶剂或含氟系溶剂相匹敌的对各种污染成分的除去性和干燥性。因此，可以提供一种能在从洗涤或漂洗直至干燥的宽范围内的工艺中使用的洗涤剂。另外，由于使用这样的洗涤剂，因此可以提供一种能够取代使用氟里昂系溶剂或含氟系溶剂的洗涤方法合适洗涤方法，以适用于洗涤印刷线路板、实装部件等的电子部件或金属部件等物品的。 15

表 18

		洗涤剂组成 (重量份)						干燥 方法
		氟代烃		低分子硅氧烷		极性溶剂		
		种类	量	种类*	量	种类	量	
实 施 例	92	C <sub>5</sub> F <sub>14</sub>	90	MM	20	丙酮	4	蒸气
	93	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	80	MM	20	乙酸乙酯	5	蒸气
	94	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	80	MM	15	乙酸丁酯	2	蒸气
				MDM	5	丙酮	2	
	95	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	10	MM	90	IPA	5	蒸气
	96	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	90	MM	5	叔丁醇	5	蒸气
	97	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	90	MM	5	乙酸异丙酯	5	蒸气
	98	C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	85	MM	11	叔丁醇	12	蒸气
	99	C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	89	MM	11	乙酸异丙酯	11	蒸气
	100	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> NO	90	MM	5	叔丁醇	5	蒸气
	101	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> NO	90	MM	5	乙酸异丙酯	5	蒸气
	102	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	93	—	—	甲醇	7	蒸气
	103	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	91	—	—	乙醇	9	蒸气
	104	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	92	—	—	IPA	8	蒸气
	105	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	86	—	—	三氟乙醇	14	蒸气
	106	C <sub>8</sub> F <sub>18</sub>	80	MM	20	—		蒸气

\*: MM = 六甲基二硅氧烷

MDM = 八甲基三硅氧烷

表 19

		残留的油量 (mg/g)	易燃性	臭氧 破坏系数
实	92	0.005	难燃性	0
	93	0.010	难燃性	0
	94	0.007	难燃性	0
	95	0.009	难燃性	0.025
	96	0.011	不燃性	0
	97	0.009	不燃性	0
施	98	0.004	298K	0
	99	0.006	296K	0
	100	0.014	不燃性	0
	101	0.012	不燃性	0
	102	0.008	难燃性	0
	103	0.006	难燃性	0
	104	0.006	难燃性	0
	105	0.009	不燃性	0
	106	0.098	难燃性	0
比 较 例	13	0.051	273K*1	0
	14	0.018	284.7K*1	0
	15	0.698	不燃性	0
	16	0.007	不燃性	0.8

\*1: 按泰格密封式获得的值

#### 实施例 107

5 下面对第 5 洗涤方法的实施例与本发明的洗涤剂一起进行说明。

首先准备作为低分子硅氧烷化合物的六甲基二硅氧烷和作为氟代烃类的全氟己烷。然后将上述六甲基二硅氧烷 30 重量份和全氟己烷 70 重量份混合，以此制备混合洗涤剂。

按照 JIS - K - 2265 的方法，通过使用泰格密闭式闪点测定器和克  
10 利弗兰德开放式闪点测定器测定闪点来评价该混合洗涤剂的闪点，据此



来确认其不燃性（也就是在泰格密闭式和克利弗兰德开放式中任何一种皆测不出闪点）。

然后，为了防止上述混合洗涤剂的组成比变化，将其灌装入一种以碳酸气为喷射剂的喷射罐中。另一方面，准备一种涂布有硅氧烷系压型油 YF33（商品名，东芝硅氧烷（株）制）的不锈钢试验板作为洗涤对象物，将混合洗涤剂由上述喷射罐吹喷到不锈钢试验板上以进行洗涤。

在上述的洗涤操作之前和之后分别使用油分计（（株）堀场制作所制 OCMA - 220）进行油分（洗涤之后为残留油分）的定量，同时进行外观观察，以评价其洗净能力。将这些油分的定量结果与外观观察结果示于表 20 中

表 20

	油分量 (μl/个)	外观
洗涤前	200	×
洗涤后	0.2	○

由表 20 可以确认，由于用喷射罐吹喷了低分子硅氧烷化合物与氟代烃类的混合洗涤剂，因此可以获得良好的洗净性。另外，在将灌装有上述混合洗涤剂的喷射罐长期保存后再评价该混合洗涤剂的洗净性和燃烧性（不燃性）皆没有变化。

#### 实施例 108

首先，准备作为低分子硅氧烷化合物的八甲基三硅氧烷和作为氟代烃类的  $C_5F_{11}NO$  以及作为其他成分的异丙醇。然后将 10 重量份八甲基三硅氧烷、80 重量份  $C_5F_{11}NO$  和 10 重量份异丙醇一起混合，从而制得混合洗涤剂。

按照 JIS - K - 2265 的方法，使用泰格密闭式闪点测定器和克利弗兰德开放式闪点测定器测定该混合洗涤剂的闪点，以此评价其闪点并确认其不燃性（也就是在泰格密闭式和克利弗兰德开放式中任何一种皆测不出闪点）。

然后，为了防止上述混合洗涤剂的组成比变化，将其灌装入一种以  $N_2$  气作为喷射剂的喷射罐中。另一方面，准备一块涂布有作为油性剂的异硬脂酸的铜试验板作为洗涤对象物，将混合洗涤剂由上述喷射罐喷射到铜试验板上以进行洗涤。

接着，在上述的洗涤操作之前和之后，分别使用油分计（（株）堀场制作所制 OCMA 220）进行油分（洗涤之后为残留油分）的定量，同时进行外观观察，以评价其洗净能力。将这些油分的定量结果与外观观察结果示于表 21 中。

5

表 21

	油分量 (μl/个)	外观
洗涤前	300	×
洗涤后	0.1	○

由表 21 可以确认，由于用喷射罐吹喷了低分子硅氧烷化合物、氟代烃类和异丙醇的混合洗涤剂，因此可以获得良好的洗净性。另外，在将灌装有上述混合洗涤剂的喷射罐长期保存后再评价该混合洗涤剂的性能时，确认其洗净性和燃烧性（不燃性）皆没有变化。

如上所述，按照第 5 洗涤方法，把低分子硅氧烷化合物与氟代烃类混合而获得了不燃性或难燃性的混合洗涤剂，并灌装入密闭容器中保存和使用，故不会损害混合洗涤剂的不燃性或难燃性的性质和洗净性能等，因此可以在长时间内安全而且有效地使用含有低分子硅氧烷化合物的混合洗涤剂。

实施例 109 和比较例 17、18

下面对第 6 洗涤方法的实施例与本发明的洗涤剂一起进行说明。

将一块研磨水洗后的玻璃透镜浸渍于三氟乙醇中，以便将附着的纯水除去。然后，按照 5mm/分钟的提升速度将透镜一边提升，一边干燥。在进行这种除水干燥后，按照下述方法求出水分除去率，同时以目视法和扫描型电子显微镜观察干燥后的状态（表面状态和干燥污斑的有无），以此进行干燥后的外观检查。将这些评价结果示于表 22 中。

水分除去率按下述方法测定，首先把经过三氟乙醇除水干燥后的透镜移放入无水乙醇中以使残留的水分溶解，按照卡尔—费希尔法定量分析该水分（Ag），另一方面，按照同样的方法定量分析没有进行过三氟乙醇除水干燥时的水分（Bg），然后根据下式求出水分除去率。

$$\text{水分除去率}(\%) = \{(B - A)/B\} \times 100$$

另外，作为与本发明的比较例，将与实施例 1 同样的除水干燥对象物（玻璃透镜）用 CFC113/表面活性剂系（非离子表面活性剂 0.5 重量份）

进行除水和用 CFC113 进行提升干燥（比较例 17），以及用 IPA 进行除水干燥（比较例 18）。然后，与实施例 109 同样地算出水分除去率和进行干燥后的外观检查。将这些结果一起示于表 22 中。

5

表 22

		实施例 109	比较例 17	比较例 18
除水干燥液		三氟乙醇	CFC113/表面活性剂	IPA
水分除去率		100 %	100 %	100 %
外观	目视	○	○	○
	SEM 观察	○	△（表面活性剂的残留）	○

实施例 110 和比较例 19、20

下面对第 6 洗涤方法和第 5 洗涤装置一起进行说明。

首先，作为本发明一个实施例的除水干燥装置，准备了图 1 所示构成的装置。图 1 所示的除水干燥装置具有水洗工序 A 和除水干燥工序 B 两部分设备，其中，水洗工序 A 包含 2 槽的水洗槽 101、101；除水干燥工序 B 包含除水干燥槽 104，其作用是收容由三氟乙醇组成的除水干燥液 102，利用加热器 103 来使三氟乙醇 102 升温气化，从而产生三氟乙醇 102 的蒸气 102a。除水干燥槽 104 内的除水干燥液 102 每过 1 小时即送入蒸馏器 105 中，在其中通过蒸馏操作除去水分而获得再生后，再送回除水干燥槽 104 内重新用于产生蒸气 102a。在图 1 所示的除水干燥装置中，由于由三氟乙醇组成的除水干燥液 102 蒸气的作用，从而能够进行水置换和干燥。

使用上述图 1 所示的除水干燥装置，对作为除水干燥对象物 106 的镀铬处理后的玻璃滤光片（10 片/每筐）连续进行 100 次的水洗 A 和除水干燥 B 的操作。对于第 100 次的除水干燥品，与实施例 109 同样地算出水分除去率和进行干燥后的外观检查。这些评价结果示于表 23 中。

另外，作为与本发明对比的比较例，除了使用全氟己烷与三氟乙醇的混合液作为除水干燥液之外，与实施例 109 同样地使用图 1 所示的除水干燥装置，对一种与实施例 110 同样的镀铬处理后的玻璃滤光片连续进行 100 次的水洗和除水干燥操作（比较例 19）。另外，除了使用 IPA 作

为除水干燥液以外，同样地对镀铬处理后的玻璃滤光片连续进行 100 次的水洗和除水干燥操作（比较例 20）。对这些第 100 次的除水干燥品与实施例 109 同样地算出水分除去率和进行干燥后的外观检查，将这些评价结果合并于表 23 中。

5

表 23

		实施例 110	比较例 19	比较例 20
除水干燥液		三氟乙醇	全氟己烷 + 三氟乙醇	IPA
水分除去率		100 %	96 %	100 %
外观	目视	○	×	○
	SEM 观察	○	×	△（干燥污斑）

由表 23 可以看出，按照使用三氟乙醇作为除水干燥液的实施例 110，在进行 100 次的除水干燥后，其水分除去率和干燥质量皆优良，与此相反，按照使用全氟己烷与三氟乙醇的混合液比较例 19，不仅干燥质量低，而且其水分除去率也低；另外，按照使用 IPA 的比较例 20，由于干燥污斑的产生而使干燥质量低。可以认为，这是由于水不能从 IPA 中除去；从而导致水在 IPA 中积蓄，进而使 IPA 的蒸发热增高的缘故。

实施例 111 ~ 114 和比较例 21、22

15 作为本发明另一个实施例的除水干燥装置，使用图 2 所示构成的装置。图 2 所示的除水干燥装置具有水洗工序 A、除水工序 C 和蒸气干燥工序 D 三部分设备，其中，水洗工序 A 包含 2 槽的水洗槽 201、201；除水工序 C 包含用于收容由三氟乙醇组成的除水干燥液 202 的 2 槽型浸渍除水槽 207、207，将除水干燥的对象物 206 浸渍于除水槽干燥液 202 中以进行除水（水置换）；蒸气干燥工序 D 包含蒸气干燥槽 208，其作用是收容由三氟乙醇组成的除水干燥液 202，利用加热器 203 来使三氟乙醇 202 升温气化，从而产生三氟乙醇 202 的蒸气 202a。浸渍除水槽 207 和蒸气干燥槽 208 内的除水干燥液 202 二者都连续地送入蒸馏器 205，在其中通过蒸馏操作除去水分而获得再生后，再送回蒸气干燥槽 208 内重新用于产生蒸气 202a。

