



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 609 125 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94400141.1**

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

(22) Date de dépôt : **24.01.94**

(30) Priorité : **27.01.93 FR 9300781**

(43) Date de publication de la demande :
03.08.94 Bulletin 94/31

(84) Etats contractants désignés :
BE ES FR GB IE IT

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

(72) Inventeur : **Michaud, Pascal**
35 Boulevard Pasteur
F-95210 Saint-Gratien (FR)
Inventeur : **Desbiendras, Daniel**
7 Rue Maurice Ravel
F-93430 Villetaneuse (FR)

(74) Mandataire : **Leboulenger, Jean**
Elf Atochem S.A.
Département Propriété Industrielle, Cedex 42 -
La Défense 10
F-92091 Paris la Défense (FR)

(54) **Composition de nettoyage stabilisée à base de 1,1-dichloro-1-fluoréthane et de méthanol.**

(57) On utilise le diméthoxyméthane ou le 1,3-dioxolane comme stabilisant d'une composition à base de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de méthanol, destinée au nettoyage de surfaces solides.

EP 0 609 125 A1

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures chlorofluorés et a plus particulièrement pour objet une composition stabilisée à base de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de méthanol, utilisable comme agent de nettoyage et de dégraissage de surfaces solides, en particulier dans le défluxage des circuits imprimés et le dégraissage de pièces mécaniques.

5 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. Il fait cependant partie des chlorofluorocarbures perhalogénés (CFC) suspectés d'attaquer et de dégrader l'ozone stratosphérique, et devra donc à brève échéance être remplacé par des substituts ayant peu ou pas d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone, tel que le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

10 Ce dernier composé, connu dans le métier sous la désignation F141b, présente comme le F113 l'avantage de former avec le méthanol une composition azéotropique particulièrement utile pour les opérations de nettoyage (brevets EP 325 265, US 4 842 764 et JP 2 273 632).

15 Que l'hydrocarbure chlorofluoré associé au méthanol soit le F113 ou le F141b, il est nécessaire de stabiliser la composition azéotropique pour éviter une attaque des métaux par le méthanol conduisant à la formation d'hydrogène. Le nitrométhane est habituellement utilisé pour stabiliser la composition azéotropique F113-méthanol et ce même composé a aussi été proposé dans le brevet US 4 816 174 comme stabilisant de la composition azéotropique F141b-méthanol. Comme autres composés susceptibles d'être utilisés pour stabiliser cette composition azéotropique, le brevet US 4 842 764 mentionne les amines secondaires et tertiaires, les oléfines et cyclooléfines, les oxydes d'alkylène, les sulfoxydes, les sulfones, les nitrites et nitriles, et les alcools 20 ou éthers acétyléniques.

25 Le document JP 2 273 632 précité indique, sans préciser leur rôle, que d'autres constituants peuvent être ajoutés à la composition azéotropique F141b-méthanol et, à ce titre, énumère divers composés incluant des éthers comme le méthylcellosolve, le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane. Ces deux derniers éthers ont par ailleurs été étudiés, en même temps qu'une soixantaine d'autres composés de nature très diverse, comme 30 inhibiteurs de la réaction de l'aluminium avec les solvants chlorés tels que le 1,1-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,2-trichloroéthane ou le mélange 10/90 toluène/dichlorométhane (W. L.Archer, "Comparison of chlorinated solvent-aluminium reaction inhibitors", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.18 (2) 1979, 131-135).

35 Il a maintenant été trouvé que le diméthoxyméthane et le 1,3-dioxolane sont d'excellents stabilisants des compositions F141b-méthanol. Ils permettent en effet d'inhiber la réaction du méthanol avec les métaux légers tels que l'aluminium et le magnésium (très sensible) et présentent à cet égard un comportement très différent de celui de composés très voisins tels que le diméthoxyéthane, le diéthyléther, le méthyl tert-butyl éther, le furane et le tétrahydrofurane.

40 L'invention a donc pour objet une composition de nettoyage à base de F141b et de méthanol, caractérisée en ce qu'elle contient, à titre de stabilisant, de 0,01 à 1 % (de préférence 0,1 à 0,5 %) de diméthoxyméthane ou de 1,3-dioxolane par rapport au poids total de méthanol et de F141b.

Dans les compositions selon l'invention, la proportion pondérale de méthanol est avantageusement comprise entre 0,2 et 10 % et celle de F141b entre 99,8 et 90 %. Une composition plus particulièrement préférée est celle dans laquelle les proportions respectives de méthanol et de F141b correspondent sensiblement 45 à la composition azéotropique, c'est à dire 3 à 5 % de méthanol et 97 à 95 % de F141b.

Les compositions selon l'invention ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination et peuvent donc être employées sans danger dans les machines habituellement utilisées pour le nettoyage des flux de soudure, le dégraissage de pièces métalliques lourdes ou le nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire ou aérospatial.

45 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

50 On prépare une composition selon l'invention en ajoutant 0,2 % en poids (soit 12 g) de 1,3-dioxolane à 5 litres de mélange azéotropique F141b-méthanol (96 % de F141b et 4 % de méthanol), puis on introduit cette composition dans une petite machine de nettoyage BRANSON et la porte au reflux pendant 4 heures pour que le système soit en équilibre.

