

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 046 703 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

25.10.2000 Bulletin 2000/43

(51) Int Cl.7: **C11D 7/50**

(21) Numéro de dépôt: **00400777.9**

(22) Date de dépôt: **21.03.2000**

(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

(30) Priorité: **22.04.1999 FR 9905130**

(71) Demandeur: **Atofina**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

• **Michaud, Pascal**

95210 Saint Gratien (FR)

• **Martin, Jean-Jacques**

92270 Bois Colombes (FR)

(54) **Compositions de nettoyage ou de séchage à base de pentafluorobutane, chlorure de méthylène, méthanol et 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 défluxa-

ge), l'invention propose des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de dichlorométhane, de méthanol, et de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane.

EP 1 046 703 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 azéotrope 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 azéotrope est en équilibre avec une phase vapeur dont la composition est sensiblement la même que celle de la phase liquide. Un tel comportement azéotrope ou quasi azéotrope 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] La demande EP 0856578 décrit une composition comprenant de 10 à 90 % en poids de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de 10 à 90 % de dichlorométhane, et de 0 à 10 % de méthanol, également utilisable comme substitut du F113. Le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane connu dans le métier sous la dénomination de 43-10mee est aussi dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

[0009] 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.

[0010] Pour contribuer à résoudre ce problème, la présente invention a donc pour objet des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant :

- de 45 à 65 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 50 à 60 %,
- de 30 à 50 % de dichlorométhane, de préférence de 35 à 45 %
- de 1 à 10 % de méthanol, de préférence de 2 à 5 % et
- de 0,1 à 2 % de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de préférence de 0,2 à 1%.

[0011] Sauf indication contraire, les pourcentages utilisés dans le présent texte pour indiquer la teneur des compositions selon l'invention sont des pourcentages en poids.

[0012] Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 31,9°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar).

[0013] 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.

[0014] 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).

[0015] Comme dans les compositions de nettoyage connues à base de F113 ou de F141b, les compositions de nettoyage à base de 365 mfc, de dichlorométhane, de méthanol et de 43-10 mee, 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) ou 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.

[0016] On peut mélanger aux compositions selon l'invention d'autres solvants comme les alcools, les cétones, les éthers, les acétals, les esters, les hydrocarbures, les solvants chlorés, bromés, iodés, les sulfones, ou de l'eau, en présence de tensio-actifs (anioniques, non ioniques ou cationiques) fluorés, siliconés ou non, afin d'obtenir des propriétés spécifiques, en particulier en nettoyage à sec.

[0017] 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.

[0018] En ce qui concerne cette dernière utilisation, on préfère ajouter un tensio-actif hydrophobe soluble dans la composition, afin d'améliorer encore l'élimination de l'eau des surfaces à traiter, jusqu'à atteindre une élimination de 100 %.

[0019] Parmi les tensio-actifs hydrophobes, les diamides de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, et n est un entier compris inclusivement entre 1 et 5, de préférence égal à 3.

[0020] Selon cette variante préférée des compositions selon l'invention, la composition comprend généralement de 92 à 99,5 % de la composition azéotrope quaternaire, et de 0,05 à 8 % de tensio-actif.

[0021] En ce qui concerne les modalités de mise en oeuvre des compositions selon l'invention, on peut citer notamment la mise en oeuvre dans des dispositifs adaptés au nettoyage et/ou séchage des surfaces, ainsi que par aérosol.

[0022] Concernant la mise en oeuvre par aérosol, les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées avec, comme agent propulsant, du 134a (ou du 227e de formule $CF_3CHF-CF_3$), et leur mélange avec le 152a et/ou le DME (Diméthyléther) pour offrir des possibilités complémentaires de nettoyage, notamment à température ambiante. Les compositions selon l'invention ainsi conditionnées ne présentent pas de longueur de flamme, selon la norme 609F de la Fédération Européenne des Aérosols (Bruxelles, Belgique) (Détermination de la distance d'ignition d'un spray ou d'un jet émis à partir d'un récipient aérosol).

[0023] 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.

[0024] L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 :

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

[0025] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 50 g de 43-10 mee et 100 g de 365mfc, 50 g de méthanol et 100 g de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

[0026] 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.

[0027] L'examen des résultats consignés dans le tableau ci-dessous indique la présence d'une composition azéotrope.

