

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 618 288 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **94200718.8**

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

(22) Date de dépôt: **21.03.94**

(30) Priorité: **31.03.93 BE 9300313**

(43) Date de publication de la demande:  
**05.10.94 Bulletin 94/40**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Demandeur: **SOLVAY (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles (BE)**

(72) Inventeur: **Pennetreau, Pascal**  
**Avenue Baudouin 19**  
**B-1330 Rixensart (BE)**

(74) Mandataire: **Anthoine, Paul et al**  
**SOLVAY S.A.**  
**Département de la Propriété Industrielle,**  
**Rue de Ransbeek, 310**  
**B-1120 Bruxelles (BE)**

(54) **Compositions comprenant du pentafluorobutane et utilisation de ces compositions.**

(57) L'invention concerne des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de l'éthanol. Ces compositions sont utilisables notamment comme solvant pour le nettoyage de composants électroniques et pour le dégraissage des métaux.

**EP 0 618 288 A1**

L'invention concerne des compositions comprenant du pentafluorobutane et l'utilisation de ces compositions, notamment comme agent de nettoyage et/ou de séchage de surfaces solides.

Les hydrocarbures chlorofluorés complètement halogénés (CFC), tels que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113), sont largement utilisés comme solvants dans l'industrie pour le dégraissage et le nettoyage de surfaces diverses, particulièrement pour des pièces solides de forme compliquée et difficiles à nettoyer. Ces solvants peuvent être mis en oeuvre de différentes manières, principalement à froid ou à chaud.

Des compositions à base de CFC-113 sont aussi classiquement utilisées comme agent dessicatif, afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de pièces solides.

Toutefois, le CFC-113, de même que d'autres chlorofluoroalcanes complètement halogénés, est aujourd'hui suspecté de provoquer des problèmes d'environnement, d'une part dans le cadre de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et d'autre part, dans le cadre du réchauffement de l'atmosphère (effet de serre).

En conséquence, il y a actuellement un besoin urgent de trouver de nouvelles compositions, n'ayant pas d'influence néfaste sur la couche d'ozone.

A cette fin, un certain nombre de compositions azéotropiques à base d'hydrofluoroalcanes ont été récemment proposées. En particulier, la demande de brevet EP-A-0512885 (ELF ATOCHEM) propose une composition azéotropique comprenant en poids 93 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFA-365mfc) et de 7 à 1 % de méthanol.

Un des objets de la présente invention est de fournir d'autres compositions formant éventuellement des azéotropes ou des pseudo-azéotropes, qui soient particulièrement performantes lorsqu'elles sont utilisées comme agent de nettoyage dans des procédés de nettoyage par solvant. L'invention a encore pour objet de telles compositions possédant des propriétés particulièrement adaptées au nettoyage des cartes de circuits imprimés. Un autre objet de l'invention est de fournir de telles compositions dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de la couche d'ozone, compositions dès lors utilisables en remplacement des solvants à base de chlorofluoroalcanes complètement halogénés.

La présente invention concerne dès lors des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de l'éthanol.

Les teneurs en 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et en éthanol dans les compositions selon l'invention peuvent varier dans de larges mesures, selon l'utilisation envisagée.

Généralement, les compositions selon l'invention contiennent au moins 75 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Elles en contiennent avantageusement au moins 85 % en poids. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent au moins 90 %. Elles peuvent en contenir jusqu'à 99,995 % en poids. Le plus souvent, elles en contiennent au plus 99,9 % en poids, de préférence au plus 99,7 % en poids.

Les compositions selon l'invention contiennent de 0,005 à 25 % en poids d'éthanol. De préférence, elles en contiennent de 0,02 à 15 %. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent de 0,2 à 10 %.

Le point d'ébullition du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane à pression atmosphérique est d'environ 40 °C (39,9 °C à 995 mbar). En ce qui concerne son impact sur l'environnement, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane apparaît particulièrement intéressant, puisqu'en raison de l'absence de chlore dans sa structure moléculaire, il présente un potentiel de destruction de l'ozone nul.

Divers additifs peuvent éventuellement être présents dans les compositions selon l'invention. Les compositions selon l'invention peuvent ainsi contenir des stabilisants, des agents tensioactifs ou tous autres additifs permettant d'améliorer les performances des compositions selon l'invention lors de leur utilisation. La nature et la quantité de ces additifs sont fonction de l'utilisation envisagée et sont aisément définies par l'homme du métier. En règle générale, la quantité d'additifs présente dans les compositions selon l'invention ne dépasse pas environ 20 % du poids de la composition, le plus souvent pas plus de 10 %.