25 使用上述图 2 所示的除水干燥装置，对研磨后的多角棱镜（30 片/

每筐)连续进行300次的水洗A、除水C和蒸气干燥D的工序。所用的蒸气干燥时间为5分钟。对于第300次的除水干燥品,与实施例109同样地算出其水分除去率和进行干燥后的外观检查。另外,按照图2,实施例112是在除水工序C中使用三氟乙醇并在蒸气干燥工序D中使用氢氟乙醚;实施例113是在除水工序C中使用三氟乙醇与氢氟乙醚的混合物并在蒸气干燥工序D中使用氢氟乙醚;实施例114是在除水工序C中使用三氟乙醇并在蒸气干燥工序D中使用六甲基二硅氧烷,它们皆与实施例109同样地进行除水干燥。将这些评价结果示于表24中。

另外,作为与本发明对比较例,除了使用CFC113/表面活性剂系(非离子型表面活性剂0.5重量份)作为除水液以及使用CFC113作为蒸气干燥液以外,其余与实施例111同样地使用图2所示的除水干燥装置,对与实施例111同样的研磨后的多角棱镜连续地进行300次的水洗、除水和蒸气干燥工序。进行反复的除水干燥(比较例21)。另外,除了使用IPA作为除水干燥液以外,其余同样地对研磨后的多角棱镜连续地进行300次的水洗、除水和蒸气干燥工序(比较例22)。对这些第300次的水洗干燥品,与实施例1同样地算出水分除去率和进行干燥后的外观检查。将这些评价结果合并示于表24中。

表 24

		实施例 111	比较例 21	比较例 22
除水干燥液		TFEA	CFC113/表面活性剂	IPA
水分除去率		100 %	100 %	100 %
外观	目 视	○	○	△
	SEM 观察	○	△ (表面活性剂的残留)	○ (干燥污斑)

20

		实施例 112	实施例 113	实施例 114
除水干燥液		TFEA→HFE	TFEA/HFE→HFE	TFEA→MM
水分除去率		100 %	100 %	100 %
外观	目 视	○	○	○
	SEM 观察	○	○	○

TFEA: 三氟乙醇

HFE: 氢氟乙醚

MM: 六甲基二硅氧烷

从表 24 可以看出, 按照使用三氟乙醇作为除水液和干燥液的实施例 111, 即使在经过 300 次的除水干燥后, 除水效率和干燥质量都很优良, 与此相反, 按照使用 IPA 的比较例 22, 可以用目视法看出, 由于产生干燥污斑而使得干燥质量低下。

如实施例 114 所示, 在蒸气干燥工序 D 中使用六甲基二硅氧烷的情况下, 六甲基二硅氧烷与三氟乙醇的沸点接近, 因此两相在此以上的温度下具有能够完全互溶的共溶点, 为了在室温下进行相分离, 将蒸气干燥槽 208 内的除水干燥液 202 转移到别的槽中进行冷却, 利用比重分离法将三氟乙醇从六甲基二硅氧烷中分离出来, 回收三氟乙醇, 根据需要通过在蒸馏器 205 中将水分除去以将其再生使用。与此同时, 分离出的六甲基二硅氧烷可以直接地再使用, 或者根据需要用蒸馏器精制后再使用。三氟乙醇与六甲基二硅氧烷的分离除了比重分离以外, 也可以使用过滤器分离, 但优选还是通过蒸馏分离。这样, 将浸渍除水槽 207 的除水干燥液 (三氟乙醇) 在蒸馏器 205 中除去水分后再生使用, 蒸气干燥槽 208 内的除水干燥液 (六甲基二硅氧烷) 在该槽或在别的槽中通过比重分离三氟乙醇后再使用, 分离出的三氟乙醇再送往浸渍除水槽 207 或蒸馏器 205。

如上所述, 使用第 6 洗涤方法中所说的除水干燥方法和除水干燥装置, 可以获得良好的除水干燥性, 并且能够通过例如蒸馏操作而容易地将水分离, 因此能够同时达到没有干燥污斑等的良好的除水干燥质量和降低除水干燥的费用两方面的目的。因此可以提供一种能够获得与使用氟里昂系或含氯系溶剂的除水干燥工序相匹敌甚至更优的干燥速度和干燥质量的除水干燥方法。

实施例 115、比较例 23 ~ 27

下面说明以本发明的共沸组合物或拟共沸组合物作为有效成分的洗涤剂及其洗净性。

首先, 将市售的六甲基二硅氧烷 TSF451 - 0.65 (商品名, 东芝硅氧烷 (株) 制 (纯度: 99 % 以上))、叔丁醇和以  $C_6F_{14}$  为代表的全氟代烃 PF - 5060 (商品名, 住友 3M 社制) 按体积比 1:1:1 的比例装入一个蒸馏瓶中, 利用理论塔板数为 30 的精馏塔在常压下进行蒸馏。由这种蒸

馏操作获得了在 321 ~ 326K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分组成的组合物作为洗涤剂。

对上述的共沸馏分进行气相色谱分析, 根据获得的峰面积之比来定量实际的配合比例时, 所获的结果为: 六甲基二硅氧烷 5.7 重量%、叔丁醇 5.0 重量%、 $C_6F_{14}$  89.3 重量%。气相色谱分析按以下条件进行。

(气相色谱分析条件)

装置: 岛津制作所制 GD - 14A ( TC - D ), 柱子: SUS 制  $2m \times 3mm\Phi$  ( GLサイエンスクロモソルブ(株) WAWDMCS, 网眼 60/80 ), 填充剂: Silicone SE-30 10%, 进样温度: 523K, TC - D 温度: 523K, 10 初期温度: 323K, 初期保持时间: 0 分钟, 升温速度: 10K/分钟, 最终温度: 523K, 最终保持时间: 0 分钟, 电流: 100mA, FR CR He: 40ml, 衰减: 64

以下详细地描述根据气相色谱的峰面积测定配合比例的方法。

当上述组合物是由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和以  $C_6F_{14}$  表示的全氟代 15 烃 3 种成分组成的共沸化合物时, 选择正己烷作为气相色谱分析中的标准物质, 将 3 成分的混合液 10.333g 和正己烷 2.0704g 的混合液用气相色谱分析法进行分析。根据分析结果, 获得各成分的面积比为:

	六甲基二硅氧烷	: 7.635%
	叔丁醇	: 7.795%
20	全氟代烃	: 49.848%
	正己烷	: 34.322%

在将所获的峰面积按总面积为 100 % 进行归一化后, 获得:

	六甲基二硅氧烷	: 7.67%
	叔丁醇	: 7.83%
25	全氟代烃	: 50.04%
	正己烷	: 34.46%

然后, 由 3 成分混合液各成分与标准物质正己烷组成 2 成分的混合物, 使其配合比例作各种变化, 分别进行色谱分析, 据此研究配合比例 (重量% (wt%)) 与 GC 峰面积 (%) 的关系 (校正曲线)。图 3 示 30 出了各成分的校正曲线。乙酸异丙酯的校正曲线也就是实施例 116 中所说的校正曲线。

在六甲基二硅氧烷与正己烷的情况下, 所获的峰面积 (%) 为六甲基

二硅氧烷:正己烷 = 7.67:34.46,在这两种成分中正己烷的峰面积(%)为:

$$(34.46 / (34.46 + 7.67)) \times 100 = 81.48\%$$

将该值导入图3中所示六甲基二硅氧烷的校正曲线,获得其实际的配合量为78.0wt%,根据这一数值,六甲基二硅氧烷的量X(g)根据如下关系式:

$$2.0704 / (2.0704 + X) \times 100 = 78.0$$

可求得  $X = 0.5839\text{g}$ ,因此六甲基二硅氧烷的配合比例(重量%)为:

$$(0.5839 / 10.333) \times 100 = 5.7\text{wt}\%$$

按照同样的方法,求得叔丁醇的配合比例为5.0wt%,全氟代烃的配合比例为89.3wt%,从而达到了定量。

应予说明,在本说明书中的组合物,对每一种混合组合物都按上述条件进行色谱分析,根据获得的成分的峰面积来表示定量的配合比例。

将一种铜制的金属部件20P(外壳部件)浸渍于工作油G-6040(商品名,日本工作油制)中,将其作为被洗涤物,使用如上所述那样获得的洗涤剂将其洗涤,然后评价其洗涤后的状态。洗涤按以下的步骤实施。也就是首先在有上述洗涤剂的第1洗涤槽中,一边照射超声波,一边在约303K的条件下洗涤上述被洗涤物,然后在收容有同一组成洗涤剂的第2洗涤槽中,一边在室温下照射超声波,一边进行再次洗涤和漂洗,最后在第3洗涤槽中将同一组成的洗涤剂加热沸腾,通过将洗涤物暴露于产生的蒸气中而使其干燥。

在上述工序中,用目视法和显微镜观察洗涤后的精加工性,并在洗涤后的样品中任意取2个作为样品,用300ml四氯化碳提取残留的油分,使用堀场油分浓度计OCMA-220进行定量。另外,将1个清洁的金属部件浸渍在313K的洗涤剂中,将其取出后进行自然干燥,测定部件达到完全干燥时所需的时间。另外,按照克利弗兰德开放式法测定洗涤剂的闪点。将这些测定结果与臭氧破坏系数一起示于表25中。

另外,作为与本发明比较的比较例,分别使用叔丁醇单独的洗涤剂(比较例23)、六甲基二硅氧烷TSF451-0.65单独的洗涤剂(比较例24)、全氟代烃PF-5060单独的洗涤剂(比较例25)、由1,1,1-三氯乙烷组成的洗涤剂(比较例26),与上述实施例同样地进行洗涤,评价其洗净性并同样地测定其干燥时间和闪点。另外,测定在未洗涤情况下(比较例27)的残留油份。其结果一并示于表25中。



表 25

评价项目	溶液组成		比较例			
	实施例 115	叔丁醇 六甲基二硅 氧烷 全氟代烃	23 叔丁醇	24 六甲基 二硅氧 烷	25 全氟代 烃	26 1,1,1 - 三氯乙 烷
洗涤后的外观 *1	○	△	△	×	○	—
残留油分量 (mg/g)	0.006	0.007	0.010	0.687	0.004	0.989
干燥时间(秒)	20	313	30	10	25	—
闪点(K)*2	287.99	281.9	273	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

\*1:评价基准 ○ = 用目视和显微镜观察, 均无残渣。

△ = 用显微镜观察, 有残渣

× = 用目视和显微镜观察, 均有残渣。

5 \*2:按克利弗兰德开放式测定。

从表 25 所示的测定结果可以看出, 上述实施例 115 的洗涤剂, 其洗净性(脱脂性)优良, 并且具有与 1,1,1 - 三氯乙烷同等或更优良的干燥性。另外, 在燃烧性方面, 其闪点比叔丁醇或六甲基二硅氧烷的闪点高, 因此可确认达到了难燃化。

10 实施例 116、比较例 28

首先, 将市售的六甲基二硅氧烷 TSF451 - 0.65 (商品名, 东芝硅氧烷(株)制(纯度: 99% 以上))、乙酸异丙酯和以 C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> 为代表的全氟代烃 PF - 5060 (商品名, 住友 3M 社制) 按体积比 1:1:1 的比例装入一个蒸馏瓶中, 利用理论塔板数为 30 的精馏塔在蒸气压下进行蒸馏。按照这种蒸馏操作, 获得了在 323 ~ 328K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分组成的组合物作为洗涤剂。

15 对上述的共沸馏分进行气相色谱分析, 根据获得的峰面积之比来定量

实际的配合比例，所获的结果为：六甲基二硅氧烷 4.9 重量%、乙酸异丙酯 5.3 重量%、 $C_6F_{14}$  89.8 重量%。气相色谱法的条件和定量方法如上所述。

5 将一种铜制的金属部件 20P (外壳部件) 浸渍于工作油 G - 6040 (商品名，日本工作油制) 中，将其作为被洗涤物，使用如上所述那样获得的洗涤剂将其洗涤，然后评价其洗涤后的状态。洗涤按照与实施例 115 同样的条件实施，洗涤后用目视法和显微镜观察其精加工性，并按照与实施例 115 同样的条件测定洗涤后的残留油分量。另外，与实施例 115 同样地测定干燥时间和按克利弗兰德开放式测定闪点。将这些测定结果与臭氧破坏系数一起示于表 26 中。

