



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89100718.0

[51] Int.Cl⁴
C11D 7/60

[43] 公开日 1989 年 12 月 13 日

[22] 申请日 89.2.1

[30] 优先权

[32] 88.5.24 [33] US [31] 198,015

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 罗伯特·阿历山大·戈斯基

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 孟八一 黄家伟

// (C11D 7/60, 7:26, 7:30)

说明书页数: 9 附图页数:

[54] 发明名称 稳定的共沸物或共沸类似物组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种稳定的共沸物或共沸类似物组合物, 其中含有 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷和反式-1,2-二氯乙烯及有效稳定量的低级烷氧基酚, 1,2-丁烯氧化物, 硝基甲烷和 / 或 1,2-丙烯氧化物。

权 利 要 求 书

1. 一种稳定的共沸物或共沸类似物组合物，它含有约 54—64% (重量，下同) 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷，约 26—46% 反式-1, 2-二氯乙烯，及有效稳定量的低级烷氧基酚，1, 2-丁烯氧化物和至少下述二者中的一个化合物，即硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物；

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述烷氧基酚的浓度为约 0.001—1%，所述 1, 2-丁烯氧化物的浓度为约 0.01—1%，所述硝基甲烷的浓度为约 0.025—3% 和所述 1, 2-丙烯氧化物的浓度为约 0.01—1%；

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述烷氧基酚是 4-甲氧基酚；

4. 权利要求 1 的组合物，其中包括硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物；

5. 权利要求 4 的组合物，其中所述硝基甲烷的浓度为约 0.025—1%，所述的 1, 2-丙烯氧化物的浓度为 0.01—1%；

6. 权利要求 5 的组合物，其中硝基甲烷与 1, 2-丙烯氧化物之比约为 2: 1；

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述硝基甲烷的浓度是约 0.1—3%；

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述 1, 2-丙烯氧化物的浓度是约 0.1—1%；

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述 1, 1, 2-三氯-1,

2, 2-三氟乙烷的含量是约 5.9%, 所述反式-1, 2-二氯乙烯的含量是约 4.1%;

1.0. 权利要求 9 的组合物, 其中所述烷氧基酚的浓度是约 0.001-1%, 所述 1, 2-丁烯氧化物的浓度是约 0.10-1%, 所述硝基甲烷的浓度是约 0.025-3%, 所述 1, 2-丙烯氧化物的浓度是约 0.01-1%;

1.1. 权利要求 9 的组合物, 其中所述烷氧基酚是 4-甲氧基酚;

1.2. 权利要求 9 的组合物, 其中包括所述硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物;

1.3. 权利要求 12 的组合物, 其中所述硝基甲烷的浓度是约 0.01-1%, 所述 1, 2-丙烯氧化物的浓度是约 0.01-1%;

1.4. 权利要求 13 的组合物, 其中硝基甲烷与 1, 2-丙烯氧化物之比为 2: 1;

1.5. 权利要求 9 的组合物, 其中硝基甲烷的浓度是约 0.1-3%;

1.6. 权利要求 9 的组合物, 其中所述 1, 2-丙烯氧化物的浓度是约 0.1-1%。

稳定的共沸物或共沸类似物组合物

由于近代电子线路板随着线路和元件密度增加而变得越来越复杂，因此，焊接之后线路板的彻底清洗也越来越重要。在印刷电子线路板的生产中，元件通常是通过焊接而将其固定。目前，将电子元件焊接到线路板上的工业方法包括用助焊剂将线路板有线路的一面完全涂层，助焊剂通常单独用松香酸或将其与活化添加剂如胺类的盐酸盐或草酸衍生物合用；然后将涂过层的一面通过预热器，再熔化焊接。助焊剂既能保持传导金属部分的清洁，又能促进焊锡的粘着。焊接时的高温可使部分助焊剂分解，使助焊剂和助焊剂分解残留于线路板。这些助焊剂和助焊剂残留物可干扰线路板的电路功能，所以必须清除掉。由于近代线路板相当复杂，以致要除去残留于其上的助焊剂，助焊剂残留物和其它外来物只能通过溶剂清洗来完成。

