

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6274363号
(P6274363)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.	F 1
C 11 D 3/24	(2006.01) C 11 D 3/24
C 11 D 7/50	(2006.01) C 11 D 7/50
D 06 L 1/00	(2017.01) D 06 L 1/00
C 09 D 201/00	(2006.01) C 09 D 201/00
C 09 K 5/04	(2006.01) C 09 K 5/04

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-531036 (P2017-531036)
(86) (22) 出願日	平成28年4月20日 (2016.4.20)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/062476
(87) 国際公開番号	W02017/018011
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)
審査請求日	平成29年10月2日 (2017.10.2)
(31) 優先権主張番号	特願2015-148070 (P2015-148070)
(32) 優先日	平成27年7月27日 (2015.7.27)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2016-5952 (P2016-5952)
(32) 優先日	平成28年1月15日 (2016.1.15)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(72) 発明者	中村 允彦 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	光岡 宏明 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	市野川 真理 日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】溶剤組成物、洗浄方法、塗膜の形成方法、熱移動媒体および熱サイクルシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンと 1 - クロロ - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンを含む溶剤組成物であって、
 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンの含有量と 1 - クロロ - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンの含有量の合計に対する 1 - クロロ - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパンの含有量の割合が、0 . 0 0 0 1 ~ 1 質量 % であり、
 前記溶剤組成物全量に対する 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンの含有量の割合が 8 0 質量 % 以上である、溶剤組成物。

【請求項 2】

前記 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンが、(Z) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンと (E) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンからなり、1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペン全量に対する (Z) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンの含有量の割合が 8 0 ~ 1 0 0 質量 % である、請求項 1 に記載の溶剤組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の溶剤組成物と被洗浄物品とを接触させることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 4】

前記被洗浄物品に付着した加工油を洗浄する、請求項 3 に記載の洗浄方法。

【請求項 5】

前記加工油が、切削油、焼き入れ油、圧延油、潤滑油、機械油、プレス加工油、打ち抜き油、引き抜き油、組立油および線引き油からなる群より選ばれる1種以上である、請求項4に記載の洗浄方法。

【請求項 6】

前記被洗浄物品が衣類である、請求項3～5のいずれか一項に記載の洗浄方法。

【請求項 7】

請求項1または2に記載の溶剤組成物に不揮発性有機化合物を溶解させて塗膜形成用組成物を調製し、該塗膜形成用組成物を被塗布物上に塗布した後、前記溶剤組成物を蒸発させて、前記不揮発性有機化合物からなる塗膜を形成することを特徴とする、塗膜の形成方法。

10

【請求項 8】

請求項1または2に記載の溶剤組成物を含む熱移動媒体。

【請求項 9】

請求項8に記載の熱移動媒体を用いた熱サイクルシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れ、かつ地球環境に悪影響を及ぼさず、安定性に優れ、金属の腐食を抑制できる溶剤組成物に関する。具体的に本発明の溶剤組成物は、洗浄用溶剤や希釈塗布溶剤、熱移動媒体など、広範囲な用途に用いることができる。

20

【背景技術】

【0002】

IC、電子部品、精密機械部品、光学部品等の製造では、製造工程、組立工程、最終仕上げ工程等において、部品を洗浄用溶剤によって洗浄し、該部品に付着したフラックス、加工油、ワックス、離型剤、ほこり等を除去することが行われている。また潤滑剤等の各種有機化学物質を含有する塗膜を有する物品の製造方法としては、例えば、該有機化学物質を希釈塗布溶剤に溶解した溶液を調製し、該溶液を被塗布物上に塗布した後に希釈塗布溶剤を蒸発させて塗膜を形成する方法が知られている。希釈塗布溶剤には、有機化学物質を充分に溶解させることができ、また充分な乾燥性を有していることが求められる。

30

【0003】

このような用途に用いる溶剤としては、不燃性で毒性が小さく、安定性に優れ、金属、プラスチック、エラストマー等の基材を侵さず、化学的および熱的安定性に優れる点から、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等のクロロフルオロカーボン類（以下、「CFC類」と記す。）、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン等のハイドロクロロフルオロカーボン類（以下、「HFC類」と記す。）等を含有するフッ素系溶剤等が使用されていた。

40

【0004】

しかし、CFC類およびHFC類は、化学的に極めて安定であることから、気化後の対流圏内の寿命が長く、拡散して成層圏にまで達する。そのため、成層圏に到達したCFC類やHFC類が紫外線により分解され、塩素ラジカルを発生してオゾン層が破壊される問題がある。

【0005】

一方、塩素原子を有さず、オゾン層に悪影響を及ぼさない溶剤としては、ペルフルオロカーボン類（以下、「PFC類」と記す。）が知られている。また、CFC類およびHFC類の代替溶剤として、ハイドロフルオロカーボン類（以下、「HFC類」と記す。）、ハイドロフルオロエーテル類（以下、「HFE類」と記す。）等も開発されている。し

50

かし、HFC類やPFC類は、地球温暖化係数が高いため、京都議定書の規制対象物質となっている。

【0006】

HFC類、HFE類、PFC類の溶剤に替わる新しい溶剤として、炭素原子-炭素原子間に二重結合を持つフルオロオレフィンが提案されている。これらのフルオロオレフィンは、分解しやすいために大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さいことから、地球環境への影響が小さいという優れた性質を有しているが、反面、分解しやすいために、安定性に劣り、洗浄用溶剤や希釈塗布溶剤として使用した場合に、使用中に分解して酸性化してしまう問題があった。

【0007】

そこで、特許文献1、2には、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを含む、炭素原子-炭素原子間に二重結合を持つ多種多様のフルオロオレフィンに、潤滑剤、安定化剤、金属不動態化剤、腐食抑制剤、炎抑制剤、および、組成物の特定の性質を調節する他の化合物および/または成分として、追加の成分を添加する技術が開示されている。

10

【0008】

また、特許文献3の実施例には、1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパンとフッ化水素を気相で反応させると、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンとともに、微量の1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンが副生することが記載されている。

20

【0009】

しかしながら、特許文献1～3には、1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンに微量の1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパンを加えることで1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを安定化させる技術に関して記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2013-504658号公報

30

【特許文献2】特表2013-506731号公報

【特許文献3】国際公開第1994/14737号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れ、かつ地球環境に悪影響を及ぼさず、安定性に優れ、金属の腐食を抑制できる溶剤組成物、該溶剤組成物を用いた洗浄方法、該溶剤組成物を用いた塗膜の形成方法、該溶剤組成物を含む熱移動媒体および該熱移動媒体を用いた熱サイクルシステムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

40

本発明者らは上記の点を鑑み検討を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明は以下よりなる。

【0013】

[1] 1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンと1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパンを含む溶剤組成物であって、

1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの含有量と1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパンの含有量の合計に対する1-クロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパンの含有量の割合が、0.0001～1質量%であり、

前記溶剤組成物全量に対する1-クロロ-2,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの含有量の割合が80質量%以上である、溶剤組成物。

50

[2] 前記 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンが、(Z) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンと(E) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンからなり、1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペン全量に対する(Z) - 1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンの含有量の割合が 80 ~ 100 質量% である、[1] に記載の溶剤組成物。

【 0 0 1 4 】

[3] [1] または [2] に記載の溶剤組成物と被洗浄物品とを接触させることを特徴とする洗浄方法。

[4] 前記被洗浄物品に付着した加工油を洗浄する、[3] に記載の洗浄方法。

[5] 前記加工油が、切削油、焼き入れ油、圧延油、潤滑油、機械油、プレス加工油、打ち抜き油、引き抜き油、組立油および線引き油からなる群より選ばれる 1 種以上である、[4] に記載の洗浄方法。

[6] 前記被洗浄物品が衣類である、[3] ~ [5] のいずれかに記載の洗浄方法。

【 0 0 1 5 】

[7] [1] または [2] に記載の溶剤組成物に不揮発性有機化合物を溶解させて塗膜形成用組成物を調製し、該塗膜形成用組成物を被塗布物上に塗布した後、前記溶剤組成物を蒸発させて、前記不揮発性有機化合物からなる塗膜を形成することを特徴とする、塗膜の形成方法。

