

10 . アサヒクリン AE-3000 の諸物性と用途開拓

Properties and Applications of ASAHIKLIN AE-3000

永瀬道臣・津崎真彰・北村健郎

Michiomi Nagase, Masaaki Tsuzaki and Kenro Kitamura

- 要約 -

アサヒクリン AE-3000 は、HCFC であるアサヒクリン AK-225 の次世代溶剤として開発されている HFE 系新溶剤の一つであり、オゾン破壊係数がゼロで、地球温暖化係数も比較的小さな、地球環境に比較的影響の小さい溶剤である。AK-225 に比べ油の溶解性は小さいが、フッ素系溶剤に特徴的な多くの優れた性質を有している。本報告では、AE-3000 の物性、金属や高分子材料への影響、熱安定性、油等との溶解性について述べる。併せて、AE-3000 と他の溶剤をブレンドしたグレードや代表的な用途を紹介する。

- Summary -

ASAHIKLIN AE-3000 is one of HFEs and it has been developed as a new alternative solvent to ASAHIKLIN AK-225. It is an environment-friendly solvent. Its ODP value is zero and its GWP is low comparatively. AE-3000 has low solvency compared with AK-225. But AE-3000 has many excellent properties like many fluorinated solvents. The material compatibility, thermal stability, and solubility of various materials in AE-3000 are summarized in this technical data. Additionally, new blends of AE-3000 with other solvents and some typical applications of AE-3000s are described

1 緒言

フッ素系溶剤は、不燃性、高い熱的・化学的安定性、低粘度、低蒸発潜熱、低表面張力、適度な沸点、低腐食性等、優れた物理的・化学的性質を有することから、従来より様々な用途で使用されてきた。旭硝子では CFC-113 の代替溶剤として、アサヒクリン AK-225 シリーズを開発し、洗浄分野を中心に幅広い用途・市場に製品を提供してきた¹⁾。しかし、HCFC (Hydrochlorofluorocarbon) 溶剤である AK-225 はその分子中に塩素原子を含むため、小さいながらもオゾン破壊係数を有する。このため、モントリオール議定書で規制対象物質に定められており、オゾン層保護の理由で、日本国内では 2020 年以降の生産が禁止されている²⁾。さらに、近年 PRTR 法でも第一種指定化学物質に定められたことにより、市場から代替溶剤の提供が求められている。

このような背景の中、旭硝子では、アサヒクリン AK-225 ($C_3HCl_2F_5$) の次世代の溶剤として HFC (Hydrofluorocarbon)、HFE (Hydrofluoroether) 溶剤の開発を行ってきた。HFE-347pc-f ($CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 製品名: アサヒクリン AE-3000) HFC-52-13p ($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CHF_2$ 製品名: アサヒクリン AC-2000) HFC-569sf ($CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$ 製品名: アサヒクリン AC-4000) などである³⁾。これらの溶剤は、物質への溶解性を発現する効果の高い塩素原子をその分子中に含まないため、AK-225 のような、油脂類や溶剤との高い相溶性を持たない。従って、これらの溶剤のみでは AK-225 を完全に代替する溶剤とはなり得ない。しかし、フッ素系溶剤の持つ様々な特長を有するため、それらを必要とする用途については代替可能である。また、AK-225 が単独でシンプルな洗浄システムを構築できたのに対し、これら後継溶剤では汚れそのものを直接洗浄するのではなく、他の洗浄剤や水、アルコールを組合せて洗浄した後に、洗浄剤、水、アルコールを除去して仕上がり良く乾燥するために使われ、複数のプロセスからなる洗浄システムを必要とする。洗浄液の物性を補完するように、使いこなすシステムを構築していくことが、これらの溶剤を使用する上で必要である。

本報告は、これらの後継溶剤の一つである HFE 溶剤アサヒクリン AE-3000 に関する基本物性、材料適合性、熱安定性、他溶剤との混合溶剤組成物等についてまとめたものである。

