



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107849500 B

(45)授权公告日 2020.11.06

(21)申请号 201680044091.6

藤森厚史 冈本秀一

(22)申请日 2016.04.20

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107849500 A

代理人 胡烨

(43)申请公布日 2018.03.27

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2015-148070 2015.07.27 JP

2016-005952 2016.01.15 JP

C11D 3/24(2006.01)

C09D 7/20(2018.01)

C09D 201/00(2006.01)

C09K 5/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.26

(56)对比文件

CN 107250088 A,2017.10.13

CN 109970508 A,2019.07.05

JP 2008110980 A,2008.05.15

JP 2014037425 A,2014.02.27

JP 2013506731 A,2013.02.28

JP 2015518898 A,2015.07.06

JP 2013504658 A,2013.02.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/062475 2016.04.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/018010 JA 2017.02.02

(73)专利权人 AGC株式会社

地址 日本东京

审查员 赵陆海

(72)发明人 中村允彦 光冈宏明 市野川真理

权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

溶剂组合物、清洗方法、涂膜的形成方法、热
传导介质以及热循环系统

(57)摘要

本发明提供对各种有机物的溶解性优良、清
洗性以及干燥性优良、且对地球环境没有不良影
响、稳定性优良的溶剂组合物,使用该溶剂组
合物的清洗方法、涂膜的形成方法、含有该溶剂组
合物的热传导介质以及使用该热传导介质的热
循环系统。即,本发明提供含有1-氯-2,3,3-三
氟-1-丙烯、和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的溶剂组
合物,使该溶剂组合物和被清洗物品接触的清洗
方法,在该溶剂组合物溶解不挥发性有机化合物
制作涂膜形成用组合物、将该涂膜形成用组合物
涂布在被涂布物上后使溶剂组合物蒸发、形成由
不挥发性有机化合物构成的涂膜的方法,含有该
溶剂组合物的热传导介质以及使用该热传导介
质的热循环系统。

1. 一种溶剂组合物,其含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯、和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔,相对于所述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量和所述1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的总量的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量比例为0.0001~0.1质量%,相对于所述溶剂组合物总量的1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量比例为80质量%以上。
2. 如权利要求1所述的溶剂组合物,其特征在于,所述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯由(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和(E)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯构成,相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯总量的(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量比例为80~100质量%。
3. 一种清洗方法,其特征在于,使权利要求1或2所述的溶剂组合物与被清洗物品接触。
4. 如权利要求3所述的清洗方法,其特征在于,对附着于所述被清洗物品的加工油进行清洗。
5. 如权利要求4所述的清洗方法,其特征在于,所述加工油为选自切削油、淬火油、轧制油、润滑油、机械油、加压加工油、冲压油、拉制油、组装油以及拔丝油的1种以上。
6. 如权利要求3~5中任一项所述的清洗方法,其特征在于,所述被清洗物为衣物类。
7. 一种涂膜的形成方法,其特征在于,使不挥发性有机化合物溶解于权利要求1或2所述的溶剂组合物中,制备涂膜形成用组合物,将该涂膜形成用组合物涂布在被涂布物上后,使所述溶剂组合物蒸发,形成由所述不挥发性有机化合物构成的涂膜。
8. 一种热传导介质,其含有权利要求1或2所述的溶剂组合物。
9. 一种热循环系统,其使用了权利要求8所述的热传导介质。

溶剂组合物、清洗方法、涂膜的形成方法、热传导介质以及热循环系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良、具有充分的干燥性且对地球环境没有不良影响、稳定性优良的溶剂组合物。具体而言,本发明的溶剂组合物可用于清洗用溶剂和稀释涂布溶剂、热传导介质等广泛用途。

背景技术

[0002] 在IC、电子元器件、精密机械零部件、光学构件等的制造中,在制造工序、组装工序、最终精加工工序等中,对部件用清洗用溶剂进行清洗,去除附着在该部件上的钎剂、加工油、蜡、脱模剂、灰尘等。此外作为具有含有润滑剂等各种有机化学物质的涂膜的物品的制造方法,例如已知制备将该有机化学物质溶解在稀释涂布溶剂中的溶液,将该溶液涂布在被涂布物上后使稀释涂布溶剂蒸发,形成涂膜的方法。对稀释涂布溶剂,要求能够使有机化学物质充分溶解,并且具有充分的干燥性。

[0003] 作为这样的用途中使用的溶剂,从不燃性且毒性小、稳定性优良、不侵入金属、塑料、弹性体等基材、化学以及热稳定性优良的方面考虑,使用含有1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷等氯氟烃类(以下记作“CFC类”)、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷等氢氯氟烃类(以下记作“HCFC类”)等的氟类溶剂等。

[0004] 但是,CFC类以及HCFC类由于化学上极其稳定而在气化后的对流层内的寿命长,扩散至平流层。因此,到达了平流层的CFC类以及HCFC类被紫外线分解,存在产生氯自由基、破坏臭氧层的问题。

[0005] 另一方面,作为不具有氯原子、对臭氧层不造成不良影响的溶剂,已知全氟化碳类(以下记作“PFC类”)。此外,作为CFC类以及HCFC类的替代溶剂,还开发了氢氟烃类(以下记作“HFC类”)、氢氟醚类(以下记作“HFE类”)等。但是,由于温室效应系数高,HFC类和PFC类是京都议定书的限制对象物质。

[0006] 作为代替HFC类、HFE类、PFC类溶剂的新溶剂,提出了在碳原子-碳原子之间具有双键的氟代烯烃。这些氟代烯烃由于容易分解而在大气中的寿命短,具有臭氧破坏系数和温室效应系数小、因对地球环境的影响小的优良性质,但不利的是由于容易分解、稳定性差,在作为清洗用溶剂和稀释涂布溶剂使用的情况下,存在使用中分解而酸性化的问题。

[0007] 于是,专利文献1、2中,公开了在含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯、在碳原子-碳原子间具有双键的各种各样氟代烯烃中,作为润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、腐蚀抑制剂、阻燃剂、以及调节组合物的特定的性质的其它化合物和/或成分,添加追加成分的技术。但是,专利文献1、2中,没有记载通过在1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯中添加1-氯-3,3-二氟-1-丙炔,使1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯稳定化的技术。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特表2013-504658号公报

[0011] 专利文献2:日本专利特表2013-506731号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的技术问题

[0013] 本发明的目的在于提供对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良、具有充分的干燥性且对地球环境没有不良影响、稳定性优良的溶剂组合物,使用该溶剂组合物的清洗方法、使用该溶剂组合物的涂膜的形成方法、含有该溶剂组合物的热传导介质以及使用该热传导介质的热循环系统。

[0014] 解决技术问题所采用的技术方案

[0015] 本发明人对上述要点进行研究,结果完成了本发明。即本发明由以下技术内容构成。

[0016] [1]一种溶剂组合物,其含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯、和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔。

[0017] [2]如[1]所述的溶剂组合物,其中,相对于上述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量和上述1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的总量的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量比例为0.0001~0.1质量%。

[0018] [3]如[1]或[2]所述的溶剂组合物,其中,相对于上述溶剂组合物总量的1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量比例为80质量%以上。

[0019] [4]如[1]~[3]中任一项所述的溶剂组合物,其中,上述1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯由(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯和(E)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯构成,相对于1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯总量的(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯的含量比例为80~100质量%。

[0020] [5]一种清洗方法,其特征在于,使[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物与被清洗物品接触。

[0021] [6]如[5]所述的清洗方法,其中,对附着于上述被清洗物品的加工油进行清洗。

[0022] [7]如[6]所述的清洗方法,其中,上述加工油为选自切削油、淬火油、轧制油、润滑油、机械油、加压加工油、冲压油、拉制油、组装机油以及拔丝油的1种以上。

