

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年5月8日 (08.05.2008)

PCT

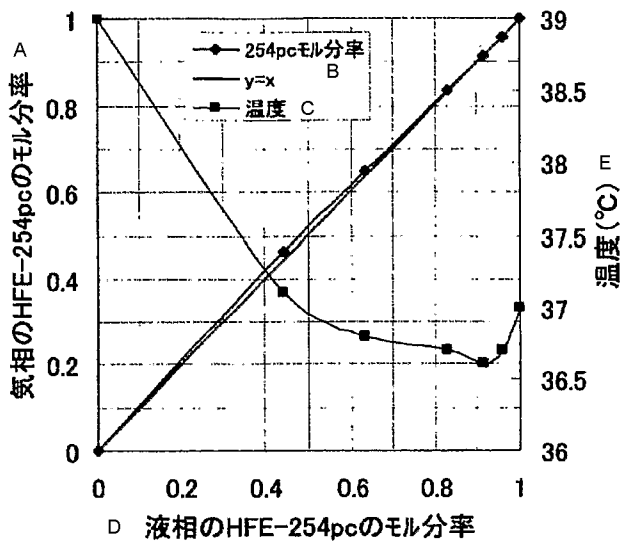
(10) 国際公開番号  
WO 2008/053656 A1

- (51) 国際特許分類:  
C11D 7/30 (2006.01) C11D 7/50 (2006.01)  
C09K 3/00 (2006.01) C23G 5/028 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069235
- (22) 国際出願日: 2007年10月2日 (02.10.2007)
- (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2006-298025 2006年11月1日 (01.11.2006) JP  
特願2007-252906 2007年9月28日 (28.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石原 章 (ISHIHARA, Akira). 日比野 泰雄 (HIBINO, Yasuo).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 披済会ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: AZEOTROPE OR AZEOTROPE-LIKE COMPOSITION COMPRISING 1,1,2,2-TETRAFLUORO-1-METHOXYETHANE

(54) 発明の名称: 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを含む共沸及び共沸様組成物



(57) Abstract: Disclosed is an azeotrope or azeotrope-like composition comprising (A) 1,1,2,2-tetrafluoro-1-methoxyethane and (B) at least one compound selected from the group consisting of (Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, 2-bromo-3,3,3-trifluoropropene and (E)-2-bromo-1,3,3,3-tetrafluoropropene.

(57) 要約: (A) 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び (B) (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、共沸又は共沸様組成物が提供される。

- A MOLAR FRACTION OF HFE-254pc IN GAS PHASE
- B MOLAR FRACTION OF 254pc
- C TEMPERATURE
- D MOLAR FRACTION OF HFE-254pc IN LIQUID PHASE
- E TEMPERATURE (°C)

WO 2008/053656 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：  
— 國際調查報告書

## 明 細 書

1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを含む共沸及び共沸様組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを含む共沸又は共沸様組成物に関するものである。

## 発明の背景

[0002] 従来、塩素化フッ素化飽和炭化水素、具体的には、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン(CFC-113)、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)、1, 1, 1-トリクロロエタン等を使って冷媒、発泡剤等に使用されてきたが、これらの物質は塩素を含むということもあり、オゾン層を破壊するということが懸念されてきた。そこで、塩素化フッ素化飽和炭化水素に取って代わる物質の開発がされてきており、ジフルオロメタン(HFC-32)、1, 1, 2-トリフルオロエタン(HFC-134a)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)あるいは1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)等の含フッ素飽和炭化水素が用いられている。

[0003] これらの化合物を用いた従来技術としては、特許文献1や特許文献2に1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン(HFE-254pc)との共沸又は共沸様組成物に関する特許が開示されている。また、特許文献3、4および5には1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンと不燃のヒドロフルオロカーボン又はフッ素化エーテルとの混合発泡剤が記載されている。

[0004] また、本発明に関連する従来技術として、特許文献6にジクロロエチレン及び炭素数6のアルコキシ置換型ペルフルオロ化合物を含有する清浄組成物が記載されている。

[0005] 一方、共沸及び共沸様組成物、冷媒、発泡剤、洗浄剤、水切り乾燥用溶剤などは、各種工業分野において、ハロゲン化炭化水素類を中心に広く洗浄に使われており、油脂等の油性物質に対して溶解性が高いことから、精密部品の洗浄用溶剤、仕上

げ洗剤等に應用されている。

[0006] これらの従来技術としては、特許文献7にパーフルオロブチルメチルエーテル、含臭素炭化水素及び低級アルコールからなるパーフルオロブチルメチルエーテル含有共沸様組成物及び洗剤が、特許文献8にはパーフルオロブチルアルキルエーテル、*n*-ヘプタン、ジエチレングリコールを必須成分とする洗剤用組成物及び洗剤方法が開示されている。

特許文献1:特開平11-279097号公報

特許文献2:特開平11-279098号公報

特許文献3:特開2003-277458号公報

特許文献4:特開2005-023259号公報

特許文献5:特開2005-307062号公報

特許文献6:特表2005-523991号公報

特許文献7:特開2000-143568号公報

特許文献8:特開2000-192090号公報

#### 発明の概要

[0007] 特許文献1や特許文献2に記載されている1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンは、人体には殆ど毒性を示さず、かつ各種の有機物に対する溶解性にもすぐれ、熱的に安定なものである。また、分子中に塩素を含まないことから、オゾン層の破壊を生じさせないものであり、地球温暖化係数(GWP<sub>100</sub>)も30と小さいものである。

[0008] しかしながら、この含フッ素飽和炭化水素に関してもいくつか難があった。例えば、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンは37.2°Cの沸点を有するが、引火点を有し、可燃性の物質であることから、可燃性を嫌う作業現場等での使用が非常に難しい。また、特許文献3、4、5に記載の方法では、共沸又は共沸様組成物に含まれる物質はGWPが比較的大きく、地球環境の面でも問題がある。

[0009] さらに特許文献5ではGWPの低いフルオロカーボンやフルオロエーテルを用いているが、従来の塩素系飽和炭化水素と比べれば未だ高価であるのが現状である。

[0010] 一方、冷媒、発泡剤、洗剤、エアゾールまたは水切り乾燥用溶剤としての使用に関しても、従来から難があった。例えば特許文献7や8に記載されている組成物を用

