(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/067933 A1

(51) 国際特許分類:
C11D 7/30 (2006.01) *C11D 7/50* (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079248

(22) 国際出願日: 2015 年 10 月 16 日(16.10.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-221547 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 谷 昌彦(TANI, Masahiko); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 井村 英明(IMURA, Hideaki); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 高田 直門(TAKADA, Naoto); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: FLUORINE-CONTAINING OLEFIN COMPOSITION AND CLEANING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称 : 含フッ素オレフィン組成物およびそれを用いた洗浄方法

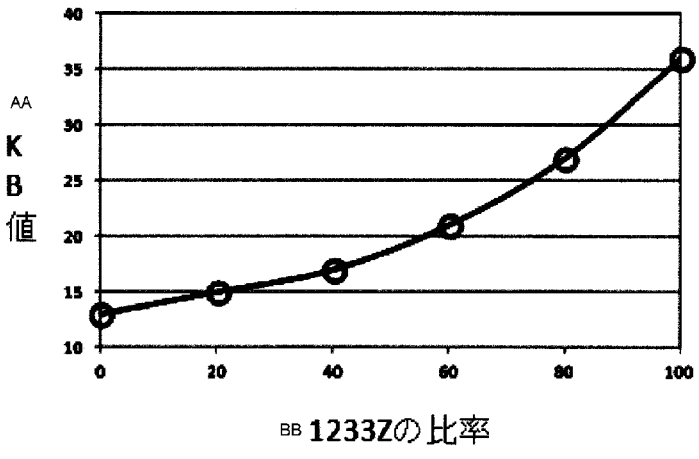


FIG. 1:
AA KB value
BB Ratio of 1233Z

(57) **Abstract**: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a cleaning composition and a cleaning method, each of which removes fat or oil from a polycarbonate or soft polyvinyl chloride article to be cleaned, to which the fat or oil adheres, without deteriorating the transparency of the article to be cleaned. [Solution] The above-described problem is solved by using a composition having a HCFO-1233zd(Z)/HFC-365mfc mass ratio of from 4/96 to 60/40 for cleaning of a polycarbonate and by using a composition having a HCFO-1233zd(Z)/HFC-365mfc mass ratio of from 4/96 to 20/80 for cleaning of a soft polyvinyl chloride. These compositions have sufficiently high power of dissolving and removing a foreign material such as fat or oil and do not substantially deteriorate the transparency of the article to be cleaned.

(57) 要約: 【課題】 油脂が付着したポリカーボネイト、軟質ポリ塩化ビニル製の被洗浄物品の透明性を損なうことなく、当該被洗浄物品から油脂を除去する、洗浄組成物および洗浄方法を提供することを課題とする。 【解決手段】 ポリカーボネイトの洗浄には、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６～６０／４０である組成物を、軟質ポリ塩化ビニルの洗浄には、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６～２０／８０である組成物を用いることによって、課題は解決する。これらの組成物は、油脂分等の異物を溶解除去する能力が十分高く、かつ前記被洗浄物品の透明性を、実質的に損なわない。

WO 2016/067933 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

含フッ素オレフィン組成物およびそれを用いた洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハイドロクロロフルオロオレフィン（ＨＣＦＯ）として知られる１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンと、ハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）として知られる１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタンを含有する組成物に関する。特にこの組成物を用いた、樹脂を含む物体の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化やオゾン層破壊を防止するために、これまで種々のフロン代替品が提案されてきた。オゾン層を守るために、オゾン破壊元素である塩素を含まないハイドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）類が普及した。１，１，１，３，３－ペンタフルオロブタン（以下、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ）もこれに該当し、沸点40℃かつ不燃性という取り扱いやすい物質である。しかしその一方で、ＨＦＣは一般に大気寿命が長く、地球温暖化等の地球環境への影響が大きいので、他の溶剤とブレンドする等の工夫を行い、使用量をできるだけ少なくすることが好ましい。