[0023] [8]如[5]~[7]中任一项所述的清洗方法,其中,上述被清洗物品为衣物类。

[0024] [9]一种涂膜的形成方法,其特征在于,使不挥发性有机化合物溶解于[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物中,制备涂膜形成用组合物,将该涂膜形成用组合物涂布在被涂布物上后,使上述溶剂组合物蒸发,形成由上述不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0025] [10]一种热传导介质,其中,含有[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物。

[0026] [11]一种热循环系统,其使用[10]所述的热传导介质。

[0027] 发明的效果

[0028] 本发明的溶剂组合物对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良、具有充分的干燥性且对地球环境没有不良影响、稳定性优良。

[0029] 本发明的清洗方法对地球环境没有不良影响、清洗性优良。

[0030] 本发明的涂膜的形成方法可形成对地球环境没有不良影响、均匀的涂膜。

[0031] 含有本发明的该溶剂组合物的热传导介质对地球环境没有不良影响、稳定性优

良。

[0032] 使用本发明的该热传导介质的热循环系统对地球环境没有不良影响。

附图说明

[0033] 图1是模式化示出实施本发明的清洗方法的清洗装置的一例的图。

具体实施方式

[0034] 〈溶剂组合物〉

[0035] 本发明的溶剂组合物含有1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯($\text{CHCl}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 。以下记作“HCF0-1233yd”)、和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔($\text{CCl}\equiv\text{C}-\text{CHF}_2$)。

[0036] 本发明的溶剂组合物中,HCF0-1233yd作为溶剂,是具有以下所示的优良特性的成分,1-氯-3,3-二氟-1-丙炔是作为将HCF0-1233yd稳定化的稳定剂而含有在溶剂组合物中的成分。

[0037] (HCF0-1233yd)

[0038] 由于HCF0-1233yd是在碳原子-碳原子之间具有双键的氟代烯烃,因此在大气中的寿命短,臭氧破坏系数和地球温室效应系数小。

[0039] 根据双键上的置换基团的位置,HCF0-1233yd存在作为几何异构体的Z体和E体。在本说明书中没有特别说明的情况下,在使用化合物名或化合物的简称的情况下,表示选自Z体以及E体的至少1种,在化合物名或化合物的简称之后附有(E)或(Z)的情况下,表示分离的化合物的(E)体或(Z)体。例如,HCF0-1233yd(Z)表示Z体,HCF0-1233yd(E)表示E体。

[0040] HCF0-1233yd(Z)的沸点为约54℃,HCF0-1233yd(E)的沸点为约48℃,均为干燥性优良的物质。另外,即使使其沸腾成为蒸气,HCF0-1233yd(Z)也为约54℃,HCF0-1233yd(E)为约48℃,因此即使是容易受到树脂部件等的热量影响的部件,也不易带来不良影响。此外,HCF0-1233yd具有不具有闪点、表面张力和粘度也低、在常温下也容易蒸发等作为清洗溶剂和涂布溶剂而言优良的性能。

[0041] 另外,本说明书中,在没有特别指出的情况下,化合物的沸点是常压下的沸点。本说明书中,常压、常温分别指760mmHg、25℃。

[0042] 另一方面,存在HCF0-1233yd稳定性不足,在常温常压下保管HCF0-1233yd则其数日内分解、产生氯离子的问题。于是,本发明的溶剂组合物中,通过含有HCF0-1233yd的同时含有后述的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔,实现HCF0-1233yd的稳定化。

[0043] 本发明的溶剂组合物中HCF0-1233yd的含量比例相对于溶剂组合物总量优选为80质量%以上,更优选90质量%以上。如果在上述下限值以上,则溶剂组合物的各种有机物的溶解性、清洗性优良。

[0044] HCF0-1233yd的含量特别优选从溶剂组合物总量中除去1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量后的量。即,溶剂组合物特别优选仅由HCF0-1233yd和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔构成。其中,溶剂组合物可以在不损害本发明的效果的范围内、例如以相对于溶剂组合物总量为10质量%以下的量含有在HCF0-1233yd的制造过程中生成的难以与HCF0-1233yd分离的成分或在1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的制造过程中生成难以与1-氯-3,3-二氟-1-丙炔分离的成分。

[0045] 本发明的溶剂组合物中,HCF0-1233yd的Z体和E体中,HCF0-1233yd(Z)比HCF0-

1233yd (E) 沸点高、在常温下不易挥发,因而优选。因此,相对于HCF0-1233yd总量的HCF0-1233yd (Z) 的含量比例优选80~100质量%,更优选90~100质量%。如果在上述范围内,则可抑制溶剂组合物的挥发所导致的损失,可使使用量减少,因而经济性优良。

[0046] 其中,从抑制HCF0-1233yd的Z体和E体的蒸馏分离等所导致的制造成本的增大的观点出发,HCF0-1233yd (Z) 的含量比例的上限值相对于HCF0-1233yd总量特别优选99.9质量%左右。

[0047] HCF0-1233yd例如通过对工业上能够稳定获得的1-氯-2,2,3,3-四氟丙烷($\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CHFC1}$ 。以下记作“HCFC-244ca”。)进行脱氟化氢反应来制造。该方法中,将HCFC-244ca作为原料,将氢氧化钾、氢氧化钠作为反应剂,在50~80℃的温度下通过脱氟化氢反应生成HCF0-1233yd。

[0048] 在生成的HCF0-1233yd中,存在作为结构异构体的HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E),在该制造方法中,HCF0-1233yd (Z) 比HCF0-1233yd (E) 生成得多。这些异构体在之后的纯化工序中可分离为HCF0-1233yd (Z)、HCF0-1233yd (E)。

[0049] 另外,本发明的溶剂组合物中,也可以使用将在上述中生成的含有HCF0-1233yd的反应液适当纯化而得的、在HCF0-1233yd以外还以不损害本发明的效果的程度含有难以与HCF0-1233yd分离的成分的HCF0-1233yd的粗纯化物。如果使用HCF0-1233yd的粗纯化物,则可降低蒸馏分离等所需的成本,因而优选。

[0050] 上述制造方法而得的含有HCF0-1233yd的反应液中所含有的难以与HCF0-1233yd分离的成分,可例举作为原料的HCFC-244ca等。HCFC-244ca的沸点为约53℃、沸点与HCF0-1233yd (Z) 接近,因此尤其在将HCF0-1233yd作为HCF0-1233yd (Z)、或作为HCF0-1233yd的异构体混合物使用的情况下,可含有在其粗纯化物中。

[0051] 在使用上述HCF0-1233yd的粗纯化物的情况下,溶剂组合物中的HCFC-244ca的含量比例从环境负荷的观点出发,相对于溶剂组合物总量优选为1质量%以下。另外,相对于HCF0-1233yd的含量和HCFC-244ca的含量的总量,HCFC-244ca的含量比例从环境负荷以及分离成本的观点出发优选0.0001~1质量%,更优选0.005~1质量%,进一步优选0.01~0.05质量%。

[0052] (1-氯-3,3-二氟-1-丙炔)

[0053] 1-氯-3,3-二氟-1-丙炔是在碳原子-碳原子间具有三键的氟代烃,臭氧破坏系数和温室效应系数小。1-氯-3,3-二氟-1-丙炔在HCF0-1233yd中可溶。不一定明确,但认为1-氯-3,3-二氟-1-丙炔通过推测的捕捉自由基的效果,抑制HCF0-1233yd (Z) 以及HCF0-1233yd (E) 的分解,具有作为使其稳定化的稳定剂的功能。

[0054] 另外,本说明书中,某种物质可溶于HCF0-1233yd是指,该物质按照所希望的浓度混合在HCF0-1233yd中,在常温(25℃)下进行搅拌能够不发生二层分离或浑浊而均匀溶解的性质。

