



(10) 授权公告号 CN 115023490 B

(45) 授权公告日 2024.07.12

(21) 申请号 202180011443.9

(22) 申请日 2021.01.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115023490 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(30) 优先权数据
2020-014707 2020.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/003069 2021.01.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/153681 JA 2021.08.05

(73) 专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 河口聪史 镰塚达也 竹内优

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 胡焯 刘多益

(51) Int.Cl.
C11D 7/30 (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 7/20 (2006.01)
C09D 7/63 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C11D 7/50 (2006.01)
C23G 5/028 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2020007430 A, 2020.01.16
WO 2019039510 A1, 2019.02.28

审查员 刘宏宇

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

溶剂组合物、清洗方法、带涂膜物品的制造方法

(57) 摘要

本发明提供能够抑制金属腐蚀的溶剂组合物、使用了该溶剂组合物的清洗方法、带涂膜物品的制造方法。本发明的溶剂组合物是包含1-氯-2,3,3-三氟丙烯和规定的第2成分的溶剂组合物,相对于1-氯-2,3,3-三氟丙烯的含量和所述第2成分的总含量的合计的所述第2成分的总含量的比例为0.0001~1.0质量%。

1. 一种溶剂组合物,其中,包含作为第1成分的1-氯-2,3,3-三氟丙烯,和作为第2成分的选自1,1,2,2,3-五氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、1-氯-2,2-二氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2-四氟丙烷、3-氯-1,2,3,3-四氟丙烯、1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烯、1,3-二氯-2,3,3-三氟丙烯、1-氯-2-氟丙烯、1,2-二氯丙烯、2-氯-1,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯、1,2-二氯-3,3-二氟丙烯、2,3-二氯-1,3-二氟丙烯、1-氯-3,3-二氟丙烯、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷及1,1,1,2-四氟丙烷的至少1种,

所述溶剂组合物中的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的含量的比例在90质量%以上,

相对于1-氯-2,3,3-三氟丙烯的含量和所述第2成分的总含量的合计的所述第2成分的总含量的比例为0.0001~1.0质量%。

2. 一种清洗方法,其特征在于,使权利要求1所述的溶剂组合物与物品接触,除去附着于所述物品表面的污垢。

3. 如权利要求2所述的清洗方法,其中,与所述溶剂组合物接触的物品表面的至少一部分材料为金属。

4. 一种涂膜形成用组合物,其特征在于,包含不挥发性有机化合物及权利要求1所述的溶剂组合物。

5. 一种带涂膜的基材的制造方法,其特征在于,将权利要求4所述的涂膜形成用组合物涂布于基材表面后,将所述溶剂组合物蒸发除去,形成包含所述不挥发性有机化合物的涂膜。

6. 如权利要求5所述的带涂膜的基材的制造方法,其中,与所述溶剂组合物接触的所述基材表面的至少一部分材料为金属。

7. 一种气溶胶组合物,其特征在于,包含溶质、喷射剂及权利要求1所述的溶剂组合物。

8. 一种热循环系统用热传递介质,其特征在于,包含权利要求1所述的溶剂组合物。

溶剂组合物、清洗方法、带涂膜物品的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及溶剂组合物、使用了该溶剂组合物的清洗方法、带涂膜物品的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为油污清洗、焊剂清洗、尘埃清洗等的清洗溶剂,除水分溶剂、干洗溶剂、反应溶剂、润滑剂等的稀释溶剂,采用不燃性、低毒性、稳定性优良的氢氯氟烃(以下也记为HCFC)。但是,HCFC会对臭氧层产生不良影响,因此发达国家预计在2020年全面停产HCFC。

[0003] 作为不会对臭氧层产生不良影响的溶剂,已知全氟烃(以下也记为PFC)、氢氟烃(以下也记为HFC)、氢氟醚(以下也记为HFE)等。

[0004] 但是,由于温室效应潜能值大,因此京都议定书将HFC和PFC作为限制对象物质。另外,与HCFC相比,对油类的溶解性较低,因此HFC、HFE及PFC的适用范围受限。

[0005] 作为不会对地球环境产生不良影响且溶解性优良的溶剂,提出了1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯(HCFO-1233yd,以下也记为1233yd)(专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开2016-164152号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 本发明者们发现,专利文献1记载的1233yd存在其与金属接触后有时会导致金属腐蚀的技术问题。

[0011] 为了解决以上的技术问题,本发明的目的是提供一种可抑制金属腐蚀的溶剂组合物、使用了该溶剂组合物的清洗方法、带涂膜物品的制造方法。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 本发明者们为解决以上技术问题进行认真探讨后发现,通过以下构成可解决以上技术问题。

[0014] [1]一种溶剂组合物,其中,包含作为第1成分的1-氯-2,3,3-三氟丙烯,和作为第2成分的选自2-氯-1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2,3-六氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷、1,1,2,3,3-五氟丙烷、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、2,2-二氯-1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,2-二氯-1,1,2,3,3-五氟丙烷、1,1-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3-四氟丙烷、2,2,3-三氯-1,1,1,3-四氟丙烷、1,2,2-三氯-1,1,3,3-四氟丙烷、2,3,3-三氯-1,1,1,2-四氟丙烷、1,3,3-三氯-1,1,2,2-四氟丙烷、1,1,1-三氯-2,2,3,3-四氟丙烷、1,1,2,3-四氟丙烷、1,1-二氯-1,2,2-三氟丙烷、六氟丙烯、2-氯-1,1,3,3,3-五氟丙烯、1-氯-1,2,3,3,3-五氟丙烯、3-氯-1,1,2,3,3-五氟丙烯、1,1-二氯-2,3,3-三氟丙烯、1-氯-1,2,3,3-四氟丙烯、1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯、1,3-

二氯-1,2,3,3-四氟丙烯、3,3-二氯-1,1,2,3-四氟丙烯、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟丙烯、2,3-二氯-1,1,3,3-四氟丙烯、1,1,3-三氯-2,3,3-三氟丙烯、3,3,3-三氯-1,1,2-三氟丙烯、3,3-二氯-2,3-二氟丙烯、1,2,3-三氟丙烯、三氯乙烯、1-氯丁烷、1-溴丁烷、异丁烯、1,1,2,2,3-五氟丙烷、1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2-四氟丙烷、1,1,3,3-四氟丙烷、3-氯-1,1,2-三氟丙烷、1-氯-2,2-二氟丙烷、3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2-四氟丙烷、3-氯-1,2,3,3-四氟丙烯、1,3-二氯-2,3,3-三氟丙烯、1-氯-2-氟丙烯、1,2-二氯丙烯、2-氯-1,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯、1,2-二氯-3,3-二氟丙烯、2,3-二氯-1,3-二氟丙烯、1-氯-3,3-二氟丙烯、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 及叔丁基氯的至少1种,

[0015] 相对于1-氯-2,3,3-三氟丙烯的含量和所述第2成分的总含量的合计的所述第2成分的总含量的比例为0.0001~1.0质量%。

[0016] [2]如[1]所述的溶剂组合物,其中,作为第2成分包含选自1,1,2,2,3-五氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、1-氯-2,2-二氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2-四氟丙烷、1,1,2,3,3-五氟丙烷、1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷、1,1-二氯-2,2,3,3-四氟丙烷、1,1,2,3-四氟丙烷、1,1,3,3-四氟丙烷、2-氯-1,1,3,3,3-五氟丙烯、1-氯-1,2,3,3,3-五氟丙烯、3-氯-1,1,2,3,3-五氟丙烯、3-氯-1,2,3,3-四氟丙烷、1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烷、1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷、3,3-二氯-1,1,2,3-四氟丙烷、1,2-二氯-1,3,3,3-四氟丙烷、2,3-二氯-1,1,3,3-四氟丙烷、1,3-二氯-2,3,3-三氟丙烷、1,1,3-三氯-2,3,3-三氟丙烷、3,3,3-三氯-1,1,2-三氟丙烷、1-氯-2-氟丙烯、1,2-二氯丙烯、2-氯-1,3,3-三氟丙烯、1,2,3,3-四氟丙烯、1,2-二氯-3,3-二氟丙烯、2,3-二氯-1,3-二氟丙烯、1-氯-3,3-二氟丙烯、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷及1,1,1,2-四氟丙烷的至少1种。

[0017] [3]如[1]或[2]所述的溶剂组合物,其中,作为第2成分包含选自1,1,2,2,3-五氟丙烷、1-氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷、1-氯-2,2-二氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2-四氟丙烷、3-氯-1,2,3,3-四氟丙烷、1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷、1,3-二氯-2,3,3-三氟丙烷、1-氯-2-氟丙烯、1,2-二氯丙烯、2-氯-1,3,3-三氟丙烷、1,2,3,3-四氟丙烷、1,2-二氯-3,3-二氟丙烷、2,3-二氯-1,3-二氟丙烷、1-氯-3,3-二氟丙烷、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷、3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷及1,1,1,2-四氟丙烷的至少1种。

[0018] [4]如[1]~[3]中任一项所述的溶剂组合物,其中,所述溶剂组合物中的1-氯-2,3,3-三氟丙烯的含量的比例在30质量%以上。

[0019] [5]一种清洗方法,使[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物与物品接触,除去附着于所述物品表面的污垢。