[8] [1] または [2] に記載の溶剤組成物を含む熱移動媒体。

[9] [8] に記載の熱移動媒体を用いた熱サイクルシステム。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明の溶剤組成物は、各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れ、かつ地球環境に悪影響を及ぼさず、安定性に優れ、金属の腐食を抑制できる。

本発明の洗浄方法は、地球環境に悪影響を及ぼさず、洗浄性に優れる。

本発明の塗膜の形成方法は、地球環境に悪影響を及ぼさず、均一な塗膜を形成することができる。

本発明の該溶剤組成物を含む熱移動媒体は、地球環境に悪影響を及ぼさず、安定性に優れる。

本発明の該熱移動媒体を用いた熱サイクルシステムは、地球環境に悪影響を及ぼさない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】本発明の洗浄方法を行う洗浄装置の一例を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

< 溶剤組成物 >

本発明の溶剤組成物は、1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロペン (C H C 1 = C F - C H F 2)。以下「 H C F O - 1 2 3 3 y d 」と記す。) と、1 - クロロ - 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン (以下「 H C F C - 2 4 4 c a 」と記す。) を含む溶剤組成物であって、 H C F O - 1 2 3 3 y d の含有量と H C F C - 2 4 4 c a の含有量の合計に対する H C F C - 2 4 4 c a の含有量の割合が、0 . 0 0 0 1 ~ 1 質量% である。

【 0 0 1 9 】

本発明の溶剤組成物において、 H C F O - 1 2 3 3 y d は溶剤として以下に示す優れた特性を有する成分であり、 H C F C - 2 4 4 c a は H C F O - 1 2 3 3 y d を安定化する安定剤として溶剤組成物に含まれる成分である。

【 0 0 2 0 】

(H C F O - 1 2 3 3 y d)

H C F O - 1 2 3 3 y d は、炭素原子 - 炭素原子間に二重結合を持つフルオロオレフィ

10

20

30

40

50

ンであるため、大気中での寿命が短く、オゾン破壊係数や地球温暖化係数が小さい。

【0021】

H C F O - 1 2 3 3 y d は二重結合上の置換基の位置により、幾何異性体である Z 体と E 体が存在する。本明細書中では特に断らずに化合物名や化合物の略称を用いた場合には、Z 体および E 体から選ばれる少なくとも 1 種を示し、化合物名や化合物の略称の後ろに (E) または (Z) を付した場合には、それぞれの化合物の (E) 体または (Z) 体であることを示す。例えば、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) は Z 体を示し、H C F O - 1 2 3 3 y d (E) は E 体を示す。

【0022】

H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の沸点は約 54¹⁰、H C F O - 1 2 3 3 y d (E) の沸点は約 48¹⁰ であり、ともに乾燥性に優れた物質である。また、沸騰させて蒸気となっても H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) では約 54¹⁰、H C F O - 1 2 3 3 y d (E) では約 48¹⁰ であるので、樹脂部品等の熱による影響を受けやすい部品であっても悪影響を及ぼし難い。また、H C F O - 1 2 3 3 y d は引火点を持たず、表面張力や粘度も低く、常温でも容易に蒸発する等、洗浄溶剤や塗布溶剤として優れた性能を有している。

【0023】

なお、本明細書において、化合物の沸点は特に断りのない限り常圧における沸点である。本明細書において、常圧は 760 mmHg を、常温は 25¹⁰ をそれぞれ意味する。

【0024】

一方、H C F O - 1 2 3 3 y d は安定性が充分ではなく、H C F O - 1 2 3 3 y d を常温常圧で保管すると数日で分解して塩素イオンを発生する課題がある。そこで、本発明の溶剤組成物においては、H C F O - 1 2 3 3 y d とともに上記所定量の H C F C - 2 4 4 c a を含有することで、H C F O - 1 2 3 3 y d の安定化が図られている。²⁰

【0025】

本発明の溶剤組成物における H C F O - 1 2 3 3 y d の含有量の割合は、溶剤組成物全量に対して 80 質量 % 以上が好ましく、90 質量 % 以上がより好ましい。上記下限値以上であれば、溶剤組成物の各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れる。H C F O - 1 2 3 3 y d の含有量は、溶剤組成物から H C F C - 2 4 4 c a を除いた全量であるのが特に好ましい。すなわち、溶剤組成物は、H C F O - 1 2 3 3 y d と H C F C - 2 4 4 c a のみからなるのが特に好ましい。ただし、溶剤組成物は、H C F O - 1 2 3 3 y d の製造過程において生成される H C F O - 1 2 3 3 y d と分離が困難な成分や H C F C - 2 4 4 c a の製造過程において生成される H C F C - 2 4 4 c a と分離が困難な成分を本発明の効果を損なわない範囲、例えば、溶剤組成物全量に対して 10 質量 % 以下、好ましくは 5 質量 % 以下となる量で含有してもよい。³⁰

【0026】

ここで、H C F C - 2 4 4 c a の沸点は約 53⁴⁰ である。本発明の溶剤組成物において H C F O - 1 2 3 3 y d の Z 体と E 体では、H C F O - 1 2 3 3 y d (E) よりも H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の方が、H C F C - 2 4 4 c a と沸点が近いため好ましい。沸点が近い化合物同士の組成物を用いれば、液相、気相間で相変化を伴うような使用においても、該液相、気相間で組成変化が起こりにくい。例えば、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) と H C F C - 2 4 4 c a からなる溶剤組成物は、液相の溶剤組成物に被洗浄物品を接触させる溶剤接触工程と、該溶剤接触工程後に、溶剤組成物を蒸発させて発生させた蒸気に被洗浄物品を曝す蒸気接触工程と、を有する後述の洗浄方法において、液相、気相間で組成変化が殆どないことで、長期間、同じ組成で被洗浄物品を処理することができる。

【0027】

上記理由から、H C F O - 1 2 3 3 y d 全量に対する H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の含有量の割合は 80 ~ 100 質量 % が好ましく、90 ~ 100 質量 % がより好ましい。上記範囲であれば、溶剤組成物の組成変化を殆ど起こすことなく安定した使用が可能である。ただし、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の含有量の割合の上限値は、H C F O - 1 2 3 3 y d の Z 体と E 体の蒸留分離等による製造コストの増大を抑制する観点から、H C F O ⁵⁰

- 1 2 3 3 y d 全量に対して 9 9 . 9 質量% 程度がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

H C F O - 1 2 3 3 y d は、例えば、工業的に安定的に入手可能な H C F C - 2 4 4 c a を脱フッ化水素反応することで製造できる。この方法によると、H C F O - 1 2 3 3 y d は、H C F C - 2 4 4 c a を原料として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを反応剤として、50 ~ 80 の温度で脱フッ化水素反応により生成する。

【 0 0 2 9 】

生成した H C F O - 1 2 3 3 y d には、構造異性体である H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) と H C F O - 1 2 3 3 y d (E) が存在し、この製造方法においては、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) が H C F O - 1 2 3 3 y d (E) よりも多く生成する。これらの異性体は 10 、その後の精製工程で H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) 、 H C F O - 1 2 3 3 y d (E) に分離することができる。

【 0 0 3 0 】

なお、本発明の溶剤組成物においては、上記で生成した H C F O - 1 2 3 3 y d を含む反応液を適宜精製して得られる、 H C F O - 1 2 3 3 y d 以外に H C F O - 1 2 3 3 y d と分離が困難な成分を本発明の効果を損なわない範囲、例えば、溶剤組成物全量に対して 10 質量% 以下、好ましくは 5 質量% 以下となる量含む、 H C F O - 1 2 3 3 y d の粗精製物を用いてもよい。 H C F O - 1 2 3 3 y d の粗精製物を用いれば、蒸留分離等にかかるコストが低減され好ましい。

【 0 0 3 1 】

このようにして、 H C F O - 1 2 3 3 y d の粗精製物に含まれる形で溶剤組成物に持ち込まれる H C F O - 1 2 3 3 y d と分離が困難な成分として、例えば、 H C F O - 1 2 3 3 y d がさらに脱フッ化水素反応して得られる副生物としての 1 - クロロ - 3 , 3 - ジフルオロ - 1 - プロピンが挙げられる。溶剤組成物における 1 - クロロ - 3 , 3 - ジフルオロ - 1 - プロピンの含有量の割合としては、安定性、分離コストの観点から、 H C F O - 1 2 3 3 y d 全量に対して、 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 質量% が好ましく、 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 1 質量% がより好ましい。