[0055] 另外,本发明的溶剂组合物的稳定性例如可将溶剂组合物保存一定时间后的氯离子浓度作为指标进行评价。在含有HCF0-1233yd以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的本发明的溶剂组合物中,例如,能够将该溶剂组合物在50℃下保存3天后测定的溶剂组合物中的氯离子浓度抑制为低于100ppm。另外,通过调整溶剂组合物中的相对于HCF0-1233yd的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的量,能够使与上述同样进行评价的氯离子产生量低于50ppm、或低于10ppm。

[0056] 只要本发明的溶剂组合物中的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量是可发挥HCF0-1233yd作为溶剂的上述性能的同时可保持HCF0-1233yd的稳定化的量即可,没有限制。溶剂组合物中的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量比例优选相对于HCF0-1233yd的含量和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的总量为0.0001~0.1质量%,更优选0.0001~0.001质量%。如果在上述范围内,则溶剂组合物的稳定性进一步优良。

[0057] 1-氯-3,3-二氟-1-丙炔例如可通过以下的方法(A)或方法(B)制造。

[0058] 方法(A)是非专利文献Journal of Fluoro Chem 126(2005年),1549~1552页中记载的方法。具体而言,是将碱作为催化剂使用,通过使1,2-二氯-3,3-二氟-1-丙烯($\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CHF}_2$)进行脱氯化氢反应,制造1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的方法。

[0059] 方法(B)是使用HCF0-1233yd作为原料来代替方法(A)中的1,2-二氯-3,3-二氟-1-丙烯,使其进行脱氟化氢反应(以下作为“脱氟化氢反应(2)”)来进行制造的方法。另外,该脱氟化氢反应(2)可在将HCFC-244ca作为原料、使其进行脱氟化氢反应(以下作为“脱氟化氢反应(1)”)来制造HCF0-1233yd时,通过调整条件,与脱氟化氢反应(1)同时进行。

[0060] 这样,如果采用将HCFC-244ca作为原料使用的脱氟化氢反应(1)和脱氟化氢反应(2)同时进行的方法(以下,称为方法(B'))),则可得到同时含有HCF0-1233yd和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的反应液。在方法(B')中通过调整反应条件,可使生成的反应液中的HCF0-1233yd和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量关系与本发明的溶剂组合物中的两者的含量的优选关系相同。

[0061] 另外,1-氯-3,3-二氟-1-丙炔与HCF0-1233yd、尤其是HCF0-1233yd(E)沸点接近。因此,能够从通过方法(B')生成的反应液,分离出同时含有HCF0-1233yd和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔、且将这些以外的成分的含量减少到不损害本发明的效果的量的混合物,能够将该混合物直接作为本发明的溶剂组合物使用。

[0062] 本发明中,从生产效率的方面出发,优选通过方法(B)而得的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔,更优选通过方法(B')而得的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔。

[0063] 方法(B')中,生成HCF0-1233yd以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔。可从通过方法(B')而得的反应液、将HCF0-1233yd(Z)、HCF0-1233yd(E)以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔分别分离,用于本发明的溶剂组合物,也可制成含有这些的2种以上的混合物,用于溶剂组合物。

[0064] 此处,如上所述,HCF0-1233yd(E)和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔沸点接近,两者的分离、特别是1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的分离要求精度高的纯化设备和纯化技术。因而,从制造成本的抑制以及提高生产效率的观点出发,优选从通过方法(B')而得的反应液中将HCF0-1233yd(E)以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的混合物、和HCF0-1233yd(Z)分别分离,使用这些来调整本发明的溶剂组合物中的各成分的含量。另外,与从通过方法(B')而得的反应液分离1-氯-3,3-二氟-1-丙炔相比,HCF0-1233yd(E)的分离容易,因此也可根据需要,从通过方法(B')而得的反应液分离HCF0-1233yd(E),用于本发明的溶剂组合物。

[0065] 作为上述HCF0-1233yd(E)和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的混合物,从提高生产效率的方面出发,例如优选相对于HCF0-1233yd(E)的含量和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的总量、含有0.1~10质量%的量的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的混合物。

[0066] (任意成分)

[0067] 本发明的溶剂组合物可在不损害本发明的效果的范围内含有HCF0-1233yd、1-氯-

3,3-二氟-1-丙炔以及上述的HCF0-1233yd或1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的制造过程中生成的难以与HCF0-1233yd或1-氯-3,3-二氟-1-丙炔分离的成分以外的成分(以下,简称“其它成分”)。其它成分例如可以是根据提高溶解性、调节挥发速度等各种目的而使用的、作为可溶于HCF0-1233yd的HCF0-1233yd以外的溶剂起作用的成分(但是,1-氯-3,3-二氟-1-丙炔除外。以下,称为“其它溶剂”)。

[0068] 其它成分例如可以是将HCF0-1233yd稳定化的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔以外的稳定剂(以下,称为“其它稳定剂”)。

[0069] 作为其它稳定剂,可例举选自酚类、醚类、环氧化合物类、胺类、醇类、以及烃类的至少1种。稳定剂可以是1种,也可以是2种以上。

[0070] 作为酚类,优选苯酚、1,2-苯二醇、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、间苯甲酚、2-异丙基-5-甲基苯酚、 α -生育酚以及2-甲氧基苯酚。

[0071] 作为醚类,优选4~6元环的环状醚,其中优选1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷、2-甲基呋喃以及四氢呋喃。

[0072] 作为环氧化合物类,优选1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷以及丁基缩水甘油醚。

[0073] 作为胺类,优选烷基胺和环状胺类,其中,优选吡咯、N-甲基吡咯、2-甲基吡啶、正丙胺、二异丙胺、N-甲基吗啉以及N-乙基吗啉。

[0074] 作为醇类,优选作为碳数1~3的直链或支链的醇的甲醇、乙醇、异丙醇、2-丙炔-1-醇。

[0075] 作为烃类,对于饱和烃类,优选正戊烷、环戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷。对于不饱和和烃,优选2-甲基-2-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-乙基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯。

[0076] 其中,从稳定性的方面出发,进一步优选2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-乙基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯、N-甲基吡咯、2-丙炔-1-醇。

[0077] 本发明的溶剂组合物在与铜或铜合金接触的情况下,为了避免这些金属的腐蚀,可以含有硝基化合物类或三唑类。

[0078] 本发明的溶剂组合物中的其它成分的含量可根据其它成分的种类,在不损害本发明的效果的范围内适当调整。相对于溶剂组合物总量,在含有其它成分的情况下的各成分各自的含量比例优选大致为1质量%以下,更优选0.1质量%以下。另外,其它成分的含量的总量优选10质量%以下,更优选1%以下。

[0079] 本发明的溶剂组合物对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良、具有充分的干燥性,且对地球环境没有不良影响,是稳定化了的、分解得到了抑制的稳定的溶剂组合物,优选用于脱脂清洗、钎剂清洗、精密清洗、干洗等清洗用途。本发明的溶剂组合物可溶解有机硅类润滑剂、氟类润滑剂等润滑剂,由矿物油或合成油等构成的防锈剂,用于实施拒水处理的防湿涂剂,用于实施防污处理的指纹去除防附着剂等防污涂剂等,制成涂膜形成用组合物,用于涂布物品表面、形成涂膜的用途。本发明的溶剂组合物还适合用作对物品进行加热或冷却的热传导介质。

[0080] 可适用本发明的溶剂组合物的物品可广泛用于电容或二极管、以及安装有这些的基板等电子零部件,透镜或偏光板等光学部件,汽车的发动机部中所使用的燃料喷射用的