いた洗浄剤では、比較的GWPが低く、オゾン層を破壊しないものであり有用ではあるが、パーフルオロアルキルエーテル類は比較的高価であること、そして毒性の高い臭素化飽和炭化水素や可燃性のアルコールを用いるなど、工業的に使用する上では問題があった。

このようなことから、低毒性等のすぐれた性質を有するとともに、地球温暖化係数が小さく、かつ温室効果の小さい新規の組成物を提供し、さらに、これらを用いて洗浄特性に優れた冷媒、発泡剤、洗浄剤、エアゾールまたは水切り乾燥用溶剤を提供することが求められていた。

- [0011] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、式[1]で表される1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン
- [化1]



、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種を組み合わせることで、ある特定の割合において共沸又は共沸様組成物として形成し、さらに、この組成物が乾燥性や汚れ除去性に優れ、洗浄特性に優れた発泡剤や洗浄剤として極めて有用である知見を得、上記の課題を解決するに至った。

- [0012] 本発明の組成物は、常圧(0. 101MPa、絶対圧。以下同じ)において沸点が低下することが見出され、共沸状態となっていることが確認できた。

- [0013] さらに、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを含む組成物が(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンそれぞれを特定の割合で組み合わせた際に、共沸又は共沸様の状態を示すことで、常に安定した洗浄能力を提供することが可能である知見を得た。

- [0014] 本発明で用いる(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン

等の含フッ素不飽和炭化水素類は、それ自身洗浄能力が高く、また、不燃性化合物であるので、取り扱いが容易で非常に有用なものであるが、塩素原子や臭素原子を有する為、毒性や化学的安定性に懸念があり工業的に用いるには難があった。

[0015] 一方、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン等のHFE系化合物は、可燃性物質であり、また化合物中に塩素原子を持たない為、含フッ素不飽和炭化水素類と比べると洗浄能力がそれほど高くはなかった。

[0016] 本発明では、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンと、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種を混合することで、毒性や化学的安定性の懸念が少なく、また不燃性的性質を持つ洗浄能力に優れた洗浄剤を得ることができた。

[0017] また、単一成分よりも蒸気圧が上昇し、単一成分の場合と比べて乾燥性能が向上させることが可能であり、組成物を繰り返し蒸発・凝縮させても組成物の組成変化がなく、極めて安定した性能を維持できる。さらに、本発明の共沸又は共沸様組成物は、引火点は比較的高く、工業的に取扱う上で極めて有用である。

[0018] また、本願発明による共沸又は共沸様組成物は、イソシアネートを用いて硬質ポリウレタンフォーム又はポリイソシアヌレートフォームの製造に用いる発泡剤として好適であるという知見も得た。

[0019] 本発明の組成物において用いる(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン等の含フッ素不飽和炭化水素類は、分子内に二重結合を有するため、GWPが小さいことが期待できるため、不燃かつ低GWPの材料の提供が可能となる。

[0020] 特許文献7や特許文献8の方法では、パーフルオロブチルアルキルエーテル等を用いているのに比べ、本発明で用いる1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンはフッ素原子が少ない為、原子経済性(アトムエコノミー)も改善でき、また、炭素鎖が長いパーフルオロアルキル基を持つ化合物と比べ、安価かつ環境への長期残留性が少ないため、洗浄剤、発泡剤等の用途に極めて有用である。

[0021] これまで、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンと、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの共沸又は共沸様組成物は知られていなかった。

[0022] 本発明に依れば、(A) 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン、及び(B) (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、共沸又は共沸様組成物が提供される。

#### 図面の簡単な説明

[0023] [図1] 0. 1MPaにおけるHFE-254pc、及びOHCFC-1233cとの混合系における気液平衡図を示す。なお、モル分率とは、HFE-254pc、及びOHCFC-1233cの、各成分のモル比のことを表し、温度とは、蒸留装置内で加熱蒸留した際の、登頂部の温度のことを表す。

[図2] 0. 1MPaにおけるHFE-254pc、及びBrTFPとの混合系における気液平衡図を示す。なお、モル分率とは、HFE-254pc、及びBrTFPの、各成分のモル比のことを表し、温度とは、蒸留装置内で加熱蒸留した際の、登頂部の温度のことを表す。

[図3] 0. 1MPaにおけるHFE-254pc、及びBrTeFPとの混合系における気液平衡図を示す。なお、モル分率とは、HFE-254pc、及びBrTeFPの、各成分のモル比のことを表し、温度とは、蒸留装置内で加熱蒸留した際の、登頂部の温度のことを表す。

[図4] 実施例4の洗浄試験における概略図を示す。

#### 詳細な説明

[0024] 本発明によれば、フロン系及び塩素系炭化水素が有するものと比べて、同等以上の洗浄性や低毒性等の優れた性質を有し、オゾン層を破壊せず、かつ地球温暖化係数も小さい新規の組成物を提供することができる。また、本発明の組成物を用いることで、洗浄能力の高い洗浄剤を提供できる。

[0025] 以下、本発明による共沸又は共沸様組成物を詳細に説明する。

- [0026] 本発明で用いる、式[1]で表される1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンは、文献記載の公知化合物であり、例えば、水酸化カリウム存在下にテトラフルオロエチレンとメタノールを反応させて製造することができる。
- [0027] 本発明で用いられる(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンについて、以下、説明する。
- [0028] (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをクロム触媒による気相フッ素化反応あるいは無触媒で液相フッ素化反応を行うことにより、(E)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとともに得ることができる。
- [0029] 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、置換基の種類により、立体異性体としてシス体(Z体)及びトランス体(E体)が存在するが、両者の異性体は、蒸留により分離、精製することができる。
- [0030] 本発明においては、出発原料の1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとして、これら立体異性体は特に制限はなく、単一の異性体でも、それぞれの異性体の混合物でも使用できるが、この2つの異性体のうち、シス体(Z体)、すなわち(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの方が、より良い共沸又は共沸様組成物的性質を示すことから、好ましく用いられる。
- [0031] 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、トリフルオロプロペンを臭素化して1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-ジブロモプロパンとし、このジブロモ体に水酸化カリウムを反応させて製造することができる。
- [0032] (E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンは、(E/Z)-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを臭素化して1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2, 3-ジブロモプロパンとし、このジブロモ体に水酸化カリウムを反応させて、シス体及びトランス体の混合物として得ることができる。
- [0033] 本発明においては、出発原料の2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとして、これら立体異性体は特に制限はなく、単一の異性体でも、それぞれの異性体の混合物でも使用できるが、この2つの異性体のうち、シス体(Z体)は単離段階にお