[0020] [6]如[5]所述的清洗方法,其中,与所述溶剂组合物接触的物品表面的至少一部分材料为金属。

[0021] [7]一种涂膜形成用组合物,其中,包含不挥发性有机化合物及[1]~[4]中任一项

所述的溶剂组合物。

[0022] [8]一种带涂膜的基材的制造方法,其中,将[7]所述的涂膜形成用组合物涂布于基材表面后,将所述溶剂组合物蒸发除去,形成包含所述不挥发性有机化合物的涂膜。

[0023] [9]如[8]所述的带涂膜的基材的制造方法,其中,与所述溶剂组合物接触的所述基材表面的至少一部分材料为金属。

[0024] [10]一种气溶胶组合物,其中,包含溶质、喷射剂及[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物。

[0025] [11]热循环系统用热传递介质,其中,包含[1]~[4]中任一项所述的溶剂组合物。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的溶剂组合物具有足够的挥发性,对油类等疏水性溶质的溶解性优良,能够抑制金属的腐蚀。

[0028] 本发明的清洗方法能够抑制金属的腐蚀,清洗性优良。

[0029] 本发明的带涂膜物品的制造方法能够抑制金属的腐蚀,可形成均一的涂膜。

具体实施方式

[0030] 本发明中的用语的含义如下所述。

[0031] 1233yd根据双键上取代基的位置而存在作为几何异构体的Z体和E体。本说明书中如无特别限定而采用化合物名称或化合物的简称时,表示选自Z体及E体中的至少1种,更具体来讲,表示Z体或E体、或者Z体和E体的任意比例的混合物。另外,对具备几何异构性的化合物的名称及其简称标记的(E)表示E体,标记的(Z)表示Z体。

[0032] 〈溶剂组合物〉

[0033] 本发明的溶剂组合物是包含作为第1成分的1233yd和后述的第2成分的溶剂组合物,相对于1233yd的含量和第2成分的总含量的合计的第2成分的总含量的比例为0.0001~1.0质量%。

[0034] 本发明的溶剂组合物中,1233yd是具备作为溶剂的优良特性的成分,所述第2成分作为使1233yd稳定化的稳定剂而包含于溶剂组合物的成分。

[0035] 本发明人发现,1233yd的稳定性不够,如果在常温常压下将1233yd保存数日,则会出现其分解而产生氯离子的问题,因此存在导致金属腐蚀的技术问题。所以,本发明的溶剂组合物通过同时包含1233yd和规定量的所述第2成分来实现1233yd的稳定化。虽然还未明确,但推测所述第2成分发挥自由基捕集效果,从而具备作为抑制1233yd的分解、使其稳定化的稳定剂的作用。

[0036] (1233yd)

[0037] 1233yd如上所述是指1-氯-2,3,3-三氟丙烯($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$)。

[0038] 本发明的溶剂组合物中1233yd的含量相对于溶剂组合物的总质量优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。在上述下限值以上则溶剂组合物的各种有机物的溶解性优异,清洗性优异。作为上限,优选为99.9999质量%以下,更优选为99质量%以下。

[0039] 1233yd中存在1233yd(Z)和1233yd(E),1233yd(Z)或1233yd(E)可单独使用,也可使用1233yd(Z)和1233yd(E)的混合物。

- [0040] 1233yd (Z) 和1233yd (E) 的质量比 (1233yd (Z) /1233yd (E)) 优选为50/50 ~ 100/0, 更优选为80/20 ~ 100/0。
- [0041] 1233yd例如可通过后述的实施例记载的方法来制造。
- [0042] (第2成分)
- [0043] 本发明的第2成分例示如下。
- [0044] 2-氯-1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HCFC-226ba。以下也记为226ba)
- [0045] 3-氯-1,1,1,2,2,3-六氟丙烷 (HCFC-226ca。以下也记为226ca)
- [0046] 1-氯-1,1,2,2,3,3-六氟丙烷 (HCFC-226cb。以下也记为226cb)
- [0047] 1,1,2,3,3-五氟丙烷 (HFC-245ea。以下也记为245ea)
- [0048] 3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷 (HCFC-225ca。以下也记为225ca)
- [0049] 1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷 (HCFC-225cb。以下也记为225cb)
- [0050] 2,2-二氯-1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HCFC-225aa。以下也记为225aa)
- [0051] 1,2-二氯-1,1,2,3,3-五氟丙烷 (HCFC-225bb。以下也记为225bb)
- [0052] 1,1-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷 (HCFC-225cc。以下也记为225cc)
- [0053] 1,1-二氯-2,2,3,3-四氟丙烷 (HCFC-234cb。以下也记为234cb)
- [0054] 2,2,3-三氯-1,1,1,3-四氟丙烷 (HCFC-224aa。以下也记为224aa)
- [0055] 1,2,2-三氯-1,1,3,3-四氟丙烷 (HCFC-224ab。以下也记为224ab)
- [0056] 2,3,3-三氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (HCFC-224ba。以下也记为224ba)
- [0057] 1,3,3-三氯-1,1,2,2-四氟丙烷 (HCFC-224ca。以下也记为224ca)
- [0058] 1,1,1-三氯-2,2,3,3-四氟丙烷 (HCFC-224cc。以下也记为224cc)
- [0059] 1,1,2,3-四氟丙烷 (HFC-254ea。以下也记为254ea)
- [0060] 1,1-二氯-1,2,2-三氟丙烷 (HCFC-243cc。以下也记为243cc)
- [0061] 六氟丙烯
- [0062] 2-氯-1,1,3,3,3-五氟丙烯 (CFO-1215xc。以下也记为1215xc)
- [0063] 1-氯-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (CFO-1215yb。以下也记为1215yb)
- [0064] 3-氯-1,1,2,3,3-五氟丙烯 (CFO-1215yc。以下也记为1215yc)
- [0065] 1,1-二氯-2,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1223ya。以下也记为1223ya)
- [0066] 1-氯-1,2,3,3-四氟丙烯 (HCFO-1224yb。以下也记为1224yb)
- [0067] 1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯 (CFO-1214ya。以下也记为1214ya)
- [0068] 1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烯 (CFO-1214yb。以下也记为1214yb)
- [0069] 3,3-二氯-1,1,2,3-四氟丙烯 (CFO-1214yc。以下也记为1214yc)
- [0070] 1,2-二氯-1,3,3,3-四氟丙烯 (CFO-1214xb。以下也记为1214xb)
- [0071] 2,3-二氯-1,1,3,3-四氟丙烯 (CFO-1214xc。以下也记为1214xc)
- [0072] 1,1,3-三氯-2,3,3-三氟丙烯 (CFO-1213ya。以下也记为1213ya)
- [0073] 3,3,3-三氯-1,1,2-三氟丙烯 (CFO-1213yc。以下也记为1213yc)
- [0074] 3,3-二氯-2,3-二氟丙烯 (CFO-1232yf。以下也记为1232yf)
- [0075] 1,2,3-三氟丙烯 (HFO-1243ye。以下也记为1243ye)
- [0076] 三氯乙烯
- [0077] 1-氯丁烷

- [0078] 1-溴丁烷
- [0079] 异丁烯
- [0080] 1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca。以下也记为245ca)
- [0081] 1-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HCFC-244cc。以下也记为244cc)
- [0082] 1-氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷(HCFC-235cc。以下也记为235cc)
- [0083] 3-氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷(HCFC-235cb。以下也记为235cb)
- [0084] 1-氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷(HCFC-235ca。以下也记为235ca)
- [0085] 1,3-二氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HCFC-234cc。以下也记为234cc)
- [0086] 1,1,3,3-四氟丙烷(HFC-254fa。以下也记为254fa)
- [0087] 3-氯-1,1,2-三氟丙烷(HCFC-253ea。以下也记为253ea)
- [0088] 1-氯-2,2-二氟丙烷(HCFC-262ca。以下也记为262ca)
- [0089] 3-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244eb。以下也记为244eb)
- [0090] 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb。以下也记为244bb)
- [0091] 3,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-234ea。以下也记为234ea)
- [0092] 1,1,1,2-四氟丙烷(HFC-254eb。以下也记为254eb)
- [0093] 3-氯-1,2,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224ye。以下也记为1224ye)
- [0094] 1,3-二氯-2,3,3-三氟丙烯(HCFO-1223yd。以下也记为1223yd)
- [0095] 1-氯-2-氟丙烯(HCFO-1251yd。以下也记为1251yd)
- [0096] 1,2-二氯丙烯(HCO-1250xd。以下也记为1250xd)
- [0097] 2-氯-1,3,3-三氟丙烯(HFO-1233xe。以下也记为1233xe)
- [0098] 1,2,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ye。以下也记为1234ye)
- [0099] 1,2-二氯-3,3-二氟丙烯(HCFO-1232xd。以下也记为1232xd)
- [0100] 2,3-二氯-1,3-二氟丙烯(HCFO-1232xe。以下也记为1232xe)
- [0101] 1-氯-3,3-二氟丙烯(HCFO-1242zd。以下也记为1242zd)
- [0102] 二氯甲烷
- [0103] 一氯甲烷
- [0104] $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$
- [0105] 叔丁基氯
- [0106] (226ba)
- [0107] 226ba是可溶于1233yd的化合物。
- [0108] 226ba例如通过将2-氯-2,3,3,3-四氟丙酸与亚硫酸氯混合进行氯化反应来合成2-氯四氟丙酰氯,再通过使用了钨催化剂的接触还原而获得2-氯四氟丙醛,然后对其用DAST进行氟化而制造。
- [0109] (226ca)
- [0110] 226ca是可溶于1233yd的化合物。
- [0111] 226ca例如通过在三氯化铝催化剂的存在下、使二氟氯甲烷和四氟乙烯反应来制造。
- [0112] (226cb)
- [0113] 226cb是可溶于1233yd的化合物。

