

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1054441A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91101212.5

〔51〕 Int.Cl⁵

C11D 7/50

〔43〕 公开日 1991 年 9 月 11 日

〔22〕申请日 91.2.27

〔30〕优先权

〔32〕90.2.28 〔33〕JP 〔31〕48722 / 1990

〔71〕申请人 代金工业株式会社

地址 日本大阪府

〔72〕发明人 大牟礼幸雄

花谷尚美

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈季壮

说明书页数: 15 附图页数:

〔54〕发明名称 共沸溶剂组合物

〔57〕摘要

一种含有二氯五氟丙烷和氟代醇的共沸溶剂组合物。在清洗力、特别是清除焊药、不燃性、化学稳定性和选择性溶解本领方面,该组合物非常好,而且具有低沸点、高溶解度和易控制溶剂的液体组成以及易回收和重复使用该溶剂。本发明的组合物即使在含湿条件下也不造成金属腐蚀,因此,可应用于不同的使用条件和各种待清洗的物料。

<22>

权 利 要 求 书

1. 一种含有二氯五氟丙烷和氟代醇的共沸溶剂组合物。

2. 权利要求1的组合物，其中所述二氯五氟丙烷与所述氟代醇的重量比为99.5—88.0/0.5—12.0。

3. 一种含有二氯五氟丙烷和氟代醇的共沸混合物的共沸溶剂组合物。

4. 权利要求3的组合物，其中混合物中所述二氯五氟丙烷与所述氟代醇的重量比为99.5—88.0/0.5—12.0。

5. 权利要求3的组合物，其中所述混合物是1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷和五氟丙醇的混合物。

6. 权利要求3的组合物，其中所述混合物是93.5wt% 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷和6.5wt %五氟丙醇的混合物。

7. 权利要求3的组合物，其中所述混合物是1,3-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷和五氟丙醇的混合物。

8. 权利要求3的组合物，其中所述混合物是9.22wt% 1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷和7.8wt %五氟丙醇的混合物。

9. 一种含有 (A) 93.5—92.2wt% 的由0.5—99.5wt% 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷和99.5—0.5wt % 1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷构成的混合物和 (B) 6.5—7.8wt %五氟丙醇的类似共沸组合物。

共沸溶剂组合物

本发明涉及一种含有二氯五氟丙烷（以下称作“HCFC-225”）和氟代醇的共沸溶剂组合物。

三氯三氟乙烷（以下称作“CFC-113”）是一种氯氟乙烷化合物，它不燃、对生物体低毒且选择性溶解本领优异，能溶解脂肪和油类、动物脂和石蜡等，而不会侵蚀塑料和橡胶之类的聚合物物质。所以，迄今CFC-113已单独或以混合物或与另一有机溶剂的共沸组合物的形式广泛用作溶剂、清洗剂等等。

近来，由于氟氯乙烷化合物（其中乙烷的全部氢原子被氯原子和氟原子取代（以下称作全卤乙烷）），如CFC-113破坏地球周围的臭氧层造成的环境污染问题已提到全球议事日程。所以，急切要求降低这种全卤乙烷的用量或根本不用全卤乙烷。

作为降低全卤乙烷的用量的方法之一，已提出采用CFC-113与除全卤乙烷以外的有机溶剂的混合溶剂。但是，按照该方法，由于混合溶剂的功效下降，CFC-113的用量降低甚微。还有，当用CFC作为混合溶剂时，要求易控制溶剂的液体组成和易回收和重复使用溶剂，而且还要求混合溶剂可应用于蒸汽清洗。为了满足上述要求，混合溶剂必须是共沸混合物，但很难找到这样的混合物。所以，尚未发现可使用的替代物。