另外，作为与本发明比较的比较例，使用乙酸异丙酯单独的洗涤剂(比较例 28)，与上述实施例同样地进行洗涤，评价其洗净性并同样地测定其干燥时间和闪点。将这些结果一并示于表 26 中。另外，比较例 24 ~ 27 的结果也一起示于表 26 中，以供比较之用。

15

表 26

溶液组成	实施例	比较例				
	116	28	24	25	26	27
评价项目	乙酸异丙酯 六甲基二硅氧烷 全氟代烃	乙酸异丙酯	六甲基二硅氧烷	全氟代烃	1,1,1 - 三氯乙烷	未洗涤
洗涤后的外观*1	○	○	△	×	○	—
残留油分量(mg/g)	0.004	0.002	0.010	0.687	0.004	0.989
干燥时间(秒)	14	207	30	10	25	—
闪点(K)*2	301	289	273	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

从表 26 所示的测定结果可以看出，使用上述实施例 116 的洗涤剂，所获的洗净性(脱脂性)优良，并且显示出与 1,1,1 - 三氯乙烷同等或更

优良的干燥性。另外，在燃烧性方面，其闪点比乙酸异丙酯或六甲基二硅氧烷的闪点高，因此可确认达到了难燃化。

如上所述，本发明的共沸组合物和拟共沸组合物不会破坏臭氧层，而且对各种污染成分显示出高的洗净性和优良的干燥特性。

#### 5 实施例 117

除了使用以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃 PF - 5070（商品名，住友 3M 社制）代替全氟代烃以外，使用同样的配合方式，按照与实施例 115 同样的条件和方法进行蒸馏，获得 337 ~ 344K 的共沸馏分。使用由该共沸馏分组成的组合物作为洗涤剂。

10 按照与实施例 115 同样的条件和方法对上述共沸馏分的实际配合比例进行定量，结果为：六甲基二硅氧烷 10.6 重量%、叔丁醇 11.8 重量%、 $C_7F_{16}$  77.6 重量%。

以下对根据气相色谱的峰面积比对配合比例进行定量的方法进行详细描述。

15 当上述组合物是一种由六甲基二硅氧烷、叔丁醇和以  $C_7F_{16}$  为代表的全氟代烃这 3 种成分组成的共沸混合物时，为了进行气相色谱分析，选择正己烷作为标准物质，对 3 成分混合液 10.0084g 与正己烷 2.0074g 的混合液进行气相色谱分析。通过分析获得的各成分的峰面积为：

	六甲基二硅氧烷：	12.408%
20	叔丁醇	: 15.795%
	全氟代烃	: 41.628%
	正己烷	: 30.101%

将所获的面积比按总面积为 100 % 进行归一化后，从而获得：

	六甲基二硅氧烷：	12.42%
25	叔丁醇	: 15.81%
	全氟代烃	: 41.66%
	正己烷	: 30.12%

然后，使用图 3 所示的校正曲线，按照与实施例 115 同样的方法对各成分的配合比例进行定量，获得上述结果。

30 使用如此获得的洗涤剂，按照与实施例 115 同样的条件、方法进行洗涤、漂洗、干燥和评价。将这些结果与臭氧破坏系数一起示于表 27 中。另外，在实施例 115 中使用的比较例也一并示于表 27 中。

表 27

溶液 组成 评价 项目	实施例	比较例				
	117	23	24	25	26	27
	叔丁醇 六甲基二硅 氧烷 全氟代烃	叔丁醇	六甲基 二硅氧 烷	全氟代 全氟代 烃	1,1,1 - 三氟乙 烷	未洗涤
洗涤后的外观 *1	○	○	△	×	○	—
残留油分量 (mg/g)	0.006	0.007	0.010	0.687	0.004	0.989
干燥时间(秒)	22	313	30	10	25	—
闪点(K)*2	291.9	281.9	273	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

\*1:评价基准 ○ = 用目视和显微镜观察, 均无残渣。

△ = 用显微镜观察, 有残渣

× = 用目视和显微镜观察, 均有残渣。

5 \*2:按克利弗兰德开放式测定。

从表 27 所示的测定结果可以看出, 使用上述实施例 117 的洗涤剂, 所获的洗净性(脱脂性)优良, 并且显示出与 1,1,1 - 三氟乙烷同等或更优良的干燥性。另外, 在燃烧性方面, 其闪点比叔丁醇或六甲基二硅氧烷的闪点高, 因此可以确认达到了难燃化。

#### 实施例 118

首先, 将市售的六甲基二硅氧烷 TSF451 - 0.65 (商品名, 东芝硅氧烷(株)制(纯度: 99% 以上))、乙酸异丙酯和以 C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> 为代表的全氟代烃 PF - 5070 (商品名, 住友 3M 社制) 按体积比 1:1:1 的比例装入一个蒸馏瓶中, 利用理论塔板数为 30 的精馏塔在蒸气压下进行蒸馏。由这种蒸馏操作获得了在 337 ~ 345K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分组成的组合物作为洗涤剂。

对上述的共沸馏分进行气相色谱分析, 根据获得的峰面积之比来定量

实际的配合比例，所获的结果为：六甲基二硅氧烷 10.5 重量%、乙酸异丙酯 10.7 重量%、 $C_7F_{16}$  78.8 重量%。气相色谱分析所用的条件同上。

5 将一种铜制的金属部件 20P (外壳部件) 浸渍于工作油 G - 6040 (商品名, 日本工作油制) 中, 将其作为被洗涤物, 使用如上所述那样获得的洗涤剂将其洗涤, 然后评价其洗涤后的状态。洗涤按照与实施例 115 同样的条件实施, 洗涤后用目视法和显微镜观察其精加工性, 并按照与实施例 115 同样的条件测定洗涤后的残留油分量。另外, 与实施例 115 同样地测定干燥时间和按克利弗兰德开放式测定闪点。将这些测定结果与臭氧破坏系数一起示于表 28 中。

10 另外, 作为与本发明比较的比较例的结果也一起示于表 28 中。

表 28

溶液组成 评价项目	实施例	比较例				
	118	28	24	25	26	27
	乙酸异丙酯 六甲基二硅氧烷 全氟代烃	乙酸异丙酯	六甲基二硅氧烷	全氟代烃	1,1,1 - 三氯乙烷	未洗涤
洗涤后的外观 *1	○	○	△	×	○	—
残留油分量 (mg/g)	0.004	0.002	0.010	0.687	0.004	0.989
干燥时间(秒)	21	207	30	10	25	—
闪点(K)*2	292.7	289	273	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

15 从表 28 所示的测定结果可以看出, 使用上述实施例 118 的洗涤剂, 所获的洗净性 (脱脂性) 优良, 并且显示出与 1,1,1 - 三氯乙烷同等或更优良的干燥性。另外, 在燃烧性方面, 其闪点比乙酸异丙酯或六甲基二硅氧烷的闪点高, 因此可以确认达到了难燃化。

如上所述, 本发明的共沸组合物和拟共沸组合物不破坏臭氧层, 对各

种污染物成分表现出高洗净性和优良的干燥特性。

实施例 119、比较例 29 ~ 33

除了使用全氟吗啉（商品名 PF - 5052，住友 3M 社制）代替全氟代  
5 烃以外，使用与实施例 115 同样的组合，按照与实施例 115 同样的条件  
和方法进行蒸馏，获得了在 313 ~ 322K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分  
组成的组合物作为洗涤剂。

按照与实施例 115 同样的条件和方法对上述共沸馏分的实际配合比  
例进行定量，结果为：六甲基二硅氧烷 5.4 重量%、叔丁醇 5.2 重量%、  
全氟吗啉 89.4 重量%。

10 在钢板上涂布锭子油，将其置于 150 °C 的加热炉中焙烧 48 小时，制  
造试验片并将其作为被洗涤物。使用上述的洗涤剂将附着在该试验片上  
的油脂洗去（超声波洗涤），洗涤后进行评价。作为洗涤方法，将洗涤  
组合物装入第 1 槽中，一边用超声波照射，一边在约 30 °C 下洗涤所说的  
被洗涤物，洗涤后，再在装有同一组成洗涤剂的第 2 洗涤槽中在室温下  
15 一边用超声波照射，一边进行再次洗涤/漂洗，最后在第 3 洗涤槽中将具  
有同一组成的洗涤剂加热沸腾，利用产生的蒸气将被洗涤物干燥。用显  
微镜观察洗涤后的精加工性，同时测定残留油分量。用 300ml 四氯化碳  
来提取洗涤后样品残留的油分 15 分钟，然后用堀场油分浓度计 OCMA  
- 220 来定量测定残留油分量。另外，作为比较例，将洗涤剂中的单一  
20 构成成分按照同样的步骤进行洗涤和干燥，进行比较评价，另外，按照  
克利弗兰德开放式分别地测定这些洗涤剂的闪点。其结果示于表 29 中。

从表 29 的结果可以看出，使用上述实施例 119 的洗涤剂，从洗涤后  
的外观上看不到残渣，干燥性也优良，残留油分量极少，是一种不燃性、  
对臭氧层没有破坏的洗涤剂。

25

表 29

溶液 组成 评价 项目	实施例	比较例				
	119	29	30	31	32	33
	叔丁醇 六甲基二硅 氧烷 全氟吗啉	六甲基 二硅氧 烷	叔丁醇	全氟吗 啉	1,1,1 - 三氟乙 烷	未洗涤
洗涤后的外观 *1	○	△	△	×	○	—
干燥性*2	○	○	×	○	○	—
残留油分量 (mg/cm <sup>2</sup> )	0.10	1.38	0.05	3.02	0.41	3.41
闪点(K)*3	无	273	281.9	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

\*1:评价基准 ○ = 用目视和显微镜观察, 均无残渣。

△ = 用显微镜观察, 有残渣。

× = 用目视和显微镜观察, 均有残渣。

5 \*2:评价基准 ○ = 将试验片从蒸气洗涤槽中取出后至完全干燥所需的时间不到1分钟。

× = 将试验片从蒸气洗涤槽中取出后至完全干燥所需的时间在2分钟以上。

\*3:按克利弗兰德开放式测定。

10

实施例 120、比较例 34

除了以乙酸异丙酯代替叔丁醇以外, 使用与实施例 119 同样的配合方式, 按照与实施例 119 同样的条件和方法进行蒸馏, 获得了在 315 ~ 322K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分组成的组合物作为洗涤剂。

15 按照与实施例 115 同样的条件和方法对上述共沸馏分的实际配合比例进行定量, 结果为: 六甲基二硅氧烷 3.7 重量%、乙酸异丙酯 4.8 重量%、全氟吗啉 91.5 重量%。

使用所获的洗涤剂, 按照与实施例 119 同样的条件和方法评价其洗净

性。结果示于表 30 中。

表 30

评价项目	溶液组成	比较例				
	实施例 120	29	34	31	32	33
	乙酸异丙酯 六甲基二硅氧烷 全氟吗啉	六甲基二硅氧烷	乙酸异丙酯	全氟吗啉	1,1,1-三氟乙烷	未洗涤
洗涤后的外观*1	○	×	○	×	○	—
干燥性*2	○	○	×	○	○	—
残留油分量 (mg/cm <sup>2</sup> )	0.05	1.38	0.03	3.02	0.41	3.41
闪点(K)*3	无	273	289	无	无	—
臭氧破坏系数	0	0	0	0	0.1	—

\*1:评价基准 ○ = 用目视和显微镜观察, 均无残渣。

△ = 用显微镜观察, 有残渣,

× = 用目视和显微镜观察, 均有残渣。

5

\*2:评价基准 ○ = 将试验片从蒸气洗涤槽中取出后至完全干燥所需的时间不到 1 分钟。

× = 将试验片从蒸气洗涤槽中取出后至完全干燥所需的时间在 2 分钟以上。

10

\*3:按克利弗兰德开放式测定。

从表 30 的结果可以看出, 使用上述实施例 120 的洗涤剂, 从洗涤后的外观上看不到残渣, 干燥性也优良, 残留油分量极少, 是一种不燃性的, 对臭氧层没有破坏的洗涤剂。

