

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 642 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.01.2000 Bulletin 2000/04

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

(21) Numéro de dépôt: **99401419.9**

(22) Date de dépôt: **11.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Elf Atochem S.A.**

92080 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **Michaud, Pascal**

95210 Saint-Gratien (FR)

(30) Priorité: **24.07.1998 FR 9809464**

(54) **Compositions de nettoyage ou de séchage à base de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane**

(57) Pour remplacer les compositions à base de CFC ou de HCFC dans les applications de nettoyage ou de séchage de surfaces solides (notamment défluxage), l'invention propose des compositions azéotropi-

ques ou quasi azéotropiques à base de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, et éventuellement de méthanol.

EP 0 974 642 A1

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet de nouvelles compositions utilisables pour nettoyer ou sécher des surfaces solides.

[0002] Le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation F113) a été largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides très diverses (pièces métalliques, verres, plastiques, composites), pour lesquelles une absence - ou du moins une teneur résiduelle aussi faible que possible - en impuretés, notamment de nature organique, est exigée. Le F 113 convenait particulièrement bien à cet usage en raison de son caractère non agressif à l'égard des matériaux utilisés. Ce produit a été notamment utilisé dans le domaine de la fabrication des circuits imprimés, pour éliminer les résidus des substances utilisées pour améliorer la qualité des soudures (désignées par le terme de flux de soudures). Cette opération d'élimination est désignée dans le métier par le terme de "défluxage".

[0003] On peut mentionner également les applications du F113 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, aérospatial ou médical. Dans ses diverses applications, le F113 est le plus souvent associé à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), afin d'améliorer sa capacité de nettoyage. On préfère alors utiliser des mélanges azéotropiques ou quasi azéotropiques. On entend par mélange quasi azéotropique au sens de la présente invention un mélange de composés chimiques généralement miscibles qui, dans certaines conditions particulières de proportions, de température et de pression, bout à température sensiblement constante tout en conservant sensiblement la même composition. Lorsqu'il est chauffé à reflux, un tel mélange quasi azéotropique est en équilibre avec une phase vapeur dont la composition est sensiblement la même que celle de la phase liquide. Un tel comportement azéotropique ou quasi azéotropique est désirable pour assurer un fonctionnement satisfaisant des machines dans lesquelles sont réalisées les opérations de nettoyage précitées, et notamment pour assurer le recyclage par distillation du fluide de nettoyage.

[0004] Le F113 est également utilisé dans les domaines, notamment en optique, pour lesquels il est exigé de disposer de surfaces exemptes d'eau, c'est-à-dire de surfaces où l'eau n'est présente qu'à l'état de traces indétectables par la méthode de mesure (méthode Karl Fisher). Le F113 est dans ce but mis en oeuvre dans des opérations de séchage (ou démouillage) des dites surfaces, en combinaison avec des agents tensio-actifs hydrophobes.

[0005] Cependant, l'emploi de compositions à base de F113 est maintenant interdit car le F113 fait partie des chlorofluorocarbures (CFC) suspectés d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique.

[0006] Dans ces diverses applications, le F113 peut être remplacé par le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (connu sous la désignation F141b), mais l'utilisation de ce substitut est déjà réglementée car, bien que faible, son effet destructeur vis-à-vis de l'ozone n'est pas nul.

[0007] La demande EP 0512885 décrit une composition comprenant de 93 à 99 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1 à 7 % de méthanol, utilisable comme substitut du F113. Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, également connu dans le métier sous la dénomination de F365mfc, est dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

[0008] L'invention a pour but de proposer d'autres compositions susceptibles d'être utilisées comme substitut du F113 ou du F141b, et dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

[0009] Pour contribuer à résoudre ce problème, la présente invention a donc pour objet des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 1 à 25 % de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de préférence de 5 à 20 %, et de 75 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 80 à 95 %. Sauf indication contraire, les pourcentages utilisés dans le présent texte pour indiquer la teneur des compositions selon l'invention sont des pourcentages en poids. Le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane est un composé (également connu sous la dénomination 43-10 mee) totalement dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

[0010] Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 36,5°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar).

[0011] Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir de très bons résultats pour le nettoyage et le dégraissage des surfaces solides, ainsi que dans les opérations de séchage et démouillage des surfaces. De plus, ces compositions ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828) et permettent donc de travailler en toute sécurité.

[0012] Les compositions selon l'invention peuvent être facilement préparées par simple mélange des constituants. Le 43-10 mee est disponible dans le commerce ; le 365mfc peut être préparé par au moins une des méthodes suivantes :

Zh. Org. Khim. 1980, 1401-1408 et 1982, 946 et 1168; Zh. Org. Khim. 1988, 1558. J. Chem. Soc. Perk. I, 1980, 2258; J. Chem. Soc. Perk. Trans, 2. 1983, 1713; J. Chem. Soc. C Perk. Trans, 2. 198, 1713; J. Chem. Soc. C 1969, 1739; Chem. Soc. 1949, 2860; Zh. Anal. Khim, 1981 36 (6), 1125; J. Fluorine Chem. 1979, 325; Izv, Akad. Nauk. SSSR. Ser Khim. 1980, 2117 (en russe); Rosz. Chem. 1979 (48), 1697 et J.A.C.S. 67. 1195 (1945), 72, 3577 (1950) et 76, 2343 (1954).

