



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 441 663 A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91400008.8**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup> : **C11D 7/50, C23G 5/028**

㉒ Date de dépôt : **03.01.91**

③⑩ Priorité : **07.02.90 FR 9001395**

④③ Date de publication de la demande :  
**14.08.91 Bulletin 91/33**

⑥④ Etats contractants désignés :  
**BE DE ES FR GB IT NL**

⑦① Demandeur : **ATOCHEM**  
**4 & 8, Cours Michelet La Défense 10**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

⑦② Inventeur : **Desbiendras, Daniel**  
**7 Rue Maurice Ravel**  
**F-93430 Villetaneuse (FR)**  
Inventeur : **Martin, Jean-Jacques**  
**15 Avenue Vitel**  
**F-92270 Bois-Colombes (FR)**  
Inventeur : **Michaud, Pascal**  
**35 Boulevard Pasteur**  
**F-95210 Saint-Gratien (FR)**

⑦④ Mandataire : **Leboulenger, Jean et al**  
**ATOCHEM Département Propriété Industrielle**  
**Cédex 42- La Défense 10**  
**F-92091 Paris la Défense (FR)**

⑤④ **Composition nettoyante à base de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de formiate de méthyle.**

⑤⑦ Pour remplacer les compositions de nettoyage à base de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F113), l'invention propose une composition comprenant en poids 55 à 80 % de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (F141b) et 45 à 20 % de formiate de méthyle. Ces deux composés forment un azéotrope positif (Eb. = 28,4°C à la pression normale).

La composition, éventuellement stabilisée, peut être utilisée pour le nettoyage de surfaces solides, en particulier pour le défluxage des circuits imprimés et pour le dégraissage de pièces mécaniques.

EP 0 441 663 A1

**COMPOSITION NETTOYANTE A BASE DE 1,1-DICHLORO-1-FLUOROETHANE ET DE FORMIATE DE METHYLE**

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures chlorofluorés et a plus particulièrement pour objet une nouvelle composition présentant un azéotrope et utilisable comme agent de nettoyage et de dégraissage de surfaces solides, en particulier dans le défluxage et le nettoyage à froid de circuits imprimés.

Le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation F113) est largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage des surfaces solides. Outre son application en électronique au nettoyage des flux de soudure pour éliminer le flux décapant qui adhère aux circuits imprimés, on peut mentionner ses applications au dégraissage de pièces métalliques lourdes et au nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire ou aérospatial. Dans ses diverses applications, le F113 est le plus souvent associé à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), de préférence sous forme de mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques qui ne démixent pas et qui, employés au reflux, ont sensiblement la même composition dans la phase vapeur que dans la phase liquide.

Cependant, le F113 fait partie des chlorofluorocarbures complètement halogénés qui sont actuellement suspectés d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique.

Pour contribuer à résoudre ce problème, la présente invention propose de remplacer les compositions à base de F113 par une nouvelle composition à base de formiate de méthyle et de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane. Ce dernier composé, connu dans le métier sous la désignation F141b, est pratiquement dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

La composition à utiliser selon l'invention comprend de 55 à 80 % en poids de F141b et de 20 à 45 % de formiate de méthyle. Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 28,4°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar) et la composition selon l'invention a un comportement pseudo-azéotrope, c'est-à-dire que la composition des phases vapeur et liquide est sensiblement la même, ce qui est particulièrement avantageux pour les applications visées. De préférence, la teneur en F141b est choisie entre 61 et 65 % en poids et celle de formiate de méthyle entre 35 et 39 % en poids.

L'azéotrope F141b/formiate de méthyle est un azéotrope positif puisque son point d'ébullition (28,4°C) est inférieur à ceux des deux constituants (F141b : 32°C ; formiate de méthyle : 31,7°C).

Comme dans les compositions connues à base de F113, la composition selon l'invention peut être avantageusement stabilisée contre l'hydrolyse et/ou les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, le nitrométhane, l'oxyde de propylène ou un mélange de ces composés, la proportion de stabilisant pouvant aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total : F141b - formiate de méthyle.