目前焊接后清洁线路板的最常用的方法是用蒸汽去焊剂，通常的操作方法是将焊接过的线路板通过一个有机溶剂沸腾池，池内沸腾的有机溶剂能除去大部分残留的助焊剂（包括降解的助焊剂），接着在接近室温下通过一个含有新蒸馏溶剂的溶剂池，最后经过沸腾池上的溶剂蒸汽，干净的溶剂蒸汽在线路板上冷凝成溶剂，对线路板进行最后的冲洗。此外，在最后冲洗之前，可将蒸馏过的溶剂喷洒于线路板上。

在上述蒸汽除助焊剂的操作中，理想的是所用溶剂应是单一纯溶剂，但事实上，要提供一种具有下述所有必需特征的单一溶剂是

不可能的。这些必需特征是：低沸点，不易燃烧，低毒性，对助焊剂和其降解残留物有高溶解性。因此，在这方面人们一直在实践，试图使用一种能达到上述必需特征的混合溶剂。

尽管认真选择某些溶剂混合物以控制沸点，易燃性和溶解能力但是，这样的混合溶剂并不适用于线路板的工业清洗，如上述的蒸汽清洗。这些混合溶剂应用的主要障碍是使用时它们发生分馏。例如在上述的蒸汽脱焊剂技术中，清洗的第一阶段是将焊过的线路板放入有机溶剂沸腾池中。在这种情况下，混合溶剂中低沸腾点组分蒸发，留下沸点较高的组分，这样便改变了溶解能力。

另外，在这种清洗方法中，最后的冲洗是将洗过的线路板通过沸腾上的溶剂蒸汽，这种蒸汽在线路板上冷凝，可能发生的任何分馏都会改变它的溶解能力。所用的溶剂必须是可回收再用的溶剂（常用蒸馏法回收），所以该清洗方法最终在经济上是可行的。其次，回收的溶剂应与原始溶剂具有相同的组成和特征。

于是人们发现具有恒定沸点和恒定组成特征的共沸溶剂混合物非常适用于上述溶剂清洗过程。不幸的是，正如本领域所认识到的那样，要预言共沸物的组成是不可能的，要不断地努力去发现对线路板的清洗具有理想特征的共沸物或共沸类似物的混合溶剂。

Burt在美国专利 3,455,835 号中公开了这样一种共沸物组合物，其中含 1,1,2-三氯-1,2-二氯乙烷约 36-46%，该组合物在大气压下约 44℃ 沸腾，是一种有效的线路板清洗溶剂。

虽然 Burt 公司的组合物是有效的清洗线路板的溶剂系统，然而它的组成并不稳定，长期储存和长时间使用后会发​​生组成变化

和其它变化。由于氧化，聚合，组分间相互反应等变化可产生某些产物，这些产物严重影响溶剂本身的组成和清洗的线路板的功能。

因此，本发明的目的之一是提供一个稳定的共沸物或共沸类似物的组合物，该组合物含 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和反式-1, 2-二氯乙烯。本发明的目的之二是提供一个稳定的 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和反式-1, 2-二氯乙烯的共沸组合物，该组合物能减少铝合金腐蚀和胶体（聚合物）形成。

根据本发明，可提供一种稳定的共沸物或共沸类似物组合物，它含有 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷，反式-1, 2-二氯乙烯及有效量的稳定剂：低级烷氧基酚，1, 2-丁烯氧化物，硝基甲烷和（或）1, 2-丙烯氧化物。

本发明的共沸溶剂混合物由 Burt 在美国专利 3, 455, 835 中公开，它含有约 54—64% 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和约 36—46% 反式-1, 2-二氯乙烯。同时还公开了一个真正的共沸物，它含有约 59% 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和约 41% 反式-1, 2-二氯乙烯，此共沸物在大气压下 44.1℃ 沸腾。Burt (U. S. Patent 3, 455, 835) 的这些公开物和技术本文引作参考。

尽管由 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和反式-1, 2-二氯乙烯构成的共沸物或共沸类似组合物用作线路板清洗剂是理想的，包括其在蒸汽脱焊剂方法中的优良效果，但有人发现为了使该溶剂组合物在长期的商售过程中保持稳定的特性，应该使此溶剂组合物具有某些更好的特性。

理想的特征之一是储存稳定性。显然，凡商品化的物质可能在仓库存放数天或数月甚至长达数年的时间，因而对于一种适用的溶剂组合物，它应该是稳定的，不发生任何明显有害的变化，这些变化可由氧化、聚合或组分间相互反应引起。这些变化可导致溶剂退色，不希望的付产物（如酸）形成和／或不溶聚合物形成。已发现将有效量的低级烷氧基酚（约 0.001—1%）和 1,2-丁烯氧化物（约 0.01—1%）加入上述共沸组合物中可有效地稳定其组成。