- [0114] 226cb例如通过将3-氯-2,2,3,3-四氟丙醇用氯铬酸吡啶鎓盐氧化而获得3-氯四氟丙醛,然后对其用DAST进行氟化而制造。
- [0115] (245ea)
- [0116] 245ea是可溶于1233yd的化合物。
- [0117] 245ea例如通过在钨碳催化剂存在下用氢还原1,1,2,3,3,-五氟丙烯而制造。
- [0118] (225ca)
- [0119] 225ca是可溶于1233yd的化合物。
- [0120] 225ca例如通过在四氯化钨催化剂存在下使二氯氟甲烷和四氟乙烯反应而制得225ca和225b的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。
- [0121] (225cb)
- [0122] 225cb是可溶于1233yd的化合物。
- [0123] 225cb例如通过在四氯化钨催化剂存在下使二氯氟甲烷和四氟乙烯反应而制得225ca和225b的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。
- [0124] (225aa)
- [0125] 225aa是可溶于1233yd的化合物。
- [0126] 225aa例如通过将2,2-二氯-3,3,3-三氟丙醇用氯铬酸吡啶鎓盐氧化而获得2,2-二氯-3,3,3-三氟丙醛,然后对其用DAST进行氟化而制造。
- [0127] (225bb)
- [0128] 225bb是可溶于1233yd的化合物。
- [0129] 225bb例如通过使1,1,2,3,3-五氟丙烯与氯反应而制造。
- [0130] (225cc)
- [0131] 225cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0132] 225cc例如通过使245ca与氯反应而制造。
- [0133] (234cb)
- [0134] 234cb是可溶于1233yd的化合物。
- [0135] 234cb例如用DAST对1,1-二氯-3,3-二氟丙-1-酮进行氟化而制造。
- [0136] (224aa)
- [0137] 224aa是可溶于1233yd的化合物。
- [0138] 224aa例如通过使1233xe与氯反应而制造。
- [0139] (224ab)
- [0140] 224ab是可溶于1233yd的化合物。
- [0141] 224ab例如通过用五氯化磷将1-氯-1,1,3,3-四氟丙酮氯化而制造。
- [0142] (224ba)
- [0143] 224ba是可溶于1233yd的化合物。
- [0144] 224ba例如通过将2-氯-2,3,3,3-四氟丙酸与亚硫酸氯混合进行氯化反应来合成2-氯四氟丙酰氯,再通过使用了钨催化剂的接触还原而获得2-氯四氟丙醛,然后对其用五氯化磷进行氯化而制造。
- [0145] (224ca)
- [0146] 224ca是可溶于1233yd的化合物。

- [0147] 224ca例如通过在三氯化铝催化剂存在下使氯仿和四氟乙烯反应来制造。
- [0148] (224cc)
- [0149] 224cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0150] 224cc例如通过使244ca与氯反应来制造。
- [0151] (254ea)
- [0152] 254ea是可溶于1233yd的化合物。
- [0153] 254ea例如通过使2,3,3-三氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯(tosylate),然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氟化钾反应而制造。
- [0154] (243cc)
- [0155] 243cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0156] 243cc例如通过用DAST将1,1-二氯-1-氟丙酮氟化而制造。
- [0157] (六氟丙烯)
- [0158] 六氟丙烯是可溶于1233yd的化合物。
- [0159] 六氟丙烯例如通过在二甘醇溶剂中使1215yc与氟化钾反应而制造。
- [0160] (1215xc)
- [0161] 1215xc是可溶于1233yd的化合物。
- [0162] 1215xc例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将225aa与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0163] (1215yb)
- [0164] 1215yb是可溶于1233yd的化合物。
- [0165] 1215yb例如通过在二甘醇溶剂中使2,3-二氯-1,1,3,3-四氟丙烯与氟化钾反应而制造。
- [0166] (1215yc)
- [0167] 1215yc是可溶于1233yd的化合物。
- [0168] 1215yc例如通过在二甘醇二甲醚溶剂中使全氟烯丙基氟代硫酸酯与三乙胺盐酸盐反应而制造。
- [0169] (1223ya)
- [0170] 1223ya是可溶于1233yd的化合物。
- [0171] 1223ya例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将234cb与氢氧化钾水溶液混合进行脱氟化氢反应而制造。
- [0172] (1224yb)
- [0173] 1224yb是可溶于1233yd的化合物。
- [0174] 1224yb例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将235ca与氢氧化钾水溶液混合进行脱氟化氢反应而制造。
- [0175] (1214ya)
- [0176] 1214ya是可溶于1233yd的化合物。
- [0177] 1214ya例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将225ca与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0178] (1214yb)

- [0179] 1214yb是可溶于1233yd的化合物。
- [0180] 1214yb例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将225cb与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0181] (1214yc)
- [0182] 1214yc是可溶于1233yd的化合物。
- [0183] 1214yc例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将225cc与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0184] (1214xb)
- [0185] 1214xb是可溶于1233yd的化合物。
- [0186] 1214xb例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将224aa与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0187] (1214xc)
- [0188] 1214xc是可溶于1233yd的化合物。
- [0189] 1214xc例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将225ab与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0190] (1213ya)
- [0191] 1213ya是可溶于1233yd的化合物。
- [0192] 1213ya例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将224ca与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0193] (1213yc)
- [0194] 1213yc是可溶于1233yd的化合物。
- [0195] 1213yc例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将224cc与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0196] (1232yf)
- [0197] 1232yf是可溶于1233yd的化合物。
- [0198] 1232yf例如通过在经氟化的氧化铬催化剂存在下使1,1,2,3-四氯丙烯和氟化氢反应而获得2-氯-3,3,3-三氟丙烯和1232yf的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。
- [0199] (1243ye)
- [0200] 1243ye是可溶于1233yd的化合物。
- [0201] 1243ye例如通过用DAST对2,3-二氟-2-丙烯-1-醇进行氟化而制造。
- [0202] (三氯乙烯)
- [0203] 三氯乙烯是可溶于1233yd的化合物。
- [0204] 三氯乙烯例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将1,1,2,2-四氯乙烷和氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0205] (1-氯丁烷)
- [0206] 1-氯丁烷是可溶于1233yd的化合物。
- [0207] 1-氯丁烷例如通过使1-丁醇与氯化氢反应而制造。
- [0208] (1-溴丁烷)
- [0209] 1-溴丁烷是可溶于1233yd的化合物。

- [0210] 1-溴丁烷例如通过使1-丁醇与溴化氢反应而制造。
- [0211] (异丁烯)
- [0212] 异丁烯是可溶于1233yd的化合物。
- [0213] 异丁烯例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将叔丁基氯和氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。
- [0214] (245ca)
- [0215] 245ca是可溶于1233yd的化合物。
- [0216] 245ca可通过公知方法制造,例如通过使2,2,3,3-四氟丙醇与亚硫酸氯反应而获得氯亚硫酸2,2,3,3-四氟丙基酯,然后在活性化的催化剂存在下于气相中使其与氟化氢反应而制造。
- [0217] (244cc)
- [0218] 244cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0219] 244cc可通过公知方法制造,例如通过在钨碳催化剂存在下用氢还原224ca而制造。
- [0220] (235cc)
- [0221] 235cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0222] 235cc例如通过使3-氯-2,2,3,3-四氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯,然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氟化钾反应而制造。
- [0223] (235cb)
- [0224] 235cb是可溶于1233yd的化合物。
- [0225] 235cb例如通过使2,2,3,3,3-五氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯,然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氟化钾反应而制造。
- [0226] (235ca)
- [0227] 235ca是可溶于1233yd的化合物。
- [0228] 235ca例如通过用氯铬酸吡啶鎓盐氧化3-氯-2,2,3-三氟丙醇而获得3-氯-2,2,3-三氟丙醛,然后利用二乙胺基三氟化硫(以下也记为DAST)使其氟化而制造。
- [0229] (234cc)
- [0230] 234cc是可溶于1233yd的化合物。
- [0231] 234cc例如通过使3-氯-2,2,3,3-四氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯,然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氯化锂反应而制造。
- [0232] (254fa)
- [0233] 254fa是可溶于1233yd的化合物。
- [0234] 254fa例如通过在钨碳催化剂存在下用氢还原224ab而制造。
- [0235] (253ea)
- [0236] 253ea是可溶于1233yd的化合物。
- [0237] 253ea例如通过使2,3,3-三氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯,然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氯化锂反应而制造。
- [0238] (262ca)
- [0239] 262ca是可溶于1233yd的化合物。