いて、室温において速やかにトランス体に容易に変換することから、事実上、トランス(E体)、すなわち(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとして単離される。この得られたトランス体は、容易に精製することが可能であり、本発明では、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンが好ましく用いられる。

[0034] 以下、本発明による共沸組成物又は共沸様組成物の具体例を示す。なお、共沸組成物とは、一定圧力下で液相と気相の組成間に差がなく、あたかも一つの物質のように挙動する2つ以上の物質からなる組成物であり、蒸発、凝縮を繰り返した後の組成物の組成に変化を生じないものである。

[0035] 一方、共沸様組成物とは、あたかも一つの物質のように挙動し、組成物の組成変化、すなわち液体組成と蒸気組成がほぼ同一である2つ以上の物質から成り、蒸発、凝縮を繰り返した後の組成物の組成変化が無視できる程度の組成物のことである。「共沸様」とは、2成分以上の混合物が一定圧力下において分離が生じず、液相と気相の成分比が実質的に近い組成物を意味する。

[0036] なお、ここで言う共沸とは、ある種の溶液を一定圧力のもとで蒸留するとき、一定の温度で組成を変えないで沸騰する現象のことを言い、その沸点を共沸点と言う。

[0037] 次に、本発明の共沸又は共沸様組成物の好ましい組成について、具体的に説明する。

[0038] 本発明の共沸又は共沸様組成物は、(A) 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(B) (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含むことによる。

[0039] これらのうち、2種の共沸又は共沸様組成物以外に3種または4種の混合物として使用することもできるが、好ましくは、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、それぞれ2種の化合物からなる共沸又は共沸様組成物である。

[0040] 次に、これらについて、具体的な共沸又は共沸様組成物に対する各々の好ましい

組成比について、以下に説明する。

[0041] (a) (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを用いた場合

[0042] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンは、これに(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを混合することにより、それぞれの常圧時の沸点(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン:37. 2°C、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン:38. 9°C)よりも低い沸点を有する共沸又は共沸様組成物を得ることができる。

[0043] 例えばこの組成物においては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとの混合比は、通常1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン1~99モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン99~1モル%であるが、好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン20~99モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン80~1モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン40~97モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン60~3モル%の際に、良好な共沸又は共沸様組成物を形成することができる。

[0044] 本発明者らによれば、本実施例1に記載されているように、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン92. 3モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン7. 7モル%からなる組成物は、共沸組成物を構成し、その沸点は、常圧で36. 6°Cであることがわかる。

[0045] (b) 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを用いた場合

[0046] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンは、これに2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを混合することにより、それぞれの常圧時の沸点(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン:37. 2°C、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン:34. 0°C)よりも低い沸点を有する共沸又は共沸様組成物を得ることができる。

[0047] 例えばこの組成物においては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンと2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとの混合比は、通常1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン1~99モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン99~1モル%であるが、好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエ

タン20～95モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン80～5モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン30～91モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン70～9モル%の際に、良好な共沸又は共沸様組成物を形成することができる。

[0048] 本発明者らによれば、本実施例2に記載されているように、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン34. 2モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン65. 8モル%からなる組成物は、共沸組成物を構成し、その沸点は、常圧で32. 6°Cであることがわかる。

[0049] (c) (E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを用いた場合

[0050] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンは、これに(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを混合することにより、それぞれの常圧時の沸点(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン:37. 2°C、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン:37. 5°C)よりも低い沸点を有する共沸又は共沸様組成物を得ることができる。

[0051] 例えばこの組成物においては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンと(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとの混合比は、通常1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン1～99モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン99～1モル%であるが、好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン30～95モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン70～5モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン40～91モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン60～9モル%の際に、良好な共沸又は共沸様組成物を形成することができる。

[0052] 本発明者らによれば、本実施例3に記載されているように、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン57. 8モル%及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン42. 2モル%からなる組成物は、共沸組成物を構成し、その沸点は、常圧で35. 5°Cであることがわかる。

[0053] 本発明の共沸又は共沸様組成物は、その蒸発過程における液相と気相の組成が同

一であるかほぼ同じであり、高い溶解力を示す。また、本発明の共沸又は共沸様組成物は、それ自身、共沸又は共沸様組成物を形成しているが、その他に、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンに対して(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンまたは(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを15~99モル%の範囲で含有させる、すなわち、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン70~1モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン30~99モル%、又は1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン85~1モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン15~99モル%、又は1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン85~1モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン15~99モル%とすることで、不燃性または難燃性物質として取り扱うことができる。

[0054] 例えば、後述の参考例では、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン/(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン=70/30、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン/2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン=85/15、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン/(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン=85/15の割合とすることで引火点が認められなかったことから、単独で可燃性を示す1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンと比べても、当該割合にすることにより工業規模で安全、かつ容易に取り扱うことができる。

[0055] 次に、本発明の共沸又は共沸様組成物からなる、洗浄剤への使用について説明する。

[0056] 本発明の組成物は、すぐれた溶解性を有し、公知の洗浄及び乾燥用途に広く使用できるが、特に脱脂洗浄剤、フラックス洗浄剤、洗浄溶剤、水切り乾燥剤として使用でき、従来のフロン113、フロン141bや1, 1, 1-トリクロロエタンの代替物として極めて有用なものである。その具体的用途としては、油、グリース、ワックス、フラックス、インキ等の除去剤、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、衣料品等の洗浄剤や水切り乾燥剤等を挙げることができる。その洗浄方法としては、浸漬、スプレー、沸騰洗浄、超音波洗浄、蒸気洗浄等或いはこれらの組み合わせ等の従来から用いられて