Dans les compositions selon l'invention, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol présentent la particularité de former des mélanges azéotropiques binaires. Une composition selon l'invention qui est préférée est dès lors celle qui contient le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

Fondamentalement, l'état thermodynamique d'un fluide est défini par quatre variables interdépendantes : la pression (P), la température (T), la composition de la phase liquide (X) et la composition de la phase gazeuse (Y). Un azéotrope vrai est un système particulier à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est exactement égal à Y. Un pseudo-azéotrope est un système à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est substantiellement égal à Y. En pratique, cela signifie que les constituants de tels systèmes azéotropiques et pseudo-azéotropiques ne peuvent pas être séparés facilement par distillation et dès lors leur

composition reste constante dans les opérations de nettoyage par solvant, ainsi que dans les opérations de récupération de solvants usagés par distillation.

Aux fins de la présente invention, on entend, par azéotrope ou pseudo-azéotrope, un mélange de deux ou plusieurs constituants dont le point d'ébullition (à une pression donnée) diffère du point d'ébullition de l'azéotrope vrai de 0,5 °C au maximum, ou encore dont la tension de vapeur (à une température donnée) diffère de celle de l'azéotrope vrai de 10 mbar au maximum.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange contient de 0,25 à 7,5 g d'éthanol pour 100 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope lorsque leur mélange contient de 0,5 à 7 g d'éthanol pour 100 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Sous une pression de 995 mbar, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 98,4 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'environ 1,6 % en poids d'éthanol constitue un azéotrope vrai, dont le point d'ébullition est d'environ 39,2 °C. Cette composition est tout particulièrement préférée.

Les compositions selon l'invention sont en outre inertes à l'encontre des différents types de surfaces à traiter, que celles-ci soient en métal, en plastique ou en verre.

Les compositions selon l'invention conviennent dès lors pour toute opération de nettoyage d'objets solides, soit simplement par immersion des objets à nettoyer dans une telle composition, soit par lavage des objets avec un chiffon, une éponge ou un matériau absorbant souple analogue, imprégné de ladite composition.

Elles trouvent également une application dans les techniques de nettoyage ou de dégraissage mettant en oeuvre une évaporation ou une distillation.

Des compositions conformes à l'invention particulièrement avantageuses pour cette application sont celles dans lesquelles l'éthanol est présent en une quantité réglée pour former un azéotrope ou pseudo-azéotrope avec le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Ces compositions possèdent en effet la propriété de ne pas se séparer en leurs constituants par évaporation ou par distillation.

L'invention concerne dès lors également l'utilisation des compositions selon l'invention, comme agent de nettoyage, solvant, dégraissant, défluxant ou dessicant.

L'invention concerne notamment l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent dégraissant de surfaces solides.

L'invention concerne en particulier l'utilisation des compositions selon l'invention comme solvant pour le dégraissage de surfaces à la vapeur. Dans sa forme la plus simple, le dégraissage à la vapeur consiste en l'exposition, à température ambiante, de la surface à nettoyer, à la vapeur du solvant porté à ébullition. En se condensant sur la surface, la vapeur du solvant élimine les graisses et toutes autres contaminations, par dissolution.

Pour les salissures plus difficiles à éliminer, nécessitant un traitement à température élevée afin d'améliorer le pouvoir nettoyant du solvant, ou pour les grandes installations de nettoyage dans lesquelles le nettoyage de pièces métalliques ou d'assemblages doit être réalisé efficacement et rapidement, l'opération de dégraissage à la vapeur consiste, classiquement, d'abord en l'immersion de la pièce à nettoyer dans un ou plusieurs bains contenant le solvant liquide à la température d'ébullition, éventuellement conjuguée à un traitement par des ultrasons, ce qui élimine la majeure partie des salissures, et finalement en l'exposition de la pièce à la vapeur du solvant qui, en se condensant à la surface de celle-ci, réalise un rinçage final. Eventuellement, cette dernière étape peut être précédée d'une aspersion de la pièce par du solvant liquide. Les compositions comprenant un azéotrope ou pseudo-azéotrope entre le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol sont particulièrement bien adaptées à servir de solvant dans ces procédés de nettoyage.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés contaminées par un flux décapant et ses résidus, c'est-à-dire pour éliminer de la surface de ces cartes le flux décapant utilisé dans l'étape de soudure des composants électroniques et des résidus de ce flux. Le nettoyage de pièces électroniques, notamment le défluxage des cartes de circuits imprimés constitue une opération de nettoyage particulièrement importante d'un point de vue industriel et de plus en plus délicate à réaliser en raison de l'évolution actuelle vers des cartes de circuits imprimés de plus en plus complexes et de plus en plus denses en composants électroniques. Classiquement, les procédés de soudure des composants électroniques sur les cartes mettent en oeuvre le dépôt sur celles-ci, d'une pellicule d'un flux décapant, suivi du passage de la carte ainsi recouverte dans une brasure fondue. Le flux nettoie les parties métalliques conductrices et favorise l'adhérence de la brasure. Des flux de brasage classiques sont constitués de collophane, utilisée seule ou avec certains activants. Le brasage réalisé à température élevée provoque une dégradation au moins partielle du flux. Celui-ci et ses résidus sont éliminés de la surface des cartes de circuits imprimés de manière particulière-