【 0 0 3 2 】

(H C F C - 2 4 4 c a)

H C F C - 2 4 4 c a は、上記のとおり H C F O - 1 2 3 3 y d を製造する際の原料として使用される、例えば、後述の方法により工業的に安定的に入手可能な、 H C F O - 1 2 3 3 y d に可溶な化合物である。 H C F C - 2 4 4 c a は、 H C F C としての性質を有するとともに、必ずしも明確ではないがラジカルの捕捉と推定される効果により、 H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) および H C F O - 1 2 3 3 y d (E) の分解を抑制し、安定化させる安定剤としての機能を有すると考えられる。

【 0 0 3 3 】

なお、本明細書において、ある物質が H C F O - 1 2 3 3 y d に可溶であるとは、該物質を所望の濃度となるように H C F O - 1 2 3 3 y d に混合して、常温 (2 5) で攪拌することにより二層分離や濁りを起こさずには均一に溶解できる性質を意味する。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の溶剤組成物において安定性は、例えば、溶剤組成物の初期の pH と、該溶剤組成物を一定期間保存した後の pH との差を指標として評価することができる。なお、本発明における溶剤組成物の pH とは、溶剤組成物と pH 7 の純水を混合して所定時間振盪し、その後静置して 2 層分離させたときの上層の水層の pH をいう。具体的な pH の測定条件は後述の実施例に記載した pH 測定の項に記載した条件を採用することができる。

【 0 0 3 5 】

H C F O - 1 2 3 3 y d とともに H C F C - 2 4 4 c a を含有する本発明の溶剤組成物においては、例えば、該溶剤組成物を H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) の沸点 (約 5 4) で 7 日間保存した前後に測定される pH の差を 1 . 5 以下に抑制することが可能である。

10

20

30

40

50

なお、溶剤組成物におけるHCF0-1233ydに対するHCFc-244caの量を調整することで、上記と同様に評価した場合のpHの差を1.0以下、あるいは0とすることも可能である。

【0036】

本発明の溶剤組成物におけるHCFc-244caの含有量は、HCF0-1233ydが溶剤としての上記性能を発揮できるとともにHCF0-1233ydの安定化が保たれる量、すなわち、HCF0-1233ydの含有量とHCFc-244caの含有量の合計に対して0.0001~1質量%となる量である。HCFc-244caの含有量の割合は、HCF0-1233ydの含有量とHCFc-244caの含有量の合計に対して、0.0005~0.1質量%が好ましく、0.01~0.05質量%がより好ましい。

10

【0037】

上記のとおりHCFc-244caとHCF0-1233yd、特にHCF0-1233yd(Z)は沸点が近いため、これらを含む本発明の溶剤組成物においては、相変化を伴いながら繰り返し使用される用途においても、HCF0-1233ydの分解が抑制されかつ組成変化を殆ど起こすことなく安定した使用が可能である。

【0038】

HCFc-244caは、含フッ素化合物の製造原料または中間体として知られる化合物であり、容易に入手できる。HCFc-244caの入手方法は特に限定されず、例えば、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール(TFPO)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)の存在下、塩化チオニル(SOC1₂)によって塩素化する方法により製造可能である。この方法は、液相中または気相中で行うことができる。

20

【0039】

HCFc-244caとしては、上記方法で得られる反応液から単離されたHCFc-244caを用いてもよく、HCFc-244ca以外にHCFc-244caと分離が困難な成分を本発明の効果を損なわない範囲、例えば、溶剤組成物全量に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下となる量含む、HCFc-244caの粗精製物を用いてよい。

【0040】

また、上記においてHCFc-244caを原料としてHCF0-1233ydを製造する際に、得られるHCF0-1233ydを含む反応液には、通常、HCF0-1233ydと分離が困難な成分として未反応の原料であるHCFc-244caが含まれる。上記のとおりHCFc-244caの沸点は約53であり、HCF0-1233yd(Z)と沸点が近いことから、HCF0-1233ydをHCF0-1233yd(Z)として、またはHCF0-1233ydの異性体混合物として用いる場合に特に、その粗精製物に含まれ得る。

30

【0041】

したがって、上記方法により得られる反応液から、HCF0-1233ydとHCFc-244caを共に含み、かつこれら以外の成分について本発明の効果を損なうことがない量まで含有量が低減された混合物を分離することも可能であり、該混合物をそのまま本発明の溶剤組成物として使用することも可能である。

40

【0042】

(任意成分)

本発明の溶剤組成物は、HCF0-1233ydとHCFc-244caとともに、HCF0-1233ydとHCFc-244caおよび前記したHCF0-1233ydまたは1-クロロ-3,3-ジフルオロ-1-プロピンの製造過程において生成し、HCF0-1233ydまたはHCFc-244caと分離が困難な成分以外の成分(以下、単に「その他の成分」という。)を本発明の効果を損なわない範囲で含有してもよい。その他の成分は、例えば、溶解性を高める、揮発速度を調節する等の各種の目的に応じて用いられるHCF0-1233ydに可溶なHCF0-1233yd以外の溶剤として機能す

50

る成分（ただし、H C F C - 2 4 4 c a を除く。以下、「その他の溶剤」という。）であつてもよい。

【0043】

その他の成分は、また、例えば、H C F O - 1 2 3 3 y d を安定化するH C F C - 2 4 4 c a 以外の安定剤（以下、「その他の安定剤」という。）であつてもよい。

【0044】

その他の安定剤としては、フェノール類、エーテル類、エポキシド類、アミン類、アルコール類、および炭化水素類からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。安定剤は、1種であつてもよく、2種以上であつてもよい。

【0045】

フェノール類としては、フェノール、1,2-ベンゼンジオール、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、m-クレゾール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、-トコフェロールおよび2-メトキシフェノールが好ましい。

【0046】

エーテル類としては、4~6員環の環状エーテルが好ましく、なかでも、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、2-メチルフランおよびテトラヒドロフランが好ましい。

【0047】

エポキシド類としては、1,2-プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイドおよびブチルグリシジルエーテルが好ましい。

【0048】

アミン類としては、アルキルアミンと環状アミン類が好ましく、なかでも、ピロール、N-メチルピロール、2-メチルピリジン、n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、N-メチルモルホリンおよびN-エチルモルホリンが好ましい。

【0049】

アルコール類としては、炭素数が1~3の直鎖または分岐鎖のアルコールであるメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-プロピン-1-オールが好ましい。

【0050】

炭化水素類としては、飽和炭化水素類については、n-ペンタン、シクロヘンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンが好ましい。不飽和炭化水素については、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-エチル-2-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-2-ペンテンが好ましい。

【0051】

その他の安定剤としては、これらのうちでも安定性の点から、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-エチル-2-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、N-メチルピロール、2-プロピン-1-オールがさらに好ましい。

【0052】

本発明の溶剤組成物が、銅または銅合金と接触する場合には、それらの金属の腐食を避けるために、ニトロ化合物類やトリアゾール類を含有してもよい。

【0053】

本発明の溶剤組成物におけるその他の成分の含有量は、その他の成分の種類に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜調整される。その他の成分の含有量の割合は、溶剤組成物全量に対して各成分ごとに概ね1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。また、その他の成分の合計含有量は、10質量%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。

【0054】

本発明の溶剤組成物は、各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れ、かつ地球環境に悪影響を及ぼさず、安定化されて分解が抑制された安定な溶剤組成物であり、脱脂洗浄、フ

10

20

30

40

50

ラックス洗浄、精密洗浄、ドライクリーニング等の洗浄用途に好ましく用いられる。本発明の溶剤組成物は、また、シリコーン系潤滑剤、フッ素系潤滑剤等の潤滑剤、鉱物油や合成油等からなる防錆剤、撥水処理を施すための防湿コート剤、防汚処理を施すための指紋除去付着防止剤等の防汚コート剤等を溶解して塗膜形成用組成物として、物品表面に塗布し塗膜を形成する用途で使用できる。本発明の溶剤組成物は、さらに、物品を加熱や冷却するための熱移動媒体としても適している。