滚针或驱动部分的齿轮等汽车部件,产业用机器人中所使用的驱动部分的部件,外装部件等机械部件,切削工具等工作机械中所使用的超硬工具等。而且,作为能够适用本发明的溶剂组合物的材质,可例举金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷、布帛等宽范围的材质,在这些中,优选铁、铜、镍、金、银、铂等金属,烧结金属,玻璃,氟树脂、PEEK等工程塑料。

[0081] <清洗方法>

[0082] 本发明的清洗方法是通过上述本发明的溶剂组合物对附着于被清洗物品的附着物进行清洗的方法,其特征在于,使本发明的溶剂组合物与被清洗物品接触。

[0083] 本发明的清洗方法中,作为被清洗去除的附着物,可例举附着于各种被清洗物品的钎剂;切削油、淬火油、轧制油、润滑油、机械油、加压加工油、冲压油、拉制油、组装机油、拔丝油等加工油;脱模剂;灰尘等。由于与以往的作为溶剂组合物的HFC或HFE等相比,本溶剂组合物对加工油的溶解性优良,因此优选用于加工油的清洗。

[0084] 另外,本发明的溶剂组合物可适用于金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷以及这些的复合材料,天然纤维制或合成纤维制的布帛等各种材质的被清洗物品的清洗。此处,作为被清洗物的更具体的例,可例举纤维产品、医疗器具、电气设备、精密机械、光学物品以及它们的部件等。作为电气机器、精密机械、光学物品以及这些部件的具体例,可例举IC、电容、印刷基板、微型电机、继电器、轴承、光学透镜、玻璃基板等。

[0085] 使用本发明的溶剂组合物的被清洗物的清洗方法在使本发明的溶剂组合物与被清洗物接触以外没有特别限制。通过该接触,可去除附着于被清洗物品的表面的污渍。作为具体的清洗的方法,例如,可采用手擦清洗、浸渍清洗、喷雾清洗、浸渍摇动清洗、浸渍超声波清洗、蒸气清洗、以及它们的组合方法等。在这些清洗方法中的接触的时间、次数、此时本发明的溶剂组合物的温度等清洗条件可根据清洗方法适当选定。另外,清洗装置也可根据各清洗方法适当选择公知的装置。如果在这些清洗方法中使用本发明的溶剂组合物,则含有成分几乎不分解,可在保持清洗性的前提下长期重复使用。

[0086] 本发明的清洗方法例如可适用于具有以下工序的清洗方法:使液相的溶剂组合物与被清洗物品接触的溶剂接触工序、和在该溶剂接触工序后、使溶剂组合物蒸发、将被清洗物品暴露于产生的蒸气中的蒸气接触工序。作为这样的清洗方法以及该清洗方法可适用的清洗装置,例如可例举国际公开第2008/149907号中示出的清洗方法以及清洗装置。

[0087] 图1是示意性地表示与进行具有上述溶剂接触工序和蒸气接触工序的清洗方法的国际公开第2008/149907号中示出的清洗装置相同的清洗装置的一例的图。清洗装置10具备分别收容溶剂组合物L的清洗槽1、冲洗槽2以及蒸气发生槽3。清洗装置10在这些槽的上方还具备,充满从溶剂组合物L产生的蒸气的蒸气区4、冷却该蒸气的冷却管9、用于静置分离通过冷却管9冷凝而得的溶剂组合物L和附着于冷却管的水的水分离槽5。在实际的清洗中,将被清洗物品D放入专用的夹具或笼筐等中,在使其以清洗槽1、冲洗槽2、蒸气发生槽3上方的蒸气区43的次序在清洗装置10内移动的同时完成清洗。

[0088] 清洗槽1的下部具备加热器7以及超声波振动子8。在清洗槽1内,通过加热器7对溶剂组合物L进行加热升温,在控制为固定温度的同时,通过用超声波振动子8产生的空蚀对被清洗物品D赋予物理上的力,对附着于被清洗物品D的污渍进行清洗去除。此时,作为物理上的力,在超声波以外,还可使用摇动或溶剂组合物L的液中喷流等的至今为止的清洗机所采用的任意方法。另外,在清洗槽1中的被清洗物品D的清洗中,超声波振动不是必需的,也

可根据需要不进行超声波振动地进行清洗。

[0089] 冲洗槽2中,通过将被清洗物品D浸渍在溶剂组合物中,在溶解于溶剂组合物L中的状态下去除附着于被清洗物品D的污渍成分。清洗装置10设计为收容于冲洗槽2的溶剂组合物L的溢流(日文:オーバーフロー)流入清洗槽1。另外,清洗槽1以防止液面达到规定的高度以上为目的,具备向蒸气发生槽3对溶剂组合物L进行送液的配管11。

[0090] 在蒸气发生槽3的下部,具备对蒸气发生槽3内的溶剂组合物L进行加热的加热器6。收容于蒸气发生槽3内的溶剂组合物L被加热器6所加热沸腾,其组成的一部分或全部成为蒸气向箭头13所示的上方上升,在蒸气发生槽3的上方形成被蒸气充满的蒸气区43。结束了在冲洗层2中的清洗的被清洗物品D被移送到蒸气区43,暴露在蒸气中,进行蒸气清洗(蒸气接触工序)。

[0091] 另外,清洗装置10中,各槽上部的空间作为蒸气区4被共通使用。从清洗槽1、冲洗槽2以及蒸气发生槽3产生的蒸气被清洗装置10的壁面上部所具备的冷却管9所冷却、冷凝,作为溶剂组合物L从蒸气区4回收。被凝集的溶剂组合物L在之后通过连接冷却管9和水分分离槽5的配管14被收容于水分分离槽5。水分分离槽5内,混入溶剂组合物L中的水被分离。将水分分离后的溶剂组合物L通过连接水分分离槽5和冲洗槽2的配管12回到冲洗槽2。清洗装置10中,通过这样的结构,能够抑制溶剂组合物的蒸发损失。

[0092] 在使用本发明的溶剂组合物用清洗装置10进行清洗的情况下,优选将清洗槽1内的本发明的溶剂组合物的温度设为25℃以上、低于溶剂组合物的沸点。如果在上述范围内,则可容易地进行加工油等的脱脂清洗,超声波带来的清洗效果高。另外,冲洗槽2内的本发明的溶剂组合物的温度优选设为10~45℃。如果在上述范围内,则蒸气清洗工序中,可充分获得物品的温度与溶剂组合物蒸气的温度差,因此可使得用于蒸气清洗的足够量的溶剂组合物冷凝在物品表面上,因此漂洗清洗效果高。此外,从清洗性的方面出发,优选清洗槽1内的本发明的溶剂组合物的温度比冲洗槽2的溶剂组合物的温度高。

[0093] <干洗方法>

[0094] 接着,对将本发明的溶剂组合物用于各种衣物类的污渍的去除清洗的情况进行说明。本发明的溶剂组合物适合作为衣物类的清洗用溶剂、即干洗用溶剂。

[0095] 使用本发明的溶剂组合物的干洗用途可例举对附着在衬衫、毛衣、外套、裙子、裤子、夹克、手套、围巾、披肩等衣物类上的污渍的清洗去除。

[0096] 而且,本发明的溶剂组合物可适用于由棉、麻、毛、人造纤维、聚酯、晴纶、尼龙等纤维构成的衣物类的干洗。

[0097] 此外,已知本发明的溶剂组合物中含有的HCF0-1233yd由于分子中含有氯原子而污渍的溶解性高,与有广泛溶解力的HCFC-225(二氯五氟丙烷)等HCFC类有同样程度的对油脂污渍的清洗力。

