



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96112480.6

[43]公开日 1997 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1157319A

[22]申请日 96.10.29

[30]优先权

[32]95.10.31[33]FR[31]9512843

[71]申请人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 帕斯卡乐·米肖

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 基于1,1,1,2,2,4,4,-七氟丁烷和醇类的清洗组合物

[57]摘要

用于更换清洗固体表面用（尤其是去焊药）的基于 CFC 或 CFHC 的组合物，本发明提出了基于 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, -七氟丁烷和 C₁-C₃ 醇的共沸或似共沸组合物。

权 利 要 求 书

1、共沸的或似共沸的组合物，它是由 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4 - 七氟丁烷和 C_1 - C_3 醇所组成的。

5 2、权利要求 1 的组合物，按重量计含有 90 - 99 % 的 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4 - 七氟丁烷和 1 - 10 % 的甲醇。

3、权利要求 2 的组合物，其形式为在标准压力下呈 30.6 °C 时沸腾的共沸物。

10 4、权利要求 1 的组合物，按重量计含有 90 - 99 % 的 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4 - 七氟丁烷和 1 - 10 % 的乙醇。

5、权利要求 4 的组合物，其形式为在标准压力下呈 32.4 °C 时沸腾的共沸物。

6、权利要求 1 的组合物，按重量计含有 90 - 99.9 % 的 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4 - 七氟丁烷和 0.1 - 10 % 的异丙醇。

15 7、权利要求 6 的组合物，其形式为在标准压力下呈 32.8 °C 时沸腾的共沸物。

8、权利要求 1 - 7 之一的组合物，还包含至少一种稳定剂。

9、权利要求 1 - 8 之一的组合物的用途在于清洗固体表面，尤其是印刷电路的脱焊剂和机械部件的脱脂。

说明书

基于 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, - 七氟
丁烷和醇类的清洗组合物

5

本发明涉及氟代烃领域, 并且更准确地说涉及用于固体表面清洗和脱脂的新型组合物。

1, 1, 2 - 三氟 - 1, 2, 2, - 三氟乙烷(现有技术中已知名称为 F113)已被广泛用于非常不同性质的固体表面(金属部件、玻璃、塑料、复合材料)的清洗和脱脂的工业中。除了为去掉粘附于印刷电路上的焊剂, 将其用于电子设备以清洗焊剂以外, 还提及可用于重金属部件的脱脂和清洗高质量和高精度机械部件例如陀螺仪和军用、航空航天或医药设备。在其各种用途中, F113 通常是与其它有机溶剂(例如甲醇)结合使用, 优选的形式是共沸或其似共沸混合物, 它不分层且在用于回流加热时在汽相与液相的组成基本上相同。

15 然而 F113 基组合物的使用目前是被禁止的, 因为 F113 被列入怀疑对同温层臭氧起化学反应或分解作用的含氯氟烃(CFC)范围内。

在这些不同的用途中, F113 可由 1, 1 - 二氟 - 1 - 氟代乙烷(已知名称为 F141b)所代替, 然而使用这种替代物早已有了规定, 因为尽管它比较弱, 但是它对臭氧的破坏作用并不是不存在的。

20 为有助于解决这个问题, 本发明提出用基于 1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, - 七氟丁烷的共沸或似共沸组合物代替基于 F113 或 F141b 的组合物。该化合物(CF₃CF₂CF₂CHF₂ 在下文称 F347 mcf)对臭氧完全没有破坏作用而且其性质与 F113 和 F141b 相似。

性能	F113	F141b	F347 mcf
25 沸点(°C)	47.6	32	33
25 °C 时的表面张力(mN · m ⁻¹)	19	19.1	14.2
20 °C 时的密度	1.57	1.24	1.42
闪点(ASTM 标准 D 3828)	无	无	无
ODP(臭氧 - 消耗能力)	1.07	0.11	0

30 按本发明使用的组合物按重量计含有 90 - 99.9 % 的 F347 mcf 和 0.1 -

10 % 的低级醇(甲醇、乙醇、正 - 丙醇或异丙醇)。

本发明最佳组合物在于按重量计它含有 90 - 99 % 的 F347 mcf 和 1 - 10 % 的甲醇。在该领域中, 存在的共沸物的沸点在标准大气压下(1.013 巴)为 30.6 °C。这种组合物在标准测定条件下(ASTM 标准 D 3828)没有闪点, 因此使它有可能在完全安全的情况下工作。

如同已知的 F113 基或 F141b 基的清洗组合物的情况一样, 本发明 F347 mcf 基的清洗组合物, 如果对于清洗过程中可能出现的水解和/或游离基化学反应要求防止时, 则可通过往其中加入普通的稳定剂, 例如硝基烷(硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷等)、乙缩醛(二甲氧基甲烷)和 1,4 - 二氧戊环而进行, 稳定剂的比例可以按组合物的总重量计算为 0.01 - 5 % 的范围内。

本发明的组合物可以用在与 F113 或 F141b 基现有组合物相同的应用场合并按相同的技术使用。

下列实施例用来说明本发明但不对其进行限制。

实施例 1: F347 mcf/甲醇共沸物

a) 共沸物的证实

把 100 g 的 F347 mcf 和 100 g 的甲醇引入蒸馏柱(30 个塔板)的蒸馏容器中。为了使体系达到平衡将该混合物置于充分回流条件下 1 小时。

当温度稳定(30.6 °C)时, 收集大约 50 g 的馏份并用气相色谱法分析。

检测的结果列于下表中, 表明有 F347 mcf/甲醇共沸物存在。

	组合物(按重量 % 计)	
	F347 mcf	CH ₃ OH
起始混合物	50	50
30.6 °C 时收集的馏份	97.4	2.6

b) 验证共沸组合物

把 200 g 含有按重量计 97.4 % 的 F347 mcf 和 2.6 % 甲醇的混合物引入绝热蒸馏柱(30 个塔板)的蒸馏容器中。为了使体系达到平衡使混合物在回流条件下保持 1 小时, 然后取出大约 50 g 的馏份并用气相色谱分析, 同时对一小部分的蒸馏残留物也进行分析。结果列于下表中, 表明有共沸物存在。