15

由本发明的共沸组合物组成的洗涤剂, 不会破坏臭氧层, 是一种不燃性的洗涤剂, 其洗净力优良, 在使用中由于蒸发引起的组成变化很小, 干燥速度也快, 在作为洗涤剂使用时能够发挥优良的效果。

实施例 121、比较例 35 ~ 38



首先，将一种气体色谱纯度 99.5 % 的六甲基二硅氧烷与气体色谱纯度 99.5 % 的叔丁醇按重量比 1:1 的比例混合，将该混合物 200g 装入一个蒸馏瓶中，利用理论塔板数为 30 的精馏塔在常压下进行蒸馏。由这种蒸馏操作获得了在 350 ~ 355K 共沸的馏分。使用由该共沸馏分组成的组合  
5 物作为洗涤剂。

将上述共沸馏分用气体色谱法分析，根据获得的峰面积来定量实际的配合比，结果是六甲基二硅氧烷 47 重量%、叔丁醇 53 重量%。应说明，气相色谱分析的条件与实施例 115 的相同。

在表 31 中分别示出了上述实施例 121 的洗涤剂、作为其起始成分的  
10 六甲基二硅氧烷和叔丁醇的表面张力（298K）和 KB 值。

表 31

	表面张力(dyn/cm)	KB 值
实施例 121 的洗涤剂	18.5	62
六甲基二硅氧烷	15.9	30
叔丁醇	20.7	140

另外，作为与本发明比较的比较例，分别准备了使用三氯乙烷的洗涤剂（比较例 35）、使用异丙醇的洗涤剂（比较例 36）、使用甲醇的洗涤剂（比较例 37）和使用乙醇的洗涤剂（比较例 38）。  
15

使用上述实施例 121 和比较例 35 ~ 38 的各种洗涤剂，按照以下条件评价其洗净性和干燥性等。

#### [洗净评价 1]

20 作为被洗净物准备的玻璃透镜、聚碳酸酯（PC）和铝，在其上面造成污染，也就是在玻璃透镜和聚碳酸酯上涂布芯盒油，在铝上涂布切削油，按照以下的步骤将它们洗涤。首先，在装有实施例 121 的洗涤剂的第 1 洗涤槽中在照射超声波的条件下脱脂，然后在装有同一组成洗涤剂的第 2 洗涤槽中再次在照射超声波的条件下脱脂，接着在装有同一组成  
25 洗涤剂的第 3 洗涤槽中在照射超声波的条件下进行漂洗，最后使用 323K 以下的温风进行干燥。另外，对于比较例 35 和比较例 36 中的各种洗涤剂，分别进行了同样的洗涤操作。

为了评价上述洗涤工序后的精加工状态,进行外观观察和对污染物涂布前和洗涤后的接触角进行测定。将这些结果示于表 32 中。

表 32

被洗涤物	实施例 121		比较例 35		比较例 36		洗涤前
	六甲基二硅氧烷 叔丁醇		三氯乙烷		异丙醇		
	外观	接触角	外观	接触角	外观	接触角	接触角
玻璃透镜	○	8°	○	9°	×	9°	11°
PC	○	85°	裂纹	83°	裂纹	85°	85°
铝	○	65°	○	68°	○	69°	75°

5 \*○=洗净性良好; × = 有干燥污斑。

从表 32 可以看出,使用实施例 121 的洗涤剂可以获得比使用现有技术的三氯乙烷(比较例 35)和异丙醇(比较例 36)更优良的洗净效果。

[洗净评价 2]

10 在钢板上涂布锭子油,然后在 423K 的加热炉中焙烧 48 小时,制成试验片,将这些试验片作为被洗涤物。将该试验片按以下所示步骤洗涤。首先,在装有实施例 121 的洗涤剂的第 1 洗涤槽中一边照射超声波,一边在室温下洗涤,然后在装有同一组成洗涤剂的第 2 洗涤槽中一边照射超声波,一边在室温漂洗,最后在装有同一组成洗涤剂的第 3 洗涤槽中  
15 将洗涤剂加热沸腾,使被洗涤物暴露在产生的蒸气中以将其干燥。另外,对于比较例 37 和比较例 38 的各种洗涤剂也同样地分别进行洗涤。

为了评价上述洗涤工序后的精加工状态,进行外观观察和对残留油分量的测定。为了对残留油分量进行定量,在洗涤后用 300ml 四氯化碳提取残留的油分,然后用堀场油分浓度计 OCMA - 220 进行定量。将这些  
20 结果示于表 33 中。

表 33

	实施例 121	比较例 37	比较例 38	参考(未洗涤)
外观	○	△	△	—
残留油分量(mg/cm <sup>2</sup> )	0.12	0.56	0.41	3.22

\* ○ = 无污染物残留; △ = 有污染物残留。

## [洗涤评价 3]

- 5 将 10 片尺寸 70 × 70 × 1mm 的玻璃板装入网筐中, 使用由月桂酸钠 5 重量%、聚氧乙烯辛基苯基醚 5 重量% 和水 90 重量% 组成的洗涤剂洗涤后, 采用自来水漂洗, 再用纯水进行漂洗。分别使用实施例 121 的洗涤剂、比较例 37 的洗涤剂和比较例 38 的洗涤剂各 1000ml, 对经过上述漂洗后的玻璃板分别进行除水洗涤后, 将其从各洗涤剂中取出, 在常温
- 10 下风干。在将上述玻璃板 100 片分别进行除水洗涤时, 进行对各洗涤剂的观察, 测定溶解入各洗涤剂中的水分量, 并对玻璃板的洗涤质量(外观)进行观察。使用卡尔-费歇水分计来测定水分含量。这些结果示于表 34 中。

表 34

	实施例 121	比较例 37	比较例 38
洗涤剂的状态	水沉降分离	无特别变化	无特别变化
水分量(%)	0.35	2.4	2.7
玻璃的外观	良好	端部有污斑	端部有污斑

15

从表 34 可以看出, 使用实施例 121 的洗涤剂, 水分的混入量少, 并且能够防止污斑的产生。

## 实施例 122

- 20 首先, 将一种气相色谱纯度为 99.5 % 的六甲基二硅氧烷与气相色谱纯度为 99.5 % 的乙酸异丙酯按重量比 1:1 的比例混合, 将此混合物 200g 装入蒸馏瓶中, 利用理论塔板数为 30 的精馏塔在常压下进行蒸馏。按照这种蒸馏操作, 获得了在 353 ~ 358K 共沸的馏分。使用这种共沸馏分的组合物作为洗涤剂。

使用气相色谱法对上述共沸馏分进行分析, 根据获得的峰面积比来定

量实际的配合比例，其结果为：六甲基二硅氧烷 43 重量%、乙酸异丙酯 57 重量%。应说明，气相色谱法的条件同上。

表 35 中示出上述实施例 122 的洗涤剂，作为其起始成分的六甲基二硅氧烷和乙酸异丙酯的表面张力（298K）和 KB 值。

5

表 35

	表面张力(dyn/cm)	KB 值
实施例 122 的洗涤剂	18.5	72
六甲基二硅氧烷	15.9	30
乙酸异丙酯	20.7	187

使用上述实施例 122 的洗涤剂，与实施例 121 同样地评价其洗净性和干燥性。

10 [洗净评价 1]

使用实施例 122 的洗涤剂，对玻璃透镜、聚碳酸酯（PC）和铝进行洗涤，然后按照与实施例 121 洗净评价 1 相同的条件评价其精加工状态。所获的外观观察结果以及在污染物涂布前和洗涤后对接触角的测定结果示于表 36 中。另外，比较例 35、36 各洗涤剂的结果也一起示于表 36 中以供参考。

15

表 36

例 溶液 组成 特性 被洗涤物	实施例 122		比较例 35		比较例 36		洗涤前
	六甲基二硅氧烷 乙酸异丙酯		三氯乙烷		异丙醇		
	外观	接触角	外观	接触角	外观	接触角	接触角
玻璃透镜	○	7°	○	9°	×	9°	11°
PC	○	79°	裂纹	83°	裂纹	85°	85°
铝	○	64°	○	68°	○	69°	75°

\*○=洗净性良好；×=有干燥污斑。

从表 36 可以看出，使用实施例 122 的洗涤剂进行洗涤，可获得比使  
20 用现有技术的三氯乙烷（比较例 35）或异丙醇（比较例 36）更好的效

果。

[洗净评价 2]

使用实施例 122 的洗涤剂进行对试验片（在钢板上涂布锭子油、焙烧）进行洗涤，按照与实施例 121 的洗净评价 2 相同的条件评价其精加工性。所获的外观观察结果与残留油分量的测定结果示于表 37 中。另外，使用比较例 37、38 各种洗涤剂获得的结果也一起示于表 37 中以供参考。

表 37

	实施例 122	比较例 37	比较例 38	参考(未洗涤)
外观	○	△	△	—
残留油分量(mg/cm <sup>2</sup> )	0.01	0.56	0.41	3.22

\*○ = 无污染物残留； △ = 有污染物残留。

10

[洗涤评价 3]

使用实施例 122 的洗涤剂进行对玻璃板进行除水洗涤，然后按照与实施例 121 的洗净评价 3 相同的条件观察洗涤剂的状态、各洗涤剂中水分量的测定结果以及玻璃板的洗涤质量（外观）的观察结果，将这些结果示于表 38 中。另外，使用比较例 37、38 的各种洗涤剂获得的结果也一起示于表 38 中以供参考。

表 38

	实施例 122	比较例 37	比较例 38
洗涤剂的状态	水沉降分离	无特别变化	无特别变化
水分量 (%)	0.03	2.4	2.7
玻璃的外观	良好	端部有污斑	端部有污斑

20 从表 38 可以看出，使用实施例 122 的洗涤剂，水分的混入量少，并且能够防止污斑的产生。

如上所述，本发明的共沸组合物和拟共沸组合物不会引起臭氧层的破坏或塑料的劣化，对于各种污染物具有很好的洗净性和优良的洗涤质量，而且其干燥速度快，能极力地抑制使用中和再生中的组成变化，并

且能够抑制水分的混入。因此，使用由这样的共沸组合物或拟共沸组合物组成的本发明的洗涤剂，不会引起臭氧层的破坏或塑料的劣化，在进行脱脂洗涤、除水洗涤、蒸气洗涤等各种洗涤时不会产生污斑或生锈等，而且在从洗涤开始至干燥的全过程中能用一种溶液实现。另外，由于能  
5 极力地抑制组成的变化，因此溶液的管理容易，同时可以容易地回收和使用。

### 实施例 123

下面参照附图来说明涉及本发明第 1 洗涤装置的实施例。

图 5 表示本发明一个实施例的洗涤装置的构成图。该图中所示的洗涤  
10 装置大体上由洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C 构成主要部分（装置本体）。另外附属的设备有：蒸馏再生机构 D、组成控制机构 E、预防的安全机构 F 和灭火机构 G。另外，操作可燃性溶剂的工序，也就是洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C，除了用于让洗涤对象物 501 出入的部分外，其他部分设置成被一个罩子 502 覆盖着的结构，同时在允  
15 许洗涤对象物 501 出入的部分分别设置一个密闭门 503，从而能使洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C 都配置在密闭的空间内。

在洗涤工序 A 的洗涤槽 511 中，按所需量装有由烃系溶剂组成的洗涤剂 512，洗涤时，将洗涤对象物 501 浸渍在烃系洗涤剂 512 中，从而除去附着在洗涤对象物 501 上的污染物成分。在该洗涤工序 A 中洗涤槽  
20 511 的数目可根据污染物的种类和量，以及对洗涤时间或洗涤质量等的要求来设定，它可以是单槽或多槽。该实施例的洗涤装置具有 2 个洗涤槽 511、511，另外，使用ナフテゾール M（商品名，日本石油化学（株）制）作为烃系洗涤剂 512。另外，根据需要，可以在洗涤槽 511 的底部设置超声波发生装置 513。

