

明 細 書

発明の名称： 洗浄用溶剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フロンや塩素系溶剤、臭素系溶剤、炭化水素系溶剤の代替溶剤として使用する洗浄用溶剤組成物に関するものである。具体的には、オゾン破壊や地球温暖化が極めて起こり難く、引火性もなく、人体への影響が少なく安全性が高い、かつ、被洗浄物を錆びさせずに洗浄できる洗浄用溶剤組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、有機溶剤系洗浄剤として、炭化水素系有機溶剤、塩素系有機溶剤、臭素系有機溶剤そしてフッ素系有機溶剤（クロロフルオロカーボン又はヒドロクロロフルオロカーボンなど）などが使用されている。しかし、炭化水素系洗浄剤は引火性があり危険であり、塩素系や臭素系有機溶剤は人体への影響などで安全性に問題がある。また、フッ素系溶剤（クロロフルオロカーボンまたはヒドロクロロフルオロカーボンなど）は、地球温暖化およびオゾン層破壊などの環境問題が起こる為、使用が制限されている。このような背景の中、地球温暖化係数（GWP）及びオゾン破壊係数が低く、引火点もなく人体にも比較的安全性が高いヒドロフルオロオレフィン（HFO）系有機溶剤は、前記洗浄剤の代替洗浄剤としての1つの候補である（例えば、特開2014-181405号公報）。しかし、水が洗浄液に混入すると被洗浄物が金属の場合、特に鉄、銅素材の場合は、錆が発生する問題がある。特に、HFOの1つであるシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンは沸点が低い（39.0℃）ことから、空気中の水分などが洗浄液に混入しやすく、例えば蒸気洗浄剤として使用する場合、蒸気を逃がさないためにも低温で冷却する場合がある。その際、空気中の水が冷却部で結露して洗浄液に混入するなどした混入水により、被洗浄物（鉄素材）が発錆するという問題がある。

発明の概要

- [0003] 本発明は、洗浄性能と不燃性を維持しながら、オゾン破壊や地球温暖化が極めて起こり難く、かつ、人体への影響が少なく安全性が高い洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。さらに、水が混入した場合でも被洗浄物において錆びが発生しない洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。
- [0004] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意調査した結果、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンに適当な濃度のニトロアルカン単独添加、エポキシド単独添加、又はエポキシドとニトロアルカンとの併用添加によって、水が混入した場合でも、被洗浄物における錆の発生が抑制されることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒及び添加剤からなる洗浄用溶剤組成物であって、添加剤がニトロアルカン及びエポキシドからなる群より選ばれた1種以上の化合物を含む、洗浄用溶剤組成物を提供する。
- [0005] 本発明によれば、洗浄性能と不燃性を維持しながら、オゾン破壊や地球温暖化が極めて起こり難く、かつ、人体への影響が少なく安全性が高い洗浄用溶剤組成物を提供することができる。さらに、水が混入した場合でも被洗浄物において錆びが発生しない洗浄用溶剤組成物を提供することができる。本発明の洗浄用溶剤組成物は、被洗浄基材として、金属、セラミック、プラスチック等のいずれにも適用可能であるが、特に水分により錆が発生する可能性のある鉄、鉄合金、銅、銅合金などの金属洗浄剤に好適であり、精密部品、自動車部品、家電部品等などの各種金属加工品や電子部品などの洗浄用に極めて好適に使用できる。

発明を実施するための形態

- [0006] 本発明の洗浄用溶剤組成物は、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒及び添加剤からなり、添加剤はニトロアルカン及びエポキシドからなる群より選ばれた1種以上の化合物を含む。

本発明の洗浄用溶剤組成物におけるシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒の濃度は、好ましくは80~99.9wt%であり、