另一方面，对于根本不含全卤乙烷的溶剂也已进行了各种研

究，但同样未发现可使用的替代物。

虽然在日本审查专利公告12864/1971中已经知道卤代有机溶剂和氟代醇的混合溶剂，但尚未发现HCF C-225和氟醇的共沸组合物。另外，迄今已公知卤代有机溶剂、特别是氟代溶剂和烃醇的混合溶剂。但这类混合溶剂有一种缺陷，即在含湿条件下产生酸（如盐酸），对金属造成腐蚀。因此，若使用混合溶剂，要求除湿或限制使用条件或被洗涤材料的种类。

本发明的一个目的是提供一种不含CFC-113的共沸溶剂组合物，该组合物具有改进的对焊药的清洗力。几乎不破坏臭氧层且不燃。

从以下说明中可以看到本发明的上述和其它目的。

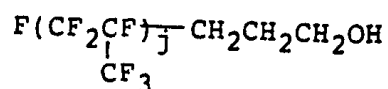
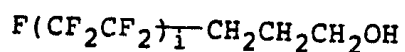
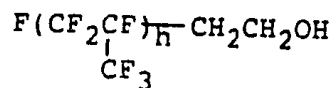
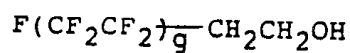
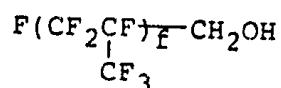
本发明提供了一种含二氯戊氟丙烷和氟代醇的共沸溶剂组合物。使人惊奇的是，本发明的组合物即使在含湿条件下也不侵蚀金属，而且稳定。

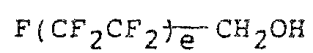
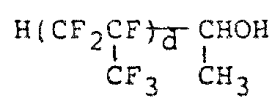
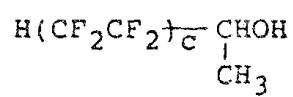
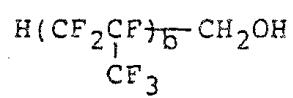
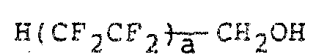
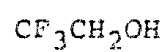
用于本发明的HCF C具有异构体，如1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷（沸点(bp): 51℃），1,2-二氯-1,2,3,3,3-五氟丙烷（bp: 56℃），1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷（bp: 56.1℃），2,2-二氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷（bp: 54℃），2,3-二氯-1,1,2,3,3-五氟丙烷（bp: 56℃），3,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷（bp: 58℃），1,1-二氯-1,2,3,3,3-五氟丙烷（bp: 49℃），1,3-二氯-1,1,2,3,3-五氟丙烷（bp: 48℃）和1,2-二氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷（bp: 50℃）。

HCF C-225不燃，对生物体无毒且化学稳定性好，具有选择

性溶解本领，能洗掉和除去脂肪和油类污点，对塑料、橡胶、金属等等几乎不产生影响。而且，H C F C-225不像C F C-113那样破坏臭氧层。

在本发明中，就氟代醇来说，例子有每分子中至少具有两个氟原子和不少于两个碳原子的醇。更具体地说，可以提到具有下式结构的氟醇：





其中a, c, e, g 和i 分别是整数1—5 且b, d, f, h 和j 分别是整数1—3。

其中, 特别优选三氟乙醇(bp: 77 °C), 四氟丙醇(bp: 107 °C) 和五氟丙醇(以下称作“5 F P” bp: 81 °C)。更优选5 F P, 因其不燃。可单独或以其掺合物的形式使用氟代醇。

本发明的组合物包括具有上述特性的H C F C-225和氟代醇。此外, 由于组合物是共沸的, 所以容易控制溶剂的液体组成并回收和重复使用溶剂, 因此该组合物可应用于蒸汽清洗。还有, 该组合物在电子和电器工业中可非常有效地用作清洗溶剂, 清除焊接印刷电路板用的焊药。该组合物化学稳定性也很好, 即使是在含湿和金属存在下也特别稳定, 并且具有选择性溶解本领, 能清洗和仅除掉污点而对塑料、橡胶、金属等无不良影响。此外, 该组合物不像C F C-113那样破坏臭氧层, 而且不燃。