2 基本物性

HFE-347pc-f (アサヒクリン AE-3000) の基本物性を Table 1 に示した。なお表中の AE-3100E は、後述する HFE-347pc-f とエタノールの共沸混合組成物の製品名である。これらのデータから、アサヒクリン AE-3000 は、フッ素系溶剤の特長である高比重、低粘度、低表面張力、低蒸発潜熱、水の低溶解性などを有している。

Table 1. Physical properties of HFE-347pc-f

慣 用 名	単位	HFE-347pc-f	HFE-347pc-f/EtOH
製 品 名		AE-3000	AE-3100E
基本物性	化学式	-	CF ₃ CH ₂ OCF ₂ CHF ₂
	分子量	-	200.05
	沸点	56	54
	凝固点	-94	-86
	比重(@25)	-	1.47
	粘度(@25)	mPa・s	0.65
	表面張力(@25)	mN/m	16.4
	比熱(@23)	kJ/(kg・K)	1.26
	蒸発潜熱(@25)	kJ/kg	163
	蒸気圧(@25)	kPa	31
	蒸発速度	Diethylether=100	67
溶解性	KB 値	-	13
	水の溶解度	g-H ₂ O/100g-solv.	0.09
	水への溶解度	g-solv./100g-H ₂ O	0.01
安全性	引火点 (TCC,COC)	無	無
	燃焼範囲	vol%	無
規制	オゾン破壊係数(ODP)	CFC-11=1	0
	地球温暖化係数(GWP)	CO ₂ =1(100 年 ITH)	870
	大気寿命(ALT)	年	<6.0

3 材料適合性

金属材料への影響

ガラス製耐圧瓶に溶剤 80g と試験片 (25mm×30mm×1~2mm) を入れ、溶剤の沸点にて 7 日間浸漬して、金属材料への影響を確認した。試験前後の試験片の質量変化を測定して腐食量 (MDD: mg/dm²/day) を求め、外観変化を目視検査した。またフッ素イオン (検出限界: 0.2ppm) を測定した。

アサヒクリン AE-3000 および AE-3100E の各種金属材料への影響を Table 2 に示した。両溶剤とも、金属材料への影響は認められなかった。

Table 2 Compatibilities of AE-3000 and AE-3100E with metals for 7 days at boiling point

№	テストピース	AE-3000			AE-3100E		
		腐食量 (MDD)	フッ素イオン(ppm)	外 観	腐食量 (MDD)	フッ素イオン(ppm)	外 観
1	鉄 (SPCC-SB)	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
2	ステンレス (SUS-304)	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
3	マグネシウム	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
4	アルミニウム	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
5	銅	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
6	洋白	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
7	黄銅 (真鍮)	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し
8	半田	<0.1	<0.2	変化無し	<0.1	<0.2	変化無し

高分子材料への影響

ガラス製耐圧瓶に溶剤 80g と試験片 (25mm × 30mm × 2mm) を入れ、溶剤の沸点にて 5 分間もしくは 3 日間浸漬して、高分子材料への影響を確認した。試験後の試験片の質量変化、寸法変化、溶剤への樹脂成分溶出量を測定し、試験前に対する比率 (%) で表した。

アサヒクリン AE-3000 および AE-3100E の各種プラスチック材料・エラストマー材料への影響を Table 3 ~ 6 に示した。

プラスチック材料に関しては、アクリル樹脂に対して顕著な影響が認められた。また軟質塩化ビニールに対しても、3 日間浸漬の条件で僅かに影響が認められた。その他のプラスチック材料に対しては、ほとんど影響を及ぼさなかった。なお 3 日間浸漬のガラスファイバー入りポリエステル樹脂の重量増加は、ガラスファイバーと樹脂の隙間に溶剤が進入したためと考えられる。

エラストマー材料に関しては、短時間であれば、天然ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体 (EPDM) ゴムなどに対する影響が小さかった。3 日間浸漬の結果では、最も影響の小さい材料は EPDM ゴムであった。