25 在漂洗工序 B 的漂洗槽 521 中，按预定量装入漂洗用混合洗涤剂 522，该混合洗涤剂 522 是由例如属于低分子硅氧烷化合物的六甲基二硅氧烷与属于惰性氟代烃类的全氟代烃 PF5060（沸点 = 329K；商品名，住友 3M 社制）混合而成。在该实施例中，使用一种按 30 重量份具有闪点的六甲基二硅氧烷和 70 重量份全氟代烃 PF5060 的比例配合而成的漂  
30 洗用混合洗涤剂 522，由于在该混合洗涤剂 522 中使用了全氟代烃，因此可以确保不燃性或难燃性。

将洗涤后的洗涤对象物 501 浸渍于上述的漂洗用混合洗涤剂 522 中，

使附着在洗涤对象物 501 上的污染物成分除去。洗涤工序 B 中的洗涤槽 521 的数目可以与洗涤工序 A 同样地根据洗涤时间和洗涤质量等要求来设定，它可以是单槽，也可以是多槽。该实施例的洗涤装置具有 2 个漂洗槽 521、521，在这两个漂洗槽 521、521 之间，连接有溢流管 524。

5 另外，根据需要，可以在漂洗槽 521 的底部设置超声波发生装置 523。

干燥工序 C 的蒸气洗涤槽 531 中，填充有一种与上述漂洗用混合洗涤剂具有相同组成的蒸气洗涤用混合洗涤剂 532，利用加热器 533 来使蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 升温气化，从而产生蒸气 532a。然后将漂洗后的洗涤对象物 501 置于蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的蒸气 532a 中暴露  
10 预定的时间，由于蒸气洗涤剂 532 的蒸气 532a 冷凝在洗涤对象物 501 的表面上而将漂洗用混合洗涤剂 522 除去，同时，把由于冷凝潜热而被加热升温的洗涤对象物 501 从蒸气洗涤槽 531 中提起，它在提起的过程中，在为防止蒸气 532a 的挥散而设置的冷却管 534 构成的冷却区中停一段时间，以使得在冷却的同时，完全除去洗涤对象物 501 表面上的残留液而  
15 达到干燥。另外，在蒸气洗涤槽 531 中设置有一个在图中没有示出的液面计，以便于监视由于挥发等原因所引起的蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的减少量。于是，当蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 减少到一定量以下时就会发出例如警报等讯号。

在漂洗槽 521 和蒸气洗涤槽 531 的上部内壁面上，如上所述分别设置  
20 有冷却管 534、534，因此可使漂洗用混合洗涤剂 522 和蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的蒸气冷凝而液化，从而能够防止这些蒸气散逸到漂洗槽 521 和蒸气洗涤槽 531 以及洗涤装置的外部。

伴随着蒸气干燥的同时，污染物成分或烃系洗涤剂 512 经附着在洗涤对象物 501 上的漂洗用混合洗涤剂 522 而被带入蒸气洗涤槽 531 内的蒸气  
25 洗涤用混合洗涤剂 532 中。由于这些污染物成分或烃系洗涤剂 512 积蓄在蒸气洗涤槽 531 内，从而对蒸气 532a 的发生产生不良的影响，为此，可以通过溢流配管 541 将它们与蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 一起送往蒸馏再生机构 D。另外，附着在洗涤对象物 501 上的烃系洗涤剂 512 被带入漂洗槽 521 中，从而污染了漂洗用混合洗涤剂 522 并在其中积累。为  
30 此，同样地通过溢流配管 542 将漂洗槽 521 内的漂洗用混合洗涤剂 522 送往蒸馏再生机构 D 中。

蒸馏再生机构 D 从漂洗槽 521 和蒸气洗涤槽 531 中回收为污染物成

分和烃系洗涤剂 512 污染的漂洗用混合洗涤剂 522 和蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 (它们为同一组成的混合洗涤剂), 通过蒸馏器 543 而进行蒸馏再生。由蒸馏器 543 气化的液体通过配管 544 而被送往蒸气洗涤槽 531, 重新作为蒸气 532a 利用。蒸馏后产生的残渣, 通过配管 545 而被排出到系统外。

另外, 通过设置在蒸气洗涤槽 531 的上部内壁面上的冷却管 534 的作用而被冷凝并因此被精制的蒸气漂洗用混合洗涤剂 532 通过配管 535 而返回流入下游侧的漂洗槽 521 中。这样, 通过冷凝而被精制的漂洗用混合洗涤剂 522 与同一组成的蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 一起被导入漂洗槽 521 中, 从而使得在漂洗槽 521 内漂洗用混合洗涤剂 522 中的污染物浓度维持在一定水平以下。另外, 如上所述, 被污染的漂洗用混合洗涤剂 522 通过溢流配管 542 被送入蒸馏再生机构 D 中, 因此能够使漂洗槽 521 内部的物料收支保持一定。

组成控制机构 E 的作用是使漂洗用混合洗涤剂 522 和蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的组成保持一定, 它由组成变化监视部分、成分调整部分和控制部分共同构成。控制部分可以根据需要采用模糊控制方式。

作为组成比测定装置的组成变化监视部分, 具有用于测定蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的沸点或露点的温度传感器 551、552、553、554。沸点是由设置在蒸气洗涤槽 531 内的蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 内的温度传感器 551 测定或由设置在蒸馏器 543 内的温度传感器 552 测定。另外, 露点是由设置在蒸气洗涤槽 531 内的蒸气 532a 部分的温度传感器 553 测定, 或由设置在蒸馏器 543 内的蒸气部分的温度传感器 554 测定。该实施例的洗涤装置能测定上述所有 4 点的温度, 即使发现其中的任何一点的温度异常, 也会发出信号并据此追加配合不足的成分。

成分调整部分具有用于贮存氟代烃类 (在该实施例中为全氟代烃 PF5060) 的贮罐 555 和低分子硅氧烷化合物 (在该实施例中为六甲基二硅氧烷) 的贮罐 556, 并分别设置有自动开关阀 557、558。于是, 根据来自上述组成变化监视部分的信号, 向漂洗槽 521 中供给不足的成分, 而控制部分则根据来自组成变化监视部分的信号, 指示成分调整部分的自动开关阀 557、558 进行开关操作。

本实施例的洗涤装置具有上述那样的组成控制机构 E, 因此可以使已赋予不燃性或难燃性的混合洗涤剂 522、532 的组成比保持一定。借



助于这一机构，从而能够防止例如由于其中一种成分的消耗较多而使组成比发生变化，并因此防止失去上述不燃性或难燃性的性质。因此，可以经常安全地使用具有闪点的低分子硅氧烷化合物。

在上述实施例中，作为组成比测定装置的组成变化监视部分由用于测定蒸气洗涤用混合洗涤剂 532 的沸点和露点的温度传感器 551、552、553、554 构成，但是也可以由用于测定混合洗涤剂的比重或折射率的传感器，以及用于根据 Si-O 键的红外吸收来测定混合洗涤剂的蒸气中的低分子硅氧烷化合物浓度的传感器等构成。用于测定混合洗涤剂的比重或折射率的传感器可以设置在用于将混合洗涤剂从蒸气洗涤槽 531 输送到漂洗槽 521 的配管 535 中。另外，基于 Si-O 键的红外吸收传感器可以设置在例如蒸气洗涤槽 531 中。使用这些传感器，也能获得与用于测定沸点或露点的组成变化监视部分同样的效果。

预防的安全机构 F 具有低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度检测传感器 561、氧浓度检测传感器 562、根据例如这些传感器 561、562 的检测结果而动作的惰性气体清洗机构 563、液漏检知警报发生机构 564。

通过惰性气体清洗机构 563 将惰性的氮气或全氟代烃气体等导入洗涤装置内，将低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度稀释，从而将该浓度维持在燃烧范围之外。另外，也可以使惰性气体清洗机构 563 经常动作，从而能够使洗涤装置工作期间包含有洗涤槽 511、漂洗槽 521 和蒸气洗涤槽 531 等各槽内的气氛气及其上部气氛气的装置内部保持为用惰性气体加压（正压）的状态。

预防的安全机构 F，除了上述的设备外，还具有图中没有示出的液温调节机构或过升温时自动停止的机构等，另外，使用的电气设备可采用无接点继电器，而对于具有接点的继电器则采取空气清洗接点的措施，另外，对电动机类等采用耐压防爆型。而且，设置了一个接油盘 565，以便在低分子硅氧烷化合物从洗涤槽 511、漂洗槽 521 和蒸气洗涤槽 531 的各槽泄漏时不让液体漏出和扩大到地面上，同时由于油凝集剂 566 的作用而使漏出的液体固化。

灭火机构 G 例如具有 CO<sub>2</sub> 自动灭火器 571，在洗涤装置内配置有用于驱动该 CO<sub>2</sub> 自动灭火器 571 的火焰传感器 572 和温度传感器 573。当火焰传感器 572 和温度传感器 573 检知有火灾时，CO<sub>2</sub> 灭火剂就从自动灭火器 571 的各个灭火喷嘴 571a 中喷射出来。另外，伴随着自动灭火器

571 的动作, 排气管 504 停止通气, 同时在导管 504 内的挡板 574 和密闭门 503 自动地关闭, 因此将外部环境的气体隔绝, 从而防止氧气进入装置内。

5 由于上述那样的预防安全机构 F 和灭火机构 G 的作用, 可以预防低分子硅氧烷化合物发生火灾, 而且即使在万一发生火灾的情况下也能够自动地灭火, 因此可以更安全地使用低分子硅氧烷化合物。

上述实施例的洗涤装置是一个在洗涤工序 B 和干燥工序 C 中使用低分子硅氧烷化合物的实例, 但是本发明对此没有限定, 只要在洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C 的任一个工序中使用低分子硅氧烷化合物  
10 即能发挥本发明的效果。另外, 当只有轻度污染的情况下, 本发明可以适用于省去洗涤工序而仅包含漂洗工序和干燥工序的洗涤装置, 或者适用于只包含洗涤、漂洗或干燥工序的单一洗涤装置。

如上所述, 使用本发明的洗涤装置, 将氟代烃类配合到具有闪点的低分子硅氧烷化合物中即能向其赋予不燃性或难燃性, 同时, 通过控制该  
15 组成比而能防止不燃性或难燃性的损失, 因此能够安全并且有效地使用含有低分子硅氧烷化合物的洗涤剂。

#### 实施例 124

下面参照附图说明涉及本发明的第 2 ~ 第 4 洗涤装置的实施例。

图 6 示出本发明一个实施例的洗涤装置的构成。在该图中示出的洗涤  
20 装置大体上具有作为主要部分的洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C。除此之外, 还附属设置有预防的安全机构 D、灭火机构 E 和蒸馏再生机构 F。另外, 凡是操作可燃性的低分子硅氧烷化合物的工序, 也就是洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C, 全体都被一个罩子 601 覆盖着而成为密封的结构, 另外, 在洗涤对象物 602 出入的部分设置二重门 603、  
25 604, 从而使得操作可燃性低分子硅氧烷化合物的工序成为气密性结构。

在洗涤工序 A 的洗涤槽 611 中, 按所需量装入以属于低分子硅氧烷化合物的例如八甲基环四硅氧烷作为主成分的聚硅氧烷系洗涤剂 612, 通过将洗涤对象物 602 浸渍在聚硅氧烷系洗涤剂 612 中而将附着在洗涤对象物 602 上的污染物成分除去。在洗涤工序 A 中洗涤槽 611 的数目可  
30 可以根据污染物的种类或数量以及对洗涤时间或洗涤质量等的要求来设定, 它可以是单槽, 也可以是多槽。另外, 根据需要, 可以在洗涤槽 611 的底部设置超声波发生装置 613。

在漂洗工序 B 的漂洗槽 621 中按所需量装入属于低分子硅氧烷化合物的例如八甲基环四硅氧烷单独的聚硅氧烷系洗涤剂 622，将洗涤后的洗涤对象物 602 浸渍在聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 中，从而使附着在洗涤对象物 602 上的洗涤剂成分除去。在漂洗工序 B 中洗涤槽 621 的数目与洗涤工序 A 同样地可根据洗涤时间和洗涤质量的要求等设定，它可以是单槽，也可以是多槽。另外，根据需要，可以在漂洗槽 621 的底部设置超声波发生装置 623。