H C F C-225和氟代醇的混合物在H C F C-225和氟代醇的重量比为99.5—88.0/0.5—12.0、最好99.5—91.0/0.5—9.0 的范围内构成了共沸混合物类似共沸状组合物。该共沸组合物的共沸温度为47.5 °C—57.5 °C。举例来说, 共沸混合物和类似共沸组合物的例子是: 93.5wt % 1,1- 二氯-2,2,3,3,3- 五氟丙烷(bp: 51 °C) 和6.5wt % 五氟丙醇(5 F P)(bp: 81 °C) 的共沸混合物(共沸点: 49.8 °C), 92.2wt % 1,3- 二氯-1,2,2,3,3- 五氟丙烷(bp: 56.1 °C) 和7.8wt % 5 F P (bp: 81 °C) 的共沸混合物(共沸点: 54.5 °C), 93.5—92.2wt % 1,1- 二氯-2,2,3,3,3- 五氟丙烷和1,3-二氯-1,2,2,3,3- 五氟丙烷的混合物和6.5—7.8wt % 5 F P的类似

共沸组合物，1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷与1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷的重量比为0.5—99.5/99.5—0.5、优选是5—60/95—40、更优选是20—50/80—50，及其它。本发明主要含HCF C-225的混合物不仅适用作清除焊药用的清洗溶剂（所述焊药用于印刷电路板，仅用一种成分很难将其清除掉），而且适用于通常已使用了CFC-113的各种场合，例如用作清除石蜡，动物和植物油以及加工用油的脱脂溶剂；用作清除在模塑模制和加工用脱模剂的清洗溶剂；用将清除在切割或抛光之类的处理中暂时固定硅晶片（用于半导体，石英和陶瓷）用的石蜡、压敏胶带、油漆、油墨等等的清洗溶剂；用作陶瓷或金属粉的分散介质；用作干燥脱水用的干燥剂；用作干洗溶剂；等等。

虽然本发明的组合物与含有脂肪醇的溶剂相比化学稳定性好，但也可包含一种稳定剂。

最好，稳定剂与本发明的共沸组合物或共沸组合物的混合物一起蒸馏，稳定剂除了对稳定组合物具有很大的作用之外，还可形成共沸组合物。

举例来说，上述稳定剂的例子有脂族硝基化合物，如硝基乙烷、硝基甲烷和硝基丙烷，炔醇，如3-甲基-1-丁炔-3-醇和3-甲基-1-戊炔-3-醇；环氧化物，如缩水甘油、甲基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、1,2-环氧丁烷、环氧己烷和表氯醇；醚，如二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二恶烷和1,3,5-三恶烷；不饱和烃，如己烯、庚烯、辛烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、戊二烯、辛二烯、环己烯和环戊烯；烯醇，如烯丙醇、1-丁

烯-3-醇和3-甲基-1-丁烯-3-醇；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯；等等。稳定剂可以单独使用，也可以其混合物的形式使用。其中，优选硝基甲烷。另外，也可使用其它化合物。在稳定剂与其它化合物一起使用的情况下，可得到协同稳定效果。举例来说，其它化合物的例子是酚，如苯酚、三甲基苯酚、环己基苯酚、百里酚、2,6-叔丁基-4-甲基苯酚、丁羟基苯甲醚和异丁子香酚；胺，如己胺、戊胺、二丙胺、二异丙胺、二异丁胺、三乙胺、三丁胺、吡啶、N-甲基吗啉、环己胺、2,2,6,6-四甲基哌啶和N,N'-二烯丙基-对苯二胺；三唑，如苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和氯苯并三唑，等等。

稳定剂的用量取决于稳定剂的种类，所以根据所用稳定剂的种类可方便地确定其用量。一般来说，以共沸组合物计，用量为0.1—10wt%，最好0.5—5wt%。在使用硝基甲烷的情况下，其用量约为共沸组合物重量的0.1—1.0%。