[0003] 近年、分子内に二重結合を含むフッ素系のフロン代替品が提案されている。ハイドロフルオロオレフィン（ＨＦＯ）やハイドロクロロフルオロオレフィン（ＨＣＦＯ）、クロロフルオロオレフィン（ＣＦＯ）が該当する。これらは分子内にＣ＝Ｃ二重結合を持つため、大気寿命は短く地球環境への影響が少ないことが知られている。シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（以下ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）と呼ぶことがある。）は、これに該当し、入手性の優れた化合物である。中でもＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）は、沸点が39℃であり、常温付近での取り扱いが特に容易な物質であることから、溶剤や洗浄剤として、特に有望な化合物である。ＨＣＦＯ－

１２３３ｚｄ（Ｚ）は、幾何異性体であるＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）（沸点19℃）と比較しても、沸点が有意に高い。

[0004] ＨＦＣ－３６５ｍｆｃとＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）の共沸様組成物は、特許文献１に記載されており、該組成物を洗浄剤として用いることで、ステンレス鋼製の金網に付着した油脂を除去できること、および該組成物中にアクリル樹脂を浸漬した場合の重量変化が記載されている。しかし、ポリカーボネイト樹脂や軟質塩化ビニル樹脂への影響、過酷条件における透明性の保持状況は記載されていない。

[0005] また、シリコーン塗布用の溶剤として、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃとＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）の混合組成物が特許文献２に記載されているが、特許文献１と同様に、樹脂の透明性に関する記載はない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－２４８４４３号公報

特許文献2：特開２０１１－０４６６８８号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１，２に開示された通り、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃとＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）の混合組成物は、油脂やシリコンを溶解させる能力に富む一方、樹脂（ポリマー）は侵食しにくく、それゆえ、樹脂（ポリマー）製の機材から油脂等の異物を除去する洗浄剤として有用である。

[0008] しかしながら、特許文献１の実施例に記載された洗浄方法は、混合組成物と機材の接触時間が５秒ないし３０秒、洗浄温度が室温という、比較的温和な条件のものであった。機材の汚れの状況によっては、さらに過酷な条件での洗浄も必要なことがある。

[0009] 一方、洗浄対象となる機材（被洗浄物品）としては、ポリカーボネイト樹脂や軟質塩化ビニル樹脂の機材も挙げられる。これらの樹脂の特徴として「

透明性」が挙げられるが、これらの樹脂は化学薬品と接触すると透明性が失われることが多く、これらの透明性樹脂に付着したオイルを化学薬品で洗浄する時に透明性が損なわれることが多い（以下、ポリカーボネイト樹脂を省略して単に「ポリカーボネイト」、軟質塩化ビニル樹脂を省略して単に「軟質ポリ塩化ビニル」「軟質塩化ビニル」と呼ぶことがある）。このことは、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃとＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）の混合組成物においても例外でなく、穏和な条件による洗浄の場合には問題は生じにくいものの、比較的過酷な（例えば混合組成物と機材の接触時間が３０分以上という、比較的長時間であるような）条件での洗浄に際しては、機材の透明性に影響が生じることがあった（後述の比較例を参照）。

[0010] このように、過酷な洗浄条件においても、ポリカーボネイト、軟質塩化ビニル樹脂製の機材から、油脂（本明細書ではオイルまたは油と呼ぶ事がある）を除去することができ、なおかつ樹脂の透明性を損なうことの少ない、洗浄組成物および洗浄方法が、なお求められていた。

課題を解決するための手段

[0011] 発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。ＨＦＣ－３６５ｍｆｃとＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）を特定の組成比で混合した混合溶剤によって、上記課題が解決することを見出した。

[0012] すなわち、本発明者らは、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～６０／４０である組成物が、油脂分等の異物を溶解除去する能力が十分高く、なおかつ、機材の接触時間が３０分以上という比較的過酷な洗浄条件においても、ポリカーボネイト機材の透明性を損なうことが少ない、という特徴的事実を見出した。

[0013] さらに本発明者らは、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～２０／８０である組成物が、油脂分等の異物を溶解除去する能力が十分高く、なおかつ、機材の接触時間が３０分以上という比較的過酷な洗浄条件においても、軟質塩化ビニル機材の透明性を損なうことが少ない、という特徴的事実を見出した。

[0014] これらの限定された組成のＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの混合組成物が、ポリカーボネイト機材、軟質塩化ビニル機材から油脂分を除去するための洗浄溶剤として、特別に優れた物性を示す、ということは、これまで全く知られていなかった。