さらに好ましくは88～99.7%であり、最も好ましくは96～99wt%である。

[0007] 本発明で使用するニトロアルカンとしては、 $C_1\sim C_6$ の飽和脂肪族ニトロ化合物、例えばニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、及び2-ニトロプロパンなどが挙げられ、ニトロエタンが好ましい。これらのニトロアルカンは単独で用いてもよく、又は2種以上の混合物として用いてもよい。本発明の洗浄用溶剤組成物におけるニトロアルカンの濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは20wt%以下であり、より好ましくは12wt%以下であり、最も好ましくは4wt%以下である。また、本発明の洗浄用溶剤組成物におけるニトロアルカンの濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは0.1wt%以上であり、より好ましくは0.3wt%以上であり、最も好ましくは1wt%以上である。

本発明で使用するエポキシドとしては、 $C_1\sim C_8$ の飽和脂肪族エポキシド、例えばエピクロルヒドリン、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、及びペンテンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、シクロペンテンオキサイド、 $C_1\sim C_8$ の飽和脂肪族エーテルエポキシド、例えばグリシジルメチルエーテル、 $C_2\sim C_4$ 不飽和カルボン酸エポキシド、例えばグリシジルメタクレートなどが挙げられ、ブチレンオキサイドが好ましい。これらのエポキシドは単独で用いてもよく、又は2種以上の混合物として用いてもよい。本発明の洗浄用溶剤組成物におけるエポキシドの濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは20wt%以下であり、より好ましくは12wt%以下であり、最も好ましくは4wt%以下である。また、本発明の洗浄用溶剤組成物におけるエポキシドの濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは0.1wt%以上であり、より好ましくは0.3wt%以上であり、最も好ましくは1wt%以上である。

本発明の洗浄用溶剤組成物がニトロアルカンとエポキシドとを共に含む場合、本発明の洗浄用溶剤組成物におけるニトロアルカン及びエポキシドの合計濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは20wt%以下

であり、より好ましくは12wt%以下であり、さらに好ましくは8wt%以下であり、最も好ましくは4wt%以下である。また、本発明の洗浄用溶剤組成物におけるニトロアルカン及びエポキシドの合計濃度は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは1wt%以上であり、さらに好ましくは2wt%以上である。

本発明の洗浄用溶剤組成物は、洗浄用溶剤組成物の100wt%中、好ましくは1wt%以上2wt%以下のニトロエタン及び1wt%以上2wt%以下のブチレンオキサイドを含む。

[0008] 本発明で使用するシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン溶媒は、洗浄性と不燃性を維持し得る限り、他の溶媒を含んでもよい。このような溶媒としては、好ましくはトランス-1,2-ジクロロエチレン、低級脂肪族アルコールなどが挙げられる。これらの他の溶媒は、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン溶媒の、特に固体表面に対する洗浄力を向上させることができる。また、このような他の溶媒は組み合わせて用いてもよい。なお、これらの他の溶媒の添加量は、不燃性が維持できない場合があるので、過剰に含むことは好ましくない。低級脂肪族アルコールとしては、 $C_1 \sim C_3$ アルコール、例えばメタノール、エタノール、及びイソプロパノールなどが挙げられる。シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン溶媒における低級脂肪族アルコールの濃度は、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンと低級脂肪族アルコールの合計量100wt%中、好ましくは30wt%以下であり、より好ましくは20wt%であり、さらに好ましくは15wt%以下である。また、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン溶媒における低級脂肪族アルコールの濃度は、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンと低級脂肪族アルコールの合計量100wt%中、好ましくは1wt%以上であり、より好ましくは5wt%以上であり、さらに好ましくは10wt%以上である。

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン溶媒におけるトランス-1,2-ジクロロエチレンの濃度は、シス-1-クロロ-3,3,3

ートリフルオロプロペンとトランス-1, 2-ジクロロエチレンの合計量100wt%中、好ましくは55wt%以下であり、より好ましくは50wt%以下であり、さらに好ましくは40wt%以下である。また、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒におけるトランス-1, 2-ジクロロエチレンの濃度は、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとトランス-1, 2-ジクロロエチレンの合計量100wt%中、好ましくは5wt%以上であり、より好ましくは10wt%以上であり、さらに好ましくは20wt%以上である。