[0098] 进一步,在将本发明的溶剂组合物作为干洗用溶剂使用时,为了提高汗或泥等水溶性污渍的去除性能,可掺合肥皂,作为干洗用溶剂组合物使用。肥皂是干洗所使用的表面活性剂,优选使用阳离子型、非离子型、阴离子型、两性离子型等表面活性剂。已知HCF0-1233yd由于在分子中具有氯原子而对各种有机化合物具有广泛的溶解性,因此不必像HFE类、HFC类那样根据溶剂对肥皂进行最适化,可使用各种肥皂。这样,使用本发明的溶剂组合物的干洗用溶剂组合物可含有选自阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、阴离子型

表面活性剂、以及两性离子型表面活性剂的至少1种表面活性剂。

[0099] 肥皂的具体例可例举：阳离子型表面活性剂中的十二烷基二甲基氯化铵、三甲基氯化铵等季铵盐。非离子型表面活性剂中的聚氧化烯壬基苯基醚、聚氧化烯烷基醚、脂肪酸烷醇酰胺、甘油脂肪酸酯、失水山梨糖醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、磷酸和脂肪酸的酯等表面活性剂。阴离子型表面活性剂中的聚氧乙烯烷基硫酸酯盐等烷基硫酸酯盐，脂肪酸盐(皂)等羧酸盐， α 烯烃磺酸盐、月桂基硫酸盐等磺酸盐。两性离子型表面活性剂中的烷基甜菜碱等甜菜碱化合物。

[0100] 干洗用溶剂组合物中的肥皂的含有比例相对于干洗用溶剂组合物中含有的溶剂组合物总量为0.01~10质量%，优选0.1~5质量%，进一步优选0.2~2质量%。

[0101] 如果采用以上说明的本发明的清洗方法，则能够通过使用上述本发明的溶剂组合物，抑制溶剂组合物的分解，长期反复清洗。另外，如果采用本发明的溶剂组合物，则可毫无问题地将蒸馏再生、过滤再生等再生操作，或回收飞散的溶剂组合物的蒸气的气体回收等进行适当组合。

[0102] <涂膜的形成方法>

[0103] 本发明的溶剂组合物可用于不挥发性有机化合物的稀释涂布用的溶剂(稀释涂布溶剂)。即本发明的涂膜的形成方法的特征在于，使不挥发性有机化合物溶解于上述本发明的溶剂组合物中，制备涂膜形成用组合物，将该涂膜形成用组合物涂布在被涂布物上后，使上述溶剂组合物蒸发，形成由上述不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0104] 此处，本发明中的不挥发性有机化合物是指，沸点比本发明的溶剂组合物高、溶剂组合物蒸发后也会残留在表面上的有机化合物。作为不挥发性有机化合物，具体而言可例举用于赋予物品润滑性的润滑剂、用于赋予金属部件的防锈效果的防锈剂、用于赋予物品拒水性的防湿涂剂、用于赋予对物品的防污性能的指纹去除防附着剂等的防污涂剂等。本发明的涂膜的形成方法中，从溶解性的观点出发，作为不挥发性有机化合物优选使用润滑剂。

[0105] 润滑剂是在使2个部材以相对的面接触的状态下发生运动时，为了减少接触面的摩擦、防止热量产生或摩擦损耗而使用的。润滑剂可以是液体(油)、半固体(润滑脂)、固体的任一种形态。

[0106] 作为润滑剂，从对HCF0-1233yd的溶解性优良的观点考虑，优选氟类润滑剂或有机硅类润滑剂。另外，氟类润滑剂是指在分子内具有氟原子的润滑剂。此外，有机硅类润滑剂是指含有有机硅的润滑剂。

[0107] 涂膜形成用组合物中含有的润滑剂可以是1种，也可以是2种以上。氟类润滑剂和有机硅类润滑剂可分别单独使用，也可将其并用。

[0108] 作为氟类润滑剂，可例举氟油、氟脂、聚四氟乙烯的树脂粉末等氟类固体润滑剂。作为氟油，优选全氟聚醚或氯三氟乙烯的低聚合物。作为氟油的市售品，例如可例举产品名“Krytox(注册商标)GPL102”(杜邦株式会社(デュポン株式会社)制)、“DAIFLOIL#1”、“DAIFLOIL#3”、“DAIFLOIL#10”、“DAIFLOIL#20”、“DAIFLOIL#50”、“DAIFLOIL#100”、“DemnumS-65”(以上，大金工业株式会社(ダイキン工業株式会社)制)等。

[0109] 作为氟脂，优选将全氟聚醚或氯三氟乙烯的低聚合物等氟油作为基油、掺合聚四氟乙烯的粉末或其它的增稠剂而成的氟脂。作为氟脂的市售品，例如可例举产品名“Krytox

(注册商标)脂240AC”(杜邦株式会社制)、“DAIFLOIL脂DG-203”、“DemnumL65”、“DemnumL100”、“DemnumL200”(以上,大金株式会社制)、“SumitecF936”(住矿润滑剂株式会社(住鉱潤滑剤株式会社)制)、“モリコート(注册商标)HP-300”、“モリコート(注册商标)HP-500”、“モリコート(注册商标)HP-870”、“モリコート(注册商标)6169”(以上,东丽・道康宁株式会社(東レ・ダウコーニング株式会社)制)等。

[0110] 作为有机硅类润滑剂,可例举硅油或硅脂。作为硅油,优选二甲基硅氧烷、甲基氢化聚硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、环状二甲基硅氧烷、胺基改性硅氧烷、二胺基改性硅氧烷、在侧链或末端导入了有机基团的改性硅油。作为硅油的市售品,例如可例举产品名“信越有机硅KF-96”、“信越有机硅KF-965”、“信越有机硅KF-968”、“信越有机硅KF-99”、“信越有机硅KF-50”、“信越有机硅KF-54”、“信越有机硅HIVAC F-4”、“信越有机硅HIVAC F-5”、“信越有机硅KF-56A”、“信越有机硅KF-995”、“信越有机硅KF-868”、“信越有机硅KF-859”(以上,信越化学工业株式会社(信越化学工業株式会社)制)、“SH200”(东丽・道康宁株式会社制)等。

[0111] 作为硅脂,优选将上述例举的各种硅油作为基油、掺合金属皂等增稠剂、各种添加剂而成的产品。作为硅脂的市售品,例如可例举产品名“信越有机硅G-30系列”、“信越有机硅G-40系列”、“信越有机硅FG-720系列”、“信越有机硅G-411”、“信越有机硅G-501”、“信越有机硅G-6500”、“信越有机硅G-330”、“信越有机硅G-340”、“信越有机硅G-350”、“信越有机硅G-630”(以上,信越化学工业株式会社制)、“モリコート(注册商标)SH33L”、“モリコート(注册商标)41”、“モリコート(注册商标)44”、“モリコート(注册商标)822M”、“モリコート(注册商标)111”、“モリコート(注册商标)高真空用脂”、“モリコート(注册商标)热扩散化合物”(以上,东丽・道康宁株式会社制)等。

[0112] 此外,可作为氟类润滑剂、也可作为有机硅类润滑剂例示的产品,可例举末端或侧链被氟烷基所取代的作为改性硅油的氟硅油。作为氟硅油的市售品,例如可例举产品名“UNIDYNE(注册商标)TG-5601”(大金工业株式会社制)、“モリコート(注册商标)3451”、“モリコート(注册商标)3452”(以上,东丽・道康宁株式会社制)、“信越有机硅FL-5”、“信越有机硅X-22-821”、“信越有机硅X-22-822”、“信越有机硅FL-100”(以上,信越化学工业株式会社制)等。

[0113] 这些润滑剂作为涂膜,可用于例如将氟类润滑剂通常作为涂膜使用的产业机器,个人电脑或视听机器中的CD或DVD的托盘部件、打印机、复印机、钎剂机器等的家用机器或办公用机器等。另外,例如可用于将有机硅类润滑剂通常作为涂膜使用的注射器的注射针或筒、医疗用管部件、金属刀、导管等。