Table 3 Effects of AE-3000 and AE-3100E on plastics for 5 minutes at boiling point

No	テストピース	AE-3000			AE-3100E		
		重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)	重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)
1	塩化ビニール(硬質)	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2	塩化ビニール(軟質)	<0.1	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.1
3	ポリエチレン(高圧)	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4	ポリエチレン(低圧)	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
5	ポリプロピレン	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
6	ポリスチレン	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
7	アクリル樹脂	-0.7	0.2	0.7	溶解	溶解	溶解
8	ポリカーボネート	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
9	ポリアセタール	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
10	ポリフェニレンオキサイド	<0.1	-0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
11	フェノール樹脂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
12	ABS 樹脂	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
13	ナイロン 6	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
14	ナイロン 66	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
15	ポリエステル樹脂(ガラス入)	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
16	PTFE	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
17	PCTFE	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	0.4	<0.1
18	エポキシ樹脂(ガラス入)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
19	ポリフェニレンサルファイド	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
20	ポリブチレンテレフタレート	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1

ABS 樹脂 : アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン

PCTFE : ポリクロロトリフルオロエチレン

Table 4 Effects of AE-3000 and AE-3100E on plastics for 3 days at boiling point

No	テストピース	AE-3000			AE-3100E		
		重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)	重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)
1	塩化ビニール(硬質)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2	塩化ビニール(軟質)	0.8	0.3	5.6	3.7	<0.1	9.4

3	ポリエチレン(高圧)	0.2	0.1	<0.1	0.8	0.6	<0.1
4	ポリエチレン(低圧)	0.7	0.4	<0.1	0.4	0.3	<0.1
5	ポリプロピレン	0.9	0.3	<0.1	1.0	0.5	<0.1
6	ポリスチレン	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.2	<0.1
7	アクリル樹脂	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
8	ポリカーボネート	0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1
9	ポリアセタール	0.5	<0.1	<0.1	1.4	0.6	<0.1
10	ポリフェニレンオキサイド	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1
11	フェノール樹脂	-1.3	-0.2	<0.1	-1.0	0.2	<0.1
12	ABS 樹脂	<0.1	<0.1	<0.1	6.6	0.6	0.2
13	ナイロン 6	-1.5	-0.4	<0.1	-0.5	0.3	<0.1
14	ナイロン 66	-0.9	-0.3	<0.1	0.2	0.2	<0.1
15	ポリエステル樹脂(ガラス入)	-0.1	<0.1	0.1	2.9	0.3	0.8
16	PTFE	1.3	0.3	<0.1	1.0	0.6	<0.1
17	PCTFE	<0.1	-0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
18	エポキシ樹脂(ガラス入)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
19	ポリフェニレンサルファイド	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1
20	ポリブチレンテレフタレート	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.3	<0.1

Table 5 Effects of AE-3000 and AE-3100E on elastomers for 5 minutes at boiling point

No	テストピース	AE-3000			AE-3100E		
		重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)	重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)
1	天然ゴム	<0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
2	ウレタンゴム	2.5	0.8	<0.1	6.4	1.2	<0.1
3	ブチルゴム	-0.1	<0.1	0.2	-0.2	<0.1	0.2
4	クロロプレンゴム	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	-0.3	0.4
5	弗素ゴム	5.5	1.5	<0.1	5.7	1.6	<0.1
6	クロロスルホン化ポリエチレン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2
7	シリコンゴム	3.8	0.9	<0.1	5.8	1.3	0.2
8	ニトリルゴム	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.2	0.4
9	EPDM ゴム	0.1	0.3	<0.1	0.2	<0.1	0.2

EPDM ゴム : エチレン、プロピレン、ジエン共重合体

Table 6 Effects of AE-3000 and AE-3100E on elastomers for 3 days at boiling point