本発明の洗浄用溶剤組成物を用いて、被洗浄物を洗浄する方法は、特に制限はなく、被洗浄基材、形状等により適宜、公知の洗浄方法を用いることができる。例えば、金属部品の場合、洗浄用溶剤組成物溶液の容器中に浸漬（溶液洗浄）するか、該溶剤組成物を含む蒸気空間内に浸漬（蒸気洗浄）するか、エアゾール又は他の噴霧形態で該溶剤組成物を噴霧（エアゾール洗浄）するか、及びこれらの任意の組み合わせを行うことができる。

次に、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例

[0009]（実施例1）

シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（98wt%）に、ニトロエタン（2wt%）を添加して溶剤組成物を調製した。

[0010]（実施例2）

シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（98wt%）に、ブチレンオキサイド（2wt%）を添加して溶剤組成物を調製した。

[0011]（実施例3）

シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（97wt%）に、ニトロエタン（2wt%）及びブチレンオキサイド（1wt%）を添加して溶剤組成物を調製した。

[0012]（実施例4）

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(98wt%)に、ニトロエタン(1wt%)及びニトロメタン(1wt%)を添加して溶剤組成物を調製した。

[0013] (実施例5)

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(87wt%)に、ニトロエタン(2wt%)、ブチレンオキサイド(1wt%)及びメタノール(10wt%)を添加して溶剤組成物を調製した。

[0014] (実施例6)

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(50wt%)に、ニトロエタン(2wt%)、ブチレンオキサイド(1wt%)及びトランス-1,2-ジクロロエチレン(47wt%)を添加して溶剤組成物を調製した。

[0015] (比較例1)

n-プロピルブロマイド(NPB)を主成分とするSC-52(ディップソール社製)を溶剤組成物として使用した。

[0016] (比較例2)

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(100wt%)を溶剤組成物として使用した。

[0017] (比較例3)

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(90wt%)に、メタノール(10wt%)を添加して溶剤組成物を調製した。

[0018] (比較例4)

シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(50wt%)に、トランス-1,2-ジクロロエチレン(50wt%)を添加して溶剤組成物を調製した。

[0019] 実施例1~6及び比較例1~4について、水添加なしの場合と溶剤組成物の合計重量の0.1重量%の水を添加した場合の、引火点、洗浄力、及び錆の発生を試験した。それぞれの試験方法は次の通りである。

引火点 : タグ密閉式

洗浄力試験 : 予め清浄したSPCC軟鋼板(50×70×0.5mm)にエリクセンで円形のクボミを付け、クボミ箇所を防錆油(日本工作油P5957)を塗布(付着量25mg/dm²)して試験片を作製した。この試験片を各溶剤組成物に室温で3分浸漬して洗浄した。洗浄後、乾燥して、重量法により残存油分量を測定した。残存油分量がSC-52Sと同等の2mg/dm²未満である場合に、脱脂洗浄力が良好とした。

2mg/dm²以上 ×

2mg/dm²未満 ○

錆び試験 : 予め清浄したSPCC軟鋼板(5×10×0.5mm)を各溶剤組成物に室温で100時間浸漬した後、錆の発生を調べた。

錆なし ○

錆あり ×

[0020]