La composition selon l'invention peut être utilisée dans les mêmes applications et selon les mêmes techniques que les compositions antérieures à base de F113.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

**EXEMPLE 1 : MISE EN EVIDENCE DE L'AZEOTROPE**

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g de formiate de méthyle et 100 g de F141b. Le mélange est ensuite mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre. Au palier de température (28,4°C), on prélève une fraction (environ 50 g) et on l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope F141b/formiate de méthyle.

	COMPOSITION (% poids)	
	F141b	HCOOCH <sub>3</sub>
Mélange initial	50	50
Fraction prélevée	63,5	36,5

### EXEMPLE 2 : VERIFICATION DE LA COMPOSITION AZEOTROPIQUE

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller adiabatique (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 64 % en poids de F141b et 36 % en poids de formiate de méthyle. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre, puis on soutire une fraction d'environ 50 g et on procède à son analyse par chromatographie en phase gazeuse ainsi que celle du pied de distillation. Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la présence d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition est inférieur à ceux des deux constituants purs : F141b et formiate de méthyle.

	COMPOSITION (% poids)	
	F141b	HCCOCH <sub>3</sub>
Mélange initial	64	36
Fraction recueillie	64	36
Pied de distillation	64,1	35,9
Température d'ébullition corrigée pour 1,013 bar : 28,4°C		

Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne d'aussi bons résultats que les compositions à base de F113 et de méthanol.

### EXEMPLE 3 : COMPOSITION STABILISEE AU NITROMETHANE

Dans une cuve de nettoyage à ultra-sons, on introduit 150 g d'un mélange contenant en poids 64 % de F141b, 35,92 % de formiate de méthyle, et 0,08 % de nitrométhane comme stabilisant. Après avoir mis le système à reflux pendant une heure, on prélève un aliquat de la phase vapeur. Son analyse par chromatographie en phase gazeuse montre la présence de nitrométhane ce qui indique que le mélange est stabilisé dans la phase vapeur.

	COMPOSITION (% poids)		
	F141b	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
Mélange initial	64	35,92	0,08
Phase vapeur	64	35,98	0,02

**EXEMPLE 4 : COMPOSITION STABILISEE A L'OXYDE DE PROPYLENE**

Si on répète l'exemple 3 en remplaçant le nitrométhane par l'oxyde de propylène, on obtient les résultats suivants :

	COMPOSITION (% poids)		
	F141b	HCOOCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Mélange initial	63,7	36,2	0,1
Phase vapeur	63,82	36,1	0,08

**EXEMPLE 5 : COMPOSITION BISTABILISEE**

On répète l'exemple 3 en utilisant 0,1 % de nitrométhane et 0,1 % d'oxyde de propylène. On obtient les résultats suivants :

	COMPOSITION (% poids)			
	F141b	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Mélange initial	63,5	36,3	0,1	0,1
Phase vapeur	63,9	36	0,02	0,08

**EXEMPLE 6 : NETTOYAGE DE FLUX DE SOUDURE**

Dans une cuve à ultra-sons Annemasse, on introduit 200 g de la composition azéotrope F141b/formiate de méthyle, puis on porte le mélange à la température d'ébullition.

Des plaques de verre, enduites de flux de soudure et recuites à l'étuve pendant 30 secondes à 220°C, sont plongées durant 3 minutes dans le liquide à l'ébullition sous ultra-sons, puis rincées dans la phase vapeur pendant 3 minutes.

Après séchage à l'air, une visualisation en lumière rasante révèle l'absence totale de résidu de flux de soudure. On a ainsi obtenu le même résultat qu'avec une composition F113-méthanol (93,7 %-6,3 %).

**Revendications**

- 5
1. Composition nettoyante comprenant en poids de 55 à 80 % de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de 45 à 20 % de formiate de méthyle.
  2. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 61 à 65 % de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de 39 à 35 % de formiate de méthyle.
- 10
3. Composition selon la revendication 2 sous forme d'azéotrope bouillant à 28,4°C à la pression normale.
  4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant en outre au moins un stabilisant.
- 15
5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le stabilisant est le nitrométhane, l'oxyde de propylène ou un mélange de ces composés.
  6. Composition selon la revendication 4 ou 5, dans laquelle la proportion de stabilisant est de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de formiate de méthyle.
- 20
7. Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6 au nettoyage des surfaces solides.
  8. Application selon la revendication 7 au défluxage des circuits imprimés et au dégraissage des pièces mécaniques.
- 25

30

35

40

45

50

55