ment efficace et sélective avec les compositions selon l'invention, même lorsque ces flux sont fortement activés. Les compositions selon l'invention possèdent en effet un pouvoir solvant élevé pour le flux et ses résidus sans cependant altérer le matériau constituant le support de la carte ni les composants électroniques disposés sur celle-ci. En outre, les compositions selon l'invention présentent des caractéristiques de viscosité et de tension superficielle notamment, particulièrement bien adaptées à cette application.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées dans tout autre procédé en remplacement des compositions à base de CFC-113. Elles conviennent particulièrement bien comme agent dessicatif, c'est-à-dire pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides nécessitant une surface parfaitement propre, tels que circuits imprimés, plaques au silicium, verres d'optique, pièces d'horlogerie et toutes autres pièces de précision.

L'exemple ci-après, non limitatif, illustre l'invention de manière plus détaillée.

#### Exemple

Pour mettre en évidence l'existence de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques entre le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol, on a utilisé un appareillage en verre constitué d'un flacon bouilleur de 50 ml surmonté d'un condenseur à reflux. La température du liquide est mesurée au moyen d'un thermomètre plongeant dans le flacon.

59,43 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane pur ont été chauffés sous une pression de 995 mbar jusqu'à ébullition, puis de petites quantités d'éthanol, pesées avec précision, ont été progressivement introduites dans le flacon au moyen d'une seringue, via une tubulure latérale.

La détermination de la composition azéotropique a été réalisée par un relevé de l'évolution de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa composition. La composition pour laquelle a été observé un point d'ébullition minimum est la composition azéotropique (à une pression de 995 mbar).

Le tableau ci-après rassemble les températures d'ébullition obtenues pour différentes compositions de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (PFBA) et d'éthanol (EtOH). On y observe que la meilleure estimation de la composition pour laquelle le point d'ébullition est minimum (39,2 °C) est d'environ 98,4 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 1,6 % en poids d'éthanol. Le point d'ébullition est de 39,4 °C  $\pm$  0,2 °C pour une composition contenant environ de 93,5 à 99,5 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane sous une pression de 995 mbar.

TABLEAU

PFBA, g	EtOH ajouté, g (qté cumulée)	Teneur en EtOH		Point d'ébul., °C
		% poids	% moles	
59,43	0	0,0	0,0	39,9
	0,487	0,8	3,6	39,4
	0,974	1,6	7,0	39,2
	1,461	2,4	10,2	39,3
	1,948	3,2	13,2	39,35
	2,435	3,9	15,9	39,4
	2,922	4,7	18,5	39,45
	3,409	5,4	21,0	39,5
	3,896	6,2	23,3	39,6
	4,383	6,9	25,4	39,7
	4,87	7,6	27,5	39,8
	6,77	10,2	34,5	40,0
	8,93	13,1	41,0	40,4
	12,41	17,3	49,1	41,0

#### Revendications

1. Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de l'éthanol.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 75 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 0,005 à 25 % en poids d'éthanol.
- 5 3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et l'éthanol dans des proportions pour lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire.
- 10 4. Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,25 à 7,5 g d'éthanol pour 100 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement d'environ 98,4 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'environ 1,6 % en poids d'éthanol, dont le point d'ébullition est d'environ 39,2 °C sous une pression de 995 mbar.
- 15 6. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme agent de nettoyage.
7. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme agent dégraissant de surfaces solides.
- 20 8. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés, contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux.
- 25 9. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 20 0718

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)
D,A	EP-A-0 512 885 (ELF ATOCHEM) * le document en entier * ---	1-9	C11D7/50 C23G5/028
P,X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-253059 & JP-A-5 171 185 (CENTRAL GLASS) 9 Juillet 1993 * abrégé * -----	1,6-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C11D C23G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 Juillet 1994	Examineur Grittern, A
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	