在洗涤槽 611 和漂洗槽 621 中，作为预防安全机构 D 的一部分，分别将液温传感器 641 插入设置在聚硅氧烷系洗涤剂 612 和聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 中。于是，根据这些液温传感器 641 的测定结果，通过图中没有示出的液温调整机构而使聚硅氧烷系洗涤剂 612 和聚硅氧烷系漂洗用洗涤剂 622 经常地保持在其闪点以下的温度。另外，聚硅氧烷系洗涤剂 612 和聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 分别通过过滤器 614、624 并借助于电动机 615、625 进行循环。

干燥工序 C 的蒸气洗涤槽 631 中装入由属于低分子硅氧烷化合物的例如六甲基二硅氧烷组成的蒸气洗涤剂 632，利用加热器 633 来使蒸气洗涤剂 632 升温气化，从而产生蒸气洗涤剂 632 的蒸气 632a。然后将漂洗后的洗涤对象物 602 置于蒸气洗涤剂 632 的蒸气 632a 中暴露预定的时间，由于蒸气洗涤剂 632 的蒸气 632a 冷凝在洗涤对象物 602 的表面上而将聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 除去，同时由于冷凝潜热而将洗涤对象物 602 加热升温而使其干燥。

在洗涤槽 611、漂洗槽 621 和蒸气洗涤槽 631 的上部内壁面上分别设置有冷却管 616、626、634，借此使低分子硅氧烷化合物的蒸气冷却液化，从而能防止这些蒸气散逸到洗涤装置的外部。

预防的安全机构 D 具有一个惰性气体清扫机构 642，它能通过喷入惰性氟代烃气体，例如全氟代烃  $C_4F_{10}$  气体而使得包含洗涤槽 611、漂洗槽 621 和蒸气洗涤槽 631 的各槽内的气氛及其上部的气氛的装置内成为加压状态，并且能使装置内气氛处于低分子硅氧烷化合物燃烧界限之外，而且还能隔绝氧气进入该装置内。另外，伴随着惰性气体清洗机构 642 的动作，二重门 603、604 二者也一起关闭，从而阻断了外部的气氛，防止氧气进入装置内。

另外，预防的安全机构 D 具有低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度传感

器 643 和氧气浓度传感器 644，这两个传感器与惰性气体清扫机构 642 的控制部 645 相连接。当低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度和氧气浓度超出控制范围时，控制部 645 发出警报蜂鸣，并同时由惰性气体清扫机构 642 增大清洗供气量，从而能使低分子硅氧烷化合物的蒸气处于燃烧界限之外。依靠这些装置即能使装置内低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度维持在燃烧范围之外。

利用这样的预防安全机构 D 可以安全地使用聚硅氧烷系洗涤剂 612、聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 和聚硅氧烷系蒸气洗涤剂 632。另外，低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度传感器 643 可采用测定由于低分子硅氧烷化合物中 Si-O 键引起的红外吸收的传感器，因此能高灵敏度地检测出低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度，从而能够更可靠地确保其安全性。

预防的安全机构 D，除了上述的设备外，还具有过升温时的自动停止机构、漏液检知警报发生机构 646 等，而且所用的电器设备采用无接点的继电器，对于具有接点的继电器采取以空气清洗接点的措施，另外，对电动机类等采用耐压防爆型的产品。另外，设置接油盘 647，以便在低分子硅氧烷化合物从洗涤槽 611、漂洗槽 621 和蒸气洗涤槽 631 的各槽漏出时，保证液体不会漏出扩大到地面上，并且因油凝集剂 648 的作用而使漏出的液体固化。另外，也可以使用不燃性或难燃性的氟代烃类代替油凝集剂 648 作为低分子硅氧烷化合物的吸收剂。

另外，在预防的安全机构 D 中，也可以不用上述的惰性气体清洗机构 642，或者在合并使用惰性气体清洗机构 642 的同时，例如图 7 所示那样，使洗涤槽 611、漂洗槽 621 和蒸气洗涤槽 631 等各槽成为可密闭的槽 649，同时设置密闭槽 649 的升降机构，除了在洗涤对象物 602 出入时之外，密闭槽 649 均浸渍于不燃性或难燃性的氟代烃类，例如氢氟烃  $C_5H_2F_{10}$  的液体 650 中。由于采用了这样的结构，因此可以安全地使用聚硅氧烷系洗涤剂 612、聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 和聚硅氧烷系蒸汽洗涤剂 632，而且，在万一发生漏液时，也能确保使低分子硅氧烷化合物被氟代烃液体 650 吸收，从而确保了安全性。另外，由于将氟代烃液体 650 的上部结构制成密封结构，因此可以进一步地提高其安全性。

进而，也可象例如图 8 所示那样，将洗涤槽 611、漂洗槽 621 和蒸气洗涤槽 631 的各槽制成双重结构的型式，并在外槽 651 与各槽 611、621、631 之间充入由不燃性或难燃性的氟代烃类组成的填充剂 652。由

于采取了这种措施，即使万一发生漏液事故，也能使低分子硅氧烷化合物被由氟代烃类组成的填充剂 652 吸收，从而能确保安全性。

5 灭火机构 E 具有使用不燃性或难燃性的氟代烃类，例如氟碘烃  $\text{CF}_2\text{I}_2$  作为灭火剂的自动灭火器 661。另外，为了驱动自动灭火器 661，在装置内配置有火焰传感器 662、温度传感器 663 和压力传感器 664。当火焰传感器 662、温度传感器 663 和压力传感器 664 检知发生火灾时，就立即从自动灭火器 661 的各个灭火喷嘴 661a 中喷出由氟碘烃  $\text{CF}_2\text{I}_2$  组成的灭火剂。作为灭火剂，例如可以使用氟碘烃  $\text{CF}_2\text{I}_2$  的液体本身。另外，伴随着自动灭火器 661 的动作，双重门 603、604 二者也同时关闭，因此隔绝了外部的氟气并因此阻止氧气进入装置内，从而能更进一步地提高了灭火效果。

利用上述那样的灭火机构 E，即使在低分子硅氧烷化合物万一发生火灾时也能有效地灭火，因此可以安全地使用聚硅氧烷洗涤剂 612、聚硅氧烷系漂洗洗涤剂 622 和聚硅氧烷系蒸气洗涤剂 632。

15 可是，由于附着在洗涤对象物 602 上的聚硅氧烷系漂洗剂 622 被带入蒸气洗涤槽 631 中，它污染了蒸气洗涤剂 632 并在其中积蓄。因此，将蒸气洗涤槽 631 中使用的聚硅氧烷系蒸气洗涤剂 632 经由配管 671 送往蒸馏再生机构 F 的蒸馏器 672 中进行精制和净化。经过如此再生的聚硅氧烷系蒸气洗涤剂 632 经由配管 673 返回到蒸气洗涤槽 631 中。另外，附着在洗涤对象物 602 上的污染物或洗涤剂通过蒸馏分离后，经由配管 20 674 废弃。即使在这样的蒸馏再生机构 F 的各种装置中，通过充填入不燃性或难燃性的氟代烃类等措施，也能确保安全性。

应予说明，上述实施例的洗涤装置是在洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C 等各工序中使用低分子硅氧烷化合物的例子，但是本发明对此没有限定，只要在洗涤工序 A、漂洗工序 B 和干燥工序 C 中任一个工  
25 序中使用低分子硅氧烷化合物时，即能发挥本发明的效果。另外，本发明也适用于洗涤、漂洗或干燥的单一洗涤装置，而且不仅在洗涤操作（摇动、搅拌、超声波、喷雾等）工序中，而且在包含干燥操作（热风干燥、离心干燥、蒸气干燥、上提（引上げ）干燥、真空干燥等）在内的工  
30 序中均能安全而有效地使用低分子硅氧烷化合物。

如上所述，利用本发明的洗涤装置，可以安全而且容易地使用具有闪点的低分子硅氧烷化合物。例如，利用第 2 洗涤装置，可以高精度地将

- 低分子硅氧烷化合物的蒸气浓度控制在燃烧范围之外，因此可以确保安全性。另外，利用第3洗涤装置，可以防止电火花等热源的发生，另外，由于能够将低分子硅氧烷化合物与氧气隔绝，因此可以安全地实施洗涤作业。另外，利用第4洗涤装置，即使在万一发生火灾时也能进行灭火，
- 5 因此可以进一步提高其安全性。

#### 产业上利用的可能性

如上所述，本发明的洗涤剂、洗涤方法和洗涤装置可以代替氟里昂系溶剂或含氯系溶剂等，并且作为不会引起环境破坏的洗涤剂、洗涤方法和洗涤装置，可适用于以电子部件或精密部件等为主的许多工业制品。