[0013] Selon une variante préférée, une composition ternaire selon l'invention comprend de 5 à 20 % de 43-10 mee, de 75 à 90 % de 365 mfc, et de 1 à 10 % de méthanol. Est plus particulièrement préférée une composition ternaire contenant 10 à 15 % de 43-10 mee, 80 à 85 % de 365 mfc, et 2 à 8 % de méthanol. Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 33,2°C à la pression atmosphérique normale.

[0014] Comme dans les compositions de nettoyage connues à base de F113 ou de F141b, les compositions de nettoyage à base de 43-10 mee et 365 mfc selon l'invention peuvent, si on le désire, être protégées contre les attaques chimiques résultant de leur contact avec l'eau (hydrolyse), avec des métaux légers (constituant les surfaces solides à nettoyer), et/ou contre les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, les nitroalcanes (notamment nitrométhane, nitroéthane, nitropropane), les acétals (diméthoxyméthane) et les éthers (1,4-dioxane, 1,3-dioxolane). La proportion de stabilisant peut aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition. Comme stabilisant, on préfère utiliser le diméthoxyméthane dont le point d'ébullition est proche de celui des compositions azéotropiques selon l'invention ; de ce fait, ce stabilisant suit parfaitement le cycle d'évaporation et condensation du solvant, ce qui est particulièrement intéressant dans les applications de nettoyage.

[0015] Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées dans les mêmes applications et être mises en oeuvre selon les mêmes modalités que les compositions antérieures à base de F113 ou de F141b. Elles conviennent donc particulièrement à l'utilisation pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides, de préférence pour le défluxage des circuits imprimés, ainsi que pour les opérations de séchage des surfaces.

[0016] En ce qui concerne les modalités de mise en oeuvre, on peut citer notamment la mise en oeuvre dans des dispositifs adaptés au nettoyage et/ou séchage des surfaces, ainsi que par aérosol.

[0017] Ces compositions peuvent en outre être utilisées comme agent d'expansion des mousses polyuréthane, comme agent pour le nettoyage à sec des textiles, et comme fluide frigorigène.

[0018] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 :

a) Mise en évidence d'un azéotrope 43-10mee/365mfc :

[0019] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g de 43-10 mee et 100 g de 365mfc. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

[0020] Lorsque l'on observe un palier de température, on recueille une fraction d'environ 20 g. Cette fraction, ainsi que la fraction de pied restant dans le bouilleur sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.

[0021] L'examen des résultats consignés dans le tableau ci-dessous indique la présence d'une composition azéotropique.

	Composition (% poids)	
	43-10 mee	365mfc
Mélange initial	50	50
Fraction recueillie à 36,5°C	9	91

[0022] Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne de bons résultats.

b) Vérification de la composition azéotropique :

[0023] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 9 % de 43-10 mee et 91 % de 365mfc. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

[0024] On soutire une fraction d'environ 20 g, qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

[0025] L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope 43-10 mee/365mfc, puisque la fraction recueillie a la même composition que le mélange initial. Il s'agit d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition est inférieur à celui du 43-10 mee (55°C) et à celui du 365mfc (40 °C).

	Composition (% poids)	
	43-10 mee	365mfc
Mélange initial	9	91
Fraction recueillie à 36,5°C	9	91

EXEMPLE 2 : Composition stabilisée au diméthoxyméthane (méthylal)

[0026] Dans une petite cuve de nettoyage à ultrasons, on introduit 150g d'un mélange contenant en poids 9 % de 43-10 mee, 90,5 % de 365mfc et 0,5 % de méthylal comme stabilisant. Après avoir chauffé le système à reflux pendant une heure, on prélève un aliquote de la phase vapeur. Son analyse, par chromatographie en phase gazeuse, montre la présence de méthylal, ce qui indique que le mélange est également stabilisé dans la phase vapeur.

	Composition (% poids)		
	43-10 mee	365mfc	méthylal
Mélange initial	9	90,5	0,5
Phase vapeur	9	90,5	0,5

EXEMPLE 3**a) Mise en évidence d'un azéotrope 43-10 mee/365mfc/méthanol :**

[0027] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g de 43-10 mee, 100 g de 365mfc et 50g de méthanol. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre. Lorsque l'on observe un palier de température, on recueille une fraction d'environ 20 g. Cette fraction, ainsi que la fraction de pied restant dans le bouilleur sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.

[0028] L'examen des résultats consignés dans le tableau ci-dessous indique la présence d'une composition azéotrope.