【0055】

本発明の溶剤組成物が適用できる物品は、コンデンサやダイオード、およびこれらが実装された基板等の電子部品、レンズや偏光板等の光学部品、自動車のエンジン部に使われる燃料噴射用のニードルや駆動部分のギヤ等の自動車部品、産業用ロボットに使われる駆動部分の部品、外装部品等の機械部品、切削工具等の工作機械に使われる超硬工具等に幅広く使用することができる。さらに、本発明の溶剤組成物が適用可能な材質としては、金属、プラスチック、エラストマー、ガラス、セラミックス、布帛等の広範囲の材質が挙げられ、これらのなかでも、鉄、銅、ニッケル、金、銀、プラチナ等の金属、焼結金属、ガラス、フッ素樹脂、PEEK等のエンジニアリングプラスチックに好適である。

10

【0056】

<洗浄方法>

本発明の洗浄方法は、上記本発明の溶剤組成物によって被洗浄物品に付着された付着物を洗浄する方法であり、本発明の溶剤組成物と被洗浄物品とを接触させることを特徴とする。

20

【0057】

本発明の洗浄方法において、洗浄除去される付着物としては、各種被洗浄物品に付着したラックス；切削油、焼き入れ油、圧延油、潤滑油、機械油、プレス加工油、打ち抜き油、引き抜き油、組立油、線引き油等の加工油；離型剤；ほこり等が挙げられる。本溶剤組成物は従来の溶剤組成物であるHFCやHFEなどと比較して加工油の溶解性に優れることから、加工油の洗浄に用いることが好ましい。

【0058】

また、本発明の溶剤組成物は、金属、プラスチック、エラストマー、ガラス、セラミックスおよびこれらの複合材料、天然纖維製や合成纖維製の布帛等、様々な材質の被洗浄物品の洗浄に適用できる。ここで、被洗浄物のより具体的な例としては、纖維製品、医療器具、電気機器、精密機械、光学物品およびそれらの部品等が挙げられる。電気機器、精密機械、光学物品およびそれらの部品の具体例としては、IC、コンデンサ、プリント基板、マイクロモーター、リレー、ベアリング、光学レンズ、ガラス基板等が挙げられる。

30

【0059】

本発明の溶剤組成物を用いた被洗浄物の洗浄方法は、本発明の溶剤組成物と被洗浄物品を接触させる以外は特に限定されない。該接触により、被洗浄物品の表面に付着する汚れを除去することができる。具体的な洗浄の方法としては、例えば、手拭き洗浄、浸漬洗浄、スプレー洗浄、浸漬振動洗浄、浸漬超音波洗浄、蒸気洗浄、およびこれらを組み合わせた方法等を採用すればよい。これらの洗浄方法における、接触の時間、回数、その際の本発明の溶剤組成物の温度などの洗浄条件は洗浄方法に応じて適宜選定すればよい。また、洗浄装置も各洗浄方法に応じて公知のものを適宜選択できる。これらの洗浄方法に本発明の溶剤組成物を用いれば、含有成分が殆ど分解することなく、洗浄性を保ったまま長期間繰り返し使用することができる。

40

【0060】

本発明の洗浄方法は、例えば、液相の溶剤組成物に被洗浄物品を接触させる溶剤接触工程と、該溶剤接触工程後に、溶剤組成物を蒸発させて発生させた蒸気に被洗浄物品を曝す蒸気接触工程と、を有する洗浄方法に適用できる。このような洗浄方法および該洗浄方法が適用可能な洗浄装置としては、例えば、国際公開第2008/149907号に示される洗浄方法および洗浄装置が挙げられる。

【0061】

50

図1は、上記溶剤接触工程と蒸気接触工程とを有する洗浄方法を行う、国際公開第2008/149907号に示される洗浄装置と同様の洗浄装置の一例を模式的に示す図である。洗浄装置10は、溶剤組成物Lがそれぞれ収容された洗浄槽1、 rins槽2および蒸気発生槽3を備える。洗浄装置10は、さらに、これらの槽の上方に、溶剤組成物Lから発生する蒸気に満たされた蒸気ゾーン4、該蒸気を冷却する冷却管9、冷却管9によって凝縮して得られる溶剤組成物Lと冷却管に付着した水とを静置分離するための水分離槽5を備えている。実際の洗浄においては被洗浄物品Dを専用のジグやカゴ等に入れて、洗浄装置10内を洗浄槽1、 rins槽2、蒸気発生槽3直上の蒸気ゾーン43の順に移動しながら洗浄を完了させる。

【0062】

10

洗浄槽1の下部にはヒーター7および超音波振動子8が備えられている。洗浄槽1内で、ヒーター7によって溶剤組成物Lを加熱昇温し、一定温度にコントロールしながら、超音波振動子8により発生したキャビテーションで被洗浄物品Dに物理的な力を付与し、被洗浄物品Dに付着した汚れを洗浄除去する。このときの、物理的な力としては超音波以外にも、揺動や溶剤組成物Lの液中噴流等のこれまでの洗浄機に採用されているいかなる方法を使用してもよい。なお、洗浄槽1における被洗浄物品Dの洗浄において、超音波振動は必須ではなく、必要に応じて超音波振動なしに洗浄を行ってもよい。

【0063】

rinス槽2では、被洗浄物品Dを溶剤組成物Lに浸漬することで、溶剤組成物Lに溶解した状態で被洗浄物品Dに付着している汚れ成分を除去する。洗浄装置10は、rinス槽2に収容される溶剤組成物Lのオーバーフローが洗浄槽1に流入する設計である。また、洗浄槽1は液面が所定の高さ以上になるのを防ぐ目的で溶剤組成物Lを蒸気発生槽3に送液する配管11を備えている。

20

【0064】

蒸気発生槽3の下部には、蒸気発生槽3内の溶剤組成物Lを加熱するヒーター6が備えられている。蒸気発生槽3内に収容された溶剤組成物Lは、ヒーター6で加熱沸騰され、その組成の一部または全部が蒸気となって矢印13の示す上方へ上昇し、蒸気発生槽3の直上に蒸気に満たされた蒸気ゾーン43が形成される。rinス槽2での洗浄を終えた被洗浄物品Dは蒸気ゾーン43に移送され蒸気に曝されて蒸気洗浄される（蒸気接触工程）。

【0065】

30

また、洗浄装置10では、各槽上部の空間を蒸気ゾーン4として共通に使用している。洗浄槽1、rinス槽2および蒸気発生槽3から発生した蒸気は、洗浄装置10の壁面上部に備えられた冷却管9で冷却され凝縮されることで、溶剤組成物Lとして蒸気ゾーン4から回収される。凝集された溶剤組成物Lは、その後、冷却管9と水分離槽5をつなぐ配管14を介して水分離槽5に収容される。水分離槽5内で、溶剤組成物Lに混入した水が分離される。水が分離された溶剤組成物Lは、水分離槽5とrinス槽2をつなぐ配管12を通ってrinス槽2に戻される。洗浄装置10では、このような機構により、溶剤組成物の蒸発ロスを抑制することが可能となる。

【0066】

本発明の溶剤組成物を用いて洗浄装置10にて洗浄を行う場合、洗浄槽1内の本発明の溶剤組成物の温度を25以上、溶剤組成物の沸点未満とすることが好ましい。上記範囲内であれば、加工油等の脱脂洗浄を容易に行うことができ、超音波による洗浄効果が高い。また、rinス槽2内の本発明の溶剤組成物の温度を10~45とすることが好ましい。上記範囲内であれば、蒸気洗浄工程において、物品の温度と溶剤組成物蒸気の温度差が十分に得られるため、蒸気洗浄のために十分量の溶剤組成物が物品表面で凝縮できるためすすぎ洗浄効果が高い。また洗浄性の点からrinス槽2の溶剤組成物の温度より洗浄槽1内の本発明の溶剤組成物の温度が高いことが好ましい。

