有機溶剤系洗浄剤

北村 健郎*

Organic Solvents as Cleaning Agents

Kenroh KITAMURA*

Key Words : Cleaning agent, Chlorinated solvent, CFC, Alternative

優れた性質を有し広範な分野で用いられている塩素系およびフロン系の洗浄剤につき、その特徴、規制の概要、これに対応した代替品の開発動向などについて説明する。

1. はじめに

各種産業分野の洗浄に使用されている有機溶剤系洗浄剤としては、炭化水素系溶剤が以前から用いられてきたが、可燃性であり爆発のおそれがあることなどから、不燃性の塩素系溶剤が用いられるようになってきた。塩素系溶剤は、洗浄力が高

いなどの特長があり、現在でも広く用いられている。しかし、その安全性を考慮して、精密洗浄などにおいては、不燃性でかつ低毒性のCFC-113を中心とするフロン系洗浄剤が用いられるようになり、エレクトロニクス産業や精密機械産業などの発展とともにその需要が増大してきた。

本稿においては、有機溶剤系洗浄剤の中でも需要の多い塩素系とフロン系洗浄剤についてその特徴、規制動向およびその対応策などについて述べる。

2. 塩素系洗浄剤

旭硝子(株) (〒221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150) Asahi Glass Co., Ltd. (1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

塩素系洗浄剤として現在用いられているのは、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、

表1 塩素系洗浄剤の物性

	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	パークロロエチレン	塩化メチレン
構造式	CH ₃ CCl ₃	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CH ₂ Cl ₂
沸点 (°C)	74.1	86.9	121.2	39.8
凝固点 (°C)	-32.6	-86.4	-22.3	-96.7
比重 20°C/4 °C	1.325	1.464	1.623	1.326
粘度 (cps) @20°C	0.79 (25°C)	0.58	0.88	0.44
表面張力 (dyne/cm) @20°C	25.6	29.0	32.3	28.2
比熱 (cal/g・°C) @20°C	0.25	0.225	0.205	0.276
蒸発潜熱 (cal/g) @b. p.	56.7	57.2	50.0	78.7
蒸気圧 (mmHg) @20°C	100	57.8	14.2	349
蒸発速度 (エーテル=100)	40	28	9	71
蒸気密度 (g/L) @b. p., latm	4.55	4.45	5.13	3.30
KB値	120	133	90	136
引火点 (°C)	なし	なし	なし	なし
許容濃度* (ppm)	200	50	50	100

*日本産業衛生学会の勧告値

パークロロエチレン、塩化メチレンなどであり、これらの物性を表1に示す。これらはいずれも油脂分の溶解力を表す指標のカウリブタノール値(KB値)が大きく高い洗浄力を有し、粘度・表面張力が小さく浸透性に優れ、不燃性で、蒸気洗浄が可能であり、安価であるため、金属洗浄など各種洗浄に電機・電子産業、機械産業、ドライクリーニングなど広い分野で用いられている。

トリクロロエチレンとパークロロエチレンは、87年に化審法の第二種特定化学物質に指定され、また水質汚濁防止法など各種法律で製造および使用が規制されている¹⁾。また、1,1,1-トリクロロエタンおよび塩化メチレンは、他の炭化水素系溶剤と同様、有機溶剤予防規制でその取り扱いが規定されている²⁾。また、1,1,1-トリクロロエタンは、後述する昨年のモントリオール議定書締約国会議において、オゾン層を破壊するおそれのある物質として93年からその生産・消費が規制され、段階的に削減し2005年には全廃されることとなった。これに対応して、1,1,1-トリクロロエタンの代替品の開発が行われているが現在までのところ、有力な代替品は見出されていない。3.3で述べるフロン系洗浄剤の代替品が、1,1,1-トリクロロエタン。代替品として一部適用可能と考えられる。

3. フロン系洗浄剤

3.1 フロン系洗浄剤の特長

フロン系洗浄剤のほとんどを占めるCFC-113は次にあげる数々の特長を有している。

- (1) 不燃性
- (2) 低毒性
- (3) 適度な洗浄力：基材に影響を与えず汚れのみを選択的に溶解除去する。
- (4) 低沸点：CFC-113の沸点は50℃弱でありほとんどのプラスチックを変形させない。
- (5) 低表面張力：細かい隙間などへ浸透する作用が大きく汚れの除去が可能である。
- (6) 低蒸発潜熱：少ないエネルギーで蒸気洗浄が可能であり、また被洗物表面での凝縮液量が多くかつ容易に蒸発するため仕上がりがよい。