いる方法が採用できる。

- [0057] 溶剤の洗浄剤としては、一般的には、沸点が低いほど、より蒸発・揮発しやすいことから、乾燥能力に優れている。その結果、組成物それぞれの単体よりも高い乾燥能力を有している。さらに、共沸状態の組成比では、気液平衡での液相組成比と気相組成比の比が同一となるから、経時的に揮発が生じても組成変化が非常に小さく、常に安定した洗浄能力を得ることが可能となる。また、保管中での保管容器内での組成変化も避けることができる。
- [0058] そこで、本発明の共沸又は共沸様組成物を洗浄剤として用いる場合、前述した重量割合にて洗浄剤として用いることが可能である。
- [0059] (d) (Z)−1−クロロ−3, 3, 3−トリフルオロプロペンを用いた場合
- [0060] この場合では、通常、1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン99〜1モル%、及び(Z)−1−クロロ−3, 3, 3−トリフルオロプロペン1〜99モル%の範囲で洗浄剤として用いることができるが、好ましくは1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン80〜1モル%、及び(Z)−1−クロロ−3, 3, 3−トリフルオロプロペン20〜99モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン70〜1モル%、及び(Z)−1−クロロ−3, 3, 3−トリフルオロプロペン30〜99モル%の際に、洗浄能力の高い洗浄剤を形成することができる。
- [0061] (e) 2−ブromo−3, 3, 3−トリフルオロプロペンを用いた場合
- [0062] この場合では、通常、1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン99〜1モル%、及び2−ブromo−3, 3, 3−トリフルオロプロペン1〜99モル%の範囲で洗浄剤として用いることができるが、好ましくは1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン95〜1モル%、及び2−ブromo−3, 3, 3−トリフルオロプロペン5〜99モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン90〜1モル%、及び2−ブromo−3, 3, 3−トリフルオロプロペン10〜99モル%の際に、洗浄能力の高い洗浄剤を形成することができる。
- [0063] (f) (E)−2−ブromo−1, 3, 3, 3−テトラフルオロプロペンを用いた場合
- [0064] この場合では、通常、1, 1, 2, 2−テトラフルオロ−1−メトキシエタン99〜1モル%、及び(E)−2−ブromo−1, 3, 3, 3−テトラフルオロプロペン1〜99モル%の範囲で

洗浄剤として用いることができるが、好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン95~1モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン5~99モル%、より好ましくは1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン90~1モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン10~99モル%の際に、洗浄能力の高い洗浄剤を形成することができる。

[0065] ここで本発明者らは、上記(d)、(e)、(f)のうち、不燃性及び難燃性物質としての混合割合、すなわち1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを70~1モル%及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン30~99モル%、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを85~1モル%及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンを15~99モル%、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタンを85~1モル%及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを15~99モル%の範囲にすることで、不燃性又は難燃性の性質を持ち、かつ洗浄能力の高い洗浄剤を形成することができる。

[0066] 例えば実施例4において、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの重量比がそれぞれ65モル%、35モル%、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの重量比がそれぞれ80モル%、20モル%、そして1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの重量比がそれぞれ80モル%、20モル%を用いることは、不燃性又は難燃性性質を持ち、かつ良好な洗浄効果を示すことから、好ましい態様の一つである。

[0067] 本発明の共沸又は共沸様組成物からなる洗浄剤を用いた洗浄方法については、前述した浸漬、スプレー、沸騰洗浄、超音波洗浄、蒸気洗浄等、従来公知の方法が挙げられるが、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適である。なお、ここで言う浸漬とは、油等の汚れが付着した要素(後述の実施例では「金網」に相当)を、本発明の共沸又は共沸様組成物と接触させることを言い、この方法により、汚れを組成物中に溶解させることで、汚れを要素より取り除くことができる。なお、ここで言う「要素」とは、汚れが付着した対象物(被洗浄物)のこ

とを示す。

[0068] 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。

[0069] また、洗浄力、界面作用等をより一層改善する為に、必要に応じて各種の界面活性剤を添加することができる。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、単独で使用してもよく或いは2種以上組み合わせて使用してもよい。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更にカチオン系界面活性剤やアニオン系界面活性剤を併用してもよい。界面活性剤の使用量は、その種類により異なるが、組成物の共沸様の性質に支障のない程度で、通常、組成物中0.1~20重量%程度であり、0.3から5重量%程度とすることがより好ましい。

[0070] 一般に、冷媒、発泡剤、洗浄剤、エアゾール、または水切り乾燥用溶剤の使用において、使用後の混合組成物を蒸発や蒸留によって回収し、再使用する場合、その回収組成物は、使用前の混合組成物と比べて、できるだけ組成変動がないものであることが望まれるが、本発明による前記混合物は、このような組成変動がないか、非常に少ないものである。

[0071] 本発明による組成物は、過酷な条件での使用に際しては更に各種の安定剤を添加してもよい。安定剤としては、蒸留操作により同伴留出されるもの或いは共沸様混合物を形成するものが望ましい。このような安定剤の具体例としては、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン等の脂肪族ニトロ化合物;ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロスチレン、ニトロアニリン等の芳香族ニトロ化合物;ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル

類;グリシドール、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン等のエポキシド類;ヘキセン、ヘプテン、ペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の不飽和炭化水素類;アリルアルコール、1-ブテン-3-オール等のオレフィン系アルコール類;3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール等のアセチレン系アルコール類;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ビニル等のアクリル酸エステル類が挙げられる。また更に相乗的安定化効果を得る為に、フェノール類、アミン類、ベンゾトリアゾール類を併用してもよい。これらの安定剤は、単独で使用してもよく或いは2種以上組み合わせて使用してもよい。安定剤の使用量は、安定剤の種類により異なるが、組成物の共沸様の性質に支障のない程度とする。その使用量は、通常、組成物中0.01~10重量%程度であり、0.1~5重量%程度とすることがより好ましい。