40

【0067】

<ドライクリーニング方法>

次に、本発明の溶剤組成物を、各種衣類の汚れの除去洗浄に用いる場合について説明す

50

る。本発明の溶剤組成物は、衣類の洗浄用溶剤、すなわち、ドライクリーニング用溶剤、として適している。

【0068】

本発明の溶剤組成物を用いるドライクリーニング用途は、シャツ、セーター、ジャケット、スカート、ズボン、ジャンパー、手袋、マフラー、ストール等の衣類に付着した汚れの洗浄除去が挙げられる。

【0069】

さらに、本発明の溶剤組成物は、綿、麻、ウール、レーヨン、ポリエステル、アクリル、ナイロン等といった繊維からなる衣類のドライクリーニングに適用できる。

【0070】

また、本発明の溶剤組成物に含まれるHCF0-1233ydは、分子に塩素原子を含むため汚れの溶解性が高く、幅広い溶解力があるHFC-C-225(ジクロロペンタフルオロプロパン)等のHFC類と同程度の油脂汚れに対する洗浄力があることがわかっている。

【0071】

さらに、本発明の溶剤組成物をドライクリーニング用溶剤として使用する際には、汗や泥等の水溶性汚れの除去性能を高めるためにソープを配合して、ドライクリーニング用溶剤組成物として用いることができる。ソープとはドライクリーニングに用いられる界面活性剤を示し、カチオン系、ノニオン系、アニオン系、両イオン性等の界面活性剤を使用することが好ましい。HCF0-1233ydは、分子に塩素原子を有するため様々な有機化合物に幅広い溶解性を持つことがわかっており、HFE類、HFC類のように、溶剤によってソープを最適化する必要がなく、様々なソープが使用できる。このように、本発明の溶剤組成物を用いるドライクリーニング用溶剤組成物は、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、および両イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含むことができる。

【0072】

ソープの具体例には、カチオン性界面活性剤ではドデシルジメチルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。ノニオン性界面活性剤ではポリオキシアルキレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、リン酸と脂肪酸のエステル等の界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤では、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩などのアルキル硫酸エステル塩、脂肪酸塩(せっけん)などのカルボン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、ラウリル硫酸塩等のスルホン酸塩が挙げられる。両イオン性界面活性剤では、アルキルベタイン等のベタイン化合物が挙げられる。

【0073】

ドライクリーニング用溶剤組成物中のソープの含有割合は、ドライクリーニング用溶剤組成物に含まれる溶剤組成物全量に対して、0.01~10質量%、好ましくは0.1~5質量%、さらに好ましくは0.2~2質量%である。

【0074】

以上説明した本発明の洗浄方法によれば、上記本発明の溶剤組成物を用いることで、溶剤組成物の分解が抑制されて、長期間の繰り返し洗浄が可能となる。また、本発明の溶剤組成物を用いれば、蒸留再生、濾過再生などの再生操作や、飛散した溶剤組成物の蒸気を回収するガス回収等も、問題なく適宜組み合わせることができる。

【0075】

<塗膜の形成方法>

本発明の溶剤組成物は、不揮発性有機化合物の希釈塗布用の溶剤(希釈塗布溶剤)に使用できる。すなわち本発明の塗膜の形成方法は、上記本発明の溶剤組成物に不揮発性有機化合物を溶解させて塗膜形成用組成物を作製し、該塗膜形成用組成物を被塗布物上に塗布

10

20

30

40

50

した後、前記溶剤組成物を蒸発させて、前記不揮発性有機化合物からなる塗膜を形成することを特徴とする。

【 0 0 7 6 】

ここで、本発明における不揮発性有機化合物とは、沸点が本発明の溶剤組成物より高く、溶剤組成物が蒸発した後も有機化合物が表面に残留するものをいう。不揮発性有機化合物として、具体的には、物品に潤滑性を付与するための潤滑剤、金属部品の防錆効果を付与するための防錆剤、物品に撥水性を付与するための防湿コート剤、物品への防汚性能を付与するための指紋除去付着防止剤等の防汚コート剤等が挙げられる。本発明の塗膜の形成方法においては、溶解性の観点から不揮発性有機化合物として潤滑剤を用いることが好ましい。

10

【 0 0 7 7 】

潤滑剤は、2つの部材が互いの面を接触させた状態で運動するときに、接触面における摩擦を軽減し、熱の発生や摩耗損傷を防ぐために用いるものを意味する。潤滑剤は、液体（オイル）、半固体（グリース）、固体のいずれの形態であってもよい。

【 0 0 7 8 】

潤滑剤としては、H C F O - 1 2 3 3 y dへの溶解性が優れる点から、フッ素系潤滑剤またはシリコーン系潤滑剤が好ましい。なお、フッ素系潤滑剤とは、分子内にフッ素原子を有する潤滑剤を意味する。また、シリコーン系潤滑剤とは、シリコーンを含む潤滑剤を意味する。

20

【 0 0 7 9 】

塗膜形成用組成物に含まれる潤滑剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。フッ素系潤滑剤とシリコーン系潤滑剤は、それぞれを単独で使用してもよく、それらを併用してもよい。

【 0 0 8 0 】

フッ素系潤滑剤としては、フッ素オイル、フッ素グリース、ポリテトラフルオロエチレンの樹脂粉末等のフッ素系固体潤滑剤が挙げられる。フッ素オイルとしては、パーフルオロポリエーテルやクロロトリフルオロエチレンの低重合物が好ましい。フッ素オイルの市販品としては、例えば、製品名「クライトックス（登録商標）G P L 1 0 2」（デュポン株式会社製）、「ダイフロイル#1」、「ダイフロイル#3」、「ダイフロイル#10」、「ダイフロイル#20」、「ダイフロイル#50」、「ダイフロイル#100」、「デムナムS-65」（以上、ダイキン工業株式会社製）等が挙げられる。

30

【 0 0 8 1 】

フッ素グリースとしては、パーカルオロポリエーテルやクロロトリフルオロエチレンの低重合物等のフッ素オイルを基油として、ポリテトラフルオロエチレンの粉末やその他の増ちょう剤を配合したものが好ましい。フッ素グリースの市販品としては、例えば、製品名「クライトックス（登録商標）グリース 240AC」（デュポン株式会社製）、「ダイフロイルグリース DG-203」、「デムナム L 65」、「デムナム L 100」、「デムナム L 200」（以上、ダイキン株式会社製）、「スミテック F 936」（住鉱潤滑剤株式会社製）、「モリコート（登録商標）HP-300」、「モリコート（登録商標）HP-500」、「モリコート（登録商標）HP-870」、「モリコート（登録商標）6169」（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。

40

【 0 0 8 2 】

50

ン K F - 5 6 A 」、「信越シリコーン K F - 9 9 5 」、「信越シリコーン K F - 8 6 8 」、「信越シリコーン K F - 8 5 9 」(以上、信越化学工業株式会社製)、「S H 2 0 0 」(東レ・ダウコーニング株式会社製)等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

シリコーングリースとしては、上記に挙げた種々のシリコーンオイルを基油として、金属石けん等の増ちょう剤、各種添加剤を配合した製品が好ましい。シリコーングリースの市販品としては、例えば、製品名「信越シリコーン G - 3 0 シリーズ」、「信越シリコーン G - 4 0 シリーズ」、「信越シリコーン F G - 7 2 0 シリーズ」、「信越シリコーン G - 4 1 1 」、「信越シリコーン G - 5 0 1 」、「信越シリコーン G - 6 5 0 0 」、「信越シリコーン G - 3 3 0 」、「信越シリコーン G - 3 4 0 」、「信越シリコーン G - 3 5 0 」、「信越シリコーン G - 6 3 0 」(以上、信越化学工業株式会社製)、「モリコート(登録商標) S H 3 3 L 」、「モリコート(登録商標) 4 1 」、「モリコート(登録商標) 4 4 」、「モリコート(登録商標) 8 2 2 M 」、「モリコート(登録商標) 1 1 1 」、「モリコート(登録商標) 高真空用グリース」、「モリコート(登録商標) 熱拡散コンパウンド」(以上、東レ・ダウコーニング株式会社製)等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