No	テストピース	AE-3000			AE-3100E		
		重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)	重量 変化率(%)	寸法 変化率(%)	溶出率(%)
1	天然ゴム	-2.1	-1.3	3.6	-1.4	-1.0	3.6
2	ウレタンゴム	33.3	7.1	0.2	63.8	16.0	0.1
3	ブチルゴム	-4.7	-1.5	6.0	-5.6	-1.2	7.1
4	クロロプレンゴム	-1.7	-1.1	4.2	-4.5	-2.4	6.8
5	弗素ゴム	86.2	24.1	2.5	69.2	21.7	2.3
6	クロロスルホン化ポリエチレン	-2.0	-1.5	3.4	-1.8	-1.1	4.2
7	シリコンゴム	10.9	1.9	1.4	18.3	4.3	1.8
8	ニトリルゴム	-3.2	-2.5	10.6	-2.0	-1.3	6.2
9	EPDM ゴム	<0.1	-0.3	2.0	-0.7	-0.5	1.9

4 熱安定性

JIS K-1508 に準拠し、アサヒクリン AE-3000 の熱安定性を確認した。

軟鋼片の共存下で水分飽和させた酸素気泡を内径 3mm の吹込み管から 1 分間に 10～12 個の量で通しながら、30,000 ルクスの電球で光を照射し、その発熱で 48 時間加熱還流し加速酸化試験を行った。試験後の溶剤を冷却後、水抽出して酸分を吸収させ、水酸化ナトリウム標準液を用いて滴定し酸分分析した。また軟鋼片の試験前後の質量変化を測定して腐食量（MDD：mg/dm²/day）を求めた。

結果を Table 7 に示す。なお、酸分は HF 換算で表しており、検出限界は 1ppm であった。

Table 7 Results of accelerated oxidation test (48 hours)

溶 剤	酸 分	金属の腐食
AE-3000	<1ppm	<0.1MDD
AE-3100E	<1ppm	<0.1MDD

5 油類、溶剤との相溶性

HFE 溶剤の一つであるアサヒクリン AE-3000 は、アサヒクリン AK-225 のように広範囲の油類、溶剤に対する溶解性は持たないが、アルコール類、フッ素系溶剤、その他の溶剤や洗浄剤との相溶性がある。

Table 8 に 25 における AE-3000 と各種溶剤との溶解度を、Table 9 に 25 における AE-3000 と各種油類との溶解度を、それぞれ示す。また、Table 10 に各温度における AE-3000 と各種洗浄剤との溶解度を示す。

Table 8 Solubilities of solvents and cleaning agents in AE-3000 at 25

溶 剤	溶解度(%)	溶 剤	溶解度(%)
AK-225	>50	メタノール	>50
C ₄ F ₉ C ₂ H ₅	>50	エタノール	>50
C ₄ F ₉ OCH ₃	>50	2-プロパノール	>50
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	>50	1-ブタノール	>50
CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	>50	ノルマルヘキサン	10
CF ₃ CH ₂ OH	>50	シクロヘキサン	>50
テトラフルオロエチレン・メチル・トリフルオロエチレン	>50	アセトン	>50
		メチルエチルケトン	>50

Table 9 Solubilities of oils in AE-3000 at 25

溶 剤	溶解度(%)	溶 剤	溶解度(%)
ポリビニルエーテル油	>50	パーフルオロポリエーテル*2	>50
ポリオールエステル油	>50	パーフルオロポリエーテル*3	<1
ポリアルキレングリコール	>50	アルキルベンゼン	<1
鉱物系冷凍機油	<1	圧延油	<1
シリコンオイル*1	<1	中鎖脂肪酸トリグリセリド*4	>50
切削油	<1	大豆油 白絞油	<1

*1：信越化学社製 製品名：KF-96、*2：アウジモント社製 製品名：フォンブリン LC80、

*3：アウジモント社製 製品名：フォンブリン Y VAC25/6、*4：日本油脂社製 製品名：パナセート 810

Table 10 Solubilities of solvents and cleaning agents in AE-3000

溶 剤	飽和溶解度 (%)			
	10	25	40	50
NS クリーン 100*1	1	2	4	5
NS クリーン 100R*1	3	4	7	>50
ソルファイン TM*2	>50	>50	>50	>50
HC-250*3	1	2	4	4
ダフニクリーナーM*4	3	5	7	8
シェルゾール MC311*5	3	5	9	13
シェルゾール MC721*5	7	14	>50	>50
ファイントップ S001*6	>50	>50	>50	>50
灯油	0	1	1	3