[0114] 防锈剂是指用于覆盖由于空气中的氧而容易氧化、生锈的金属的表面,通过阻断金属表面和氧来防止金属材料生锈的产品。作为防锈剂,可例举矿物油、或多元醇酯油类、聚亚烷基二醇类、聚乙烯基醚类这样的合成油。

[0115] 防湿涂剂或防污涂剂是用于向塑料、橡胶、金属、玻璃、安装电路板等赋予防湿性或防污性的试剂。作为防湿涂剂的产品例,可例举TOPAS5013、TOPAS6013、TOPAS8007(宝理塑料株式会社(ポリプラスチックス社)制)、ZEONOR1020R、ZEONOR1060R(日本瑞翁株式会社(日本ゼオン社)制)、APEL6011T、APEL8008T(三井化学株式会社(三井化学社)制)、SFE-DP02H、SNF-DP20H(清美化学株式会社(セイミケミカル社)制)。作为指纹防附着剂等防污涂

剂的产品例,可例举OptoolDSX、OptoolDAC(大金工业株式会社制)、フロロサーフFG-5000(氟科技株式会社(フロロテクノロジー社)制)、SR-4000A(清美化学株式会社制)等。

[0116] 涂膜形成用组合物通常作为在本发明的溶剂组合物中溶解了不挥发性有机化合物的溶液状的组合物来制作。涂膜形成用组合物的制作方法只要是以规定的比例在本发明的溶剂组合物中均匀溶解不挥发性有机化合物的方法即可,没有特别限制。涂膜形成用组合物基本上仅由不挥发性有机化合物和本发明的溶剂组合物构成。以下的说明中,将使用润滑剂作为不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物称为“润滑剂溶液”。使用其它不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物也相同。

[0117] 相对于润滑剂溶液总量的润滑剂的含量优选0.01~50质量%,更优选0.05~30质量%,进一步优选0.1~20质量%。除去润滑剂溶液的润滑剂的其余部分为溶剂组合物。如果润滑剂的含量在上述范围内,则容易将涂布润滑剂溶液时的涂布膜的膜厚、以及干燥后的润滑剂涂膜的厚度调整在适当范围。

[0118] 防锈剂溶液、防湿涂剂溶液、防污涂剂溶液等涂膜形成用组合物中的防锈剂、防湿涂剂、防污涂剂等不挥发性有机化合物相对于溶液(涂膜形成用组合物)总量的含量也优选与上述润滑剂溶液中的润滑剂的含量为相同的范围。

[0119] 将含有上述溶剂组合物和不挥发性有机化合物的涂膜形成用组合物涂布在被涂布物上,通过从涂布在该被涂布物上的涂膜形成用组合物中使溶剂组合物蒸发,可在被涂布物上形成由不挥发性有机化合物构成的涂膜。

[0120] 作为形成润滑剂、防锈剂、防湿涂剂、防污涂剂等涂膜、即涂布含有这些的涂膜形成用组合物的被涂布物,可采用金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷等各种材质的被涂布物。作为具体的物品,可例举以上各个不挥发性有机化合物中所说明的物品。

[0121] 作为涂膜形成用组合物的涂布方法,例如可例举利用刷毛的涂布、利用喷雾的涂布、通过将物品浸渍在涂膜形成用组合物中的涂布、通过吸取涂膜形成用组合物使管或注射针的内壁与涂膜形成用组合物接触的涂布方法等。

[0122] 作为从涂膜形成用组合物蒸发溶剂组合物方法,可例举公知的干燥方法。作为干燥方法,例如可例举利用风干、加热的干燥等。干燥温度优选为20~100℃。

[0123] 在以上说明的本发明的涂膜的形成方法中,在溶解这些润滑剂、防锈剂、防湿涂剂、防污涂剂等之前的本发明的溶剂组合物状态下,上述涂膜形成用组合物的状态下,都可在保管中或使用中几乎不分解地使用。

[0124] <热传导介质以及热循环系统>

[0125] 本发明的溶剂组合物可作为热循环系统用的工作介质(热传导介质)使用。即,本发明提供含有本发明的溶剂组合物热传导介质。本发明的热传导介质可适用于对物质进行加热、冷却的热循环系统。

[0126] 作为热循环系统,可例举朗肯循环系统、热泵循环系统、冷冻循环系统、热输送系统、二次制冷剂冷却系统等。

[0127] 以下,作为热循环系统的一例,对冷冻循环系统进行说明。

[0128] 冷冻循环系统是在蒸发器中工作介质将热能从负荷流体中除去,藉此冷却负荷流体,使其冷却至更低的温度的系统。冷冻循环系统是由将工作介质蒸气A压缩成为高温高压的工作介质蒸气B的压缩机,将被压缩的工作介质蒸气B冷却、液化成为低温高压的工作介

质C的冷凝器,使从冷凝器排出的工作介质C膨胀成为低温低压的工作介质D的膨胀阀,将从膨胀阀排出的工作介质D加热成为高温低压的工作介质蒸气A的蒸发器,向蒸发器供给负荷流体E的泵,向冷凝器供给流体F的泵构成的系统。

[0129] 本发明的热传导介质在不损害本发明的效果的范围内,可含有本发明的溶剂组合物以外的成分,但优选仅由本发明的溶剂组合物构成。本发明的热传导介质中可添加润滑油。作为润滑油,可使用热循环系统所使用的公知的润滑油。作为润滑油,可例举含氧类合成油(酯类润滑油、醚类润滑油等)、氟类润滑油、矿物油、烃类合成油等。

[0130] 而且,本发明的热传导介质还可适用于二次循环冷却系统。

[0131] 二次循环冷却系统是指,具有:对由氨或烃制冷剂构成的一次制冷剂进行冷却的一次冷却装置,和使二次循环冷却系统用二次制冷剂(以下,称为“二次制冷剂”)循环、对被冷却物进行冷却的二次循环冷却装置,和使一次制冷剂与二次制冷剂进行热交换、对二次制冷剂进行冷却的热交换器的系统。通过该二次循环冷却系统,可对被冷却物进行冷却。本发明的热传导介质适合作为二次制冷剂使用。

[0132] 实施例

[0133] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。本发明不限于这些实施例。例1~17是本发明的溶剂组合物的实施例,例18~21是比较例。

[0134] (制造例:HCFC-244ca的制造)

[0135] 设置有搅拌机、迪姆罗冷却器、填充有拉西环的玻璃蒸馏塔(塔板数测定值5层)的2升四口烧瓶中加入1204g(9.12摩尔)2,2,3,3-四氟丙醇(TFPO)以及12g(0.17摩尔)N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。滴加1078g(9.12摩尔)亚硫酰氯,在常温下搅拌12小时。将反应器加热到100℃,通过回流计时器在回流时间/馏出时间的比为5/1的条件下进行反应蒸馏。用20质量%氢氧化钾水溶液中和馏出的HCFC-244ca。回收的HCFC-244ca(纯度100%)为979g(6.50摩尔)。

[0136] (制造例:HCF0-1233yd以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的制造)

[0137] 将2000g的HCFC-244ca作为原料,加入19.9g的四正丁基氯化铵,将反应温度保持为50℃,用30分钟滴加2792g的40质量%氢氧化钾水溶液。之后,连续反应52小时,回收有机层。对回收的有机层进行纯化的结果是,得到1520g纯度100质量%的HCF0-1233yd(Z)(以下,简称“HCF0-1233yd(Z)”)、140g的纯度100质量%的HCF0-1233yd(E)(以下,简称“HCF0-1233yd(E)”)、17g含有5质量%1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的混合物(其余为HCF0-1233yd(E)95质量%。以下称为“混合物(X)”)。重复实施该试验,制造所需量的HCF0-1233yd以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔。