またフッ素系潤滑剤としても、シリコーン系潤滑剤としても例示できるものとして、末端または側鎖をフルオロアルキル基で置換した変性シリコーンオイルであるフロロシリコーンオイルが挙げられる。フロロシリコーンオイルの市販品としては、例えば、製品名「ユニダイン(登録商標) T G - 5 6 0 1 」(ダイキン工業株式会社製)、「モリコート(登録商標) 3 4 5 1 」、「モリコート(登録商標) 3 4 5 2 」(以上、東レ・ダウコーニング株式会社製)、「信越シリコーン F L - 5 」、「信越シリコーン X - 2 2 - 8 2 1 」、「信越シリコーン X - 2 2 - 8 2 2 」、「信越シリコーン F L - 1 0 0 」(以上、信越化学工業株式会社製)等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

これら潤滑剤は塗膜として、例えば、フッ素系潤滑剤が通常塗膜として用いられる産業機器、パーソナルコンピュータやオーディオ機器における C D や D V D のトレー部品、プリンタ、コピー機器、フラックス機器等の家庭用機器やオフィス用機器等に使用できる。また、例えば、シリコーン系潤滑剤が通常塗膜として用いられる注射器の注射針やシリンドラ、医療用チューブ部品、金属刃、カテーテル等に使用できる。

【 0 0 8 6 】

防錆剤とは、空気中の酸素によって容易に酸化されて錆を生じる金属の表面を覆い、金属表面と酸素を遮断することで金属材料の錆を防止するために用いるものを意味する。防錆剤としては、鉱物油、やポリオールエステル類、ポリアルキレングリコール類、ポリビニルエーテル類のような合成油が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

防湿コート剤や防汚コート剤は、プラスチック、ゴム、金属、ガラス、実装回路板等への防湿性や防汚性を付与するために用いるものである。防湿コート剤の製品例としては、トパス 5 0 1 3 、トパス 6 0 1 3 、トパス 8 0 0 7 (ポリプラスチックス社製)、ゼオノア 1 0 2 0 R 、ゼオノア 1 0 6 0 R (日本ゼオン社製)、アペル 6 0 1 1 T 、アペル 8 0 0 8 T (三井化学社製)、S F E - D P 0 2 H 、S N F - D P 2 0 H (セイミケミカル社製)が挙げられる。指紋付着防止剤等の防汚コート剤の製品例としては、オプツール D S X 、オプツール D A C (ダイキン工業社製)、フロロサーフ F G - 5 0 0 0 (フロロテクノロジー社製)、S R - 4 0 0 0 A (セイミケミカル社製)等が挙げられる

【 0 0 8 8 】

塗膜形成用組成物は、通常、本発明の溶剤組成物に不揮発性有機化合物を溶解した溶液状の組成物として作製される。塗膜形成用組成物の作製方法は、不揮発性有機化合物を所定の割合で本発明の溶剤組成物に均一に溶解できる方法であれば特に制限されない。塗膜形成用組成物は基本的には不揮発性有機化合物と本発明の溶剤組成物のみで構成される。以下の説明において、不揮発性有機化合物として潤滑剤を用いた塗膜形成用組成物を「潤

滑剤溶液」という。他の不揮発性有機化合物を用いた塗膜形成用組成物についても同様である。

【0089】

潤滑剤溶液全量に対する潤滑剤の含有量の割合は、0.01～50質量%が好ましく、0.05～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%がさらに好ましい。潤滑剤溶液の潤滑剤を除く残部が溶剤組成物である。潤滑剤の含有量が上記範囲内であれば、潤滑剤溶液を塗布したときの塗膜膜の膜厚、および乾燥後の潤滑剤塗膜の厚さを適正範囲に調整しやすい。

【0090】

防錆剤溶液、防湿コート剤溶液、防汚コート剤溶液等の塗膜形成用組成物における防錆剤、防湿コート剤、防汚コート剤等の不揮発性有機化合物の溶液（塗膜形成用組成物）全量に対する含有量も上記潤滑剤溶液における潤滑剤の含有量と同じ範囲であることが好ましい。

【0091】

上記溶剤組成物と不揮発性有機化合物とを含有する塗膜形成用組成物を被塗布物上に塗布し、該被塗布物上に塗布された塗膜形成用組成物から溶剤組成物を蒸発させることで、被塗布物上に不揮発性有機化合物からなる塗膜が形成できる。

【0092】

潤滑剤、防錆剤、防湿コート剤、防汚コート剤等の塗膜が形成される、すなわち、これらを含む塗膜形成用組成物が塗布される被塗布物としては、金属、プラスチック、エラストマー、ガラス、セラミックス等、様々な材質の被塗布物を採用できる。具体的な物品としては不揮発性有機化合物毎に上に説明した物品が挙げられる。

【0093】

塗膜形成用組成物の塗布方法としては、例えば、刷毛による塗布、スプレーによる塗布、物品を塗膜形成用組成物に浸漬することによる塗布、塗膜形成用組成物を吸い上げることによりチューブや注射針の内壁に塗膜形成用組成物を接触させる塗布方法等が挙げられる。

【0094】

塗膜形成用組成物から溶剤組成物を蒸発させる方法としては、公知の乾燥方法が挙げられる。乾燥方法としては、例えば、風乾、加熱による乾燥等が挙げられる。乾燥温度は、20～100が好ましい。

【0095】

以上説明した本発明の塗膜の形成方法においては、これら潤滑剤、防錆剤、防湿コート剤、防汚コート剤等を溶解する前の本発明の溶剤組成物の状態でも、上記塗膜形成用組成物の状態でも、保管中や使用中に殆ど分解することなく使用することができる。

【0096】

<熱移動媒体および熱サイクルシステム>

本発明の溶剤組成物は、熱サイクルシステム用の作動媒体（熱移動媒体）として用いることができる。すなわち、本発明は、本発明の溶剤組成物を含む熱移動媒体を提供する。本発明の熱移動媒体は、物質を加熱したり冷却したりする熱サイクルシステムに適用できる。

【0097】

熱サイクルシステムとしては、ランキンサイクルシステム、ヒートポンプサイクルシステム、冷凍サイクルシステム、熱輸送システム、二次冷媒冷却システム等が挙げられる。

以下、熱サイクルシステムの一例として、冷凍サイクルシステムについて説明する。

【0098】

冷凍サイクルシステムとは、蒸発器において作動媒体が負荷流体より熱エネルギーを除去することにより、負荷流体を冷却し、より低い温度に冷却するシステムである。冷凍サイクルシステムでは、作動媒体蒸気Aを圧縮して高温高圧の作動媒体蒸気Bとする圧縮機と、圧縮された作動媒体蒸気Bを冷却し、液化して低温高圧の作動媒体Cとする凝縮器と

10

20

30

40

50

、凝縮器から排出された作動媒体Cを膨張させて低温低圧の作動媒体Dとする膨張弁と、膨張弁から排出された作動媒体Dを加熱して高温低圧の作動媒体蒸気Aとする蒸発器と、蒸発器に負荷流体Eを供給するポンプと、凝縮器に流体Fを供給するポンプとから構成されるシステムである。

【0099】

本発明の熱移動媒体は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の溶剤組成物以外の成分を含んでもよいが、本発明の溶剤組成物のみで構成されることが好ましい。本発明の熱移動媒体には、潤滑油を添加することができる。潤滑油には、熱サイクルシステムに用いられる公知の潤滑油が用いられる。潤滑油としては、含酸素系合成油（エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等）、フッ素系潤滑油、鉱物油、炭化水素系合成油等が挙げられる。

10

【0100】

さらに、本発明の熱移動媒体は二次循環冷却システムにも適用できる。

二次循環冷却システムとは、アンモニアや炭化水素冷媒からなる一次冷媒を冷却する一次冷却手段と、二次循環冷却システム用二次冷媒（以下、「二次冷媒」という。）を循環させて被冷却物を冷却する二次循環冷却手段と、一次冷媒と二次冷媒とを熱交換させ、二次冷媒を冷却する熱交換器と、を有するシステムである。この二次循環冷却システムにより、被冷却物を冷却できる。本発明の熱移動媒体は、二次冷媒としての使用に好適である。

20

【実施例】

【0101】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されない。例1～5、8～12、15～19が本発明の溶剤組成物の実施例、例6～7、13～14、20～21が比較例である。