	Composition (% poids)		
	43-10 mee	365mfc	méthanol
Mélange de départ	40	40	20
Fraction recueillie à 33,2°C	12	83	5

b) Vérification de la composition azéotropique

[0029] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller adiabatique (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 12 % de 43-10 mee, 83 % de 365mfc et 5 % de méthanol. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

[0030] On soutire une fraction d'environ 20 g, qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

[0031] Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la présence d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition est inférieur à ceux de ses trois composants.

	Composition (% poids)		
	43-10 mee	365mfc	CH ₃ OH
Mélange initial	12	83	5
Fraction recueillie à 33,2°C	12	83	5

[0032] Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne de bons résultats.

[0033] Comme dans l'exemple 2, la composition azéotrope ci-dessus peut être stabilisée avec 0,5 % de diméthoxyméthane.

EXEMPLE 4 : Nettoyage de flux de soudure

[0034] L'essai suivant est réalisé sur cinq circuits tests conformes à la norme IPC-B-25 décrite dans le manuel des méthodes de test de l'IPC (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits; Lincolnwood, IL, USA). Ces circuits sont enduits de flux de soudure à base de colophane (produit commercialisé par la Société ALPHAMETAL sous la dénomination flux R8F) et recuits dans une étuve à 220°C pendant 30 secondes.

[0035] Pour éliminer la colophane ainsi recuite, ces circuits sont nettoyés à l'aide de la composition azéotrope de l'exemple 3, dans une petite machine à ultrasons pendant 3 minutes par immersion dans la phase liquide et 3 minutes en phase vapeur.

[0036] Le nettoyage est évalué selon la procédure normalisée IPC 2.3.26 (décrite également dans le manuel cité précédemment) à l'aide d'un conductimètre de précision. La valeur obtenue, 2,2 µg/cm² éq. NaCl, est inférieure au seuil d'impuretés ioniques toléré par la profession (2,5 µg/cm² éq. NaCl).

Revendications

1. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 1 à 25 % de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de préférence de 5 à 20 %, et de 75 à 99 % de 1,1,13,3-pentafluorobutane, de préférence de 80 à 95 %.
2. Composition selon la revendication 1 sous forme d'azéotrope dont la température d'ébullition est de 36,5°C à la pression atmosphérique normale
3. Compositions selon la revendication 1 comprenant de 5 à 20 % de 43-10 mee, de 75 à 90 % de 365 mfc, et de 1 à 10 % de méthanol.
4. Compositions selon la revendication 3 comprenant 10 à 15 % de 43-10 mee, 80 à 85 % de 365 mfc, et 2 à 8 % de méthanol.
5. Composition selon l'une des revendications 3 ou 4 sous forme d'azéotrope dont la température d'ébullition est de 33,2°C à la pression atmosphérique normale.
6. Compositions selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant en outre au moins un stabilisant, de préférence le diméthoxyméthane.
7. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 6 pour le nettoyage et le dégraissage des surfaces solides, de préférence pour le défluxage des circuits imprimés, ainsi que pour les opérations de séchage des surfaces.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 1419

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.7)
A	EP 0 653 484 A (SOLVAY) 17 mai 1995 (1995-05-17) * revendications; tableau 1 *	1-7	C11D7/50 C23G5/028
D,A	EP 0 512 885 A (ATOCHEM ELF SA) 11 novembre 1992 (1992-11-11) * revendications *	1-7	
A	WO 97 39080 A (DU PONT) 23 octobre 1997 (1997-10-23) * revendications 1,3,8 *	1,3,4,7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-224471 XP002012038 & JP 05 148498 A (DAIKIN KOGYO KK), 15 juin 1993 (1993-06-15) * abrégé *	1,3,4,7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 94-094976 XP002049890 & JP 06 041591 A (ASAHI GLASS CO LTD), 15 février 1994 (1994-02-15) * abrégé *	1,3,4,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C11D C23G H05K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 novembre 1999	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 : antère-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 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1419

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-11-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0653484 A	17-05-1995	BE 1007699 A	03-10-1995
		JP 7188700 A	25-07-1995
		SG 44582 A	19-12-1997
		US 5478492 A	26-12-1995
EP 0512885 A	11-11-1992	FR 2676067 A	06-11-1992
		AT 104336 T	15-04-1994
		AU 647919 B	31-03-1994
		AU 1596892 A	05-11-1992
		CA 2067267 A,C	03-11-1992
		CN 1066288 A,B	18-11-1992
		DE 69200104 D	19-05-1994
		DE 69200104 T	03-11-1994
		ES 2063568 T	01-01-1995
		FI 921983 A	03-11-1992
		IE 65874 B	29-11-1995
		JP 2065425 C	24-06-1996
		JP 5140592 A	08-06-1993
		JP 7094679 B	11-10-1995
		KR 9506293 B	13-06-1995
		US 5268121 A	07-12-1993
WO 9739080 A	23-10-1997	US 5762817 A	09-06-1998
		EP 0892839 A	27-01-1998
JP 5148498 A	15-06-1993	AUCUN	
JP 6041591 A	15-02-1994	AUCUN	

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82