[0138] (例1~17:溶剂组合物(实施例)的制造)

[0139] 使用上述得到的HCF0-1233yd(Z)、HCF0-1233yd(E)以及混合物(X),按照表1所示的含有比例,分别制备100g的含有HCF0-1233yd(Z)和/或HCF0-1233yd(E)和作为稳定剂的1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的溶剂组合物。表1所示的HCF0-1233yd(Z)、HCF0-1233yd(E)以及1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的数值是相对于HCF0-1233yd的含量和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔的含量的总量的各成分的含量比例(质量%)。另外,例1~17的溶剂组合物是仅由HCF0-1233yd和1-氯-3,3-二氟-1-丙炔构成的溶剂组合物。

[0140] (例18~21:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0141] 使用上述所得的HCF0-1233yd (Z) 以及HCF0-1233yd (E) ,制造以表1所示的比例含有HCF0-1233yd (Z) 和HCF0-1233yd (E) 、仅由HCF0-1233yd构成的溶剂组合物。

[0142] (试验例1:稳定性试验)

[0143] 将得到的例1~21的溶剂组合物在50℃下保存3天。测定刚刚制备好(试验前)和保存后(试验后)的氯离子浓度,用以下的指标评价稳定性。结果示于表1。另外,评价的指标中的浓度均为氯离子浓度。

[0144] <评价的指标>

[0145] “S(优良):低于10质量ppm”

[0146] “A(良):10质量ppm以上低于50ppm”

[0147] “B(略差):50质量ppm以上低于100ppm”

[0148] “×(差):100质量ppm以上”

[0149] 氯离子浓度如下测定:将各溶剂组合物40g和离子交换水40g放入200mL容量分液漏斗中,振荡1分钟,之后静置,取2层分离后的上层的水相,用离子色谱(型号:ICS-1000,日本戴安株式会社(日本ダイオネクス株式会社)制)测定该水相的氯离子浓度。

[0150] (试验例2:干燥性试验)

[0151] 对于干燥性,使用巴斯德吸管将例1~21的溶剂组合物在常温下滴加1滴在经镜面精加工的SUS板上,通过使其挥发时的痕际残留状态进行评价。评价的指标如下所示。结果示于表1。

[0152] <评价的指标>

[0153] “S(优良):溶剂组合物完全挥发不残留痕迹”

[0154] “A(良):溶剂组合物几乎挥发不残留痕迹”

[0155] “B(可):发现有若干的残留物但在实用上没有问题”

[0156] “×(差):发现明显的残留物”

[0157] [表1]

[0158]

例	HCFO-1233yd(Z)	HCFO-1233yd(E)	1-氯-3,3-二氟-1-丙炔	稳定性		干燥性
	相对于 HCFO-1233yd 的含量和 1-氯-3,3-二氟-1-丙炔 的含量的总量的各成分的含量比例 (质量%)			试验前	试验后	
1	99.8	0.19	0.01	S	A	S
2	99.98	0.019	0.001	S	S	S
3	99.998	0.0019	0.0001	S	A	S
4	97.9	2.0	0.1	S	A	S
5	97.99	2.00	0.01	S	A	S
6	97.999	2.000	0.001	S	S	S
7	97.9999	2.0000	0.0001	S	A	S
8	79	20	1	S	B	S
9	79.9	20.0	0.1	S	A	S
10	79.99	20.00	0.01	S	A	S
11	79.999	20.000	0.001	S	S	S
12	79.9999	20.0000	0.0001	S	A	S
13	0	99	1	S	B	S
14	0	99.9	0.1	S	A	S
15	0	99.99	0.01	S	A	S
16	0	99.999	0.001	S	S	S
17	0	99.9999	0.0001	S	A	S
18	100	0	-	S	×	S
19	0	100	-	S	×	S
20	98	2	-	S	×	S
21	80	20	-	S	×	S

[0159] 由表1可知,例1~17所得到的本发明的溶剂组合物均显示可稳定保持HCFO-1233yd。可知作为比较例的例18~21中,HCFO-1233yd有一定程度分解。另外,例1~17所得到的本发明的溶剂组合物在干燥试验中没有残留痕迹,表示与仅由HCFO-1233yd构成的例18~21的溶剂组合物同样挥发。

[0160] (试验例3:利用加速氧化试验的稳定性评价试验)

[0161] 对于上述所得到的例1~17(实施例)、例18~21(比较例)的溶剂组合物,根据JIS K 1508-1982的加速氧化试验,实施确认回流时间48小时下的稳定性的加速氧化试验。即,在各200mL的溶剂组合物中,在气相和液相中使机械结构用碳钢(S20C)试验片共存的条件,一边通入使水分饱和的氧气泡,一边用灯泡照射光,在该灯泡的发热下回流48小时。

[0162] 测定上述加速氧化试验前后的氯离子浓度,用以下的指标评价稳定性。另外,用以下的指标评价上述加速氧化试验前后的试验片外观的变化程度。结果示于表2。

[0163] <稳定性评价的指标>

[0164] 以下的评价指标中的浓度均为氯离子浓度。

[0165] “S(优良)”：低于10质量ppm

[0166] “A(良)”：10质量ppm以上低于50ppm

[0167] “B(略差)”：50质量ppm以上低于100ppm

[0168] “×(差)”：100质量ppm以上

[0169] <试验片外观评价的指标>

[0170] “S(优良)”：试验前后没有变化。

[0171] “A(良)”：相比试验前，试验后略失去光泽，但实用上没有问题。

[0172] “B(略差)”：试验后的表面略有锈蚀。

[0173] “×(差)”：发现在试验后的表面的整面上有锈。

[0174] (试验例4：清洗性能的评价)

[0175] 对上述所得到的例1~17(实施例)、例18~21(比较例)的溶剂组合物进行以下的各清洗试验A~D，其结果示于表2。

[0176] [清洗试验A]

[0177] 将SUS-304的试验片(25mm×30mm×2mm)浸渍在作为切削油的产品名“Daphne Marg plus HT-10”(出光兴产株式会社(出光興産株式会社)制)中之后，在各例的溶剂组合物50mL中浸渍1分钟，取出并观察切削油被去除的程度。清洗性的评价按照以下的标准进行。

[0178] “S(优良)”：切削油完全被去除。

[0179] “A(良好)”：切削油大致被去除。

[0180] “B(略差)”：切削油有微量残存。

[0181] “×(差)”：切削油有大量残存。

[0182] [清洗试验B]

[0183] 除了作为切削油使用产品名“Daphne Marg plus AM20”(出光兴产株式会社制)以外，以与清洗试验A相同的方式进行试验，以相同基准评价清洗性。

[0184] [清洗试验C]

[0185] 除了作为切削油使用产品名“Daphne Marg plus HM25”(出光兴产株式会社制)以外，以与清洗试验A相同的方式进行试验，以相同基准评价清洗性。

[0186] [清洗试验D]

[0187] 除了作为切削油使用产品名“G-6318FK”(日本工作油株式会社(日本工作油株式会社)制)以外，以与清洗试验A相同的方式进行试验，以相同基准评价清洗性。

[0188] (试验例5：作为稀释涂布溶剂的性能的评价)

[0189] 使用上述所得的例1~17(实施例)、例18~21(比较例)的溶剂组合物作为稀释涂布溶剂，制备涂膜形成用组合物(润滑剂溶液)、评价性能。

[0190] 将各例的溶剂组合物与作为氟类润滑剂的产品名“Krytox(注册商标)GPL102”(杜邦株式会社制，氟类油。)以使该氟类润滑剂的含量相对于涂膜形成用组合物的总量为0.5质量%的条件分别混合，制备涂膜形成用组合物。