【0102】

（製造例：H C F C - 2 4 4 c a の製造）

攪拌機、ジムロート、冷却器、ラシヒリングを充填したガラス蒸留塔（段数測定値5段）を設置した2リットル四つ口フラスコに2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンノール（T F P O）の1204g（9.12モル）およびN, N-ジメチルホルムアミド（D M F）の12g（0.17モル）を加えた。塩化チオニルの1078g（9.12モル）を滴下し、常温で12時間攪拌した。反応器を100に加熱し、還流タイマーにより還流時間／留出時間の比を5/1で反応蒸留を行った。留出したH C F C - 2 4 4 c aは20質量%水酸化カリウム水溶液で中和した。回収したH C F C - 2 4 4 c a（純度100%）は、979g（6.50モル）であった。

30

【0103】

（製造例：1 2 3 3 y d (Z) および1 2 3 3 y d (E) の製造）

2000gのH C F C - 2 4 4 c aを原料にして、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリドの19.9gを入れ、反応温度を50に保ち、40質量%水酸化カリウム水溶液の2792gを30分かけて滴下した。その後、52時間反応を続け、有機層を回収した。回収した有機層を精製した結果、純度100質量%のH C F O - 1 2 3 3 y d (Z)（以下、単に「H C F O - 1 2 3 3 y d (Z)」という。）を1520g、純度100質量%のH C F O - 1 2 3 3 y d (E)（以下、単に「H C F O - 1 2 3 3 y d (E)」という。）を140g得た。この試験を繰返し実施し、必要量の1 2 3 3 y d (Z) および1 2 3 3 y d (E) を製造した。

40

【0104】

（例1～5、8～12、15～19：溶剤組成物（実施例）の製造）

上記で得られた、H C F C - 2 4 4 c a、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) およびH C F O - 1 2 3 3 y d (E) を用いて、表1に示す含有割合になるように、H C F O - 1 2 3 3 y d (Z) および/またはH C F O - 1 2 3 3 y d (E) と、安定剤としてのH C F C - 2 4 4 c aを含有する例1～5、8～12、15～19の溶剤組成物をそれぞれ51k

50

g ずつ調製する。

【0105】

表1に示すHCF0-1233yd (Z) およびHCF0-1233yd (E) の数値は、HCF0-1233yd の含有量とHFC-C-244ca の含有量の合計に対する各成分の含有量の割合であり、HFC-C-244ca の数値は、溶剤組成物全量に対するHFC-C-244ca の含有量の割合である。また、例1～5、8～12、15～19の溶剤組成物はHCF0-1233yd とHFC-C-244ca のみからなる溶剤組成物である。

【0106】

(例6～7、13～14、20～21：溶剤組成物（比較例）の製造）

10

上記で得られたHCF0-1233yd (Z) およびHCF0-1233yd (E) を用いて、表1に示す割合でHCF0-1233yd (Z) とHCF0-1233yd (E) を含む、HCF0-1233yd のみからなる例6～7、13～14、20～21の溶剤組成物をそれぞれ51kg ずつ製造する。

【0107】

[評価]

1. 安定性試験および金属耐食試験

例1～21の溶剤組成物の100g を、一般用冷間圧延鋼板（SPCC）の試験片を入れた耐熱ガラス瓶に入れ、HCF0-1233yd (Z) の沸点（約54℃）で7日間保存する。調製直後（試験前）と7日間保存後（試験後）のpHの測定結果、および7日間保存後（試験後）のSPCC表面の外観観察の評価結果を表1に示す。

20

【0108】

(pH測定)

各例の溶剤組成物40g とpH7に調製した40g の純水とを、200mL 容分液漏斗に入れ、1分間振盪する。その後、静置して2層分離した上層の水層を分取し、その水層のpHをpHメーター（型番：HM-30R、東亜ディーケー株式会社製）で測定する。

【0109】

試験前後の金属表面の変化は、各金属の未試験品を比較対象として目視にて評価する。評価基準は次のとおりである。

30

【0110】

「S（優良）」：試験前後で変化なし。

「A（良）」：試験前に比べて試験後では光沢が失われたが、実用上は問題ない。

「B（やや不良）」：試験後の表面がわずかに錆びている。

「×（不良）」：試験後の表面の全面に錆びが認められる。

【0111】

【表1】

例	HCFO-1233yd(Z)	HCFO-1233yd(E)	HCFC-244ca	pH		金属耐食試験後外観
	HCFO-1233yd の含有量と HCFC-244ca の含有量の合計に対する各成分の含有量の割合(質量%)			試験前	試験後	
1	99.9999	0	0.0001	7.0	6.3	A
2	99.9995	0	0.0005	7.0	7.0	S
3	99.99	0	0.01	7.0	7.0	S
4	99.9	0	0.1	7.0	7.0	S
5	99	0	1	7.0	7.0	S
6	98.5	0	1.5	7.0	6.0	B
7	100	0	-	7.0	4.6	X
8	94.9999	5	0.0001	7.0	6.4	A
9	94.9995	5	0.0005	7.0	7.0	S
10	94.99	5	0.01	7.0	7.0	S
11	94.9	5	0.1	7.0	7.0	S
12	94	5	1	7.0	7.0	S
13	93.5	5	1.5	7.0	6.0	B
14	95	5	-	7.0	4.2	X
15	79.9999	20	0.0001	7.0	6.3	A
16	79.9995	20	0.0005	7.0	7.0	S
17	79.99	20	0.01	7.0	7.0	S
18	79.9	20	0.1	7.0	7.0	S
19	79	20	1	7.0	7.0	S
20	78.5	20	1.5	7.0	6.1	B
21	80	20	-	7.0	3.7	X

【0112】

表1より、本発明の実施例の溶剤組成物はいずれも比較例に比べて、酸性化が抑制されたことがわかる。また、実施例では比較例よりも金属試験片の腐食が抑制されたことがわかる。これにより、本発明の溶剤組成物は、優れた溶剤組成物の安定化効果を奏するだけでなく、金属腐食を抑制できることが明らかである。

【0113】

2. 洗浄装置での連続運転試験

図1と同様の3槽式洗浄装置10の洗浄槽1、 rins槽2、蒸気発生槽3に例1～21の溶剤組成物の50kgを入れて、それぞれ300時間循環運転する。運転開始前(初期)、運転開始後10時間、100時間、300時間後に蒸気発生槽3、洗浄槽1、水分離槽5の溶剤組成物Lを100g採取し、塩素イオン濃度を以下の方法で測定する。結果を表2、3に示す。

【0114】

(塩素イオン濃度測定)

採取した溶剤組成物50gを100mLのサンプル瓶に入れた後、50gのイオン交換

10

20

30

40

50

水を加えて、30秒間手で振り混ぜることにより、溶剤組成物中に含まれる塩素イオンをイオン交換水中に抽出する。静置してイオン交換水を分離後、イオン交換水中に含まれる塩素イオン濃度(ppm)をイオンクロマトグラフィー(ICS - 1000、日本ダイオネクス社製)により測定する。

【 0115 】

得られた塩素イオン濃度測定結果から、以下の指標により安定性を評価する。なお、評価の指標における濃度はいずれも塩素イオン濃度である。

[評価の指標]

「 S (優良) 」 : 10 質量 ppm 未満

「 A (良) 」 : 10 質量 ppm 以上 50 質量 ppm 未満

「 B (やや不良) 」 : 50 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 未満

「 x (不良) 」 : 100 ppm 以上

【 0116 】

10

【表2】

例	採取場所	塩素イオン濃度を指標とする安定性評価			
		初期	10時間後	100時間後	300時間後
1	蒸気発生槽	S	S	A	A
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
2	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
3	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
4	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
5	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
6	蒸気発生槽	S	S	A	B
	洗浄槽	S	S	A	B
	水分離槽	S	S	S	A
7	蒸気発生槽	S	A	B	×
	洗浄槽	S	S	A	B
	水分離槽	S	S	A	B
8	蒸気発生槽	S	S	A	A
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
9	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
10	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
11	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
12	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
13	蒸気発生槽	S	S	A	B
	洗浄槽	S	S	A	A
	水分離槽	S	S	S	A
14	蒸気発生槽	S	A	B	×
	洗浄槽	S	S	A	B
	水分離槽	S	S	A	B