55 On prélève alors un aliquot du retour des condensats et on l'analyse par chromatographie en phase vapeur. L'examen des résultats rapportés dans le tableau suivant montre la présence de 1,3-dioxolane dans la fraction recueillie, ce qui indique que la composition selon l'invention est également stabilisée en phase vapeur.

	COMPOSITION (% poids)			
	F141b	Méthanol	1,3-dioxolane	
5	Mélange initial	95,8	4	0,2
	Fraction receuillie	96,08	3,8	0,12

10 **EXEMPLE 2**

On répète l'exemple 1 en remplaçant les 12 g de 1,3-dioxolane par 24 g de diméthoxyméthane (0,4 % en poids). Après 4 heures de reflux pour que le système soit en équilibre, l'analyse d'une fraction des retours des condensats par chromatographie en phase gazeuse indique que la phase vapeur est stabilisée.

	COMPOSITION (% poids)			
	F141b	Méthanol	diméthoxyméthane	
15	Mélange initial	95,62	3,98	0,40
20	Fraction recueillie	95,77	3,99	0,24

25 **EXEMPLE 3**

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml de la composition de l'exemple 1 et 0,25 g de magnésium activé, puis on porte le mélange au reflux. Après une semaine de reflux, l'analyse de la composition ne révèle aucune différence par rapport à la composition initiale, démontrant ainsi l'effet inhibiteur du 1,3-dioxolane sur la réaction du magnésium et du méthanol.

30 Il en est de même si l'on remplace le 1,3-dioxolane par la même proportion de diméthoxyméthane. Au contraire, si l'on remplace le 1,3-dioxolane par la même proportion de méthyl tert-butyléther, de furane, de diéthyléther, de diméthoxyéthane ou de tétrahydrofurane, la réaction entre le magnésium et le méthanol démarre au reflux.

35 **EXEMPLE 4**

Dans une petite machine de laboratoire mono-cuve équipée d'un générateur d'ultrasons, on introduit 125 ml de la composition de l'exemple 1, puis on porte le liquide à l'ébullition.

40 Cinq circuits tests normalisés (modèle IPC-B-25), enduits de flux de soudure à base colophane (flux R8F de la Société ALPHAMETAL), recuits à 230°C pendant 30 secondes et refroidis, sont immergés durant 3 minutes dans le liquide à l'ébullition sous ultrasons, puis rincés dans la phase vapeur pendant 3 minutes.

Après séchage à l'air, la qualité du nettoyage est évaluée en déterminant le taux de résidu ionique selon la procédure normalisée IPC-TM 650 n°2.3.25 et 2.3.26 et selon la norme MIL-STD-2000. La valeur obtenue, 1,87 µg éq.NaCl/cm², est très inférieure au seuil (2,5 µg éq. NaCl/cm²) toléré dans le domaine de l'électronique.

45 **EXEMPLE 5**

On répète l'exemple 4, mais avec la composition de l'exemple 2 stabilisée au diméthoxyméthane.

Le taux de résidu ionique est alors de 1,86 µg éq. NaCl/cm².

50

Revendications

1. Composition de nettoyage à base de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et de méthanol, caractérisée en ce qu'elle contient, à titre de stabilisant, de 0,01 à 1 % de diméthoxyméthane ou de 1,3-dioxolane par rapport au poids total de méthanol et de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la proportion de diméthoxyméthane ou de 1,3-dioxo-

l'ane est comprise entre 0,1 et 0,5 %.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le méthanol représente 0,2 à 10 %, de préférence 3 à 5 %, du poids total de méthanol et de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.
- 5 4. Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 3 au nettoyage de surfaces solides.
5. Application selon la revendication 4 au défluxage des circuits imprimés et au dégraissage des pièces mécaniques.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 94 40 0141

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)
X	US-A-5 137 651 (L.M. STACHURA ET AL.) * colonne 9, ligne 39 - ligne 42; revendications 7,12 *	1-5	C11D7/50 C23G5/028
X	WO-A-92 10453 (ALLIED-SIGNAL) * page 7, ligne 15 - ligne 24 * * page 9, ligne 27 - page 10, ligne 29; revendications 1,6; exemple 27 *	1,2,4,5	
P,X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-232280 & JP-A-5 155 791 (CENTRAL GLASS CO LTD) 22 Juin 1993 * abrégé *	1,2,4,5	
A	US-A-5 124 063 (P.B. LOGSDON ET AL) * colonne 17, ligne 37 - colonne 18, ligne 28; revendications 1,2,20-31 *	1-5	
A	WO-A-89 10984 (ALLIED-SIGNAL) * revendications; exemple 3 *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
D	& US-A-4 816 174 (E.A. LUND ET AL.)		C11D C23G
D,A	EP-A-0 325 265 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * revendications *	1-5	
D,A	US-A-4 842 764 (E.A. LUND ET AL.) * colonne 6, ligne 25 - ligne 41; revendications *	1-5	
A	WO-A-91 13969 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * revendication 1; exemples *	1-5	
A	WO-A-91 13144 (ALLIED-SIGNAL) * page 23, ligne 16 - ligne 30; exemples *	1-5	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	29 Avril 1994	Grittern, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 94 40 0141

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US-A-4 016 215 (S. OTSUKI) * revendications 1-3; exemple 6 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	29 Avril 1994	Gittern, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			