[0191] 接着，在铁制的板上蒸镀了铝的铝蒸镀板的表面上，以厚度0.4mm涂布得到的涂膜形成用组合物，在19~21℃的条件下通过风干，在铝蒸镀板表面上形成润滑剂涂膜。作为形

成润滑剂涂膜时的溶剂组合物的稀释涂布溶剂的性能的评价如下进行。结果示于表2。

[0192] [溶解状态]

[0193] 用肉眼确认使用各例的溶剂组合物的涂膜形成用组合物的溶解状态,用以下的基准进行评价。

[0194] “S(优良)” :立刻均匀溶解,变为透明。

[0195] “A(良好)” :如果进行振荡则均匀溶解,变为透明。

[0196] “B(略差)” :有若干白浊。

[0197] “×(差)” :有白浊或者相分离。

[0198] [涂膜状态]

[0199] 用肉眼确认由使用各例的溶剂组合物的涂膜形成用组合物形成的润滑剂涂膜的状态,用以下的基准进行评价。

[0200] “S(优良)” :均匀的涂膜。

[0201] “A(良好)” :大致均匀的涂膜。

[0202] “B(略差)” :在涂膜上可观察到部分不匀。

[0203] “×(差)” :在涂膜可观察到大量不匀。

[0204] [表2]

[0205]

例	利用加速氧化试验的稳定性				清洗性				作为稀释涂布溶剂的性能	
	氯离子浓度		试验后 试验片外观							
	试验前	试验后	气相	液相	试验 A	试验 B	试验 C	试验 D	溶解 状态	涂膜 状态
1	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
2	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
3	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
4	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
5	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
6	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
7	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
8	S	B	B	B	S	S	S	S	S	S
9	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
10	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
11	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
12	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
13	S	B	B	B	S	S	S	S	S	S
14	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
15	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
16	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
17	S	A	S	A	S	S	S	S	S	S
18	S	×	×	×	S	S	S	S	S	S
19	S	×	×	×	S	S	S	S	S	S
20	S	×	×	×	S	S	S	S	S	S
21	S	×	×	×	S	S	S	S	S	S

[0206] 即使在表2的实施加速氧化试验的情况下,也可以说实施例的溶剂组合物的稳定性均明显比较例的溶剂组合物优良。另外,如表2所示,可知本发明的实施例的溶剂组合物在任一个清洗试验中都可与没有添加稳定剂的例18~21的溶剂组合物同样地充分地清洗去除切削油,有优良的清洗性。

[0207] 而且,如表2所示,可知将本发明的溶剂组合物作为稀释涂布溶剂使用的润滑剂溶液在任一个涂布试验中都与没有稳定剂的例18~21的溶剂组合物同样地对润滑剂的溶解性优良,可方便地形成均匀的润滑剂涂膜。

[0208] (试验例5:衣物类的清洗性和手感的评价)

[0209] 使用本发明的溶剂组合物,清洗毛质地的白色对襟毛衣,如下评价清洗性、手感状态。

[0210] 首先制备10L (15kg) 例6的溶剂组合物。然后,在溶剂组合物中作为肥皂加入NF-98

(日华化学株式会社(日華化学株式会社)制:商品名“NF-98”)75g(相对于溶剂组合物总量为0.5质量%)并充分搅拌,作为清洗试验所使用的试验溶剂。

[0211] 将穿着后弄脏的上述对襟毛衣对半剪开,将其中一半用于清洗试验。清洗试验使用干洗试验机(商品名DC-1A:大荣科学精器制作所(大栄科学精器製作所)制),在约11L的清洗槽内放入上述试验溶剂和被清洗物,在常温下进行10分钟清洗。之后,将经过清洗的对襟毛衣从清洗槽取出,并使其充分干燥,与没有清洗的剩余一半的对襟毛衣进行比较,评价清洗性能以及手感。为了进行比较,用以往的清洗用溶剂1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚(HFE-347pc-f)进行相同的清洗试验。

[0212] 用示例6的溶剂组合物为基础的试验溶剂进行过清洗的对襟毛衣具有与用以往的清洗用溶剂进行清洗时相同的清洗性和手感。

[0213] 产业上利用的可能性

[0214] 本发明的溶剂组合物是对各种有机物的溶解性优良、清洗性优良、具有充分的干燥性,且对地球环境没有不良影响,被稳定化而抑制了分解的稳定的溶剂组合物。该溶剂组合物在清洗或涂布用途等宽范围的工业用途中 useful,可在不带来不良影响的前提下用于金属、塑料、弹性体等各种材质的物品。

[0215] 符号说明

[0216] 1…清洗槽,2…冲洗槽,3…蒸气发生槽,4,43…蒸气区,5…水分离槽,6,7…加热器,8…超声波振动子,9…冷却管,10…清洗装置,11,12,14…配管,13…箭头,D…被清洗物品,L…溶剂组合物。

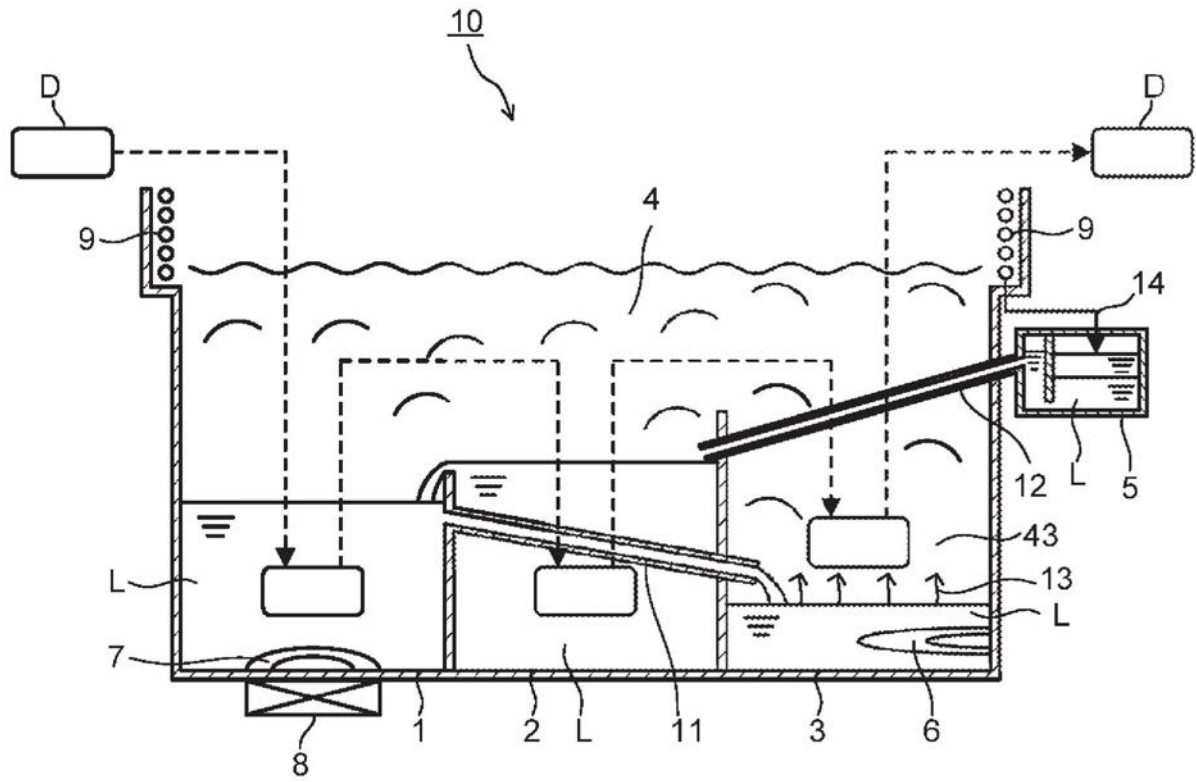


图1