图 1

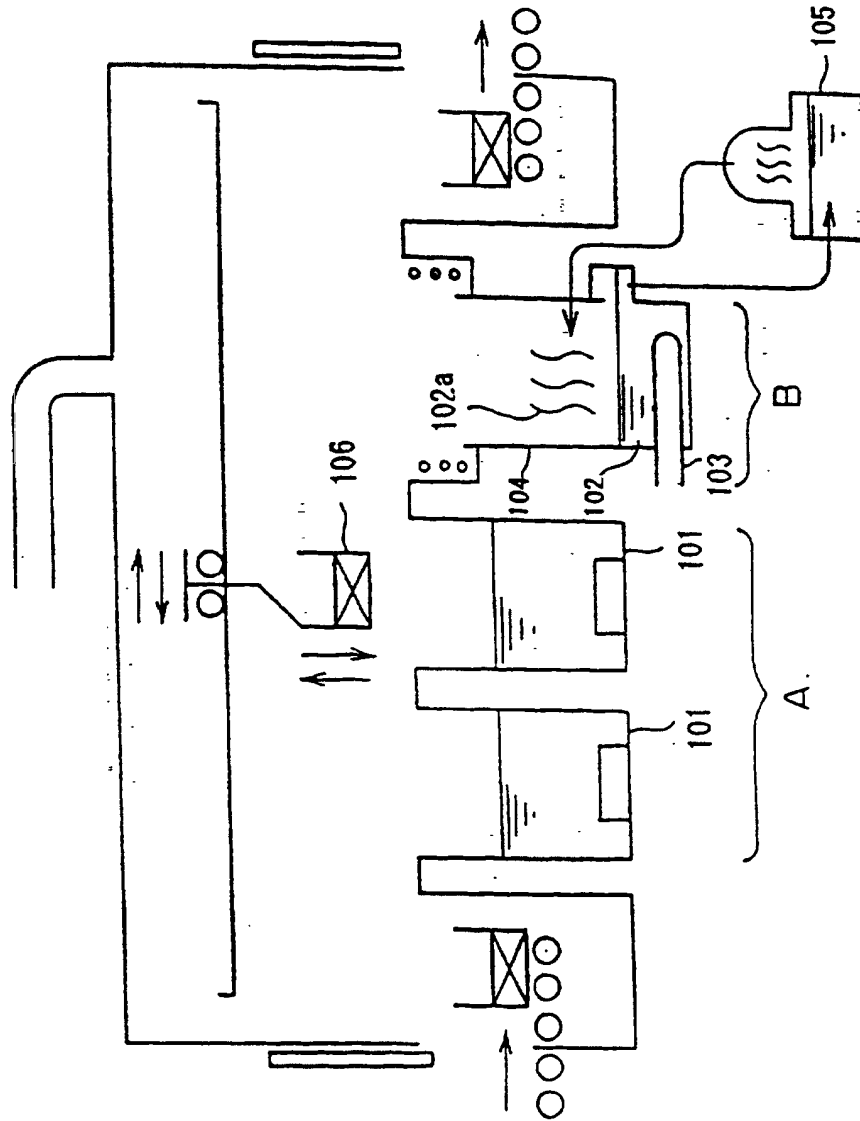


图 2

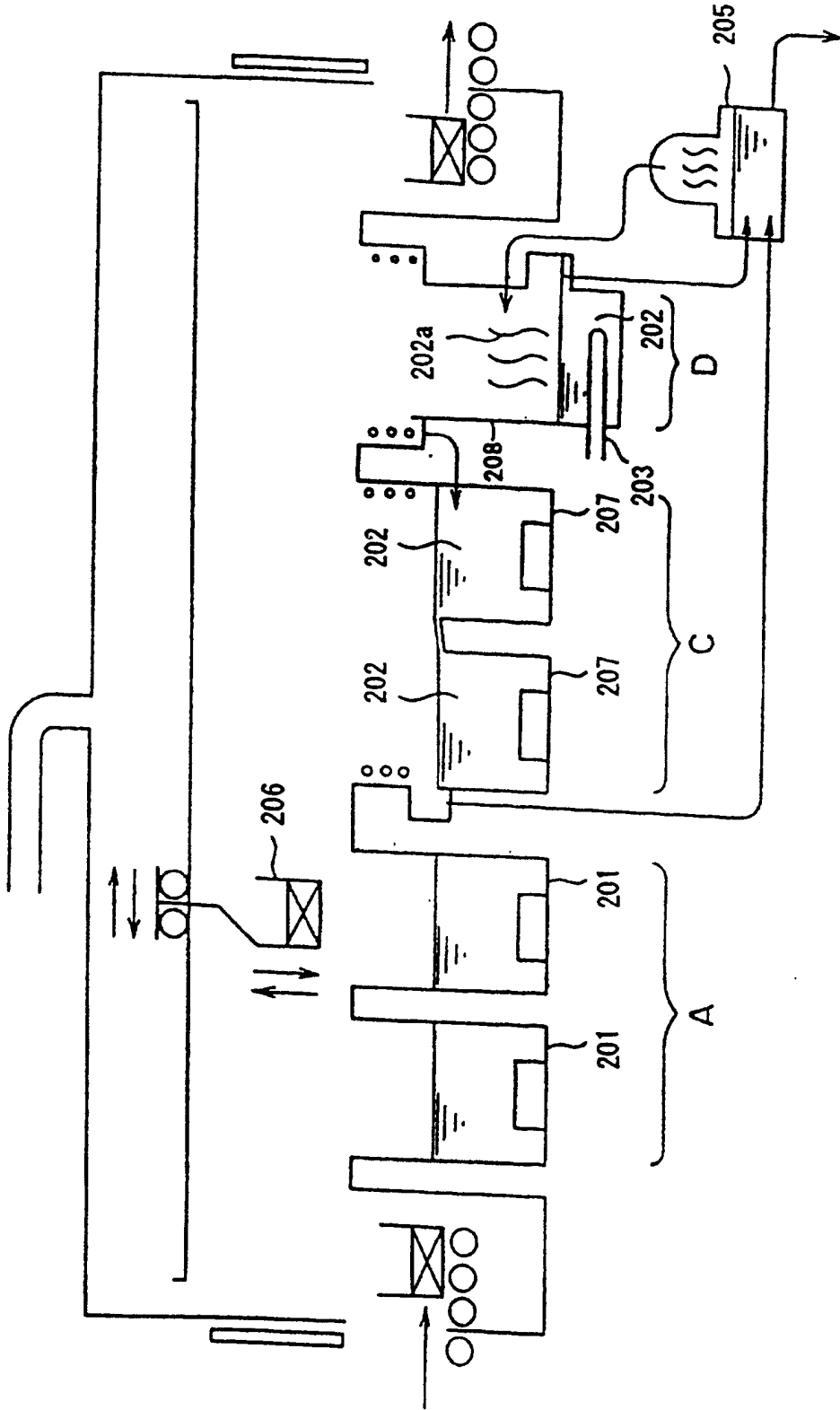
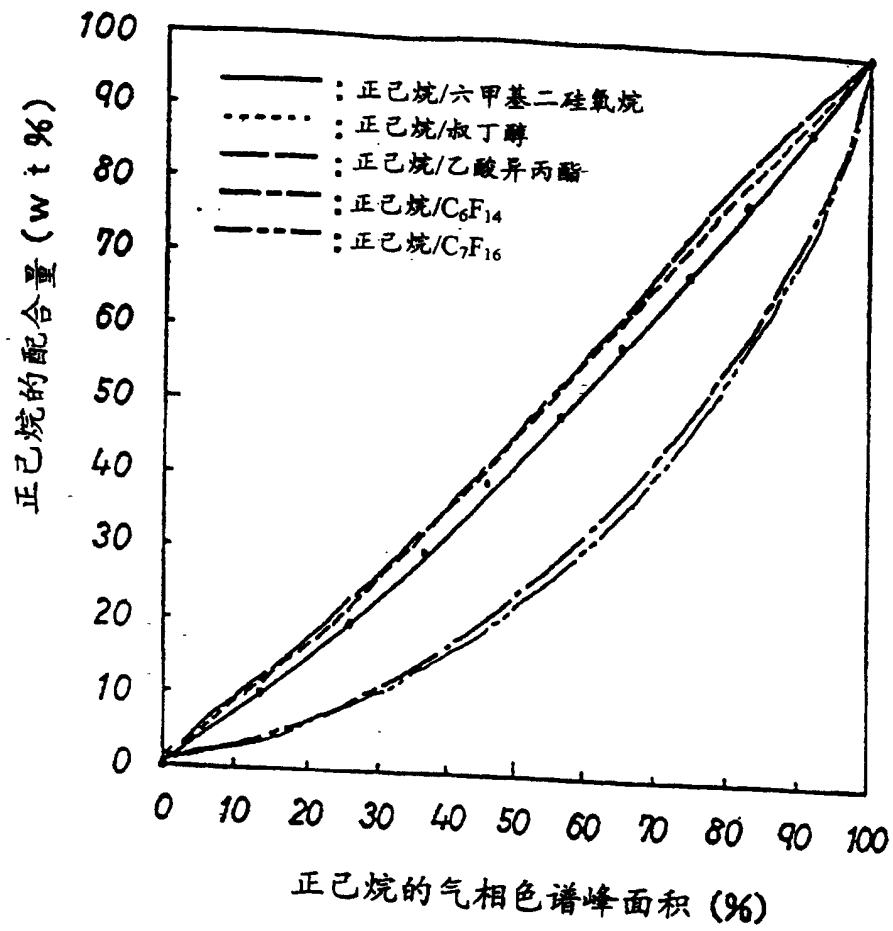
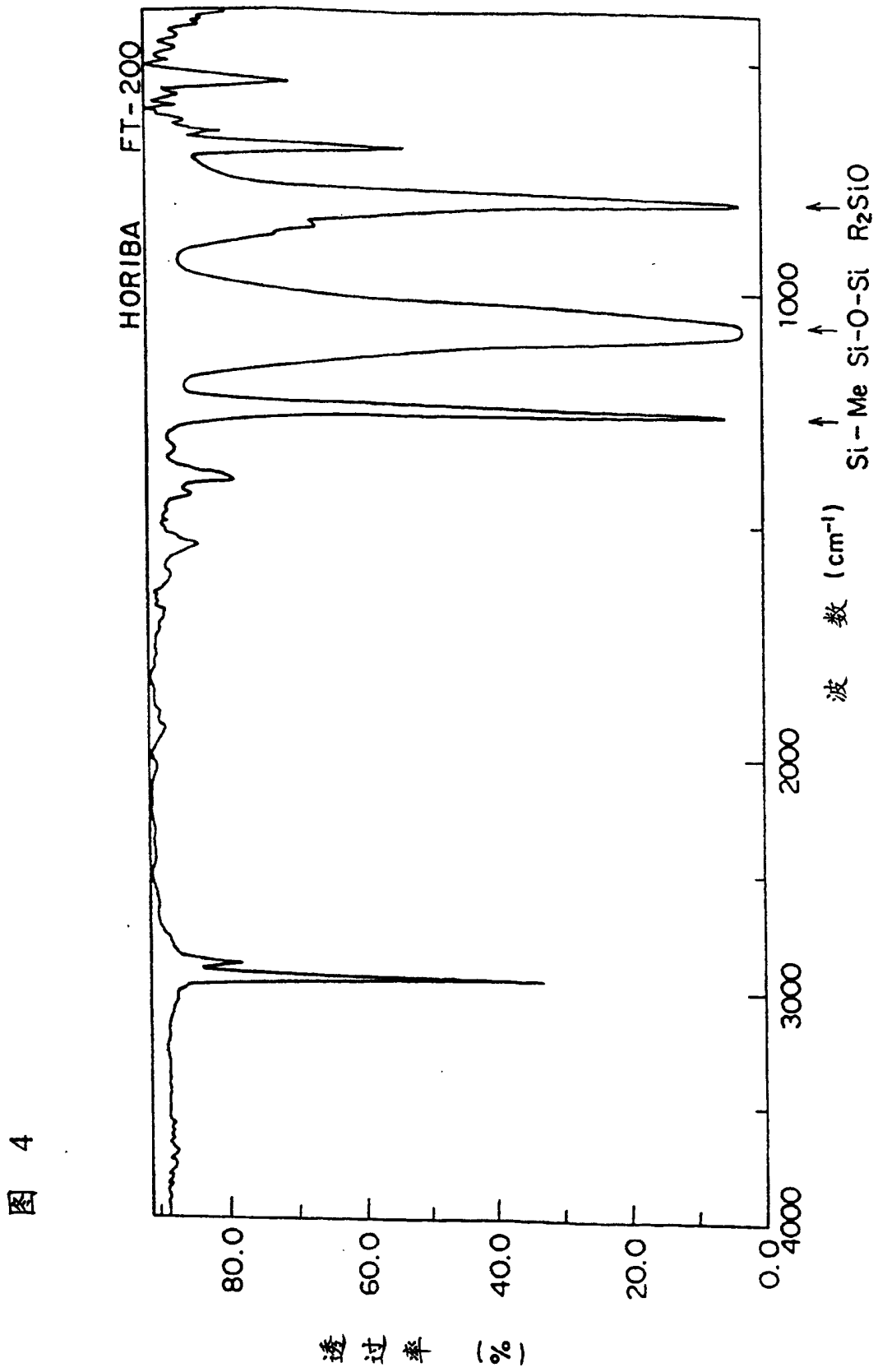




