



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88104803.8

[51] Int.Cl⁴
C11D 7/50

[43] 公开日 1989 年 4 月 5 日

[22] 申请日 88.8.2

[30] 优先权

[32] 87.9.23 [33] US [31] 100,220

[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·戈尔斯基

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟 卢新华

H05K 3/26

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 三氯三氟乙烷、甲醇和 1,2-二氯乙
烯的共沸物或类似共沸物的混合物

[57] 摘要

可用于溶剂清洗的 1,1,2-三氯 1,2,2-三氟乙
烷、甲醇和 1,2-二氯乙烯的共沸混合物。

1. 一种共沸物或类共沸物组合物, 含有有效量的1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、甲醇和1,2-二氯乙烯。

2. 权利要求1的组合物, 其中所述的1,2-二氯乙烯是反式1,2-二氯乙烯。

3. 权利要求2的组合物, 其中所述组合物约含64-72%(重量)1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约5-7%(重量)甲醇和约23-29%(重量)反式1,2-二氯乙烯。

4. 权利要求3的组合物, 其中所述组合物约含68%(重量)1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约6%(重量)甲醇和约26%(重量)反式1,2-二氯乙烯, 在大气压下沸点约为38.4℃。

5. 权利要求1的组合物, 其中所述的1,2-二氯乙烯是顺式1,2-二氯乙烯。

6. 权利要求5的组合物, 其中所述组合物含93%(重量)1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约6%(重量)甲醇和约1%(重量)顺式1,2-二氯乙烯, 在大气压下沸点约为39.7℃。

7. 用权利要求1的共沸物或类共沸物的组合物处理清洗固体表面的方法。

8. 权利要求7的清洗方法, 其中所述的固体表面是被助焊剂和助焊剂残余物污染了的印刷线路板。

三氯三氟乙烷、甲醇和 1,2 - 二氯乙烯的共沸物或类似共沸物的混合物

由于现代电子线路板向提高线路和元件密度方向发展，因此在焊接之后彻底清洗线路板就成为非常重要的了。现行的将电子元件焊接到线路板上的工业方法包括：将线路板的线路的一侧整个涂敷上助焊剂，然后将已涂敷了的线路板通过予热器和熔化了了的焊料。助焊剂清洗导电的金属部分，并能改善焊料的粘附性。最常用的助焊剂是松香或者松香再加上一些活性添加剂，如胺的盐酸盐或草酸衍生物。

焊接之后，因加热而降解一部分松香、助焊剂及助焊剂的残余物通常用有机溶媒从线路板上除去。

在焊接之后，清洗线路板的现行工业方法，包括使用蒸汽清除助焊剂的技术。在通常的蒸汽清除助焊剂操作中，是将线路板通过沸腾的有机溶剂槽，以除去松香（包括热降解的松香）块。然后通过一个接近室温的装有新蒸馏溶剂的槽，最后通过沸腾槽的溶剂蒸汽，使清洁溶剂冷凝在线路板上，提供最后一次清洗。另外，在最后一次清洗前，线路板也可以用新蒸馏的溶剂喷洗。

可见，对所用溶剂的要求是很严格的。这种溶剂应具有相对低的沸点，不可燃、毒性低，对助焊剂及助焊剂残渣的溶解度大等性能。

这种溶剂最好是单组分的纯溶剂，但是实际上不可能提供具有上述特点的单组分溶剂。因此，在现有技术中实际上采用多种溶剂的混合物，以控制沸点，可燃性和溶解力的特性。

尽管可精心设计溶剂混合物，以便有效地控制沸点、易燃性和溶

解力特性，但这种溶剂混合物不一定适用于上述工业线路板清洗方法（如蒸汽除助焊剂技术）。这种溶剂混合物的主要问题是在使用时产生所不希望的程度的分馏作用。例如在上述蒸汽除助焊剂技术中，清洗的第一步是将线路板通过沸腾的有机溶剂槽，在此条件下，溶剂混合物的低沸成分可能已汽化，留下的溶剂混合物的特性已改变了。再如，在此清洗方法中，最终清洗是将已清洗过的线路板通过沸腾槽的溶剂蒸汽，用冷凝在线路板上的清洁的纯溶剂进行最终清洗，然而分馏可以改变其溶解特性。最后，为使清洗方法在经济上可行，所用的溶剂必须易于回收再用，对于液体溶剂来说通常是用蒸馏的方法回收，但必须保证所回收溶剂的组成和性质应与原溶剂体系一致。