*1：ジャパンエナジー社製パラフィン系炭化水素， *2：昭和電工社製芳香族炭化水素， *3：東ソー社製パラフィン系炭化水素， *4：出光興産社製イソパラフィン系炭化水素， *5：シェルジャパン社製パラフィン系炭化水素， *6：クラレ社製グリコールエーテル

6 アサヒクリン AE-3000 の共沸組成物とアプリケーション

アサヒクリン AE-3000 は各種アルコールと相溶性があり、共沸組成物を形成する⁴⁾⁻⁵⁾。また、いくつかのフッ素系の溶剤とも共沸組成物を形成することが明らかになっている。Table 11 に各種溶剤との共沸組成物の組成、沸点を示す。前述のアサヒクリン AE-3100E は、エタノールとの共沸混合組成物であり、引火点を持たず、水の溶解性を高めたグレードである。主として水切り乾燥用途などへの使用が可能である。

また、Table 3 および Table 4 に記載のように、アサヒクリン AE-3000 はアクリル樹脂をアタックする性質を有するが、これを低減するために、影響のほとんどないフッ素系の溶剤との混合組成物のグレードも検討している。

Table 11 Azeotropes with AE-3000

混合溶剤	組成 (%)	共沸点 ()
	AE-3000 / 混合溶剤	
メタノール	92.1 / 7.9	49
エタノール	94.5 / 5.5	54
2-プロパノール	95.6 / 4.4	55
C ₄ F ₉ OCH ₃	69.2 / 30.8	55
C ₆ F ₁₄	39.5 / 60.5	48

7 用途

アサヒクリン AE-3000 は、主として洗浄、乾燥、水切り乾燥、溶媒用途に使用できる。具体的にはプラスチック洗浄、塵埃除去、金属脱脂洗浄やフラックス洗浄における炭化水素浸漬後のリンス乾燥、アルコール浸漬後の乾燥、水系洗浄剤や準水系洗浄剤による水洗浄後の乾燥、反応溶媒、潤滑剤希釈剤などで使用可能である。

具体的な例として、精密部品の洗浄や塵埃除去用の一液での洗浄・乾燥システムの一例を Figure 1 に、炭化水素系溶剤で洗浄後、または水系洗浄剤による洗浄後のアルコールによる水切り乾燥後、アサヒクリン AE-3000 を使った乾燥システムの一例を Figure 2 に、水系洗浄剤または準水系洗浄剤で洗浄、純水ですすいだ後アサヒクリン AE-3100E を使って水切り乾燥するシステムの一例を Figure 3 に、それぞれ示した。