請求の範囲

- [請求項1] シスー1ークロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒及び添加剤からなる洗浄用溶剤組成物であって、添加剤がニトロアルカン及びエポキシドからなる群より選ばれた1種以上の化合物を含む、洗浄用溶剤組成物。
- [請求項2] 添加剤がニトロアルカンを含む、請求項1記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項3] ニトロアルカンの添加量が0.1wt%以上20wt%以下である、請求項2記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項4] ニトロアルカンがニトロエタンを含む、請求項2又は3記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項5] 添加剤がエポキシドを含む、請求項1～4のいずれか1項記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項6] エポキシドの添加量が0.1wt%以上20wt%以下である、請求項5記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項7] エポキシドがブチレンオキサイドを含む、請求項5又は6記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項8] 1wt%以上2wt%以下のニトロエタン及び1wt%以上2wt%以下のブチレンオキサイドを含む、請求項1記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項9] シスー1ークロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒がさらに低級脂肪族アルコールを含む、請求項1～8のいずれか1項記載の洗浄用溶剤組成物。
- [請求項10] シスー1ークロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン溶媒がさらにトランスー1, 2-ジクロロエチレンを含む、請求項1～9のいずれか1項記載の洗浄用溶剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D7/50(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/30(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C23G5/036(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D7/50, C11D7/26, C11D7/30, C11D7/32, C23G5/036

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2014/164587 A1 (Honeywell International Inc.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; examples; page 3, lines 14 to 19; page 6, lines 11 to 19; page 31, lines 5 to 11; page 24, line 17 to page 25, line 4 & JP 2016-521194 A & US 2014/0206589 A1	1-3, 5-6, 9-10 5-6 4, 7-8

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 August 2017 (17.08.17)	Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-506944 A (Honeywell International Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; examples; paragraphs [0004], [0084], [0090] & US 2010/0102273 A1 & WO 2010/062572 A2 claims; examples; page 1, line 27 to page 2, line 4; page 15, lines 25 to 34 & EP 2344605 A2 & CA 2742000 A & KR 10-2011-0086841 A & CN 102264861 A & MX 2012013241 A & TW 201321339 A	1-3, 5-6, 9-10 5-6 4, 7-8
Y	JP 2016-079225 A (Central Glass Co., Ltd.), 16 May 2016 (16.05.2016), claims; paragraphs [0041], [0042] (Family: none)	5-6
Y	JP 2016-088963 A (Central Glass Co., Ltd.), 23 May 2016 (23.05.2016), claims; paragraphs [0045], [0047] & WO 2016/067933 A1	5-6
P, X	WO 2017/057669 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 April 2017 (06.04.2017), claims; paragraphs [0041], [0045], [0051], [0058], [0075] to [0079], [0084] to [0087]; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D7/50(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/30(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, C23G5/036(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11D7/50, C11D7/26, C11D7/30, C11D7/32, C23G5/036

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/164587 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2014.10.09, Claims, Examples, p. 3 l. 14-19, p. 6 l. 11-19, p. 31 l. 5-11, p. 24	1-3, 5-6, 9-10
Y	1.17-P.25 l.4 & JP 2016-521194 A & US 2014/0206589 A1	5-6
A		4, 7-8
X	JP 2012-506944 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2012.03.22, 【特許請求の範囲】、実施例、【0004】、	1-3, 5-6, 9-10
Y	【0084】、【0090】等 & US 2010/0102273 A1 & WO 2010/062572	5-6
A	A2 Claims, Examples, p. 1 l. 27-p. 21. 4, p. 15 l. 25-34 & EP 2344605 A2 & CA 2742000 A & KR 10-2011-0086841 A & CN 102264861 A & MX	4, 7-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

古妻 泰一

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

3408

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	2012013241 A & TW 201321339 A	
Y	JP 2016-079225 A (セントラル硝子株式会社) 2016.05.16, 【特許請求の範囲】、【0041】、【0042】等 (ファミリーなし)	5-6
Y	JP 2016-088963 A (セントラル硝子株式会社) 2016.05.23, 【特許請求の範囲】、【0045】、【0047】等 & WO 2016/067933 A1	5-6
P, X	WO 2017/057669 A1 (旭硝子株式会社) 2017.04.06, 請求の範囲、[0041]、[0045]、[0051]、[0058]、[0075] - [0079]、[0084] - [0087]、実施例等 (ファミリーなし)	1-10