另一方面，已发现沸点和组成为恒定的共沸混合物是非常有用的，共沸混合物表现出或最高或最低的沸点，沸腾时不分馏。这些特点对用于从印刷线路板上除掉助焊剂和助焊剂残渣的溶剂组合物也是重要的。在不使用共沸物或类共沸物的混合物的情况下，溶剂混合物的挥发性较强的成分优先气化，结果导致混合物的组成发生变化，使其性能变差，如对松香助焊剂的溶解性降低、对电气元件的惰性下降，可燃性提高等。上述性能在蒸汽除脂操作中也是需要的，其中通常重蒸馏的物料用于最后的冲洗。这样，蒸汽除助焊剂或除脂系统就象是蒸馏。除非溶剂组合物的沸点是恒定的，即是共沸物或类共沸物，否则分馏就会发生，不利的溶剂系统可能破坏安全性和清洗操作的效力。

不幸的是，正如现有技术已经认识到的那样，不可能预计共沸物的形成，这样就使得寻找在这个领域里所应用的新的共沸体系复杂化了。尽管如此，在此领域内仍做了不懈的努力，去发现具有所需要的溶解特性，特别是具有较大的多方面溶解力的新的共沸物或类共沸物

的体系。

由于1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷($\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$) (可表示为 $\text{OHC}-113$)的不可燃性、低的毒性和对线路板元件的惰性,使之在线路板的清洗技术中非常有用。为了增加 $\text{OFC}-113$ 溶解助焊剂的能力,有人提出向其中加入对助焊剂溶解力强的溶剂如低级醇类。

已经发现了一些作为共沸组合物主要成分的碳氟化物,有时将它们用作从印刷线路板上脱除助焊剂和助焊剂残余物的溶剂和用于混合蒸汽脱脂。例如美国专利NO.3,960,746和3,455,835公开了1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷和反式1,2-二氯乙烯的类共沸物的混合物;美国专利NO.2,999,816公开了1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷和甲醇的二元共沸物。

本发明的目的是提供一种用于溶剂清洗的不可燃的共沸物或类共沸物的溶剂组合物。

根据本发明,发现了一种共沸物或类共沸物的混合物,含有有效量的1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷($\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$)、甲醇和1,2-二氯乙烯($\text{CHCl}=\text{CHCl}$)混合物。

本发明组合物含有有效量的1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、甲醇和1,2-二氯乙烯组成的混合物,它形成共沸物或类共沸物的组合物。1,2-二氯乙烯可以两种不同的异构体形式存在,即反式1,2-二氯乙烯和顺式1,2-二氯乙烯。

有效量是指本发明的混合物的各个成分的量,在混合时应确保形成本发明的共沸物或类共沸物的混合物。

正如本领域已知的那样,共沸物或类共沸物组合物是两种或两种以上不同成分的混合物,在给定的压力下是液体形式,并在基本恒定

的温度下沸腾，此温度可能高于或低于其组分的沸腾温度。沸腾时的蒸汽组成基本上与液体的组成相同。共沸物或类共沸物组合物的基本特点是，在给定的压力下，液体组合物的沸点是固定的，沸腾组合物上方的蒸汽组成基本上就是沸腾的液体的组成，即没有发生液体组合物成分的分馏。人们也知道，共沸物或类共沸物的液体组合物在不同的压力下沸腾时，沸点和各组分的重量百分比都可能改变。这样，共沸物或类共沸物组合物可根据各组分间存在着特定关系，或根据各组分间的混合范围，或根据各组分的严格的重量百分比来定义。其特征在于，在特定的压力下，具有恒定的沸点。

本发明组合物包括1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、甲醇和1,2-二氯乙烯的共沸物或类共沸物混合物，具体讲，本发明组合物包括约含64-72%(重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约5-7%(重量) 甲醇和约23-29%(重量) 反式1,2-二氯乙烯的混合物；另外，本发明的组合物包括约93%(重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约6%(重量) 甲醇和约1%(重量) 顺式1,2-二氯乙烯组成的共沸物或类共沸物混合物。

本发明的组合物的各组分在此领域内均是已知的。

不可能预计沸物的形成，然而出人意料的是，1,2-二氯乙烯的每种异构体都能与1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷和甲醇形成组成差别很大的共沸物或类共沸物混合物。1,2-二氯乙烯可含有反式1,2-二氯乙烯和顺式1,2-二氯乙烯。如反式1,2-二氯乙烯可含有约5%(重量) 顺式1,2-二氯乙烯。