稳定剂的用量应以不损失共沸组合物为准。一般来说，由于稳定剂的用量很低，如不高于1wt%，所以加入稳定剂对共沸组合物不会有太大影响。

在焊药清洗力、不燃性、化学稳定性等方面，本发明的组合物等同于或优于CFC-113，并具有选择性的溶解本领，同时对塑料、橡胶、特别是金属几乎无影响。还有，本发明的共沸溶剂组合物含有HCF C-225作为主要成分，它对臭氧层的破坏性要比CFC-113小，而且焊药清洗力优异，即它能除掉仅用单一组分不可能充分除去的焊药，同时保持HCF C-225各种优良特性。此

外，在共沸溶剂组合物所要求的特性方面，该组合物很优异，也就是说，沸点低、溶解度高、易控制的液体组成并易回收或重复使用该溶剂。

特别是当使用本发明的组合物时，即使存在水也不腐蚀金属，当然混用常见的醇不可能避免存在水时的金属腐蚀。因此，本发明的组合物可用于各种使用条件和各种待清洗的物料。

以下通过实施例的方式更详细地说明和解释本发明，其中，除另有说明而外，所有%和份数均以重量计。不用说，本发明并不限于这些实施例，在不背离其精神实质和范围的情况下，还可对其进行各种变化和改进。

实施例1

蒸馏瓶中装入200 克1,1-二氯-2,2,3,3,3- 五氟丙烷 (225 Ca)(bp: 51 °C) 和五氟丙醇(5 F P: bp: 91°C) 的混合物，225 Ca 与5 F P的重量比为50/50 。在一个理论塔板数为30的精馏塔中常压下蒸馏混合物，得到共沸点为49.8°C的馏出液，共沸点低于各溶剂的沸点。

气相色谱分析结果证实，该馏出液由93.5% 1,1- 二氯-2,2,3,3,3- 五氟丙烷和6.5 %五氟丙醇组成。

用所得共沸混合物作溶剂，按照以下试验，分别评估焊药清除力，对塑料的影响以及稳定性。

焊药清除力

将焊药 (由Kabushiki Kaisha Tamura Seisakusho 出

售，牌号“MH-320 V”施用到印刷线路板上(10 cm × 10 cm)，并于 110 °C 预热。之后，将印刷线路板于 250 °C 施焊(63 Sn) 5 秒。然后，用 1 升表 1 所示的一种溶剂，浸渍清理 1 分钟和蒸汽清理 1 分钟。

肉眼观察印刷线路板的表面状态。再用 Omegameter 500 (KENCO 工业有限公司出售) 测定印刷线路板上的残余离子。

表 1 示出了焊药清除力试验的结果。

对塑料的影响

在 100 克表 1 所示的溶剂中浸渍表 1 所示的一种塑料试片(5 mm × 50 mm × 2 mm)，并将其在 50 °C 恒温箱中放置 5 分钟。然后，从溶剂中取出试片，立即称重和测定试片体积。计算塑料试片的重量和体积的变化，按照以下标准评估对塑料的影响：

◎：重量或体积增加的百分率从 0 — < 2 %

○：重量或体积增加的百分率从 ≥ 2 % — < 5 %

△：重量或体积增加的百分率 ≥ 5 %

×：塑料试件在溶剂中被溶解。

表 1 示出了对塑料影响的结果。

化学稳定性

在 100 ml 带有密封塞的玻璃瓶中装入 100 克表 1 所示的溶剂、0.1 % 水溶剂 [在下述对比例 1 或 4 中为 0.01 % 水溶剂 (仅用 225 Ca 或 225 Cb)] 和金属铝或锌，并将玻璃瓶密封。然后将瓶子在 50 °C 恒温箱中放置 30 天。

在瓶子放在恒温箱期间和 30 天后，用肉眼观察金属的方法评估

金属是否被腐蚀。

表1 示出了化学稳定性的试验结果。

对比例1, 2 和3

按实施例1 的同样方式测定焊药清除力、对塑料的影响和化学稳定性, 不同的是不用225 Ca/5 FP的共沸混合物, 而是单独用225 Ca 作溶剂 (对比例1)、单独用5 FP作溶剂 (对比例2)作溶剂, 或用225 Ca 和乙醇的混合物(225 Ca/乙醇=97 %/3%)(对比例3)作溶剂。