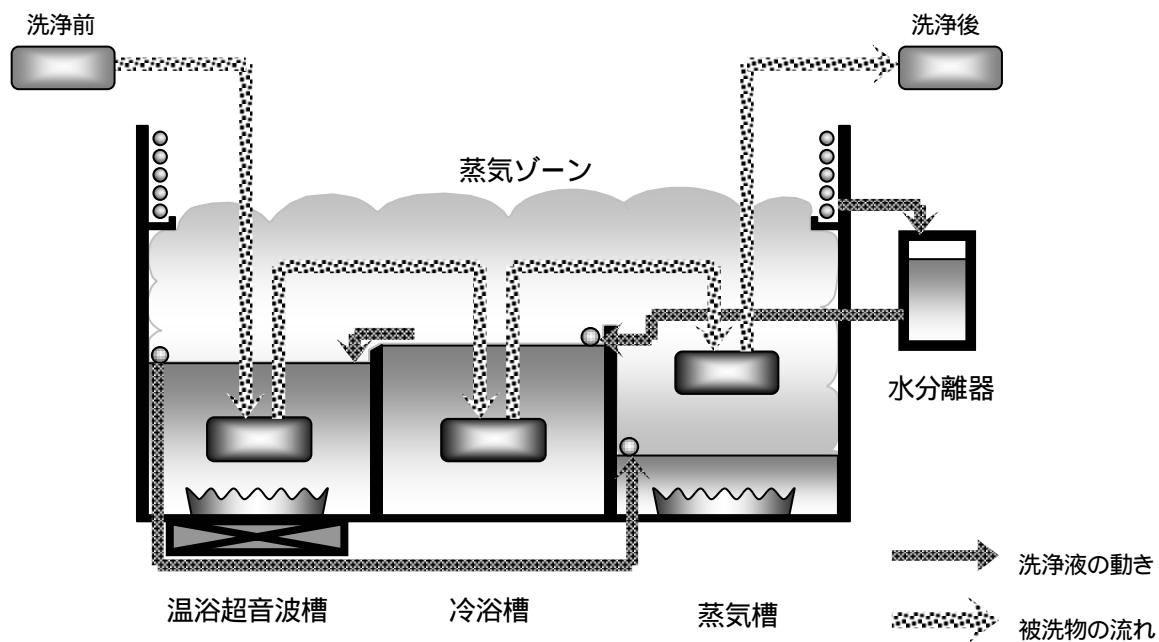


Fig. 1 Typical open-top type cleaning system

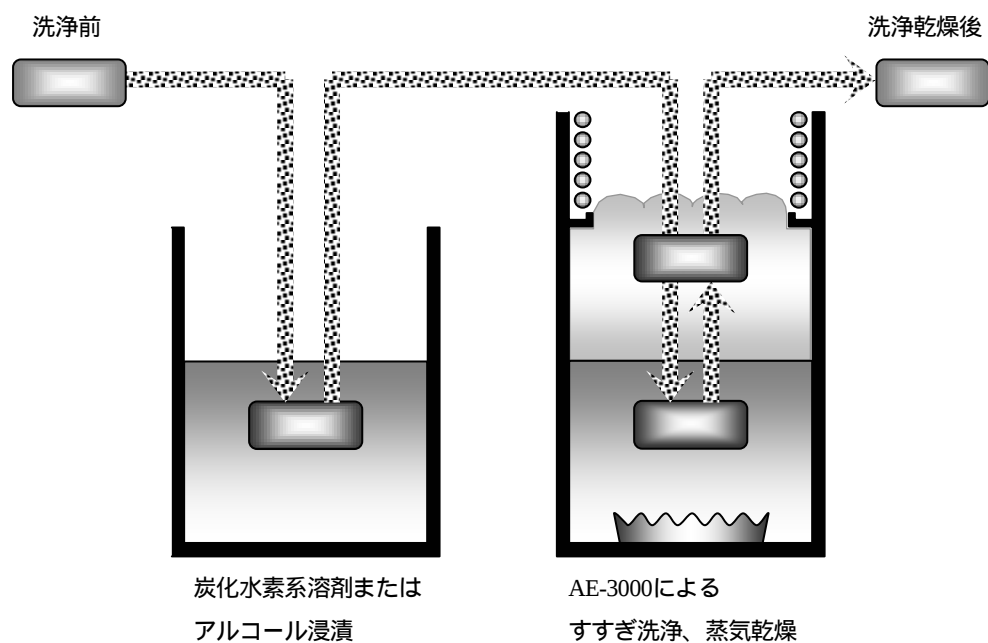


Fig. 2 Schematic diagram of solvent drying system

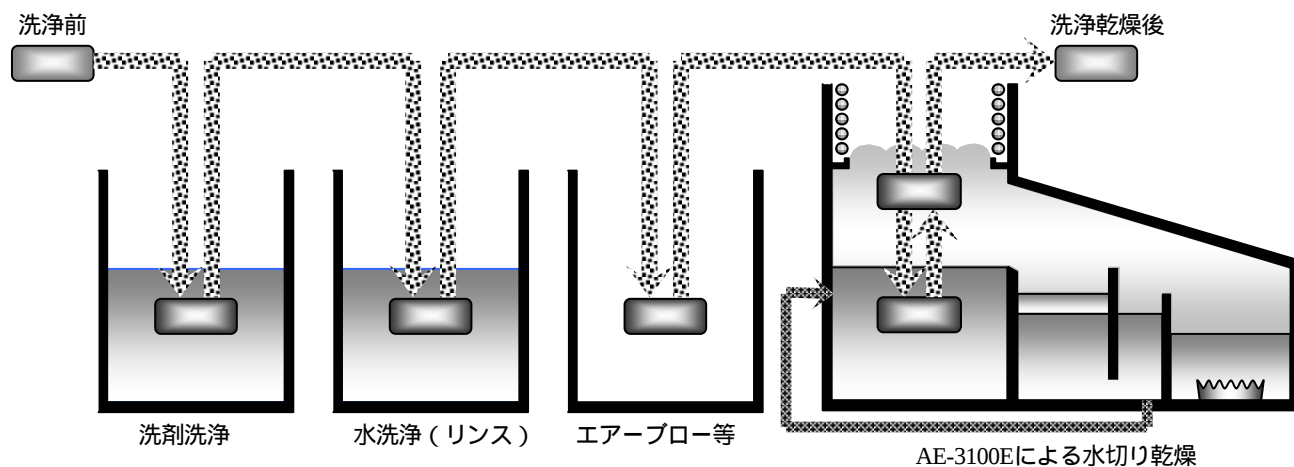


Fig. 3 Schematic diagram of dewatering and drying System

8 環境への影響と安全性評価

Table 1 に示す通り、アサヒクリン AE-3000 はオゾン破壊係数 ODP=0、地球温暖化係数 GWP は 1,000 以下の比較的小さな値であり、環境への影響を低く抑えたフッ素系の溶剤である。

アサヒクリン AE-3000 の急性毒性に関する評価として、ラットへの試験の結果、経口投与による LD50 は 2000 mg/kg 以上、吸入曝露による LC50 は 24.8mg/L 以上との結果が得られた。いずれも OECD テストガイドラインで設定されている最高用量(濃度)を超える値であり、急性毒性が低いことが明らかになった。また、28 日間の亜急性毒性に関する評価として、ラットへの反復投与試験の結果、無影響量(NOEL)は、経口投与において 1000mg/kg/日、吸入曝露において 0.99mg/L であった。