[0240] 262ca例如通过使2,2-二氟丙醇与对甲苯磺酰氯反应而获得对甲苯磺酸酯,然后在二甘醇溶剂中使该对甲苯磺酸酯与氯化锂反应而制造。

[0241] (244eb)

[0242] 244eb是可溶于1233yd的化合物。

[0243] 244eb例如通过在钨碳催化剂下使2,3,3,3-四氟丙烯与氢反应而获得1,1,1,2-四氟丙烷,然后使其与氯反应而获得244bb、244eb、234ea的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0244] (244bb)

[0245] 244bb是可溶于1233yd的化合物。

[0246] 244bb例如通过在钨碳催化剂下使2,3,3,3-四氟丙烯与氢反应而获得1,1,1,2-四氟丙烷,然后使其与氯反应而获得244bb、244eb、234ea的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0247] (234ea)

[0248] 234ea是可溶于1233yd的化合物。

[0249] 234ea例如通过在钨碳催化剂下使2,3,3,3-四氟丙烯与氢反应而获得1,1,1,2-四氟丙烷,然后使其与氯反应而获得244bb、244eb、234ea的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0250] (234eb)

[0251] 234eb是可溶于1233yd的化合物。

[0252] 234eb例如通过使1224ye与氯反应而获得1,2,3-三氯-1,1,2,3-四氟丙烷,然后在钨碳催化剂下使其与氢反应而获得234eb、1,2-二氯-1,2,3,3-四氟丙烷、1,2-二氯-1,1,2,3-四氟丙烷的混合物,再对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0253] (1224ye)

[0254] 1224ye是可溶于1233yd的化合物。

[0255] 1224ye例如通过在DMF溶剂中将225cb与锌粉混合进行脱氟脱氯反应而制造。

[0256] (1223yd)

[0257] 1223yd是可溶于1233yd的化合物。

[0258] 1223yd例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将234cc与氢氧化钾水溶液混合进行脱氟化氢反应而制造。

[0259] 1223yd中存在作为几何异构体的1223yd (Z) 和1223yd (E), 1223yd (Z) 或1223yd (E) 可单独使用,也可使用1223yd (Z) 和1223yd (E) 的混合物。

[0260] 1223yd (Z) 和1223yd (E) 的质量比 (1223yd (Z)/1223yd (E)) 优选为50/50 ~ 100/0, 更优选为80/20 ~ 100/0。

[0261] (1251yd)

[0262] 1251yd是可溶于1233yd的化合物。

[0263] 1251yd例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将1,2-二氯-2-氟丙烷与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。

[0264] (1250xd)

[0265] 1250xd是可溶于1233yd的化合物。

[0266] 1250xd例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将1,2,2-三氯丙烷与氢氧化钾水溶液混合进行脱氯化氢反应而制造。

[0267] (1233xe)

[0268] 1233xe是可溶于1233yd的化合物。

[0269] 1233xe例如通过在四丁基溴化铵催化剂存在下将2-氯-1,1,3,3-四氟丙烷与氢氧化钾水溶液混合进行脱氟化氢反应而制造。

[0270] (1234ye)

[0271] 1234ye是可溶于1233yd的化合物。

[0272] 1234ye例如通过在氧化铝催化剂存在下对245ca进行脱氟化氢反应而制造。

[0273] (1232xd)

[0274] 1232xd是可溶于1233yd的化合物。

[0275] 1232xd例如通过在三氯化铝催化剂存在下使1,2-二氯乙烯和氯仿反应而制得1,1,2,3,3-五氯丙烷,然后在经氟化的氧化铬催化剂存在下使其与氟化氢反应而制造。

[0276] (1232xe)

[0277] 1232xe是可溶于1233yd的化合物。

[0278] 1232xe例如通过在三氯化铝催化剂存在下使1,2-二氯乙烯和二氯氟甲烷反应而制得1,1,2,3-四氯-3-氟丙烷,然后在经氟化的氧化铬催化剂存在下使其与氟化氢反应而制造。

[0279] (1242zd)

[0280] 1242zd是可溶于1233yd的化合物。

[0281] 1242zd例如通过在三氯化铁催化剂存在下使1,1,3,3-四氯丙烷和氟化氢反应而制造。

[0282] (二氯甲烷)

[0283] 二氯甲烷是可溶于1233yd的化合物。

[0284] 二氯甲烷例如通过在气相中使甲烷与氯反应而制得二氯甲烷和一氯甲烷的混合物,然后对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0285] (一氯甲烷)

[0286] 一氯甲烷是可溶于1233yd的化合物。

[0287] 一氯甲烷例如通过在气相中使甲烷与氯反应而制得二氯甲烷和一氯甲烷的混合物,然后对该混合物进行蒸馏纯化而制造。

[0288] ($\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$)

[0289] $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 是可溶于1233yd的化合物。

[0290] $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 例如通过在活性炭催化剂下使1,1-二氟丙酮与氯反应而制造。

[0291] (叔丁基氯)

[0292] 叔丁基氯是可溶于1233yd的化合物。

[0293] 叔丁基氯例如通过使异丁烯和氯化氢反应而制造。

[0294] 本说明书中,某种物质可溶于1233yd是指,该物质混合于1233yd而达到所希望的浓度、能够在不因常温(25℃)下搅拌而发生二层分离或混浊的情况下均匀溶解的性质。

[0295] 本发明的溶剂组合物的稳定性例如能够以溶剂组合物的初期pH和将溶剂组合物

保存一定时间后的pH的差值作为指标来评价。本发明的溶剂组合物的pH是指混合溶剂组合物和pH7的纯水并振荡规定时间、然后静置而出现了二层分离时的上层的水层的pH。具体的pH测定条件可采用后述的实施例记载的pH测定项中记载的条件。

[0296] 本发明的溶剂组合物在1233yd (Z) 和1233yd (E) 的质量比 (1233yd (Z) /1233yd (E)) 为90/10的1233yd的沸点 (约54℃) 下保存7天后的情况下, 与保存前的溶剂组合物的pH相比, 可将保存后的溶剂组合物的pH下降控制在小于1.0。即, 1233yd分解而产生酸的情况得到抑制。优选保存后pH下降在0.8以下, 更优选在0.5以下, 特好是0。

[0297] 作为第2成分, 245ca、235cc、235cb、235ca、262ca、234cc、245ea、244cc、234cb、254ea、254fa、1215xc、1215yb、1215yc、1224ye、1214ya、1214yb、1214yc、1214xb、1214xc、1223yd、1213ya、1213yc、1251yd、1250xd、1233xe、1234ye、1232xd、1232xe、1242zd、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、244eb、244bb、234ea、254eb作为1233yd的稳定剂的作用良好而优选, 更优选245ca、235cc、235cb、235ca、262ca、234cc、1224ye、1214yb、1223yd、1251yd、1250xd、1233xe、1234ye、1232xd、1232xe、1242zd、二氯甲烷、一氯甲烷、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、244eb、244bb、234ea、254eb。

[0298] 作为第2成分, 1224ye、1223yd、1251yd、1250xd、1233xe、1234ye、1232xd、1232xe、1242zd这样的烯烃作为1233yd的稳定剂的作用良好, 因而更优选。

[0299] 清洗装置等在伴随相变化的严苛条件下使用时, 使第2成分中沸点低于1233yd的成分存在于蒸气槽、使沸点高于1233yd的成分存在于清洗槽, 藉此充分发挥其作为稳定剂的效果。因此, 作为第2成分, 优选并用沸点低于1233yd的成分和沸点高于1233yd的成分。

[0300] 本说明书中, 将以本发明的1233yd为基准沸点更高的成分称为高沸化合物, 沸点更低的成分称为低沸化合物。

[0301] 高沸化合物的沸点优选比1233yd的沸点高0.5℃以上, 更优选是高1℃以上, 进一步更优选是高5℃以上。

[0302] 低沸化合物的沸点优选比1233yd的沸点低1℃以上, 更优选是低3℃以上, 进一步更优选是低5℃以上。

[0303] 第2成分中, 作为例如1233yd (Z) 和1233yd (E) 的质量比 (1233yd (Z) /1233yd (E)) 为90/10的情况 (沸点54℃) 下的高沸化合物的具体例, 可例举234cc、253ea、262ca、1223yd、1251yd、1250xd、1233xe、1232xd、1232xe、234ea。

[0304] 第2成分中, 作为例如1233yd (Z) 和1233yd (E) 的质量比 (1233yd (Z) /1233yd (E)) 为90/10的情况 (沸点54℃) 下的低沸化合物的具体例, 可例举245ca、244cc、235cc、235cb、235ca、254fa、1224ye、1234ye、1242zd、二氯甲烷、一氯甲烷、叔丁基氯、244eb、244bb、254eb。

[0305] 作为高沸化合物和低沸化合物的优选组合, 可例举234ea和254eb的组合、234ea和244eb的组合、234ea和244bb的组合、234cc和245ca的组合、1223yd和244cc的组合、1223yd和245ca的组合、262ca和1234ye的组合、1233xe和1234ye的组合。