- (7) 安定性：通常の洗浄時の使用条件ではほとんど劣化せず、安定剤の添加も不要。

CFC-113は、以上のような特長を有するため、プリント基板、電子部品、精密機械部品などの精密洗浄やドライクリーニングなどに広く用いられている。

3.2 規制動向

74年、カリフォルニア大学のローランド教授らにより、完全ハロゲン置換クロロフルオロカーボン類(CFC)による成層圏オゾン層破壊のおそれが指摘され³⁾、その後国連を中心に世界的な規制が検討され、85年に『オゾン層保護のためのウィーン条約』が、87年に『オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書』が採択され、これに対応して国内法が制定され89年7月よりCFC-113を含む5種の特定フロンの規制が開始された。さらに、昨年のモントリオール議定書締約国会議において、現行の規制をさらに加速し95年に50%削減、97年に85%削減、今世紀末までに特定フロンを含むCFC15種(洗浄剤として使われているCFC-112も含む)を全廃することが決議された。さらに、この規制を92年に見直すことも決まっている⁴⁾。

特定フロンの規制は、各種産業から一般消費者までを含む広範な分野に大きな影響を与えるが、中でもプリント基板、電子部品、精密機械部品などの洗浄剤として特定フロンの国内消費量の50%強を占めるCFC-113を使用しているエレクトロニクス産業、精密機械産業などへの影響は極めて大きい。

3.3 代替品の開発状況

現在までに、CFC-113の代替洗浄剤として水系、テルペンなどの炭化水素系、シリコン系、アルコール系、代替フロン系などが提案されている。以下、代表的な代替品について簡単に紹介するが、詳細は引用文献、開発メーカーのカタログなどを参照願いたい。

3.3.1 水系

水は、イオン性汚れ、水溶性フラックス、水溶性切削油に対して優れた洗浄力を有している。しかし、排水処理が必要である、表面張力が大きく細かい隙間などへ浸透しない、乾燥工程に工夫を

表 2 テルペン系洗浄剤バイオアクトEC-7の物性

外観		淡黄色透明
比重 (25℃)		0.840
凝固点 (℃)		-40
表面張力 (dyne/cm)		33
蒸 気 圧 (Torr)		1.6
沸点 (最低) (℃)		172
蒸気密度 (空気 = 1)		> 1
引火点 (℃)	COC	71
	TOC	47
水への溶解		懸濁
5 %pH		4 ~ 6

表 3 炭化水素系洗浄剤AXAREL®の物性

	AXAREL®38	AXAREL®52
沸点 (℃)	約200	
蒸気圧 (mmHg)	0.2	<0.1 @25℃
引火点 (℃)	72	99
粘度 (cps)	1.4	2.9 @25℃
表面張力 (dyne/cm)	28	27 @25℃
比重 @25℃	0.85	0.83
pH (5 %水溶液)		5 ~ 6
臭気		マイルド/低
芳香族含有率 (%)		0.2

要するなどの課題がある。表面張力を小さくするため、界面活性剤を添加することにより、洗浄能力を向上させることも可能であるが、逆に界面活性剤の除去に高度な洗浄が必要になる場合もある。一方、ロジン系フラックスや油脂などには、アルカリ洗浄剤を使用することによりこれらの汚れを除去できるが、排水処理、乾燥工程の課題は同様である。

3. 3. 2 炭化水素系

天然柑橘類から採れるd-リモネンと界面活性剤からなるテルペン系洗浄剤バイオアクト EC-7 が開発されている⁵⁾。表 2 にその特性を示す。ロジン系フラックスの洗浄力に優れ、表面張力も比較的小さく細かい隙間などの洗浄も可能といわれている。しかし、引火点が47℃と低いこと、臭気が強いく、仕上げに水洗が必要であり、そのため排水処理と乾燥工程に工夫を要するなどの課題がある。

他の炭化水素系溶剤と界面活性剤からなる洗浄剤が日米のメーカー数社から発表されている。米国で開発された代表的な洗浄剤の特性を表 3 に示す⁶⁾。AXAREL® 38はロジン系フラックス洗浄に、AXAREL® 52は金属洗浄などに適する。いずれも引火点を有すること、仕上げに水洗が必要であり、そのため排水処理と乾燥工程などが課題である。

3. 3. 3 シリコン系

シリコン系溶剤と界面活性剤からなる洗浄剤が開発されている⁷⁾。シリコン系洗浄剤には、水系のFRSと非水系のFRWがある。特性を表 4 に示す。FRSは不燃性で、油污れの洗浄などに適するようであるが、仕上げに水洗が必要であり、そのため排水処理と乾燥工程の開発などの課題がある。FRWは表面張力が小さく微細な部品などの洗浄が可能と考えられ、またロジン系フラックス洗浄用の製品も開発されている。しかし、引火点を有する、蒸気洗浄ができないなどの課題がある。最近、蒸気洗浄用のFRVが開発されており、