【表3】

例	採取場所	塩素イオン濃度を指標とする安定性評価			
		初期	10時間後	100時間後	300時間後
15	蒸気発生槽	S	S	A	A
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
16	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
17	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
18	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
19	蒸気発生槽	S	S	S	S
	洗浄槽	S	S	S	S
	水分離槽	S	S	S	S
20	蒸気発生槽	S	S	A	B
	洗浄槽	S	S	S	A
	水分離槽	S	S	S	A
21	蒸気発生槽	S	A	B	×
	洗浄槽	S	S	A	B
	水分離槽	S	S	A	B

【0118】

表2、3より、本発明の実施例はいずれも比較例の溶剤組成物に比べて、長時間にわたり酸性化が抑制され、分解による塩素イオン発生が抑制されていることがわかる。このことから、本発明の溶剤組成物は、実洗浄装置での長期安定性に優れることがわかる。

【0119】

3. 洗浄性能の評価

上記の例1～5、8～12、15～19（実施例）および例6～7、13～14、20～21（比較例）の溶剤組成物をさらに作製し、以下の各洗浄試験を行う。

【0120】

[洗浄試験A]

ステンレス鋼SUS304の試験片（25mm×30mm×2mm）を、切削油である製品名「ダフニーマーグプラスHT-10」（出光興産株式会社製）中に浸漬した後、例1～21の溶剤組成物50mL中に1分間浸漬し、引き上げて切削油が除去された度合を観察する。洗浄性の評価は以下の基準で行う。

「S（優良）」：切削油が完全に除去される。

「A（良好）」：切削油がほぼ除去される。

「B（やや不良）」：切削油が微量に残存する。

「×（不良）」：切削油がかなり残存する。

【0121】

[洗浄試験B]

切削油として製品名「ダフニーマーグプラスAM20」（出光興産株式会社製）を使用する以外は洗浄試験Aと同様に試験し、同じ基準で洗浄性を評価する。

10

20

30

40

50

【0122】

[洗浄試験C]

切削油として製品名「ダフニーマーグプラスHM25」（出光興産株式会社製）を使用する以外は洗浄試験Aと同様に試験し、同じ基準で洗浄性を評価する。

【0123】

[洗浄試験D]

切削油として製品名「G-6318FK」（日本工作油株式会社製）を使用する以外は洗浄試験Aと同様に試験し、同じ基準で洗浄性を評価する。

【0124】

洗浄試験A～Dにおいては、例1～21に係る評価はいずれもS（優良）である。

10

【0125】

上記の結果より例1～5、8～12、15～19の本発明の実施例の溶剤組成物は、いずれの洗浄試験においても安定剤を添加していない例6～7、13～14、20～21と同様に切削油を充分に洗浄除去でき、優れた洗浄性があることがわかる。

【0126】

4. 潤滑剤の希釈塗布溶剤としての評価

(フッ素系潤滑剤の希釈塗布溶剤としての評価)

上記の例1～5、8～12、15～19（実施例）および例6～7、13～14、20～21（比較例）の溶剤組成物をさらに作製し、各溶剤組成物とフッ素系潤滑剤である製品名「クライトックス（登録商標）GPL102」（デュポン株式会社製、フッ素系オイル）を混合し、該フッ素系潤滑剤の量が溶液全量に対して0.5質量%である潤滑剤溶液を調製する。

20

【0127】

次に、鉄製の板にアルミニウムを蒸着させたアルミニウム蒸着板の表面に、得られた潤滑剤溶液を厚み0.4mmで塗布し、19～21の条件下で風乾することにより、アルミニウム蒸着板表面に潤滑剤塗膜を形成する。本発明の溶剤組成物の潤滑剤希釈塗布溶剤としての評価は以下のように行う。各潤滑剤希釈塗布溶剤の評価の結果、例1～21において、評価はいずれもS（優良）である。

【0128】

[評価方法]

30

[溶解状態]

各例の溶剤組成物を用いた潤滑剤溶液の溶解状態を目視で確認し、以下の基準で評価する。

「S（優良）」：直ちに均一に溶解し、透明になる。

「A（良好）」：振盪すれば均一に溶解し、透明になる。

「B（やや不良）」：若干白濁する。

「x（不良）」：白濁もしくは相分離する。

【0129】

[塗膜状態]

各例の溶剤組成物を用いた潤滑剤溶液により形成された潤滑剤塗膜の状態を目視で確認して以下の基準で評価する。

40

「S（優良）」：均一な塗膜である。

「A（良好）」：ほぼ均一な塗膜である。

「B（やや不良）」：塗膜に部分的にムラが見られる。

「x（不良）」：塗膜にかなりムラが見られる。

【0130】

[乾燥性]

各例の溶剤組成物を用いた潤滑剤溶液により潤滑剤塗膜が形成される際の潤滑剤溶液の乾燥性を以下の基準で乾燥性を評価する。

「S（優良）」：直ちに溶剤組成物が蒸発する。

50

「A（良好）」：10分間以内に溶剤組成物が蒸発する。
「B（可）」：10分超1時間以内で溶剤組成物が蒸発する。
「×（不良）」：1時間経過しても溶剤組成物が残存している。

【0131】

（シリコーン系潤滑剤の希釈塗布溶剤としての評価）

上記の例1～5、8～12、15～19（実施例）および例6～7、13～14、20～21（比較例）の溶剤組成物をさらに作製し、各溶剤組成物とシリコーン系潤滑剤である製品名「信越シリコーンKF-96-50CS」（信越化学工業株式会社製、シリコーンオイル）と混合して、該シリコーン系潤滑剤の量が溶液全量に対して3質量%である潤滑剤溶液を調製する。

10

【0132】

その後、フッ素系潤滑剤の潤滑剤溶液の塗布と同様の方法でアルミニウム蒸着板の表面に潤滑剤塗膜を形成する。評価方法と評価基準はフッ素系潤滑剤の潤滑剤溶液の塗布での評価と同様である。各潤滑剤希釈塗布溶剤の評価の結果、例1～21において、評価はいずれもS（優良）である。

【0133】

上記の結果より、例1～5、8～12、15～19の本発明の実施例の溶剤組成物は、いずれの塗布試験においても、安定剤を含まない例6～7、13～14、20～21の溶剤組成物と同様に潤滑剤の溶解性に優れ、かつ充分な乾燥性を有しており、均一な潤滑剤塗膜を簡便に形成できることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明の溶剤組成物は、各種有機物の溶解性に優れ、洗浄性に優れ、充分な乾燥性を有し、かつ地球環境に悪影響を及ぼさず、安定性に優れ、しかも金属共存下での金属腐食を抑制する安定な溶剤組成物であり、洗浄溶剤や希釈塗布溶剤、噴射剤組成物等の広範囲の工業用途で、金属、プラスチック、エラストマー、布帛等の様々な材質の物品に対し、悪影響を与えることなく使用することができる。

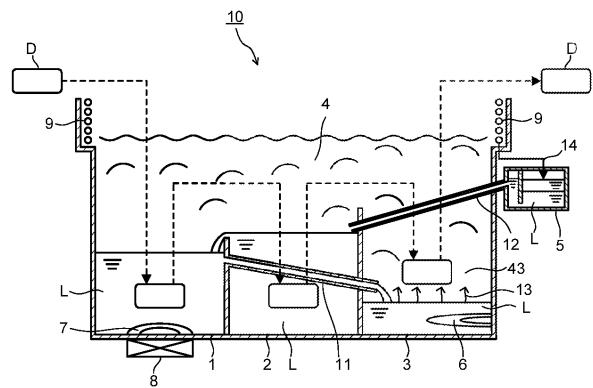
【符号の説明】

【0135】

1…洗浄槽、2…リンス槽、3…蒸気発生槽、4，43…蒸気ゾーン、5…水分離槽、6，7…ヒーター、8…超音波振動子、9…冷却管、10…洗浄装置、11，12，14…配管、13…矢印、D…被洗浄物品、L…溶剤組成物。

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤森 厚史

日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 岡本 秀一

日本国東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特表2013-504658 (JP, A)

特表2013-506731 (JP, A)

国際公開第2015/092211 (WO, A1)

特開平05-271692 (JP, A)

特表2011-510119 (JP, A)

特開平05-339181 (JP, A)

特開平02-204424 (JP, A)

特表2013-544896 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 3/24

C09D 201/00

C09K 5/04

C11D 7/50

D06L 1/00