9 結言

アサヒクリン AK-225 の後継溶剤として、HFC、HFE、フッ素アルコール類など、種々の溶剤を検討してきた。アサヒクリン AE-3000 は、その中でも有力な候補の一つではあるが、油類や溶剤との溶解度が HCFC である AK-225 よりも小さい。しかし、AK-225 の持つフッ素系溶剤に特長的な物理性状については、AE-3000 も同様に有している。そこで、その物性を明確にし、使用可能な用途の開拓と使いこなす技術開発を進めることがキーポイントとなる。

現在の溶剤市場では、環境に影響の少ない物質への代替化が急務とされている。アサヒクリン AE-3000 シリーズは、環境への影響低減というニーズを満たす溶剤の一つとして、市場の求めるソリューション提供を図ることが可能と考えられる。

- 参考文献 -

- 1) 津崎真彰、北村健郎：旭硝子研究報告 43 [2]191 (1993)
- 2) オゾン層保護対策産業協議会編：「工業洗浄技術ハンドブック」p180 (1994)
- 3) 日本学術振興会・フッ素化学 155 委員会編：「フッ素化学入門」p114 (2004)
- 4) 望月雄司、石村隆行、鈴田哲也、関屋章：特許-3141074
- 5) ホルスト・ロベック、ハンス・マティアス・デ・ゲル：特開平 4-227695