[0015] 本発明の混合組成物は、ＨＦＣであるＨＦＣ－３６５ｍｆｃを最小限に抑え、代わりに大気中で速やかに分解するＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）を用いているから、地球環境への影響が小さい。なおかつ、これらの混合組成物は、消防法上の不燃物に該当するから、安全面においても優れている。

[0016] このように、本発明者らは、比較的過酷な洗浄条件においても、ポリカーボネイト、軟質塩化ビニル製の機材から、油脂（本明細書ではオイルまたは油と呼ぶ事がある）を除去することができ、なおかつ樹脂の透明性を損なうことの実質的にない、優れた洗浄組成物および洗浄方法を見出し、発明を完成した。

[0017] すなわち、本発明は次の各発明を含む。

[0018] ［発明１］

ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～６０／４０である、ポリカーボネイトを含む被洗浄物品から油脂を除去するための、洗浄用組成物。

[0019] ［発明２］

ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～２０／８０である、軟質塩化ビニル樹脂を含む被洗浄物品から油脂を除去するための、洗浄用組成物。

[0020] ［発明３］

被洗浄物品が、透明な樹脂を含む被洗浄物品である、発明１又は発明２に記載の洗浄用組成物。

[0021] ［発明４］

発明１～発明３の何れかに記載の洗浄用組成物を「透明な樹脂を含む被洗浄物品」と接触させる工程と、前記洗浄用組成物を前記被洗浄物品から、液

体の状態で分離する工程と、を含む、前記被洗浄物品の洗浄方法。

発明の効果

[0022] 本発明の組成物は、地球温暖化係数が大きいHFC-365mfcの使用量を削減し、不燃性で、洗浄用溶媒としての使用に適する。とりわけ、本発明の組成物は、油脂分等の異物を溶解除去する能力は十分高く、なおかつ、透明性樹脂の透明性を損ないにくいため、透明性樹脂（ポリカーボネート、軟質塩化ビニル）を構成成分として含む被洗浄物品（ワーク）の洗浄溶媒として好適に使用できるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）とＨＦＣ－３６５ｍｆｃからなる組成物のＫＢ値（カウリブタノール値）の組成依存性を表した図である（後述の実施例１参照）。

発明を実施するための形態

[0024] ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）およびＨＦＣ－３６５ｍｆｃは入手容易な公知の化合物である。特にＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）は次世代発泡剤として工業的に製造されている（Ｅ）－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ））を異性化することにより、入手可能である[米国特許出願公開第２０１０／１５２５０４号明細書]。

[0025] 油性汚れに対する洗浄力の目安として用いられる指標としては、ＫＢ値（カウリブタノール値）が知られている。この値が大きいほど、油脂の洗浄力が強くなる。しかし一般に、ＫＢ値の大きい洗浄剤は、油脂を洗浄する能力が強いと同時に透明樹脂への影響を起こしやすい。逆に、ＫＢ値の小さい洗浄剤はポリマーにダメージを与えにくいが、油脂の洗浄力が小さい傾向にある。

[0026] 本発明において、米国試験材料協会規格（ASTM:D1133-13）に準拠した方法でＫＢ値を測定したところ、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）のKB値は３６、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃのKB値は１３であった。すなわち、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）はＨＦＣ－３６５ｍｆｃと比較して油性汚れに対する溶解力の

強い溶剤と言える。しかし、多成分系のＫＢ値は実施例に示したように、組成比の単純な相加平均ではなく、実際に組成物を調製して測定することによって、初めて求めることのできる数値である。

[0027] 後述の実施例１に示した通り、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が０／１００～６０／４０の領域、特に０／１００～２０／８０の領域においてはＨＦＣ－３６５ｍｆｃ単独のＫＢ値とほとんど変わらず一定で、反面、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が６０／４０～１００／０の領域において著しくＫＢ値が変化することが判明した。

[0028] 油脂の洗浄力や透明樹脂への影響を予想するにあたり、ＫＢ値はいくつかの洗浄力評価の指標の中で、最も信頼性の高い指標の１つであるが、あくまでも目安であり、実際に洗浄して洗浄力や透明樹脂への影響を確認しないと優れた洗浄剤といえないので、実際に洗浄試験や透明樹脂への影響を実験することが重要である。その結果、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ単独では洗浄力不足と認められたが、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）を４質量％以上にすると、油溶解性が大幅に改善された。