[0306] 如果将高沸化合物和低沸化合物组合, 则即使在第2成分的总含量较少的情况下, 其作为1233yd的稳定剂的作用也优异, 能够抑制金属的腐蚀。

[0307] 本发明的溶剂组合物中作为第2成分包含以上例示的化合物中的至少1种。本发明的溶剂组合物中, 相对于1233yd的含量和第2成分的总含量的合计的第2成分的总含量的比

例为0.0001~1.0质量%,优选为0.0005~1.0质量%,更优选为0.0005~0.5质量%。

[0308] 1233yd例如能够以2,2,3,3-四氟丙醇(以下也记为TFPO)为起始原料按照以下步骤制造。

[0309] 在N,N-二甲基甲酰胺(以下也记为DMF)存在下,通过与亚硫酰氯(SOCl₂)的氯化反应,可制得3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷(HCFC-244ca。以下也记为244ca)。所得244ca在氯存在下于液相或气相中进行脱氟化氢反应,可制得1233yd。

[0310] 此外,1233yd例如也可以245ca为起始原料按照以下步骤制造。

[0311] 在含有Cr或Al的氧化物、氟化物等的金属催化剂的存在下,通过245ca和氯化氢、四氯化碳、氯仿等Cl化合物的气相反应可制得244ca。所得244ca在氯存在下于液相或气相中进行脱氟化氢反应,可制得1233yd。

[0312] 作为1233yd的制造方法,还可例举使1,2-二氯-2,3,3-三氟丙烷(HCFC-243ba。以下也记为243ba)进行脱氯化氢的方法,使1,1,3,3-四氯-2-氟丙烷(HCFC-241ea。以下也记为241ea)、1,1,2,3-四氯-2-氟丙烷(HCFC-241ba。以下也记为241ba)或1,3,3-三氯-2-氟丙烷(HCFO-1231yd。以下也记为1231yd)和氟化物进行反应的方法等。

[0313] 按照以上步骤,也可制造包含作为第1成分的1233yd和作为副产物的以上例示的化合物中的至少1种为第2成分的本发明的溶剂组合物。

[0314] 在不影响本发明效果的范围内,本发明的溶剂组合物还可包含1233yd和第2成分以外的成分。作为1233yd和第2成分以外的成分,可例举反-1,2-二氯乙烯(tDCE)、九氟丁氧基甲烷、九氟丁氧基乙烷、乙醇、异丙醇等。

[0315] 本发明的溶剂组合物包含tDCE作为1233yd和第2成分以外的成分的情况下,相对于溶剂组合物的总量的1233yd和tDCE的合计量的比例优选在90质量%以上,更优选在95质量%以上。1233yd与tDCE的质量比(1233yd/tDCE)优选为28/72~41/59。如果1233yd和tDCE的合计量及质量比在上述范围内,则溶解性更佳。

[0316] 本发明的溶剂组合物包含九氟丁氧基甲烷或九氟丁氧基乙烷HFE作为1233yd和第2成分以外的成分的情况下,相对于溶剂组合物的总量的1233yd和HFE的合计量的比例优选在70质量%以上,更优选在90质量%以上。相对于1233yd与HFE的合计量的HFE的比例优选为25~75质量%。如果1233yd与HFE的合计量及HFE的比例在上述范围内,则溶解性更佳。

[0317] 本发明的溶剂组合物包含乙醇或异丙醇这样的醇作为1233yd和第2成分以外的成分的情况下,相对于1233yd和醇的合计100质量%,优选1233yd的含量为75~99质量%,醇的含量为1~25质量%,更优选1233yd的含量为90~98质量%,醇的含量为2~10质量%。如果1233yd与醇的含量在上述范围内,则溶解性更佳。

[0318] 例如本发明的溶剂组合物与铜或铜合金接触的情况下,为了避免这些金属的腐蚀,可包含硝基化合物类或三唑类。

[0319] 本发明的溶剂组合物是对各种有机物的溶解性优良、清洗性良好、且不会对地球环境造成不良影响、经稳定化而分解得到了抑制的稳定的溶剂组合物,能够很好地用于脱脂清洗、配管清洗、焊剂清洗、除水清洗、精密清洗、衣物的干洗及除染等清洗用途。本发明的溶剂组合物还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形成的防锈剂、用于实施斥水处理的防湿涂敷剂、用于实施防污处理的防指纹附着剂等防污涂敷剂等而制成涂膜形成用组合物,用于涂布于物品表面而形成涂膜的用途中。本发明的溶

剂组合物还适合作为用于加热或冷却物品的热传递介质。

[0320] 本发明的溶剂组合物可适用的物品能够被广泛用于电容器或二极管及安装了这些部件的基板等电子器件,注射针或导管等医疗器具,透镜及偏振板等光学部件,用于汽车引擎部的燃料喷射用阀针或驱动部分的排档等汽车零部件,用于工业用机器人的驱动部分的零部件,外装零部件等机械部件,切削工具等用于工业设备的超硬工具等。此外,作为本发明的溶剂组合物可适用的材质,可例举金属、塑料、弹性体、玻璃、陶瓷、布帛等众多材质,其中,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。本发明的溶剂组合物特别适合用于金属或与金属的复合材料等的清洗、稀释涂布用途。

[0321] [清洗方法]

[0322] 本发明的清洗方法是使本发明的溶剂组合物与物品接触以除去附着于物品的污垢的方法。

[0323] 作为附着于物品的污垢,可例举润滑油、加工油、硅油、焊剂、蜡、油墨、矿物油、含硅油的脱模剂、沥青、柏油等油脂类、尘埃等。作为加工油的具体例,可例举切削油、淬火油、轧制油、润滑油、机械油、加压加工油、冲孔油、拉拔油、装配油、拔丝油等。

[0324] 本发明的溶剂组合物的洗净力高,因此特别适用于加工油、沥青、柏油的清洗。

[0325] 作为本发明的清洗方法的具体例,可例举手动擦拭清洗、浸渍清洗、喷雾清洗、浸渍晃动清洗、浸渍超声波清洗、蒸气清洗或这些方法组合而得的方法等。例如,还可以封入了本发明的溶剂组合物和液化气或压缩气的气溶胶的方式进行喷雾清洗。这些清洗方法中的接触时间、温度等清洗条件可根据清洗方法来适当选择。此外,清洗装置也可适当选择公知的装置。

[0326] 本发明的清洗方法例如可采用国际公开第2008/149907号中记载的方法和清洗装置来实施。

[0327] [涂膜形成用组合物、带涂膜物品的制造方法]

[0328] 本发明的带涂膜物品的制造方法是,将包含本发明的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于物品表面之后,使所述溶剂组合物蒸发,在物品表面形成包含不挥发性有机化合物的涂膜。

[0329] 作为涂膜形成用组合物的涂布方法,可例举例如采用毛刷的涂布、通过喷雾进行的涂布、通过浸渍进行的涂布等。物品为管或注射针的情况下,也可通过将涂膜形成用组合物上吸而将其涂布于内壁。此外,还可以封入了本发明的溶剂组合物、不挥发性有机化合物和液化气或压缩气的气溶胶的形态进行喷雾涂布。

[0330] 作为溶剂组合物的蒸发方法,可例举例如风干、通过加热进行的干燥等。干燥温度优选为20~100℃。

[0331] 本发明的不挥发性有机化合物是指沸点高于本发明的溶剂组合物、溶剂组合物蒸发后有机化合物仍残留于表面的化合物。作为不挥发性有机化合物,具体可例举用于赋予物品以润滑性的润滑剂、用于赋予金属部件以防锈效果的防锈剂、用于赋予物品以斥水性的防湿涂敷剂、用于赋予物品以防污性能的防指纹附着剂等防污涂敷剂等。本发明的溶剂组合物对有机化合物的溶解性优良,因此适合用于该用途。

[0332] 涂膜形成用组合物的调制方法只要是能够将不挥发性有机化合物均匀地溶解于溶剂组合物方法即可,无特别限定。

[0333] 相对于所述涂膜形成用组合物的总量,不挥发性有机化合物的含量优选为0.01~50质量%,更优选为0.05~30质量%,特好为0.1~20质量%。不挥发性有机化合物的含量如果在上述范围内,则易于将涂布了涂膜形成用组合物时的涂膜的厚度调整到合适范围内。

[0334] 本发明的溶剂组合物也可作为包含喷射剂和溶于溶剂组合物的溶质的气溶胶组合物使用。作为喷射剂,可例举液化气和压缩气。作为气溶胶组合物中的液化气,可例举二甲醚(DME)、液化石油气(LPG)、丙烷、丁烷、异丁烷、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)等,而作为压缩气,可例举氮气、二氧化碳、一氧化二氮等。

[0335] [热传递介质]

[0336] 本发明的溶剂组合物与润滑油(冷冻机油)的溶解性优良,且循环性能优良,因此能够用作为热循环系统用的热传递介质。

[0337] 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。具体可例举冷冻·冷藏设备、空调设备、发电系统、热输送装置及二次冷却机等。