- [0072] 次に、本発明における共沸又は共沸様組成物の、発泡剤としての使用について、以下、詳細に述べる。
- [0073] 本発明の共沸又は共沸様組成物は、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームに用いる発泡剤として用いることができる。
- [0074] また、硬質ウレタンフォーム又はポリイソシアヌレートフォームの製造には、プレミックス組成物が必要であるが、そのプレミックス組成物は、発泡剤、1種以上のポリオール、及び触媒、整泡剤、難燃剤、水、を混合した混合物であり、プレミックス組成物を用いて、イソシアネートと反応させることによって、該目的物を製造することができる。
- [0075] ここで言う発泡剤とは、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、共沸または共沸様組成物のことを示す。
- [0076] また、発泡剤の組成については、洗浄剤の使用の際と同様に、前述の(d)-(f)の組成比である、共沸又は共沸様組成物が好ましく用いられる。
- [0077] イソシアネートは、芳香族、環状脂肪族、鎖状脂肪族系等のものが包含され、一般には2官能のものが使用される。このようなものとしては、例えば、トリレンジイソシアネ

ート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンイソシアネート等のポリイソシアネートおよびこれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、尿素変性体が挙げられる。これらは単独または混合物で用いられる。

[0078] プレミックスに含まれるポリオールには、ポリエーテル系ポリオール、多価アルコール、水酸基含有ジエチレン系ポリマー等が挙げられるが、ポリエーテル系ポリオールが一般的に使用される。また、ポリエステル系ポリオールとポリエーテル系ポリオールを主成分とし、その他のポリオールの使用も可能である。

[0079] ポリエステル系ポリオールには、無水フタル酸、廃ポリエステル、ひまし油に由来する化合物の他に縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0080] 発泡剤、添加剤等との相溶性ならびに、発泡性、フォーム物性等の観点から、ポリエステルポリオールの水酸基価(OH価)は100~400mgKOH/gであり、かつ粘度が200~4000mPa·s/25°Cであることが好ましい。

[0081] ポリエーテル系ポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びそれら変性体の他、糖、多価アルコール、アルカノールアミン等の活性水素を含む化合物をイニシエータにして、これに、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、ブチレンオキシド等の環状エーテルを付加したものが好ましく使用される。

[0082] ポリエーテルポリオールは、通常、水酸基価が400~1000mgKOH/gのものが使用される。

[0083] 触媒には、有機金属系触媒と有機アミン系触媒が包含される。有機金属触媒としては、有機スズ化合物が好ましく使用され、スタナスオクトエート、スタナスラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート等が挙げられる。有機アミン系触媒としては、第3級アミン、例えば、トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル

、N, N', N' -トリエチルエタノールアミン等が挙げられる。

[0084] 整泡剤としては、通常有機ケイ素化合物系の界面活性剤が用いられ、東レシリコーン(株)製SH-193、SH-195、SH-200またはSRX-253等、信越シリコーン(株)製F-230、F-305、F-341、F-348等、日本ユニカー(株)製L-544、L-5310、L-5320、L-5420、L-5720または東芝シリコーン(株)製TFA-4200、TFA-4202等が挙げられる。

[0085] 難燃剤としては、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームに使用されるリン酸エステルであり、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリスメチルホスフェート、トリスエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート等が挙げられる。

[0086] その他の添加剤としては、紫外線防止剤、スコーチ防止剤、プレミックス貯蔵安定剤など硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの諸物性を向上させるための添加剤が挙げられる。

[0087] 水の添加は、フッ素系発泡剤の使用量を減少するため、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの経済性ならびにプレミックスの蒸気圧低下に寄与するが、ポリエステル系ポリオールおよびHFE系発泡剤は、プレミックスにして保存する場合、部分的に分解するおそれが高まる。その場合、本発明のプレミックスにおいて、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、エポキシシクロヘキサン等のエポキシ化合物、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-イソプロペニルトルエン、アミレン等の不飽和化合物またはニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロトルエン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物等の安定剤を添加することにより、分解反応を抑えることができる。

[0088] 本発明の発泡剤の使用割合は、ポリオール100重量部当たり、通常5~80重量部、好ましくは10~70重量部、より好ましくは15~60重量部であり、このような量の発泡剤の使用により、 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、特に、 $30\sim 80\text{kg}/\text{m}^3$ の密度を有する硬質ウレタンフォームを得ることができる。

[0089] また、原料は混合するとすみやかに反応し反応熱を発生し発泡するが、混合温度

は、5～50℃、好ましくは10～40℃、より好ましくは15～35℃である。

[0090] 本発明の共沸又は共沸組成物を用いて、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造する方法としては、従来公知の各種の方法が包含され、ワンショット法やプレポリマー法で製造することができる。また、そのフォームを得る際の発泡方法としては、現場発泡、スラブ発泡、注入発泡(充填法、モールド法)、ラミネート発泡、スプレー発泡等の各種の発泡方法を採用することができる。

[0091] また、本発明の共沸又は共沸組成物は、洗浄剤、発泡剤の他に、塗料用溶剤、抽出剤、冷媒等の熱媒体あるいはエアゾール、または水切り乾燥用溶剤等の各種用途にも使用できる。

[0092] 次に、本発明を、例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されるものではない。

#### 実施例 1

[0093] 加圧式平衡蒸留装置(協和科学株式会社製)を用いて1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン(HFE-254pc)と(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(OHCFC-1233c、ここでOHCFCは、Olefine HydroChloroFluoroCarbonの略で、分子内二重結合を有する不飽和HCFCを示し、これらの不飽和化合物は一般的に大気中のOHラジカルとの反応性が大きいためオゾン破壊係数やGWPが著しく小さくなることから、HCFCと区別する意味で表記をOHCFCとした。)との気液平衡組成(x1及びy1)及び沸点(t)を測定した。1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタンと(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとの一定組成の混合試料を試料容器部に入れ、加熱した。そして気相凝縮液の滴下速度が適正になるように加熱を調整して、安定した沸騰を30分間以上保った。圧力及び沸点が安定していることを確かめた後、それらを測定した。