本发明中“有效量的稳定剂”指的是一定量的稳定剂，将该一定量的稳定剂加入共沸物或共沸类似组合物中时，可使该共沸物或共沸类似组合物在商业储存和使用中保持稳定。

“低级烷氧基酚”指的是甲氧基酚，乙氧基酚和丙氧基酚；较好的是烷氧基酚是甲氧基酚，更好的是 4-甲氧基酚。可用更高浓度的烷氧基酚和 1,2-丁烯氧化物，但在正常条件下浓度增加效果并不增强。

赋予本发明溶剂系统的另一理想特征是使用期间的稳定性，包括对线路板和溶剂清洗装置材料的情性。如上所述，在蒸汽脱焊清洗程序中，要清洗的线路板首先通过含有沸腾溶剂的池子以除去大部分助焊剂。池中有机溶剂必须保持沸腾，因此与热源长时间接触。第一步完成之后，线路板再通过一个含有新蒸溶剂的池子，最后通过沸腾溶剂上的溶剂蒸汽，该蒸汽在线路板上冷凝从而最后冲洗线路板。

因此，在使用期间，有机溶剂经历长时间加热以维持沸腾或使溶剂蒸发以提供最后冲洗的蒸汽，通常加热溶剂在室温下进行，即

在氧和湿气存在下进行。在这种情况下，溶剂可发生氧化，聚合或溶剂系统中各组分间相互反应等变化。因此迫切希望的是减少溶剂中的任何变化，这些变化可严重影响清洗方法或降解溶剂成份。

已发现，在 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷和反式-1, 2-二氯乙烯的共沸溶剂系统中加入一个组合物使其在储存和使用期间具有稳定性，该组合物由低级烷氧基酚和 1, 2-丁烯氧化物与有效稳定量的硝基甲烷或 1, 2-丙烯氧化物组成。如实施例中所示，硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物均有稳定作用，但二者结合时，在稳定本发明的溶剂系统中具有协同作用，因此这种结合是优选的。

当只用硝基甲烷而不用 1, 2-丙烯氧化物与低级烷氧基酚和 1, 2-丁烯氧化物形成组合物时，其有效稳定量为溶剂系统的 0.1—3%，浓度可强加，但在正常情况下不会增强稳定效果。

当只用 1, 2-丙烯氧化物而不是硝基甲烷与低级烷基酚和 1, 2-丁烯氧化物形成组合物时，硝基甲烷的有效稳定量为溶剂系统的 0.10—1%，浓度还可加大，增加浓度在正常情况下不会增强稳定效果。

然而，当硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物同时与低级烷氧基酚和 1, 2-丁烯氧化物合用时，硝基甲烷的浓度为约 0.025—1%，1, 2-丙烯氧化物的浓度约为 0.01—1%。含有硝基甲烷和 1, 2-丙烯氧化物的组合物是最好的，硝基甲烷与 1, 2-丙烯氧化物的重量比最好为 2: 1。

本发明的稳定共沸物或共沸类似物组合物含有约 54—64% 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷；约 36—46% 反式

— 1, 2—二氯乙烯；及按共沸物或共沸类似物组合物的总重量计算，约 0.001—0.01%（重量，下同）低级烷氧基酚，约 0.01—1% 1, 2—丁烯氧化物；还至少包括硝基甲烷（约 0.1—1.0%）和 1, 2—丙烯氧化物（约 0.1—1.0% 二者中的一个。稳定组合物最好含硝基甲烷（约 0.025—1.0%）和 1, 2—丙烯氧化物（0.01—1.0%），并且低级烷氧基酚是 4—甲氧基酚。更好的稳定组合物是含约 0.2% 硝基甲烷，约 0.1% 1, 2—丙烯氧化物，低级烷氧基酚为 4—甲氧基酚。

于是，本发明提供了 1, 1, 2—三氯—1, 2, 2—三氟乙烷和反式—1, 2—二氯乙烯的稳定共沸物或共沸类似物组合物，该组合物可长期储存，而且在工业应用中几乎不发生变化。