	Composition (% poids)			
	365mfc	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	43-10mee
Mélange initial	33	33	17	17
Fraction recueillie à 31,9°C	56,2	39,8	3,5	0,5

b) Vérification de la composition azéotrope :

[0028] Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 56,2% de 365mfc, 39,8% de CH₂Cl₂, 3,5 % de MeOH, et 0,5 % de 43-10. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

[0029] On soutire une fraction d'environ 20 g, qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

[0030] L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope quaternaire 365mfc/CH₂Cl₂/CH₃OH/43-10mee, 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 de chacun des produits purs, soit 40°C pour le 365mfc, 40°C pour le CH₂Cl₂, 65°C pour le CH₃OH, et 55 °C pour le 43-10 mee.

	Composition (% poids)			
	365mfc	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	43-10mee
Mélange initial	56,2	39,8	3,5	0,5
Fraction recueillie à 31,9°C	56,2	39,8	3,5	0,5

[0031] La composition azéotrope ci-dessus peut être stabilisée avec 0,5 % de diméthoxyméthane.

EXEMPLE 2 : Nettoyage de flux de soudure

[0032] 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 de la Société ALPHAMETAL sous la dénomination flux R8F) et recuits dans une étuve à 220°C pendant 30 secondes.

[0033] Pour éliminer la colophane ainsi recuite, ces circuits sont nettoyés à l'aide de la composition azéotrope de l'exemple 1, dans une petite machine à ultrasons pendant 3 minutes par immersion dans la phase liquide et 3 minutes en phase vapeur.

[0034] 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.

[0035] La valeur obtenue, 1,9 µg/cm² éq.NaCl, est inférieure au seuil d'impuretés ioniques toléré par la profession (2,5 µg/cm² éq.NaCl).

EXEMPLE 3 : Séchage de surface

[0036] On prépare 250 ml d'une composition de séchage comprenant 99,8 % de la composition décrite dans l'exemple 1, à laquelle on ajoute 0,2 % de dioléyl d'oléylamido propylène amide (composé de formule (I), dans laquelle R est un radical alkyle comprenant en moyenne 18 atomes de carbone, et n égale 3).

[0037] Une grille inox de dimension 5x3 cm est trempée dans de l'eau, durant quelques secondes.

[0038] La capacité de rétention d'eau de cette grille est mesurée par trempage de la grille dans de l'alcool éthylique absolu, puis dosage par la méthode de Karl Fisher mise en oeuvre avec cette solution alcoolique.

[0039] Cette grille est ensuite immergée pendant 30 secondes dans la composition de séchage ainsi préparée, en l'agitant manuellement. On retire la grille de cette composition, et l'on procède au dosage de l'eau résiduelle au moyen de la méthode de Karl Fischer, comme décrit ci-dessus.

[0040] On appelle taux d'élimination (exprimé en pourcentage) la quantité d'eau résiduelle après séchage divisée par la capacité de rétention d'eau de la grille (corrigée de la teneur en eau de l'alcool éthylique absolu utilisé).

[0041] On mesure un taux d'élimination de l'eau de 100 %.

Revendications

1. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant :

- de 45 à 65 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 50 à 60 % ,
- de 30 à 50 % de dichlorométhane, de préférence de 35 à 45 %
- de 1 à 10 % de méthanol, de préférence de 2 à 5 % et
- de 0,1 à 2 % de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane, de préférence de 0,2 à 1%.

2. Composition selon la revendication 1 sous forme d'azéotrope dont la température d'ébullition est de 31,9°C à la pression atmosphérique normale

3. Compositions selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant en outre un stabilisant, de préférence le diméthoxyméthane.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant en outre un tensio-actif hydrophobe soluble, de préférence une diamide de formule :



dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, et n est un entier compris inclusivement entre 1 et 5, de préférence égal à 3.

5. 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 00 40 0777

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	WO 96 30487 A (SOLVAY) 3 octobre 1996 (1996-10-03) * revendications *	1,4,5	C11D7/50
A	US 5 350 534 A (MICHAUD PASCAL) 27 septembre 1994 (1994-09-27) * revendications *	1-3,5	C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Lieu de la recherche			Examineur
LA HAYE			Grittern, A
Date d'achèvement de la recherche			
2 août 2000			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>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</p>			
<p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 00 40 0777

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.

02-08-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9630487 A	03-10-1996	FR 2732356 A	04-10-1996
		AU 5272896 A	16-10-1996
		CA 2214844 A	03-10-1996
		EP 0817830 A	14-01-1998
		JP 11503066 T	23-03-1999
		US 5948174 A	07-09-1999
US 5350534 A	27-09-1994	FR 2694943 A	25-02-1994
		CA 2101013 A	22-02-1994
		DE 4326470 A	24-02-1994
		GB 2270699 A, B	23-03-1994
		IT 1261237 B	09-05-1996
		JP 6166895 A	14-06-1994
		JP 8026352 B	13-03-1996

EPO FORM P0460

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