[0094] 加熱における沸点、及び試料容器内で気液平衡となった気相成分及び液相成分の組成比を求めた。その結果を表1に示す。

[表1]

$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3 / \text{CF}_3\text{CH}=\text{CClH}$ 系  
(0.101MPa) 気液平衡測定結果

Exp. No.	$x_1^{*1}$ (mol %)	$y_1^{*2}$ (mol %)	t (°C)
1	44.4	46.6	37.1
2	63.6	64.8	36.8
3	83.0	83.3	36.7
4	91.4	91.5	36.6
5	95.8	95.7	36.7

※1. 液相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

※2. 気相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

表1に示すように、HFE-254pcの液相組成比が44.4~95.8モル%の範囲では、沸点が36.6~37.1°Cとなり、HFE-254pc単一成分の沸点(37.2°C)、及び(Z)-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン単一成分の沸点(38.9°C)よりも沸点が低下しており、共沸様の状態にあることが確認できた。

[0095] 次に、この表1を基に、横軸(X軸)に、液中のHFE-254pcのモル分率を、縦軸(Y軸)に、気相中のHFE-254pcのモル分率及び反応系内の温度をとり、HFE-254pcとOHCFC-1233cとの混合系における気液平衡図(X-Y線図)を作成した。その結果を図1に示す。

[0096] 共沸状態においては、液相の組成比と、気相の組成比が同一となることから、X-Y線図と、関数 $Y=X$ の交点が共沸組成となる。従って、図1のX-Y線図より共沸組成を求めたところ、1,1,2,2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン92.3モル%及び(Z)-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン7.7モル%であった。

[0097] また、その沸点は、常圧(0.101MPa)で36.6°Cであった。

## 実施例 2

[0098] OHCFC-1233cの代わりに、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン(BrTFP)を用いた以外は、実施例1と同様にして実験を行った。その結果を表2、図2に示した。

[表2]

$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3/\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ 系  
(0.101MPa) 気液平衡測定結果

Exp. No.	$x_1^{*1}$ (mol%)	$y_1^{*2}$ (mol%)	t (°C)
1	30.3	31.1	32.6
2	40.8	39.7	32.8
3	61.1	58.3	33.3
4	80.5	75.0	34.6
5	90.3	86.4	35.5

※1. 液相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

※2. 気相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

表2の結果から、HFE-254pcの液相組成比が30.3~90.3モル%の範囲では、沸点が32.6~35.5°Cとなり、HFE-254pc単一成分の沸点(37.2°C)よりも沸点が低下しており、共沸様の状態にあることが確認できた。

[0099] 図2のX-Y線図より共沸組成を求めたところ、HFE-254pc34.2モル%及びBrTFP65.8モル%であった。

[0100] また、その沸点は、常圧(0.101MPa)で32.6°Cであった。

### 実施例 3

[0101] OHCF<sub>2</sub>-1233cの代わりに、(E)-2-ブロモ-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(BrTeFP)を用いた以外は、実施例1と同様にして実験を行った。その結果を表3、図3に示した。

[表3]

$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3/\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CFH}$ 系  
(0.101MPa) 気液平衡測定結果

Exp. No.	$x_1^{*1}$ (mol%)	$y_1^{*2}$ (mol%)	t (°C)
1	40.7	42.3	35.6
2	61.1	60.5	35.5
3	80.4	78.7	35.8
4	90.6	89.3	36.1

※1. 液相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

※2. 気相中の $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 濃度

表3の結果から、HFE-254pcの液相組成比が40.7~90.6モル%の範囲では、沸点が35.5~36.1°Cとなり、HFE-254pc単一成分の沸点(37.2°C)、BrTeFP単一成分の沸点(37.5°C)よりも沸点が低下しており、共沸様の状態にあることが確認できた。

- [0102] 図3のX-Y線図より共沸組成を求めたところ、HFE-254pc57.8モル%及びBrTeFP42.2モル%であった。また、その沸点は、常圧(0.101MPa)で35.5°Cであった。

#### 実施例 4

- [0103] 洗浄試験

洗浄剤として、それぞれHFE-254pc/OHCFC-1233c=50/50(重量比)、HFE-254pc/OHCFC-1233c=65/35(重量比)、HFE-254pc/BrTFP=80/20(重量比)、HFE-254pc/BrTeFP=80/20(重量比)の組成を選び、それぞれ洗浄試験を行い、その結果を表4に示した。比較例として、バートルXF(三井・デュポンフロケミカル(株)製、HFC-43-10mee)およびHFE-254pc単独での洗浄結果を表5に示した。

- [0104] 洗浄方法は、図4に示した大きさの60メッシュSUS製金網(重量;Ag)を各種試料油に30秒間浸漬し、さらに室温にて1時間放置して過剰分を油切りしてから油付着金網の重量を測定(重量;Bg)した後、所定温度に保たれた洗浄剤100ml(超音波水槽中のビーカー内)に5秒間及び30秒間浸漬し、油除去した後、90°Cにて2時間乾燥し、さらに室温にて1時間冷却放置し油除去後の金網重量(重量;Cg)を測定して、下式より油除去率を求めた。

$$\text{油除去率(wt\%)} : (Bg - Cg / Bg - Ag) \times 100$$

[表4]

[表5]

洗浄剤*	洗浄時間 (sec)	切削油 ル7 <sup>®</sup> カト		スピントル油 ヒ <sup>®</sup> アテ7 <sup>®</sup> イー	作動油 ス <sup>®</sup> ハ <sup>®</sup> ーガリン	シリコンオイル	除去率 (平均値) (wt%)
		B-35	C-80				
254pc/1233c (50/50)	5	95.3 ◎	89.2 ○	95.1 ◎	95.8 ◎	SH-193	5sec
	30	99.6 ◎	99.8 ◎	99.8 ◎	97.2 ◎	◎	95
254pc/1233c (65/35)	5	93.7 ○	82.8 ○	92.6 ○	94.4 ○	◎	92.7
	30	99.5 ◎	99.8 ◎	99.8 ◎	96.1 ◎	◎	99
254pc/BrTFP (80/20)	5	74.6 □	65.7 □	89.3 ○	91.9 ○	◎	84.2
	30	96.9 ◎	96.6 ◎	99.2 ◎	97.1 ◎	◎	97.9
254pc/BrTeFP (80/20)	5	64.2 □	60.8 □	77.2 □	90.6 ○	◎	78.5
	30	90.2 ○	92.6 ○	97.6 ◎	94.3 ○	◎	94.9