[0029] なおかつ、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が６０／４０までであれば、比較的過酷な洗浄条件（例えば３０分ないし１時間という、比較的長い時間の浸漬）であっても、ポリカーボネイトを含む被洗浄物品の侵食を抑制できることが判った。また、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が２０／８０までであれば、比較的過酷な洗浄条件（例えば３０分ないし１時間という、比較的長い時間の浸漬）であっても、軟質塩化ビニルを含む被洗浄物品の侵食を特異的に抑制できることが判った。

[0030] すなわち、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が上記の領域においては、特異的に油脂の洗浄力と透明樹脂への失透の最小化と言う、相反する要求性能を満足することが判明した。

[0031] ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃにおけるＨＣＦＯ

－１２３３ｚｄ（Ｚ）の比率が上記上限値よりも多くなると、長時間の浸漬においては、被洗浄物品の白濁が認められるようになる。

[0032] それゆえ、本発明の洗浄用組成物は、「透明な前記樹脂を含む被洗浄物品」から油脂を取り除くために、特に有用である。

[0033] 本発明の洗浄用組成物は、透明でないポリカーボネイトや軟質塩化ビニル樹脂の洗浄にも使用可能である。

[0034] 本発明において、「ポリカーボネイトを含む被洗浄物品」「軟質塩化ビニルを含む被洗浄物品」とは、次のような複合材料をも含む概念である。

（１）ポリカーボネイト（又は軟質塩化ビニル）と他の樹脂を混合（混練）した樹脂からなる物品。

（２）ポリカーボネイト（又は軟質塩化ビニル）でできた部材と、他の樹脂でできた部材を例えば１つの基板上に配置した、複合物品。

（３）ポリカーボネイトと軟質塩化ビニルの二者（場合によっては他の樹脂も）が混合（混練）された樹脂からなる物品。

（４）ポリカーボネイトでできた部材と、軟質塩化ビニルでできた部材、（場合によっては他の樹脂でできた部材も）を例えば１つの基板上に配置した、複合物品。

[0035] 上記（１）～（４）における「他の樹脂」としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、ポリエチレン，アクリル，ポリ塩化ビニル（硬質），ポリプロピレン，クロロプレン，アクリロニトリルブタジエンゴム，フッ素ゴム，シリコンゴム，ブチルゴム，天然ゴム，エチレンプロピレンゴム，テフロン（登録商標），ナイロン66，ポリエステルガラス，フェノール，ポリカーボネート，ポリアセタール，クロロスルホン化ポリエチレンゴム，水素化アクリロニトリルブタジエンゴム，ポリフッ化ビジニデン，ナイロン，スチレンブタジエンゴム等が例示される。

[0036] 被洗浄物品の材質、汚れの程度により洗浄時間、洗浄温度、超音波洗浄時の周波数や強度は適時調整することができる。組成物が沸騰状態でも洗浄も可能である。

[0037] 例えば、ワーク（被洗浄物品）が透明樹脂であるポリカーボネイトを含む物品の場合において、ポリカーボネイトのメーカーやグレードよって、重合度や添加物が異なるので予備試験で洗浄温度や洗浄時間を設定することは重要である。通常の工業洗浄工程では，ワークが洗浄液と接している時間は１秒から３００秒の場合が多いが、本発明の組成物は、比較的長時間の浸漬を伴う洗浄において、特に際立った効果を生じる。浸漬時間に特別な制限はないものの、１０分～３時間であることが好ましく、２０分～２時間が特に好ましい。典型的には３０分～１時間といった浸漬時間が挙げられる。本発明の洗浄用組成物は、そのような比較的長時間の（過酷な条件の）洗浄に特に好適である。浸漬時間に下限があるわけではないが、あまり短く、例えば１秒程度の浸漬であっても除去できる程度の軽度の油汚れの場合、強力な洗浄作用を持つ本発明の洗浄用組成物のメリットが感じられにくくなる。逆に浸漬時間が極端に長くなると、非効率であるし、場合によっては、被洗浄物品（ポリカーボネイト、軟質ポリ塩化ビニル）が徐々に侵食されることもある。よって浸漬時間は、当業者が汚れの度合いを勘案しつつ、最適化することが望ましい。

