



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 456 551 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91401135.8**

(51) Int. Cl.⁵ : **C11D 7/50, C23G 5/028**

(22) Date de dépôt : **29.04.91**

(30) Priorité : **10.05.90 FR 9005807**

(43) Date de publication de la demande :
13.11.91 Bulletin 91/46

(84) 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
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42 (FR)

(54) **Composition nettoyante à base de 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro-propane et de méthyl tert-butyl éther.**

(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 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro propane (225 ca) et 45 à 20 % de méthyl tert-butyl éther. Ces deux composés forment un azéotrope négatif (Eb. = 59,9°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 0 456 551 A1

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 démixtent 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 méthyl tert-butyl éther (ci-après MTBE) et de 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro-propane. Ce dernier composé, connu dans le métier sous la désignation 225ca, 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 225ca et de 20 à 45 % de MTBE. Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 59,9°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar) et la composition selon l'invention a un comportement pseudo-azéotropique, 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 225ca est choisie entre 62 et 67 % en poids et celle de MTBE entre 38 et 33 % en poids.

L'azéotrope 225ca/MTBE est un azéotrope négatif puisque son point d'ébullition (59,9°C) est supérieur à ceux des deux constituants (225ca : 51,1°C ; MTBE : 54°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 : 225ca + MTBE.

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 MTBE et 100 g de 225ca. Le mélange est ensuite mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre. Au palier de température (59,9°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 225ca/MTBE.

	COMPOSITION (% poids)	
	225ca	MTBE
Mélange initial	50	50
Fraction prélevée	64,5	35,5

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 64,5 % en poids de 225ca et 35,5 % en poids de MTBE. 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 négatif puisque son point d'ébullition est supérieur à ceux des deux constituants purs : 225ca et MTBE.

5

10

15

20

	COMPOSITION (% poids)	
	225ca	MTBE
Mélange initial	64,5	35,5
Fraction recueillie	64,5	35,5
Pied de distillation	64,4	35,6
Température d'ébullition corrigée pour 1,013 bar : 59,9°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.

25

EXEMPLE 3 : NETTOYAGE DE FLUX DE SOUDURE

Dans une cuve à ultra-sons Annemasse, on introduit 200 g de la composition azéotropique 225ca/MTBE, puis on porte le mélange à la température d'ébullition.

30

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 ultrasons, 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 %).

35

Revendications

40

1. Composition nettoyante comprenant en poids de 55 à 80 % de 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro-propane et de 45 à 20 % de méthyl tert-butyl éther.

2. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 62 à 67 % de 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro-propane et de 38 à 33 % de méthyl tert-butyl éther.

45

3. Composition selon la revendication 2 sous forme d'azéotrope bouillant à 59,9°C à la pression normale.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant en outre au moins un stabilisant.

50

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 1,1,1,2,2-pentafluoro-3,3-dichloro-propane et de méthyl tert-butyl éther.

55

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.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1135

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 347 924 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) * page 2, ligne 40 *	1	C 11 D 7/50 C 23 G 5/028
A	EP-A-0 258 079 (ATOCHM) ---	1	
A	FR-A-2 128 555 (IMPERIAL CHEM. IND. LTD.) -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 11 D 7/50 C 23 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1991	Examinateur PELLI-WABLAT B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)