表 4 シリコン系洗浄剤テクノケアの物性

	FRS-1	FRS-2	FRS-3	FRW-1	FRW-13	FRW-14	FRW-15
外観	淡青色	淡黄色	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
引火点 (℃)	なし	なし	なし	55	55	60	60
比重 @25℃	1.01	1.00	1.11	0.96	0.96	0.95	0.95
粘度 (cps) @25℃	5	6	6	2.2	2.2	4.1	5.3
沸点 (℃)	101	101	102	176	176	176	178
凝固点 (℃)				17.6	17.6	10.5	7.0
凝固開始温度 (℃)	-1	0	-10				
表面張力 (dyne/cm, 25℃)	28	28	27	17	17	18.9	19.7
pH	10.5	8.5	13.6				
水との接触角 (°)				48	7	36	30
KB値				15	15	50	80
用途	一般洗浄	マイルド洗浄	強力洗浄	水切仕上洗浄	水置換洗浄	フラックス洗浄 脱脂洗浄	

表 5 フッ素系アルコール洗浄剤ペフォール™の物性

		ペフォール™ 5 P	ペフォール™ 5 P-W	ペフォール™ 5 P-X
成分組成		C ₃ F ₈ H ₂ OH (5 FP)	5 FP/水 共沸混合物	5 FP/界面活性剤
主な用途		水溶性フラックスの 洗浄, 脱水乾燥	水溶性フラックスの 洗浄, 脱水乾燥	ロジン系フラックスの 洗浄, 脱水乾燥
環境へ の影響	オゾン破壊指数	ゼロ	ゼロ	ゼロ
	温暖化指数	ゼロ (推定)	ゼロ (推定)	ゼロ (推定)
沸 点 (℃)		80.7	77.3	81
液比重 (25℃)		1.510	1.466	1.405
粘度 (25℃ cp)		2.82	2.73	4.85
表面張力(25℃ dyne/cm)		19	22	18
蒸発速度 (CCl ₄ =100)		43	34	47
KB値		36	33	43
水の溶解度 (%)		11.8	6.6	10.2
引火点 (℃)		なし	なし	なし
化審法官報番号		2-3364	2-3364	2-3364/認可品

沸点の異なる 2 種があり、ともに不燃性で化学的に不活性であるが、油脂などの溶解力に乏しく FRW の仕上げ洗浄に用いられるとのことである。

3. 3. 4 アルコール系

アルコール系洗浄剤は、エタノール、IPA などの低級アルコール、高級アルコールおよびフッ素系アルコールの 3 種に分けられる。

エタノール洗浄は、通産省の委託によりアルコール協会が評価・開発を行っている⁸⁾。エタノール、IPA とも引火点が 10℃ 程度と低いため、防爆対策などが開発の大きなポイントであろう。

高級アルコール系洗浄剤は、ロジン系フラックスをよく溶かす洗浄剤として開発された⁹⁾。表面張力は 30dyne/cm 弱と比較的小さく、引火点も品種により 118～222℃ と比較的高い。しかし、仕上げに水洗が必要であり、そのため排水処理と乾燥工程などに開発のポイントがある。

フッ素系アルコール洗浄剤として 5 フッ化プロパノール (5 FP) およびこれをベースとしたものが開発されている¹⁰⁾。特性を表 5 に示す。5 FP は、不燃性で、蒸気洗浄も可能であり、表面張力が小さいので微細な部分の洗浄が可能と考えられる。しかし、水溶性であるため使用液の水分離工程に工夫を要するといった課題があり、またナイロン、ABS などのプラスチックを溶解する欠点を有している。5 P-X は、界面活性剤を添加し

ロジン系フラックスの洗浄用に開発されたものである。

3. 3. 5 代替フロン系

代替フロン系洗浄剤には、大きく分けて炭素数が 2 個のエタン系と 3 個のプロパン系がある。

エタン系代替フロンとしては、主としてウレタン樹脂の発泡剤として用いられている CFC-11 の代替フロン HCFC-123 および HCFC-141b を用いたものであり、表 6 に物性を示す⁶⁾。KCD-9450 は HCFC-141b と HCFC-123 からなる共沸様混合物であり、金属洗浄に適し、KCD-9434 は HCFC-141b、HCFC-123 およびメタノールからなる共沸様混合物であり、ロジン系フラックスの洗浄に適する。これらはいずれも表面張力および粘度が小さく細かい隙間を洗浄するのに適し、さらに洗浄力も CFC-113 より高い。しかし、プラスチックおよびエラストマーへ与える影響は CFC-113 より一般に高いようである。また、沸点がいずれも 30℃ 程度であり CFC-113 用洗浄機の改良 (フリーボードを大きくする、コンデンサー温度を低くするなど) が必要であると考えられる。