低级烷氧基酚，1, 2—丁烯氧化物，硝基甲烷，1, 2—丙烯氧化物，1, 1, 2—三氯—1, 2, 2—三氟乙烷和反式—1, 2—二氯乙烯都是商售的，它们的制备方法是周知的。反式—1, 2—二氯乙烯可含有少量顺式异构体（如可高达 5%），它的存在一般是无害的。

本发明的组合物可通过任何方便的方法制得，它包括称出各成份需要的量，然后以任何方法将它们混合。

实 施 例

63, 5% 1, 1, 2—三氯—1, 2, 2—三氟乙烷和 36.5% 反式—1, 2—二氯乙烯溶剂混合物的 7 天稳定性试验可通过下法进行：于 500 ml “Pyrex” 烧瓶中将 150 ml

上述溶剂混合物〔用90%水饱和的溶剂(室温)〕与上述稳定剂回流，烧瓶上接用水冷却的冷凝器，冷凝器上接含“Drierite”干燥剂的干燥管，以防止空气中的水份进入烧瓶。将不锈钢(SS 304)样品放于冷凝器内溶剂蒸汽与空气间的界面上，并将结合的不锈钢SS-304/铝合金(Al-7075)样品放于沸腾的液体中。

试验结束后进行下列测定：

1. 溶剂中氯离子浓度(Cl^-)测定：用等量蒸馏水提取上述溶剂，并分析试验前后溶剂中的氯离子浓度。用小刀仔细刮下金属样品表面的腐蚀物(不要将未腐蚀的金属刮下来)，刮下的腐蚀物分别加入上述试验已用过的空烧瓶中，加入100 ml 5%硫酸洗涤烧瓶壁，使腐蚀物溶解，然后分析溶液中的氯离子浓度。溶剂的氯离子浓度加上酸溶液中的氯离子浓度，再减去原始溶剂和酸溶液中氯离子浓度即为试验期间产生的氯离子浓度，它表示在试验期间由于溶剂成份的降解而产生的氯(增加氯)。

2. 通过下述测定方法腐蚀率：用墨水和铅笔橡皮擦金属样品的表面，刷净表面，分别用1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷，蒸馏水和丙酮冲洗，然后用“Drierite”干燥剂干燥至少24小时，称重该金属样品(精确至 $\pm 0.0001g$)。金属样品重量的丢失用单位密耳/年表示。上述试验表明，铝Al-7075的腐蚀率为4密耳/年或更少，此结果是可接受的。

3. 此外，根据下列标准，目视评价了溶剂和铝合金样品的外观：

评定分数	适用程度	外 液 体	观 A1-7075
0	可	清澄, 无色, 无胶体生成	明亮, 有光泽
1	可	几乎无胶体生成	几乎无沉着
2	可或否	微量胶体生成	微量沉着
3	否	少量胶体生成	少量沉着
4	否	中度胶体生成	中度沉着
5	否	大量胶体生成	严重沉着

结果列于表I。用下列缩写表示实施例中所用的各种抑制剂:

1, 2-B O — 1, 2-丁烯氧化物

N M — 硝基甲烷

1, 2 P O — 1, 2-丙烯

4-M P — 4-甲氧基酚

表 I

1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷 (63.5%) 和
反式-1, 2-二氯乙烯 (36.5%) 的 7 天回流试验结果

样品号	抑制剂	重量%	Cl ⁻ (ppm)	腐 蚀 (密耳/年)	目 测 评 分 液 体	A 1-7075
1	None	-	17	2	0	2
1a	None	-	26	1	2	2
2	4-MP	0.0036	1	0.5	1	1
3	1,2-BO	0.0365	1	0.8	1	1
4	4-MP	0.0036	2	0.6	1	1
	1,2-BO	0.0365				
5	4-MP	0.0036	2	0.9	2	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	0.2				
6	4-MP	0.0036	0.2	2	0	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	0.8				
7	4-MP	0.0036	4	0.9	0	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	2.0				
8	4-MP	0.0036	4	0.6	0	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	3.0				
9	4-MP	0.0036	1	1	1	0
	1,2-BO	0.0365				
	1,2-PO	0.20				
10	4-MP	0.0036	3	1	0	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	0.05				
	1,2-PO	0.025				
11	4-MP	0.0036	1	0.2	0	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	0.20				
	1,2-PO	0.10				
12	4-MP	0.0036	4	0.9	1	0
	1,2-BO	0.0365				
	NM	0.80				
	1,2-PO	0.40				