\* 254pc : HFE-254pc、1233c : OHCFC-1233c

除去率の評価 : ◎95~100wt% ; ○80~95wt% ; □50~80wt% ; △25~50wt% ; ×0~25wt%

[比較例]

洗浄剤	洗浄時間 (sec)	切削油 ルブカット		スピンデル油 ヒアセファイ	作動油 スーパークリン	シリコンオイル	除去率 (平均値) (wt%)	
		B-35	C-80	PS-10	SC-41	SH-193	5sec	30sec
ハートレル XF (HFC-43-10mee)	5	58.4 □	6.1 ×	54.3 □	89.1 ○	66.8 □	54.9	
	30	88.0 ○	37.9 △	97.2 ◎	90.7 ○	72.7 □		77.3
HFE-254pc	5	54.5 □	60.0 □	75.1 ○	87.2 ○	99.3 ◎	75.2	
	30	90.0 ○	83.4 ○	94.2 ○	92.9 ○	99.5 ◎		92.0

除去率の評価： ◎ 95～100wt%； ○ 80～95wt%； □ 50～80wt%  
 △ 25～50wt%； × 0～25wt%

[0105] 表4と表5の結果から、本発明の共沸又は共沸様組成物は、比較例の物質に比べ、いずれの油に対しても洗浄効果(油除去率)が優れていることがわかる。

実施例 5

[0106] 発泡試験

発泡剤としてHFE-254pc/OHCFC-1233c=65/35(重量比)、HFE-254pc/BrTFP=80/20(重量比)、HFE-254pc/BrTeFP=80/20(重量比)、それぞれの組成を選び、エステル系ポリオールA(東邦理化学(株)製、OH価=314mgKOH/g、粘度=2370mPa・s/25°C)およびエーテル系ポリオールB(三井武田ケミカル製、OH価=755mgKOH/g、粘度=45000mPa・s/25°C)の混合物100重量部を用い、表6に示す組成のプレミックス溶液を作成した。このプレミックス5gとイソシアネート(三井武田ケミカル製コスモネートM-200)9.4gを室温にて攪拌混合後、反応性を測定した。その結果を表7に示した。また、比較例としてHFE-254pcのみを発泡剤として用いた場合を、表7に併せて示した。表7には、重量比、ゲル化時間、そしてフォームの外観を示す。

[表6]

組成	重量部
ポリオールA	70
ポリオールB	30
SH-193 (東レ・ダウコーニング製：整泡剤)	1
TCPP* <sup>1</sup> (難燃剤)	15
酢酸カリウム	2
PC-41 (エアプロダクツ製：触媒)	2
水	2
発泡剤* <sup>2</sup>	50

\*<sup>1</sup>TCPP：トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート

\*<sup>2</sup>発泡剤：HFE-254pc / OHCFC-1233c、HFE-254pc / BrTFP、  
HFE-254pc / BrTeFP

[表7]

発泡剤* <sup>1</sup>	重量比	ゲル化時間* <sup>2</sup> (秒)	フォーム外観* <sup>3</sup>
254pc (比較例)	100	20	○
254pc / 1233c	65 / 35	19	◎
254pc / BrTFP	80 / 20	19	◎
254pc / BrTeFP	80 / 20	19	◎

\*<sup>1</sup>254pc：HFE-254pc、1233c：OHCFC-1233c

\*<sup>2</sup>ゲル化時間とは、硬化を開始した時点から硬化が進行して、ゲルが形成される時点までの時間の長さのことを言う。

\*<sup>3</sup>フォーム外観 (◎：きわめて良好、○：良好、△：やや不良、×：不良)。

[0107] 表7の結果から、本発明の共沸又は共沸様組成物による発泡は、HFE-254pc単体で発泡した場合と比べ反応性が高く、またフォーム外観がきわめて良好であり、発泡剤として非常に優れていることがわかる。

[0108] [参考例]

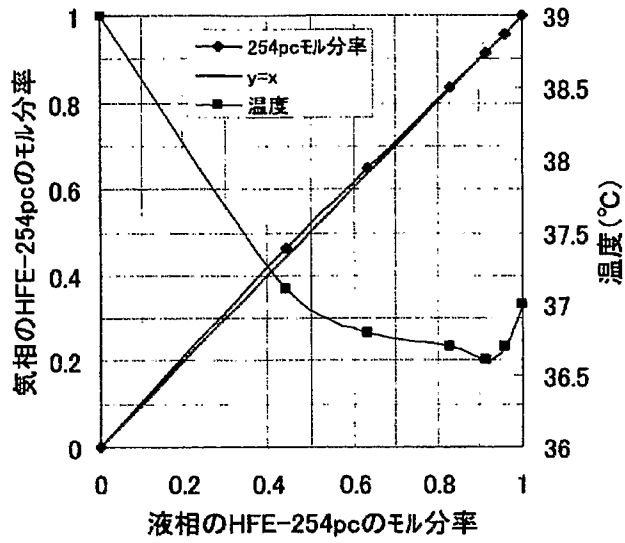
各組成物の引火点測定(タグ密閉式引火点測定器)を行った。その結果、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン/(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HFE-254pc/OHCFC-1233c)では70/30(重量比)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン/2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(HFE-254pc/BrTFP)では85/15(重量比)、また1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン/(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(HFE-25