[0338] 以下,作为热循环系统的一个示例,对冷冻循环系统进行说明。

[0339] 冷冻循环系统是在蒸发器中热传递介质通过负荷流体除去热能、藉此将负荷流体冷却至更低温度的系统。冷冻循环系统是由以下部分构成的系统:将热传递介质蒸气压缩成高温高压的热传递介质蒸气的压缩机,将压缩后的热传递介质蒸气冷却、液化成低温高压的热传递介质的冷凝器,使从冷凝器排出的热传递介质的液体膨胀成低温低压的热传递介质的液体的膨胀阀,将从膨胀阀排出的热传递介质加热成高温低压的热传递介质蒸气的蒸发器,向蒸发器供给负荷流体的泵,以及向冷凝器供给负荷流体的泵。

[0340] 进一步,本发明的溶剂组合物也可作为二次循环冷却系统用热传递介质(也称为二次制冷剂)使用。

[0341] 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单元、使二次循环冷却系统用二次制冷剂循环以冷却被冷却物的二次循环冷却单元、以及使一次制冷剂和二次制冷剂发生热交换以冷却二次制冷剂的热交换器的系统。通过该二次循环冷却系统,能够冷却被冷却物。

[0342] 实施例

[0343] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。本发明并不限于这些实施例。例2~6、10~14、18~22、26~30、34~38、42~46、50~54、58~62、66~70、74~78、82~86、90~94、98~102、106~110、114~118、122~126、130~134、138~142、146~150、154~158、162~166、170~174、178~182、186~190是本发明的溶剂组合物的实施例,例1、7~9、15~17、23~25、31~33、39~41、47~49、55~57、63~65、71~73、79~81、87~89、95~97、103~105、111~113、119~121、127~129、135~137、143~145、151~153、159~161、167~169、175~177、183、184是比较例。

[0344] (制造例:244ca的制造)

[0345] 在设置有搅拌机、迪姆罗回流冷凝器、填充了拉西环的玻璃蒸馏塔(塔板数测定值5)的2升四口烧瓶中投入1204g(9.12摩尔)的2,2,3,3-四氟丙醇(TFPO)和12g(0.17摩尔)的

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。滴加1078g(9.12摩尔)亚硫酰氯,常温下搅拌12小时。将反应器加热至100℃,利用回流计时器以5/1的回流时间/馏出时间之比进行反应蒸馏。用20质量%氢氧化钾水溶液中和馏出的244ca。回收的244ca(纯度100质量%)为979g(6.50摩尔)。

[0346] (制造例:1233yd的制造)

[0347] 以2000g的244ca为原料,加入19.9g四正丁基氯化铵,将反应温度保持在50℃,用30分钟滴加40质量%氢氧化钾水溶液。然后,继续反应52小时,回收有机层。对回收的有机层进行纯化后,获得1660g纯度100质量%的1233yd。重复实施该试验,制得必要量的1233yd。所得1233yd的1233yd(Z)和1233yd(E)的质量比(1233yd(Z)/1233yd(E))为90/10。

[0348] (例2~6、10~14、18~22、26~30、34~38、42~46、50~54、58~62、66~70、74~78、82~86、90~94、98~102、106~110、114~118、122~126、130~134、138~142、146~150、154~158、162~166、170~174、178~182:溶剂组合物(实施例)的制造)

[0349] 按照表1所示的含有比例,加入以上获得的1233yd和作为第2成分的234cc、234ea、235ca、235cb、235cc、244bb、244eb、262ca、245ca、254eb、1214yb、1223yd、1224ye、1242zd、1251yd、1232xd、1232xe、1233xe、1234ye、1250xd、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 中的任意一种,分别获得500g包含1233yd和第2成分的例2~6、10~14、18~22、26~30、34~38、42~46、50~54、58~62、66~70、74~78、82~86、90~94、98~102、106~110、114~118、122~126、130~134、138~142、146~150、154~158、162~166、170~174、178~182的溶剂组合物。

[0350] 例2~6的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的234cc的溶剂组合物。例10~14的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的234ea的溶剂组合物。例18~22的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235ca的溶剂组合物。例26~30的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235cb的溶剂组合物。例34~38的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235cc的溶剂组合物。例42~46的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的244bb的溶剂组合物。例50~54的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的244eb的溶剂组合物。例58~62的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的262ca的溶剂组合物。例66~70的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的245ca的溶剂组合物。例74~78的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的245eb的溶剂组合物。例82~86的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1214yb的溶剂组合物。例90~94的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1223yd的溶剂组合物。例98~102的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1224ye的溶剂组合物。例106~110的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1242zd的溶剂组合物。例114~118的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1251yd的溶剂组合物。例122~126的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1232xd的溶剂组合物。例130~134的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1232xd的溶剂组合物。例138~142的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1233xe的溶剂组合物。例146~150的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1234ye的溶剂组合物。例154~158的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1250xd的溶剂组合物。例162~166的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 的溶剂组合物。例170~174的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 CH_3Cl 的溶剂组合物。例170~174的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 CH_2Cl_2 的溶剂组合物。

[0351] (例1、7、9、15、17、23、25、31、33、39、41、47、49、55、57、63、65、71、73、79、81、87、89、

95、97、103、105、111、113、119、121、127、129、135、137、143、145、151、153、159、161、167、169、175、177、183:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0352] 按照表1所示的含有比例,加入以上获得的1233yd和作为第2成分的234cc、234ea、235ca、235cb、235cc、244bb、244eb、262ca、245ca、254eb、1214yb、1223yd、1224ye、1242zd、1251yd、1232xd、1232xe、1233xe、1234ye、1250xd、 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 中的任意一种,分别获得500g包含1233yd和第2成分的例1、7、9、15、17、23、25、31、33、39、41、47、49、55、57、63、65、71、73、79、81、87、89、95、97、103、105、111、113、119、121、127、129、135、137、143、145、151、153、159、161、167、169、175、177、183的溶剂组合物。

[0353] 例1、7的溶剂组合物是1233yd和作为第2成分的234cc的溶剂组合物。例9、15的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的234ea的溶剂组合物。例17、23的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235ca的溶剂组合物。例25、31的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235cb的溶剂组合物。例33、39的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的235cc的溶剂组合物。例41、47的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的244bb的溶剂组合物。例49、55的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的244eb的溶剂组合物。例57、63的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的262ca的溶剂组合物。例65、71的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的245ca的溶剂组合物。例73、79的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的254eb的溶剂组合物。例81、87的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1214yb的溶剂组合物。例89、95的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1223yd的溶剂组合物。例97、103的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1224ye的溶剂组合物。例105、111的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1242zd的溶剂组合物。例113、119的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1251yd的溶剂组合物。例121、127的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1232xd的溶剂组合物。例129、135的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1232xe的溶剂组合物。例137、143的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1233xe的溶剂组合物。例145、151的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1234ye的溶剂组合物。例153、159的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的1250xd的溶剂组合物。例161、167的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 $\text{CHF}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ 的溶剂组合物。例169、175的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 CH_3Cl 的溶剂组合物。例177、183的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分的 CH_2Cl_2 的溶剂组合物。

[0354] (例8、16、24、32、40、48、55、64、72、80、88、96、104、112、120、128、136、144、152、160、168、176、184:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0355] 使用以上获得的1233yd,分别制得500g仅由1233yd构成的例8、16、24、32、40、48、55、64、72、80、88、96、104、112、120、128、136、144、152、160、168、176、184的溶剂组合物。

[0356] [评价]

[0357] 稳定性试验及金属耐蚀试验

[0358] 将例1~184的溶剂组合物100g放入装有常规冷轧钢板(SPCC)的试验片的耐热玻璃瓶中,于1233yd的沸点(约54℃)下保存7天。刚调制完毕后(试验前)和保存7天后(试验后)的pH的测定结果和保存7天后(试验后)的SPCC表面的外观观察的评价结果示于表1。

[0359] (pH测定)

[0360] 将例1~184的溶剂组合物40g和调制到pH7的纯水40g放入200mL的分液漏斗中,振

荡1分钟。然后静置,取二层分离后的上层的水层,用pH测定仪(型号:HM-30R,东亚DKK株式会社(東亜ディーケーケー株式会社)制)测定该水层的pH。结果示于表1。

[0361] 试验前后的金属表面变化以各金属的未试样品作为比较对象来目视评价。评价标准如下。

[0362] S(优良):试验前后无变化。

[0363] A(良):与试验前相比,试验后失去了光泽,但实际使用没有问题。

[0364] B(欠佳):试验后的表面略生锈。

[0365] X(不佳):确认到试验后的整个表面都生锈。

[0366] [表1-1]