[0038] 洗浄温度は０℃～洗浄液の沸点（およそ４０℃）で実施可能であるが、２０～４０℃、さらには２０～３５℃という、常温付近の温度が、操作が容易であるばかりでなく、洗浄力も高いから、好ましい。

[0039] 洗浄方法は、特に限定されず、従来から用いられている方法を採用することができる。超音波洗浄および／または加熱洗浄後、すすぎ洗浄および／または蒸気洗浄を行うことが推奨される。超音波洗浄およびまたは加熱洗浄後、直ちに洗浄用組成物を気化させて、被洗浄物品から分離すると、洗浄用組成物中の汚れが被洗浄物品に残ることがある。すなわち、洗浄用組成物を液体のまま分離することが好ましい。具体的には、汚れの濃度が管理された洗浄用組成物ですすぎ洗浄および／または蒸気洗浄を実施する方法が推奨される。

特に、蒸気洗浄は簡便なので好ましい。

[0040] 具体的には、本発明洗浄方法としては、浸漬、スプレー、加熱洗浄、超音波洗浄、蒸気洗浄、若しくはこれらの組み合わせが挙げられる。中でも後述の実施例に示すように、浸漬を行うことで、汚れを除去する方法が特に好ましい。ここで、浸漬とは、油等の汚れが付着した対象物（被洗浄物）を、本発明の組成物と接触させることを指す。被洗浄物を本発明の組成物に浸漬させることにより、被洗浄物に付着した汚れを該組成物中に溶解させることで、汚れを被洗浄物から取り除くことができる。なお、当該浸漬操作と共に、他の洗浄操作（沸騰洗浄、超音波洗浄など）を組み合わせることもできる。

[0041] ワーク（被洗浄物品）の種類は限定されないが、例として、電子部品（プリント基板、液晶表示器、磁気記録部品、半導体材料等）、電機部品、精密機械部品、樹脂加工部品、光学レンズ、衣料品等の洗浄が挙げられる。汚れの種類も限定されないが、ＣＦＣ－１１３、ＨＣＦＣ－１４１ｂ、ＨＣＦＣ－２２５で除去可能な汚れは、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６から６０／４０の範囲で最適化することで除去することが可能である。汚れとしては、油脂（油、オイル）と共に、パーティクル、グリース、ワックス、フラックス、インキ等が共存していても、差し支えなく、これらの汚れも除去することが可能である。

[0042] 本組成物は洗浄剤としてだけでなく、溶剤、シリコーン溶剤、発泡剤、作動流体にも使用可能である。作動流体用途においてはヒートポンプの機器内には種々の樹脂やエラストマーが使用されているが、本組成物は、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）単独使用の場合と比較すると、それらの劣化を緩和する効果を有する。

[0043] 当業者の所望により、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）とＨＦＣ－３６５ｍｆｃの組成物に各種の添加剤を加えることが可能である。この場合も、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率は４／９６～６０／４０であり、より好ましくは４／９６から２０／８０である。

[0044] そのような添加物としては、洗浄力、界面作用等をより一層改善する為各種、界面活性剤が挙げられる。この界面活性剤としては、ソルビタンモノオ

レエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン脂肪族エステル類；ポリオキシエチレンのソルビットテトラオレエート等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンモノラウレート等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸アミド類等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で使用されてもよく、２種以上組み合わせて使用されてもよい。相乗的に洗浄力及び界面作用を改善する目的で、これらのノニオン系界面活性剤に加えてカチオン系界面活性剤やアニオン系界面活性剤を本発明の組成物を含む洗浄剤に添加してもよい。界面活性剤の使用量は、その種類により異なるが、通常、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）とＨＦＣ－３６５ｍｆｃの組成物に対して０．１質量％以上２０質量％以下であり、０．３質量％以上５質量％以下とすることが好ましい。

[0045] 本発明の組成物を含む洗浄剤には、前記添加剤として更に各種の安定剤を添加してもよい。安定剤の種類は特に限定されない。安定剤としては、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、炭化水素類等が挙げられる。安定剤の使用量は、その種類により異なるが、通常、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）とＨＦＣ－３６５ｍｆｃの組成物に対して０．１質量％以上２０質量％以下であり、０．３質量％以上５質量％以下とすることが好ましい。