图 3





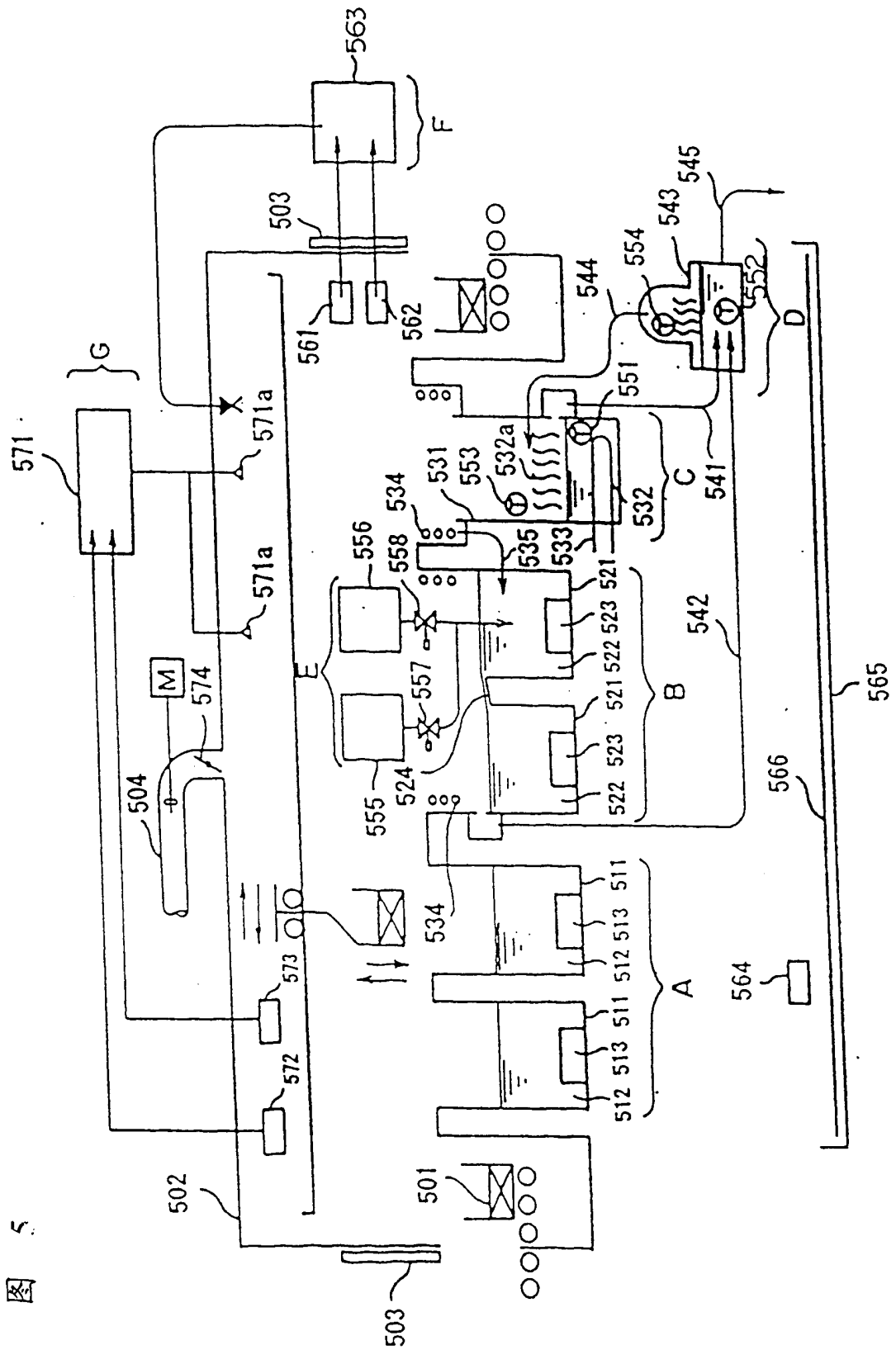


图 5

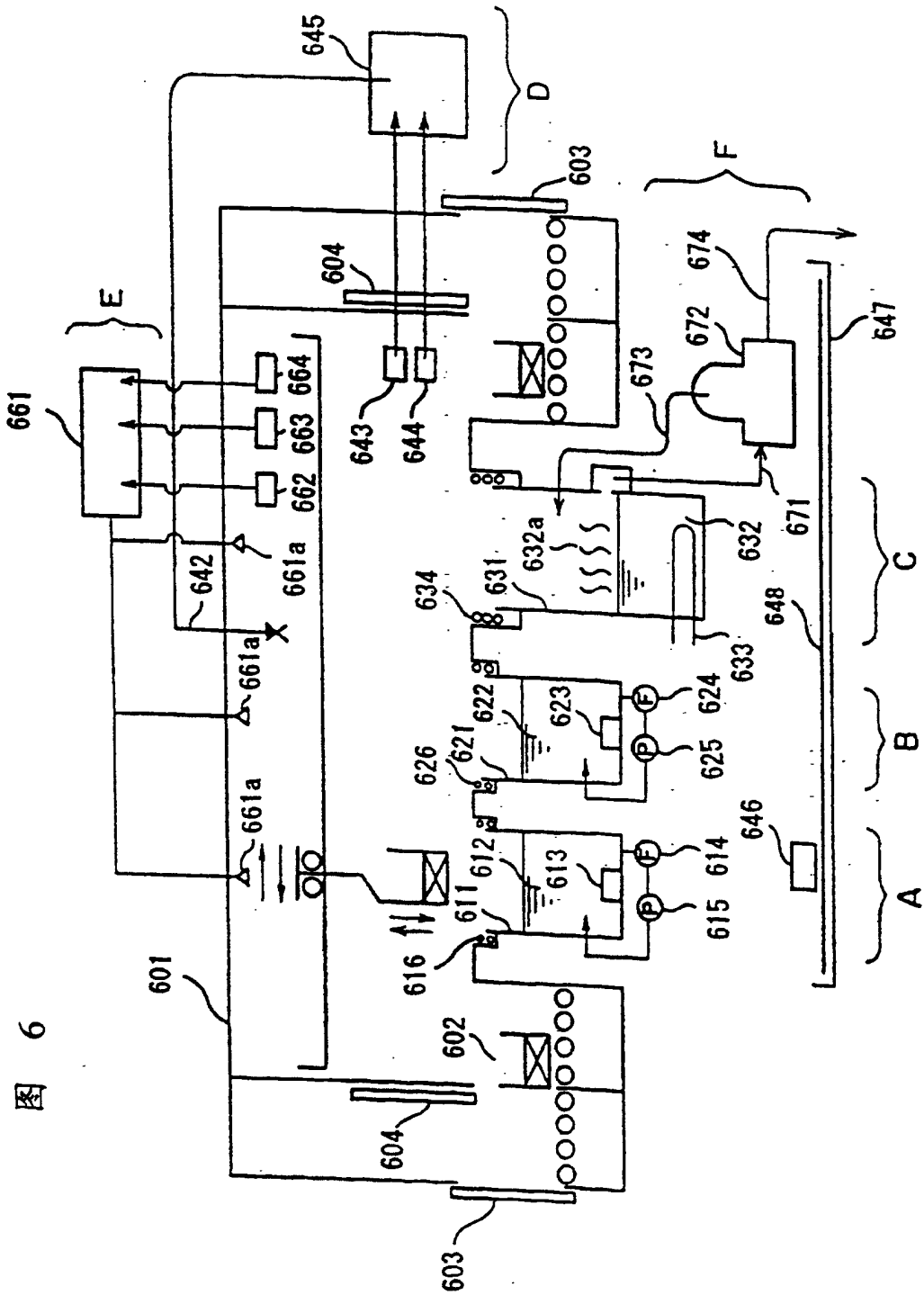


图 6

图 7

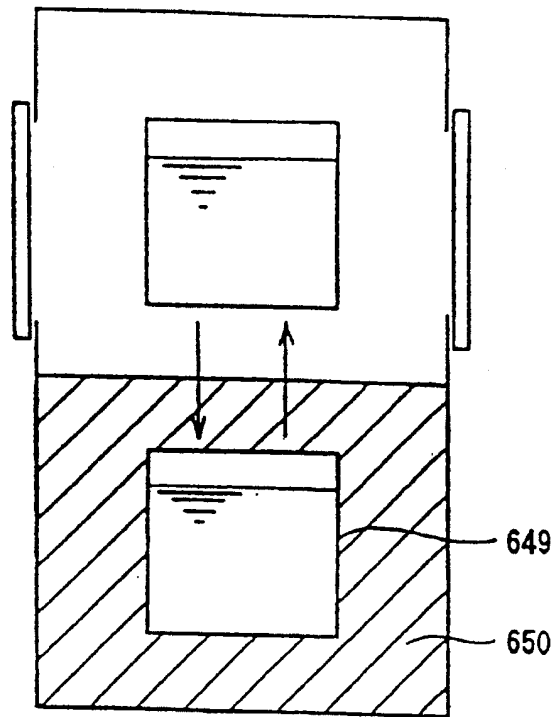


图 8

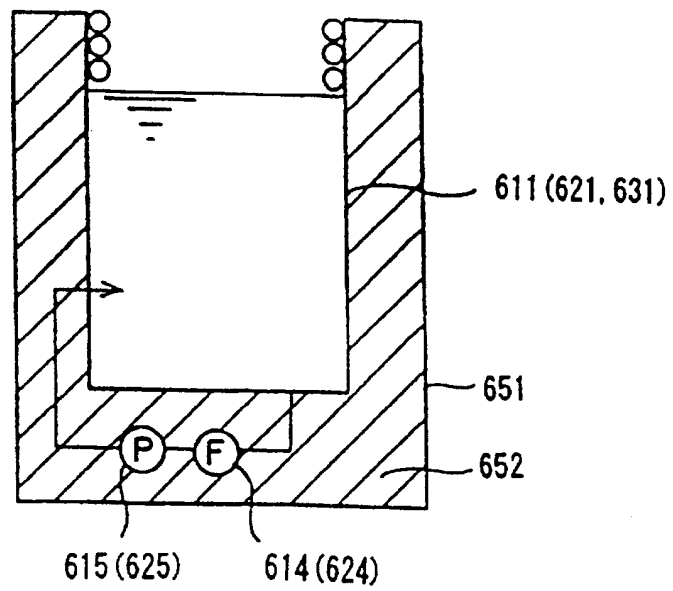


图 9

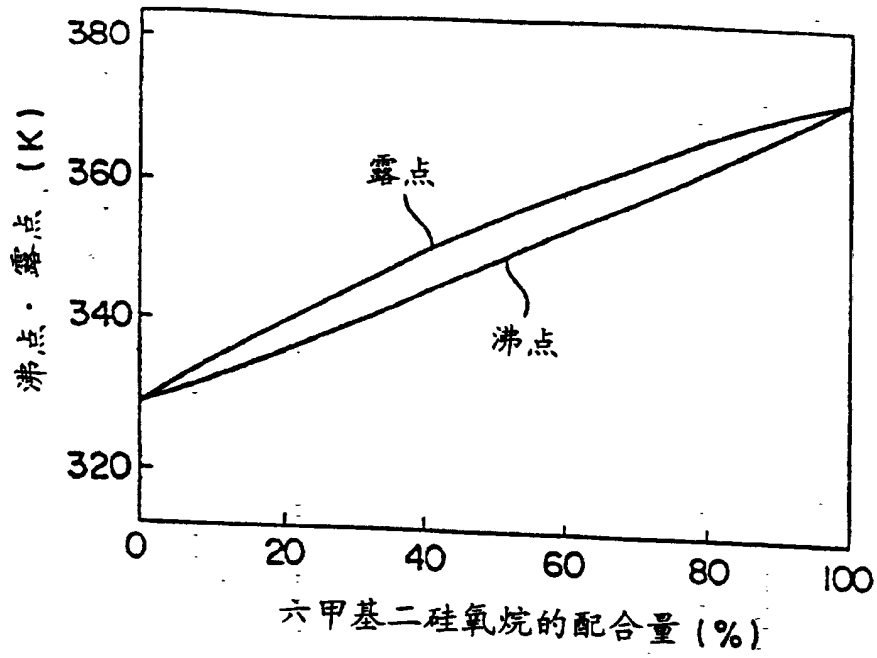


图 10

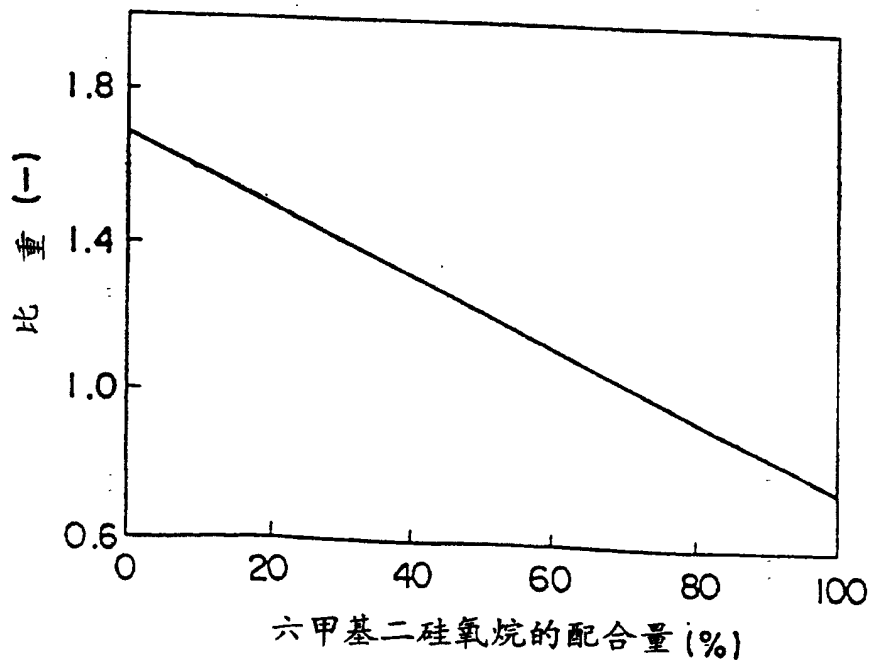


图 11