例	1233yd	第2成分	质量%	pH			金属耐蚀 试验后 外观
	相对于1233yd含量和第2成分 含量的合计的各成分的含量比例 (质量%)			试验前	试验后	试验前后的 pH差	
1	99.99995	234cc	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
2	99.9999	234cc	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
3	99.9995	234cc	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
4	99.99	234cc	0.01	7.0	7.0	0.0	S
5	99.9	234cc	0.1	7.0	7.0	0.0	S
6	99	234cc	1	7.0	7.0	0.0	S
7	98.5	234cc	1.5	7.0	6.0	1.0	B
8	100	234cc	-	7.0	4.6	2.4	x
9	99.99995	234ea	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
10	99.9999	234ea	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
11	99.9995	234ea	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
12	99.99	234ea	0.01	7.0	7.0	0.0	S
13	99.9	234ea	0.1	7.0	7.0	0.0	S
14	99	234ea	1	7.0	7.0	0.0	S
15	98.5	234ea	1.5	7.0	6.0	1.0	B
16	100	234ea	-	7.0	4.6	2.4	x
17	99.99995	235ca	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
18	99.9999	235ca	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
19	99.9995	235ca	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
20	99.99	235ca	0.01	7.0	7.0	0.0	S
21	99.9	235ca	0.1	7.0	7.0	0.0	S
22	99	235ca	1	7.0	7.0	0.0	S
23	98.5	235ca	1.5	7.0	6.0	1.0	B
24	100	235ca	-	7.0	4.6	2.4	x
25	99.99995	235cb	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
26	99.9999	235cb	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
27	99.9995	235cb	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
28	99.99	235cb	0.01	7.0	7.0	0.0	S
29	99.9	235cb	0.1	7.0	7.0	0.0	S
30	99	235cb	1	7.0	7.0	0.0	S
31	98.5	235cb	1.5	7.0	6.0	1.0	B
32	100	235cb	-	7.0	4.6	2.4	x
33	99.99995	235cc	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
34	99.9999	235cc	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
35	99.9995	235cc	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
36	99.99	235cc	0.01	7.0	7.0	0.0	S
37	99.9	235cc	0.1	7.0	7.0	0.0	S
38	99	235cc	1	7.0	7.0	0.0	S
39	98.5	235cc	1.5	7.0	6.0	1.0	B
40	100	235cc	-	7.0	4.6	2.4	x
41	99.99995	244bb	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
42	99.9999	244bb	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
43	99.9995	244bb	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
44	99.99	244bb	0.01	7.0	7.0	0.0	S
45	99.9	244bb	0.1	7.0	7.0	0.0	S
46	99	244bb	1	7.0	7.0	0.0	S
47	98.5	244bb	1.5	7.0	6.0	1.0	B
48	100	244bb	-	7.0	4.6	2.4	x

[0367]

[0368] [表1-2]

例	1233yd	第2成分	质量%	pH			金属耐蚀 试验后 外观
	相对于1233yd含量和第2成分 含量的合计的各成分的含量比例 (质量%)			试验前	试验后	试验前后的 pH差	
49	99.99995	244eb	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
50	99.9999	244eb	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
51	99.9995	244eb	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
52	99.99	244eb	0.01	7.0	7.0	0.0	S
53	99.9	244eb	0.1	7.0	7.0	0.0	S
54	99	244eb	1	7.0	7.0	0.0	S
55	98.5	244eb	1.5	7.0	6.0	1.0	B
56	100	244eb	-	7.0	4.6	2.4	x
57	99.99995	262ca	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
58	99.9999	262ca	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
59	99.9995	262ca	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
60	99.99	262ca	0.01	7.0	7.0	0.0	S
61	99.9	262ca	0.1	7.0	7.0	0.0	S
62	99	262ca	1	7.0	7.0	0.0	S
63	98.5	262ca	1.5	7.0	6.0	1.0	B
64	100	262ca	-	7.0	4.6	2.4	x
65	99.99995	245ca	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
66	99.9999	245ca	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
67	99.9995	245ca	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
68	99.99	245ca	0.01	7.0	7.0	0.0	S
69	99.9	245ca	0.1	7.0	7.0	0.0	S
70	99	245ca	1	7.0	7.0	0.0	S
71	98.5	245ca	1.5	7.0	6.0	1.0	B
72	100	245ca	-	7.0	4.6	2.4	x
73	99.99995	254eb	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
74	99.9999	254eb	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
75	99.9995	254eb	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
76	99.99	254eb	0.01	7.0	7.0	0.0	S
77	99.9	254eb	0.1	7.0	7.0	0.0	S
78	99	254eb	1	7.0	7.0	0.0	S
79	98.5	254eb	1.5	7.0	6.0	1.0	B
80	100	254eb	-	7.0	4.6	2.4	x
81	99.99995	1214yb	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
82	99.9999	1214yb	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
83	99.9995	1214yb	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
84	99.99	1214yb	0.01	7.0	7.0	0.0	S
85	99.9	1214yb	0.1	7.0	7.0	0.0	S
86	99	1214yb	1	7.0	7.0	0.0	S
87	98.5	1214yb	1.5	7.0	6.0	1.0	B
88	100	1214yb	-	7.0	4.6	2.4	x
89	99.99995	1223yd	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
90	99.9999	1223yd	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
91	99.9995	1223yd	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
92	99.99	1223yd	0.01	7.0	7.0	0.0	S
93	99.9	1223yd	0.1	7.0	7.0	0.0	S
94	99	1223yd	1	7.0	7.0	0.0	S
95	98.5	1223yd	1.5	7.0	6.0	1.0	B
96	100	1223yd	-	7.0	4.6	2.4	x

[0369]

[0370] [表1-3]

例	1233yd	第2成分	质量%	pH			金属耐蚀 试验后 外观
	相对于1233yd含量和第2成分 含量的合计的各成分的含量比例 (质量%)			试验前	试验后	试验前后的 pH差	
97	99.99995	1224ye	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
98	99.9999	1224ye	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
99	99.9995	1224ye	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
100	99.99	1224ye	0.01	7.0	7.0	0.0	S
101	99.9	1224ye	0.1	7.0	7.0	0.0	S
102	99	1224ye	1	7.0	7.0	0.0	S
103	98.5	1224ye	1.5	7.0	6.0	1.0	B
104	100	1224ye	-	7.0	4.6	2.4	x
105	99.99995	1242zd	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
106	99.9999	1242zd	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
107	99.9995	1242zd	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
108	99.99	1242zd	0.01	7.0	7.0	0.0	S
109	99.9	1242zd	0.1	7.0	7.0	0.0	S
110	99	1242zd	1	7.0	7.0	0.0	S
111	98.5	1242zd	1.5	7.0	6.0	1.0	B
112	100	1242zd	-	7.0	4.6	2.4	x
113	99.99995	1251yd	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
114	99.9999	1251yd	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
115	99.9995	1251yd	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
116	99.99	1251yd	0.01	7.0	7.0	0.0	S
117	99.9	1251yd	0.1	7.0	7.0	0.0	S
118	99	1251yd	1	7.0	7.0	0.0	S
119	98.5	1251yd	1.5	7.0	6.0	1.0	B
120	100	1251yd	-	7.0	4.6	2.4	x
121	99.99995	1232xd	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
122	99.9999	1232xd	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
123	99.9995	1232xd	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
124	99.99	1232xd	0.01	7.0	7.0	0.0	S
125	99.9	1232xd	0.1	7.0	7.0	0.0	S
126	99	1232xd	1	7.0	7.0	0.0	S
127	98.5	1232xd	1.5	7.0	6.0	1.0	B
128	100	1232xd	-	7.0	4.6	2.4	x
129	99.99995	1232xe	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
130	99.9999	1232xe	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
131	99.9995	1232xe	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
132	99.99	1232xe	0.01	7.0	7.0	0.0	S
133	99.9	1232xe	0.1	7.0	7.0	0.0	S
134	99	1232xe	1	7.0	7.0	0.0	S
135	98.5	1232xe	1.5	7.0	6.0	1.0	B
136	100	1232xe	-	7.0	4.6	2.4	x
137	99.99995	1233xe	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
138	99.9999	1233xe	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
139	99.9995	1233xe	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
140	99.99	1233xe	0.01	7.0	7.0	0.0	S
141	99.9	1233xe	0.1	7.0	7.0	0.0	S
142	99	1233xe	1	7.0	7.0	0.0	S
143	98.5	1233xe	1.5	7.0	6.0	1.0	B
144	100	1233xe	-	7.0	4.6	2.4	x

[0371]

[0372] [表1-4]

[0373]