[0046] ニトロ化合物としては、公知の化合物が用いられてもよく、脂肪族及び／または芳香族誘導体などが挙げられる。脂肪族系ニトロ化合物として、例えば、ニトロメタン、ニトロエタン、１－ニトロプロパン、２－ニトロプロパン等が挙げられる。芳香族ニトロ化合物として、例えば、ニトロベンゼン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロトルエン、ｏ－、ｍ－又はｐ－エチルニトロベンゼン、２，３

－、２，４－、２，５－、２，６－、３，４－又は３，５－ジメチルニトロベンゼン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロアセトフェノン、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロフェノール、ｏ－、ｍ－又はｐ－ニトロアニソール等が挙げられる。

[0047] エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキサイド、１，２－ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシドール、エピクロルヒドリン、グリシジルメタアクリレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル等のモノエポキシ系化合物、ジエポキシブタン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントルグリシジルエーテル等のポリエポキシ系化合物等が挙げられる。

[0048] フェノール類としては、水酸基以外にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン等各種の置換基を含むフェノール類も含むものである。例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、チモール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｏ－メトキシフェノール、ｍ－メトキシフェノール、ｐ－メトキシフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノール、キシレノール等の１価のフェノールあるいはｔ－ブチルカテコール、２，５－ジ－ｔ－アミノハイドロキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン等の２価のフェノール等が挙げられる。

[0049] イミダゾール類としては、炭素数１以上１８以下の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基をＮ位の置換基とする、１－メチルイミダゾール、１－ｎ－ブチルイミダゾール、１－フェニルイミダゾール、１－ベンジルイミダゾール、１－（β－オキシエチル）イミダゾール、１－メチル－２－プロピルイミダゾール、１－メチル－２－イソブチルイミダゾール、１－ｎ－ブチル－２－メチルイミダゾール、１，２－

ジメチルイミダゾール、１，４－ジメチルイミダゾール、１，５－ジメチルイミダゾール、１，２，５－トリメチルイミダゾール、１，４，５－トリメチルイミダゾール、１－エチル－２－メチルイミダゾール等が挙げられる。アミン類としては、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、Ｎ－メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、α－メチルベンジルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、アニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

[0050] これらは単独で用いられてもよく、２種以上の化合物が併用されてもよい。

実施例

[0051] 本発明を、実施例によって説明する。

[0052] ［実施例１］

表１記載の質量比率のＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）とＨＦＣ－３６５ｍｆｃの組成物を調製し、ASTM:D1133-13に記載された方法に準拠して、ＫＢ値を求めた。すなわち、カウリ樹脂-ブタノール溶液を調製し、溶液が濁るサンプル量を確認した。検量線は、ヘプタンとトルエンを体積比７５：２５で混合した溶液（ＫＢ値＝４０）、$CF_3CH_2CF_2CH_3$（ＳＯＬＶＡＹ社製ＳＯＬＫＡＮＥ３６５ｍｆｃ，ＫＢ値＝１３）、C_4F_9OMe（スリーエム社製、Ｎｏｖｅｃ７１００，ＫＢ値＝１０）の三点を用いて作成した。

結果を表１および図１に示す。

（なお、本実施例の表中、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）を１２３３Ｚ、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃを３６５と略記している。）

[0053] [表1]

組成(質量比)		KB値
1233Z	365	
0	100	13
20	80	15
40	60	17
60	40	21
80	20	27
100	0	36

[0054] このように、本発明の組成物のＫＢ値は、単純にＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）およびＨＦＣ－３６５ｍｆｃのＫＢ値の加重平均とはならず、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が６０／４０～１００／０の領域において（特に質量比率が８０／２０～１００／０という、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）が相対的に多い領域で）、著しくＫＢ値が変化することが判った。

[0055] ［実施例２、比較例］

ポリカーボネイト樹脂のテストピースを被洗浄物品とし、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率を変化させて、それぞれの透明樹脂への影響とオイルの除去状況を調べた。