约64-72%(重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约5-7%(重量) 甲醇和约23-29%(重量) 反式1,2-二氯乙烯组成的三

元混合物可能具有类共沸物的特点，即该混合物在此范围内表现出基本恒定的沸点，并且蒸汽的组成和初始溶液的组成基本相同。请注意，精细蒸馏已确定，含有约 68% (重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约 6% (重量) 甲醇和约 26% (重量) 反式 1,2-二氯乙烯的组合物构成了真正的三元共沸物，其在大气压下 (760 毫米汞柱) 沸点为 38.4℃。这是本发明较好的组合物。

另外，精细蒸馏还确定含有约 93% (重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、约 6% (重量) 甲醇和约 1% (重量) 顺式 1,2-二氯乙烯，的组合物在大气压下 (760 毫米汞柱) 沸点为 39.7℃。

因为在大气压下 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷的沸点是 47.6℃、甲醇是 65℃、反式 1,2-二氯乙烯是 48.9℃ 和 顺式 是 60.1℃，本发明的共沸物和类共沸物组合物为 38.4℃ 和 39.7℃，所以构成了最低沸点共沸组合物。

本发明的组合物可用包括混合或合并所需量的各组分在内的任何简便方法制备。较好的方法是称量所需量的各组分，然后在合适的容器中合并。

本发明的组合物可作为溶剂在许多领域应用，特别是用于清洗焊接之后的电子线路板。例如，本发明的共沸组合物可用于美国专利 NO. 3,881,949 中所述的清洗方法，这里将其收录作为参考。

本发明的较好的溶剂系统具有相对较低的沸点，不可燃、相对低的毒性，而对助焊剂和助焊剂残余物表现出较高的溶解性。由于其共沸的特性和相对较低的沸点，本发明的组合物很容易作为溶剂回收再用，而不会失去其所需的特性。

实例 1

称量 68.2%(重量) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷(OFC-113)、5.9%(重量) 甲醇和 25.9%(重量) 反式 1,2-二氯乙烯, 在一个适当的容器中混合制成混合物。反式 1,2-二氯乙烯含顺式异构体少于 5 %。

上述混合物在具有 200 平板分馏能力的 Perkin-Elmer(251 型) 自动的环形(旋带式) 蒸馏器中, 以 10/1 的回馏/蒸出比进行蒸馏。分流口及釜中的温度分别直读到 0.01℃ 和 0.1℃。所有的温度均在 760 毫米压力下进行调节。以气相色谱测定其组成。其结果列入下表:

表

OFC-113/甲醇/反式 1,2-二氯乙烯 (68.2/5.9/25.9)
的蒸馏

		蒸馏切断					
前头		1	2	3	4	5	尾料
蒸馏回收重量 %	5	27	50	68	69	95	98
分流口温度	38.27	38.30	38.33	38.34	38.39	38.40	...
组成 (Wt %)							
OFC-113	67.9	68.04	67.98	67.95	67.96	68.01	70.7
甲 醇	6.1	5.99	6.00	6.08	6.04	6.03	4.9
反式 1,2-二氯乙烯	26.0	25.97	26.02	25.97	26.00	25.96	24.4

上述数据分析指出，在蒸馏的过程中，沸点和组成只有非常小的变化。这些数据的统计学分析也指出，1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、甲醇和反式1,2-二氯乙烯组成的真三元共沸物在大气压下具有下述特点（置信界限99.9%）：

OFC-113	（重量%）	67.98±0.24
甲 醇	（重量%）	6.03±0.18
反式1,2- 二氯乙烯	（重量%）	25.98±0.12
沸点（℃，760毫米汞柱）		38.35±0.29

实例2

下面是可应用本发明共沸组合物的清洗操作的范例：

将线路板的一面涂以活性松香助焊剂，然后将此线路板从予热器上方通过，使线路板的顶面温度达到约200°F，再通过500°F的熔融焊料。将此涂有焊料的线路板在68%（重量）OFC-113、6%（重量）甲醇和26%（重量）反式1,2-二氯乙烯（实例1）的共沸混合物中除助焊剂，先悬浮在沸腾槽中3分钟，然后在清洗槽中悬浮1分钟，再在沸腾槽上方的溶剂蒸汽中放置1分钟。仔细检查这样清洗过的线路板，在其上无可见的任何残余物。