	组合物(按重量 % 计)	
	F347 mcf	CH ₃ OH
起始混合物	97.4	2.6



收集的馏份	97.4	2.6
蒸馏残留物	97.4	2.6

对 1.013 巴校正的沸点: 30.6 °C

5 当把这种共沸物用于清洗焊料或除去机械部件的油脂时, 得到良好的结果。

实施例 2: 用硝基甲烷稳定的组合物

把 150 g 含有按重量计 96.9 % 的 F347 mcf, 3 % 甲醇和 0.1 % 作为稳定剂的硝基甲烷的混合物引入超声波清洗槽内。将该体系加热回流 1 小时后, 取出等份的汽相。用气相色谱分析, 表明有硝基甲烷存在, 它表明混合物在
10 汽相中是稳定的。

	组合物(按重量%计)		
	F347 mcf	甲醇	CH ₃ NO ₂
起始混合物	96.9	3	0.1
汽相	97.17	2.8	0.03

15 实施例 3: 焊剂的清洗

五个试验用线路(IPC - 25 标准化模式)涂层松香基焊剂(来自 Alphametal 公司的焊剂 R8F)并于 220 °C 的炉内固化 30 秒钟。

把这些线路用含 95 % 的 F347 mcf 和 5 % 甲醇的组合物通过浸渍在超声波机内清洗 3 分钟, 再于蒸汽相内清洗 3 分钟。

20 按照标准化程序 IPC2.3.26 采用精密电导仪评价清洗效果。所得值, 0.63 μ g/cm² eq. NaCl 水溶液, 比该专业允许的离子杂质界限(2.5 μ g/cm² eq. NaCl 水溶液)低得多。

实施例 4

按实施例 1 使用乙醇进行操作, 表明有 F347 mcf/乙醇共沸物存在, 该共
25 沸物在 1.013 巴下于 32.4 °C 沸腾且含有按重量计 98.45 % 的 F347 mcf 和 1.55 % 的乙醇。

实施例 5

通过使用异丙醇而重复实施例 1, 表明有 F347 mcf/异丙醇共沸物存在, 该共沸物按重量计含有 99.85 % 的 F347 mcf 和 0.15 % 的异丙醇。它在 1.013
30 巴下的沸点为 32.8 °C。

用于上面各实施例中的 F347 mcf 是由 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4 - 七氟丁基碘

(R.D.Chambers 等人, Tetrahedron 1964, Vol.20, pp.497 - 506)通过两步法而制备的, 第一步由碘化物脱碘化氢以形成烯烃 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, 第二步由所述烯烃催化加氢而进行。

步骤 1: 烯烃 $\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CH} = \text{CF}_2$ 的合成

5 使用装有机械搅拌器和滴液漏斗(500 ml)的 1 升玻璃反应器并且在其上部装有水冷却的冷凝器。反应器保持在氮气的缓慢灌注(10 - 20ml/min)的条件下而且冷凝器的出口与保持在 -80°C 下的金属阱连接, 这样就使冷阱有可能回收从气态反应混合物中排出的所形成的烯烃(b.p.10 - 11 $^\circ\text{C}$ /1 atm)。在金属阱与冷凝器之间接入一盛水的洗瓶, 然后是一个盛氯化钙的干燥管。

10 把 502 g 的化合物 $\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2\text{I}$ (即 1.62 摩尔)和 200 ml 的水装入反应器。在强烈搅拌下使混合物达到 50°C 然后在 30 - 60 分钟内注入 180 g 的三乙胺(即 1.78 摩尔)。在三乙胺注完后, 混合物置于 50°C 下再放置 30 分钟。

然后在金属阱中得到 272 g 的烯烃 $\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CH} = \text{CF}_2$ (1.49 摩尔)。

15 所得产品的纯度为 99 % (GC 分析)。

步骤 2: F347 mcf 的合成

使用由铬镍铁合金(Inconel)制成的管式反应器(内径: 28 mm, 长: 420 mm), 用电热棒加热并装有 48 g (100ml)含 5 % 钨的市售 pd/炭催化剂。

20 使步骤 1 合成的烯烃在所述预活化的催化剂上在 80°C 下以通氢(100 ml/min)而在气相中氢化 1 小时。然后引入氢(20°C 测量为 100 ml/min)和气态烯烃(20°C 测量为 40 ml/min)。使反应器的温度保持在 80°C 。在反应器的出口, F347 mcf 冷凝在保持于 -80°C 的冷阱中。

25 对所用 622 g 的烯烃, 可以获得纯度大于 95 % (GC 分析)的 609 g 的 F347 mcf, 且其结构通过在 CDCl_3 溶剂中的 NMR 分析而得到证实。下表表明, 就所观察的多重谱线来说, 在 ^1H NMR 分析中化学位移是以相对于 TMS 的 ppm 计算, 而在 ^{19}F NMR 分析中是相对于 TFA(外参照物)的 ppm 计算。谱是在装有 QNP 探针的 Bruker AC 300 仪上获得的。

	$\text{CF}_3 -$	$- \text{CF}_2 -$	$- \text{CH}_2 -$	$- \text{CF}_2\text{H}$
^{19}F NMR	8.82	39.33	-	36.88
30 ^{13}C NMR	118.5	113.2	36.3	116.6
^1H NMR	-	-	2.66	6.14