[0056] 水平に置いた樹脂のテストピースの中央部に切削油（株式会社ジャパンエナジー製ルブカットＢ－３５）を１滴垂らして１時間静置した。その後、表２記載の各質量比率（％）の組成物中に30分間投入後引き上げて、圧縮空気を吹き付けた後、表面状態を観察した。

洗浄評価は目視にて、オイルの跡が確認された場合は×（好ましくない結果）、確認されない場合は○（好ましい結果）とした。透明樹脂への影響評価は目視にて５段階評価を行った。表面状態が未洗浄と変わらない透明性を保持した場合を５、失透や著しい侵食や寸法変化が認められた場合を１とした。５は非常に好ましい結果、４は好ましい結果、３以下は、本実施例のよう

な長時間浸漬においては、必ずしも好ましいとは言えない結果である。結果を表２に示す。

[0057] [表2]

実験番号	質量比率(%)		ポリマー	浸漬後の状態	
	1233Z	365		ポリマー表面*	オイルの除去状況
2-1	0	100	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	×
2-2	3	97	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	×
2-3	5	95	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-4	20	80	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-5	40	60	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-6	50	50	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-7	55	45	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-8	60	40	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	5	○
2-9	65	35	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	4	○
2-10	70	30	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	4	○
2-11	80	20	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	2	○
2-12	100	0	ポリカーボネート(タキロン株式会社製 PC-1600)	1	○

ポリマー表面：５（表面状態が未洗浄と変わらない）、４（表面状態のごく軽度な変化が認められた）、３（半透明になったり、表面がやや溶解した跡が認められた）、２（白濁するなどの変化が認められた）、１（著しい侵食や寸法変化が認められた）。
オイルの除去状況：○（オイルの跡が確認されず、洗浄良好と判断）
×（オイルの跡が確認され、洗浄不十分と判断）

[0058] このように、３０分という、やや長時間の浸漬条件で、ポリカーボネートの洗浄を行ったところ、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６～６０／４０という組成比において、特異的に「油の除去性能」と「被洗浄物品の透明性維持」とが両立することが判明した。

[0059] ［実施例３、比較例］

実施例２と同様の洗浄実験を、ポリカーボネイトの代わりに、軟質ポリ塩化ビニル製樹脂をテストピースとして実施した。結果を表３に示す。

[0060]

[表3]

実験番号	質量比率(%)		ポリマー	浸漬後の状態	
	1233Z	365		ポリマー表面*	オイルの除去状況
3-1	0	100	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	×
3-2	3	97	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	×
3-3	5	95	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	○
3-4	10	90	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	○
3-5	15	85	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	○
3-6	18	82	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	○
3-7	20	80	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	5	○
3-8	25	75	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	4	○
3-9	40	60	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	3	○
3-10	60	40	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	2	○
3-11	80	20	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	1	○
3-12	100	0	軟質ポリ塩化ビニル(三菱樹脂株式会社製 XT-103)	1	○

ポリマー表面：５（表面状態が未洗浄と変わらない）、４（表面状態のごく軽度な変化が認められた）、３（半透明になったり、表面がやや溶解した跡が認められた）、２（白濁するなどの変化が認められた）、１（著しい侵食や寸法変化が認められた）。
オイルの除去状況：○（オイルの跡が確認されず、洗浄良好と判断）
×（オイルの跡が確認され、洗浄不十分と判断）

[0061] このように、３０分という、やや長時間の浸漬条件で、軟質ポリ塩化ビニルの洗浄を行ったところ、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６～２０／８０という組成比において、特異的に「油の除去性能」と「被洗浄物品の透明性維持」とが両立することが判明した。

[0062] ［実施例４］

株式会社ジャパンエナジー製ルブカットＢ－３５の代わりに、タービン油（JX日鉱日石エネルギー株式会社製タービンオイル　ISO粘度グレード68）、潤滑油（日本サン石油株式会社製スニソ4GS）を用いて実施例２、比較例１と全く同様の実験を行った。その結果、ポリマー表面の状態およびオイルの除去状況は全く同じ結果となった（実施例２～３と同じ結果なので表の添付は

省略）。すなわち、「油脂の溶解性」という点においては、油脂の種類による有意な依存性は認められないという結果が得られた。

[0063] 以上を総括すると、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６以上の組成物は、各種オイル（切削油、タービンオイル、潤滑油等）の洗浄力を有することが判明した。