プロパン系代替フロンとして、CFC-113 と極めて近い性質を有する HCFC-225 が開発されている^{11), 12)}。物性を表 7 に示す。HCFC-225ca および 225cb はいずれも C₃HCl₂F₅ の組成からなる異性体であり、不燃性で、沸点は HCFC-225ca が 51℃、

表6 代替フロン系洗浄剤KCD-9450/9434の物性

物 性	KCD-9450	KCD-9434
オゾン破壊係数	0.05	0.07
沸 点 (°C)	29.2	30.0
液 密 度 (g/mL) @25°C	1.372	1.28
蒸 気 圧 (kg/cm ²) @25°C	0.915	0.893
表面張力 (dyne/cm) @25°C	17.3	19
蒸発潜熱 (cal/g) @b. p.	44.0	51.4
液 比 熱 (cal/g・°C) @20°C	0.255	0.242
粘 度 (cps) @25°C	0.42	0.42
水の溶解度 (wt%) @24°C	0.06	
水への溶解度 (wt%) @24°C	0.30	
燃焼範囲	なし	なし
許容濃度TWA値 (PPM)	100 (AEL)	105 (AEL)

※AELはDu Pont 社内の許容濃度

表7 代替フロン系洗浄剤HCFC-225ca/225cbの物性

項 目	HCFC-225ca	HCFC-225cb	CFC-113
構造式	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	CClF ₂ CF ₂ CHClF	CCl ₂ FCClF ₂
分子量	202.94	202.94	187.38
沸 点 (°C)	51.1	56.1	47.6
凝固点 (°C)	-94	-97	-35
密 度 (g/cm ³) @25°C	1.55	1.56	1.57
粘 度 (cps) @25°C	0.58	0.60	0.68
表面張力 (dyne/cm) @25°C	15.8	16.7	17.3
蒸発速度 (エーテル=100)	101	84	123
蒸発潜熱 (cal/g)	33	33	34
KB値	34	30	31
引火性	なし	なし	なし
オゾン破壊係数*	0.01~0.04	0.01~0.04	0.8~0.9

* 旭硝子側推算値

225cbが56°CでCFC-113とほぼ同じ領域にあり、溶解力の指標であるKB値もCFC-113とほとんど同一であり、バランスのとれた洗浄力を有することを示している。また、表面張力も小さく、フロン系洗浄剤の特徴である浸透力も十分備えている。さらに、蒸発潜熱もCFC-113とほとんど同一であり、少ないエネルギーで蒸気洗浄が可能であり、かつ乾燥が容易であることがわかる。プラスチックなどへの影響もCFC-113とほとんど変わらず、現行の洗浄機がそのまま使えるいわゆる“Drop-in Replacement”が可能な代替品であると考えられる。

代替フロン系洗浄剤については、その各種毒性などの安全性につき、国際的な評価機関である代替フロン国際共同安全性試験 (PAFT: Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing) で評価が行われている。これまでの評価においては、いずれの代替フロンについても特に問題とな

る結果はでておらず比較的安全に使用できると考えられるが、最終的にはすべての評価結果が得られてから、判断する必要がある。

一方、代替フロン系洗浄剤の環境への影響評価についても、国際的な評価機関である代替フロン国際共同環境影響調査 (AFEAS: Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) にて評価が行われており、92年には、その結果が明らかになる計画である。

4. おわりに

有機溶剤系洗浄剤は、各種産業分野の洗浄に不可欠であり、規制に対応して各種の代替品が開発されている。代替品の選定に当たっては、その用途、目的、被洗物の種類などを充分勘案するとともに、温暖化を含めた地球環境保護のためにもエネルギー消費の少ない性能の優れたものを選ぶこ

とが望ましいと考えられる。本稿がその一助になれば幸いである。

(1991-2-21 受理)

参考文献

- 1) 北 俊英 ; 洗淨設計, Autumn, 40 (1989)
 - 2) 浅原照三 他編 ; 溶剤ハンドブック (講談社, 1976)
 - 3) M. J. Molina, F. S. Rowland ; Nature, **249**, 810 (1974)
 - 4) 新階 央 ; PPM, Sept., 51 (1990)
 - 5) M. E. Hayes ; Proc. NEPCON West, 35 (1988)
 - 6) 大塚宣文 ; PPM, Jan., 62 (1991)
 - 7) 冠木公明, 小国尚之, 今城康隆 ; エレクトロニクス実装技術, **7**, (2), 52 (1991)
 - 8) 山中唯義 ; PPM, Sept., 42 (1989)
 - 9) 千原真知夫 ; 洗淨設計, Summer, 10 (1990)
 - 10) 古高靖久 ; 洗淨設計, Summer, 16 (1990)
 - 11) 森川眞介 ; 化学, **45**, (2), 88 (1990)
 - 12) 北村健郎 ; 潤滑通信, Dec., No.292, 21 (1990)
- ~~~~~