结果示于表1 。

实施例2

按实施例1 同样蒸馏1, 3-二氯-1, 2, 2, 3, 3- 五氟丙烷(225 Cb, bp: 56.1℃) 和5 FP (bp: 81℃) 的混合物 (重量比为50/50), 得到共沸点为54.7℃的馏出液, 该温度低于各溶剂的沸点。

气相色谱分析结果证实, 馏出液由92.2%的1, 3-二氯-1, 2, 2, 3, 3- 五氟丙烷和7.8 %5 FP组成。

按实施例1 的同样方式测定所得共沸混合物的焊药清除力、对塑料的影响和稳定性。

结果示于表1 。

实施例3

按实施例1 同样方式蒸馏55%的1, 1-二氯-2, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烷(bp: 51 °C) 和45%1, 3-二氯-1, 2, 2, 3, 3- 五氟丙烷(bp: 56.1

°C) 的混合物和5 F P的组合物 (混合物与5 F P的重量比为50/50), 得到馏出液。该馏出液显示出在50°C—54.9°C很窄的温度范围内的稳定的沸点。

气相色谱分析结果证实, 馏出液由93.4—92.4%的1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷/1,3-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷的混合物 (60—4 %/40—96%) 和6.6—7.6 %的5 F P组成。

实施例1 同样的方式测定所得类似共沸混合物的焊药清洗力、对塑料的影响和稳定性。

结果示于表1。

对比例4

按实施例1 同样方式测定焊药清除力、对塑料的影响和化学稳定性, 不同的是不用225 C a/5 F P的共沸混合物, 而仅用225 C b 作溶剂。

结果示于表1。

表 1

	溶 剂	焊药清除力				对塑料的影响		
		肉眼观测	离子残余 ($\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$)	ABS	聚碳酸酯	聚苯乙烯		
实例 1	225ca/5FP (93.5/6.5)	表面洁净 (清除良好) " " " "	1.0	△	◎	○		
" 2	225cb/5FP (92.2/7.8)		1.1	△	◎	○		
" 3	225ca/225cb(55/45)*/5FP (93.2/6.8)		1.0	△	◎	○		
	225ca/225cb(20/80)*/5FP (92.9/7.1)		1.2	△	◎	○		
	225ca/225cb(5/95)*/5FP (92.4/7.6)		1.1	△	◎	○		

(注) * 225ca/225cb 的重量比

表 1 (续)

	溶 剂	化学稳定性	
		A 1	Z n
实施例 1	225ca/5FP (93.5/6.5)	无腐蚀	无腐蚀
" 2	225cb/5FP (92.2/7.8)	"	"
" 3	225ca/225cb(55/45)*/5FP (93.2/6.8)	"	"
	225ca/225cb(20/80)*/5FP (92.9/7.0)	"	"
	225ca/225cb(5/95)"/5FP (92.4/7.6 $\frac{1}{2}$)	"	"

表 1 (续)

	溶 剂	焊药清除力		对塑料的影响		
		肉眼观测	残余离子 ($\mu\text{g NaCl}/\text{cm}^2$)	A B S	聚碳酸酯	聚苯乙烯
对比例 1	2 2 5 c a	表面上有白残渣 (清除很差)	4.5	◎	◎	△
" 2	5 F P	"	2.3	×	×	◎
" 3	2 2 5 c a / 乙醇 (97/3)	表面洁净 (清除良好)	1.0	△	◎	△
" 4	2 2 5 c b	表面上有白残渣 (清除很差)	4.6	◎	◎	△

表 1 (续)

	溶 剂	化学稳定性	
		Al	Zn
对比例 1	2250a	无腐蚀	无腐蚀
" 2	5FP	"	"
" 3	2250a/乙醇	"	24小时内金属被腐蚀
" 4	2250b	"	无腐蚀