[0064] ポリカーボネートの場合は、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６から６０／４０の組成は透明性を損なわず、油脂の洗浄が良好である非常に好ましい組成範囲であることが判明した。軟質ポリ塩化ビニルの場合は、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が４／９６から２０／８０の組成は透明性を損なわず、油脂の洗浄が良好である非常に好ましい組成範囲であることが判明した。

請求の範囲

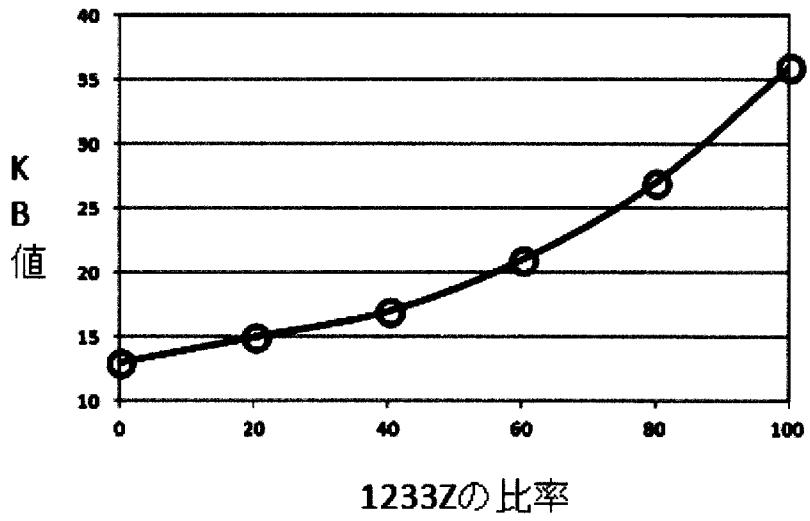
[請求項1] ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～６０／４０である、ポリカーボネイトを含む被洗浄物品から油脂を除去するための、洗浄用組成物。

[請求項2] ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｚ）／ＨＦＣ－３６５ｍｆｃの質量比率が、４／９６～２０／８０である、軟質塩化ビニル樹脂を含む被洗浄物品から油脂を除去するための、洗浄用組成物。

[請求項3] 被洗浄物品が、透明な樹脂を含む被洗浄物品である、請求項１又は請求項２に記載の洗浄用組成物。

[請求項4] 請求項１～請求項３の何れかに記載の洗浄用組成物を「透明な樹脂を含む被洗浄物品」と接触させる工程と、前記洗浄用組成物を前記被洗浄物品から、液体の状態で分離する工程と、を含む、前記被洗浄物品の洗浄方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/079248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D7/30(2006.01)i, *B08B3/08*(2006.01)i, *C11D7/50*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D7/30, B08B3/08, C11D7/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-248443 A (Central Glass Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0012], [0033], [0034], [0042]; examples (Family: none)	1-4
Y	WO 2013/096742 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; page 6, line 3 to page 7, line 2 & JP 2015-508435 A & US 2013/0165363 A1 & US 2014/0315774 A1 & EP 2794779 A1 & CA 2859456 A & CN 104093791 A	1-4

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 November 2015 (12.11.15)	24 November 2015 (24.11.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/079248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-046688 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), & US 2012/0107513 A1 & WO 2011/007723 A1 & EP 2455432 A1 & CN 102471638 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７９２４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D7/30(2006.01)i, B08B3/08(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11D7/30, B08B3/08, C11D7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2010-248443 A (セントラル硝子株式会社) 2010.11.04, 【特許請求の範囲】、【００１２】、【００３３】、【００３４】、【００４２】、【実施例】（ファミリーなし）	1-4
Y	WO 2013/096742 A1 (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 2013.06.27, Claims,P6 13-P7 12 & JP 2015-508435 A & US 2013/0165363 A1 & US 2014/0315774 A1 & EP 2794779 A1 & CA 2859456 A & CN 104093791 A	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．１１．２０１５	２４．１１．２０１５

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　３４０８
古妻　泰一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-046688 A (セントラル硝子株式会社) 2011.03.10, & US 2012/0107513 A1 & WO 2011/007723 A1 & EP 2455432 A1 & CN 102471638 A	1-4