例	1233yd	第2成分	质量%	pH			金属耐蚀 试验后 外观
	相对于1233yd含量和第2成分 含量的合计的各成分的含量比例 (质量%)			试验前	试验后	试验前后的 pH差	
145	99.99995	1234ye	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
146	99.9999	1234ye	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
147	99.9995	1234ye	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
148	99.99	1234ye	0.01	7.0	7.0	0.0	S
149	99.9	1234ye	0.1	7.0	7.0	0.0	S
150	99	1234ye	1	7.0	7.0	0.0	S
151	98.5	1234ye	1.5	7.0	6.0	1.0	B
152	100	1234ye	-	7.0	4.6	2.4	x
153	99.99995	1250xd	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
154	99.9999	1250xd	0.0001	7.0	6.5	0.5	A
155	99.9995	1250xd	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
156	99.99	1250xd	0.01	7.0	7.0	0.0	S
157	99.9	1250xd	0.1	7.0	7.0	0.0	S
158	99	1250xd	1	7.0	7.0	0.0	S
159	98.5	1250xd	1.5	7.0	6.0	1.0	B
160	100	1250xd	-	7.0	4.6	2.4	x
161	99.99995	CHF ₂ COCH ₂ Cl	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
162	99.9999	CHF ₂ COCH ₂ Cl	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
163	99.9995	CHF ₂ COCH ₂ Cl	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
164	99.99	CHF ₂ COCH ₂ Cl	0.01	7.0	7.0	0.0	S
165	99.9	CHF ₂ COCH ₂ Cl	0.1	7.0	7.0	0.0	S
166	99	CHF ₂ COCH ₂ Cl	1	7.0	7.0	0.0	S
167	98.5	CHF ₂ COCH ₂ Cl	1.5	7.0	6.0	1.0	B
168	100	CHF ₂ COCH ₂ Cl	-	7.0	4.6	2.4	x
169	99.99995	CH ₃ Cl	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
170	99.9999	CH ₃ Cl	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
171	99.9995	CH ₃ Cl	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
172	99.99	CH ₃ Cl	0.01	7.0	7.0	0.0	S
173	99.9	CH ₃ Cl	0.1	7.0	7.0	0.0	S
174	99	CH ₃ Cl	1	7.0	7.0	0.0	S
175	98.5	CH ₃ Cl	1.5	7.0	6.0	1.0	B
176	100	CH ₃ Cl	-	7.0	4.6	2.4	x
177	99.99995	CH ₂ Cl ₂	0.00005	7.0	6.0	1.0	B
178	99.9999	CH ₂ Cl ₂	0.0001	7.0	6.3	0.7	A
179	99.9995	CH ₂ Cl ₂	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
180	99.99	CH ₂ Cl ₂	0.01	7.0	7.0	0.0	S
181	99.9	CH ₂ Cl ₂	0.1	7.0	7.0	0.0	S
182	99	CH ₂ Cl ₂	1	7.0	7.0	0.0	S
183	98.5	CH ₂ Cl ₂	1.5	7.0	6.0	1.0	B
184	100	CH ₂ Cl ₂	-	7.0	4.6	2.4	x

[0374] 由表1明确,本发明的实施例的溶剂组合物与比较例相比,酸性化都得到抑制。此外,实施例相较于比较例,金属试验片的腐蚀得到了抑制。据此说明,本发明的溶剂组合物不仅发挥优良的溶剂组合物的稳定化效果,还能够抑制金属腐蚀。

[0375] 此外,含有0.0001质量%的1223yd、1232xd、1232xe、1233xe、1234ye、1250xd这样

的烯烃作为第2成分的例90、例98、例106、例114、例148、例154与含有0.0001质量%的除此以外的化合物作为第2成分的例相比,试验前后的pH差值小,作为稳定剂的作用优异。

[0376] (186~190、194~198、202~206、210~214、218~222、226~230:溶剂组合物(实施例)的制造)

[0377] 按照表2所示的含有比例,加入以上的获得的1233yd和作为第2成分1的254eb、245ca、244cc、245ca、1234ye中的任意1种和作为第2成分2的234ea、234cc、1223yd、262ca、1233xe中的任意1种,分别制得500g包含1233yd和第2成分1和第2成分2的例186~190、194~198、202~206、210~214、218~222、226~230的溶剂组合物。

[0378] 例186~190的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的254eb和作为第2成分2的234ea的溶剂组合物。例194~198的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的245ca和作为第2成分2的234cc的溶剂组合物。例202~206的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的244cc和作为第2成分2的1223yd的溶剂组合物。例210~214的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的245ca和作为第2成分2的1223yd的溶剂组合物。例218~222的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的1234ye和作为第2成分2的262ca的溶剂组合物。例226~230的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的1234ye和作为第2成分2的1233xe的溶剂组合物。

[0379] (例185、191、193、199、201、207、209、215、217、223、225、231:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0380] 按照表2所示的含有比例,加入以上的获得的1233yd和作为第2成分1的254eb、245ca、244cc、245ca、1234ye中的任意1种和作为第2成分2的234ea、234cc、1223yd、262ca、1233xe中的任意1种,分别制得500g包含1233yd和第2成分1及2的例145、151、153、159、161、167、169、175、183、185、191的溶剂组合物。

[0381] 例185、191的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的254eb(4℃)和作为第2成分2的高沸的234ea(71℃)的溶剂组合物。例193、199的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的245ca(26℃)和作为第2成分2的高沸的234cc(68℃)的溶剂组合物。例201、207的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的244cc(20℃)和作为第2成分2的高沸的1223yd(58℃)的溶剂组合物。例209、215的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的245ca(26℃)和作为第2成分2的高沸的1223yd(58℃)的溶剂组合物。例217、223的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的1234ye(24℃)和作为第2成分2的高沸的262ca(55℃)的溶剂组合物。例225、231的溶剂组合物是包含1233yd和作为第2成分1的低沸的1234ye(24℃)和作为第2成分2的高沸的1233xe(61℃)的溶剂组合物。

[0382] (例192、200、208、216、224、232:溶剂组合物(比较例)的制造)

[0383] 采用以上获得的1233yd,分别制得500g仅由1233yd构成的例192、200、208、216、224、232的溶剂组合物。

[0384] 按照与以上同样的步骤实施了例185~232的溶剂组合物的稳定性试验和金属耐蚀试验。结果示于表2。

[0385] [表2]

例	1233yd 质量%	第2成分1	质量%	第2成分2	质量%	第2成分的合计 (质量%)	pH			金属耐蚀 试验后 外观
	相对于1233yd含量和第2成分含量的合计的各成分的含量比例 (质量%)						试验前	试验后	试验前后的 pH差	
185	99.99995	254eb	0.000025	234ea	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
186	99.9999	254eb	0.00005	234ea	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
187	99.9995	254eb	0.00025	234ea	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
188	99.99	254eb	0.005	234ea	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
189	99.9	254eb	0.05	234ea	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
190	99	254eb	0.5	234ea	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
191	98.5	254eb	0.75	234ea	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
192	100	254eb	-	234ea	-	-	7.0	5.0	2.0	x
193	99.99995	245ca	0.000025	234cc	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
194	99.9999	245ca	0.00005	234cc	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
195	99.9995	245ca	0.00025	234cc	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
196	99.99	245ca	0.005	234cc	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
197	99.9	245ca	0.05	234cc	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
198	99	245ca	0.5	234cc	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
199	98.5	245ca	0.75	234cc	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
200	100	245ca	-	234cc	-	-	7.0	5.0	2.0	x
201	99.99995	244cc	0.000025	1223yd	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
202	99.9999	244cc	0.00005	1223yd	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
203	99.9995	244cc	0.00025	1223yd	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
204	99.99	244cc	0.005	1223yd	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
205	99.9	244cc	0.05	1223yd	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
206	99	244cc	0.5	1223yd	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
207	98.5	244cc	0.75	1223yd	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
208	100	244cc	-	1223yd	-	-	7.0	5.0	2.0	x
209	99.99995	245ca	0.000025	1223yd	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
210	99.9999	245ca	0.00005	1223yd	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
211	99.9995	245ca	0.00025	1223yd	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
212	99.99	245ca	0.005	1223yd	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
213	99.9	245ca	0.05	1223yd	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
214	99	245ca	0.5	1223yd	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
215	98.5	245ca	0.75	1223yd	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
216	100	245ca	-	1223yd	-	-	7.0	5.0	2.0	x
217	99.99995	1234ye	0.000025	262ca	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
218	99.9999	1234ye	0.00005	262ca	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
219	99.9995	1234ye	0.00025	262ca	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
220	99.99	1234ye	0.005	262ca	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
221	99.9	1234ye	0.05	262ca	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
222	99	1234ye	0.5	262ca	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
223	98.5	1234ye	0.75	262ca	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
224	100	1234ye	-	262ca	-	-	7.0	5.0	2.0	x
225	99.99995	1234ye	0.000025	1233xe	0.000025	0.00005	7.0	6.2	0.8	B
226	99.9999	1234ye	0.00005	1233xe	0.00005	0.0001	7.0	7.0	0.0	S
227	99.9995	1234ye	0.00025	1233xe	0.00025	0.0005	7.0	7.0	0.0	S
228	99.99	1234ye	0.005	1233xe	0.005	0.01	7.0	7.0	0.0	S
229	99.9	1234ye	0.05	1233xe	0.05	0.1	7.0	7.0	0.0	S
230	99	1234ye	0.5	1233xe	0.5	1	7.0	7.0	0.0	S
231	98.5	1234ye	0.75	1233xe	0.75	1.5	7.0	6.2	0.8	B
232	100	1234ye	-	1233xe	-	-	7.0	5.0	2.0	x

[0386]

[0387] 由表2明确,本发明的实施例的溶剂组合物与比较例相比,酸性化都得到抑制。此外,实施例相较于比较例,金属试验片的腐蚀得到了抑制。据此说明,本发明的溶剂组合物不仅发挥优良的溶剂组合物的稳定化效果,还能够抑制金属腐蚀。

[0388] 此外,与表1相比,含2种第2成分的实施例在第2成分的合计含量为1ppm时的外观评价提升而达到了S。

[0389] 这里引用2020年1月31日提出申请的日本专利申请2020-014707号的说明书、权利要求书、摘要的全部内容作为本发明说明书的公开。