4pc/BrTeFP)では85/15(重量比)に引火点が認められなかった。

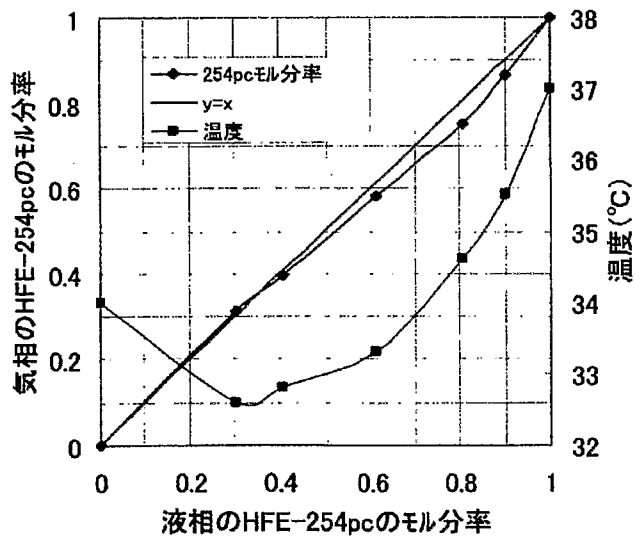
## 請求の範囲

- [1] (A) 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン、及び(B) (Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、共沸又は共沸様組成物。
- [2] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン20~99モル%、及び(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン80~1モル%からなる、請求項1に記載の共沸又は共沸様組成物。
- [3] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン20~95モル%、及び2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン80~5モル%からなる、請求項1に記載の共沸又は共沸様組成物。
- [4] 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メキシエタン30~95モル%、及び(E)-2-ブロモ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン70~5モル%からなる、請求項1に記載の共沸又は共沸様組成物。
- [5] 請求項1乃至4の何れか1つに記載の共沸又は共沸様組成物からなる洗浄剤。
- [6] 請求項1乃至4の何れか1つに記載の共沸又は共沸様組成物からなる発泡剤。
- [7] 請求項1乃至4の何れか1つに記載の共沸又は共沸様組成物を、汚れが付着した要素に接触させることで、該要素を洗浄する洗浄方法。
- [8] 請求項1乃至4の何れか1つに記載の共沸又は共沸様組成物を発泡剤として、ポリオール化合物、触媒、整泡剤、難燃剤およびその他の添加剤を含むプレミックスに、イソシアネートを反応させることを特徴とする、硬質ポリウレタンフォーム又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

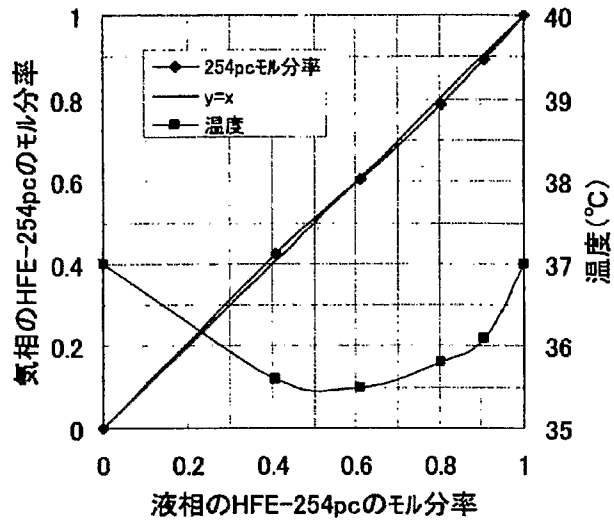
[図1]



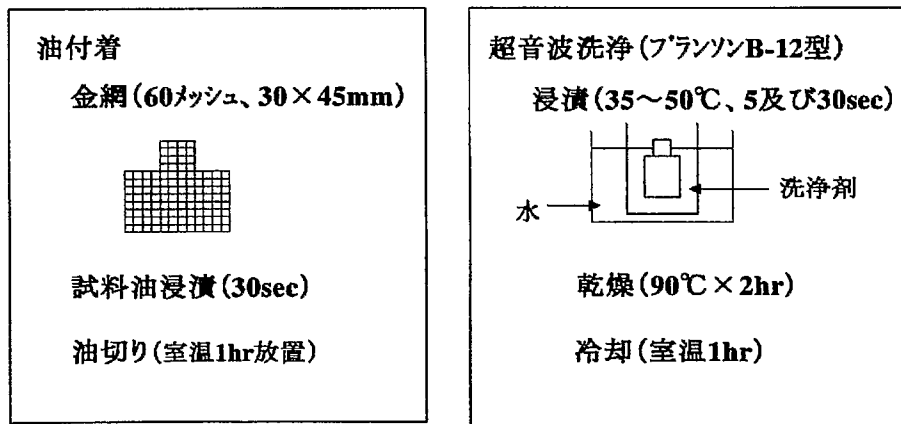
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/069235

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C11D7/30*(2006.01) i, *C09K3/00*(2006.01) i, *C11D7/50*(2006.01) i, *C23G5/028*  
 (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)  
*C11D1/00-19/00*, *C09K3/00*, *C23G5/028*

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-117811 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 May, 2006 (11.05.06), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 5-271692 A (Imperial Chemical Industries PLC.), 19 October, 1993 (19.10.93), Full text & EP 0450855 B1	1-8
A	JP 11-279098 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology et al.), 12 October, 1999 (12.10.99), Full text (Family: none)	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search 20 December, 2007 (20.12.07)	Date of mailing of the international search report 08 January, 2008 (08.01.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/069235

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 11-279097 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 October, 1999 (12.10.99), Full text (Family: none)	1-8
A	US 2006/0237683 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 26 October, 2006 (26.10.06), Full text (Family: none)	1-8
P,A	US 2006/0266976 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 30 November, 2006 (30.11.06), Full text (Family: none)	1-8

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, C09K3/00(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, C23G5/028(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. C11D1/00-19/00, C09K3/00, C23G5/028			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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(STN), 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 請求の範囲の番号	
A	JP 2006-117811 A (セントラル硝子株式会社) 2006.05.11, 全文 (ファミリーなし)	1-8	
A	JP 5-271692 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピー エルシー) 1993.10.19, 全文 & EP 0450855 B1	1-8	
A	JP 11-279098 A (工業技術院長 外1名) 1999.10.12, 全文 (ファミリーなし)	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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、一般的な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 20.12.2007		国際調査報告の発送日 08.01.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 坂井 哲也	4V   3553
		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 請求の範囲の番号
A	JP 11-279097 A (工業技術院長) 1999. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2006/0237683 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2006. 10. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	US 2006/0266976 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2006. 11. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-8