(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 885 952 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
23.12.1998 Bulletin 1998/52

(51) Int. Cl.[6]: **C11D 7/50**, C23G 5/028, C23G 5/032

(21) Numéro de dépôt: **98111117.2**

(22) Date de dépôt: **17.06.1998**

(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: **20.06.1997 FR 9707725**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeur: **Michaud, Pascal**
95210 Saint-Gratien (FR)

(54) Composition de nettoyage et de dégraissage sans point d'éclair

(57) La présente invention a pour objet une composition de nettoyage et de dégraissage sans point d'éclair, constituée par au moins un composé organique (A) choisi dans le groupe constitué par les perfluoro-(N-alkylmorpholines), des hydrofluoroalcanes, les perfluoroalcanes, les hydrofluoroalcènes, les chloromethanes, les éther-fluorés, au moins un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B) et au moins un composé organique (C) choisi dans le groupe constitué par les cétones, les étheralcools et dérivés.

EP 0 885 952 A1

Description

La présente invention concerne une composition de nettoyage et de dégraissage à froid de surfaces solides en milieu non aqueux, ladite composition comprenant au moins un mélange d alcanes ou de cycloalcanes, au moins un composé organique halogérié, notamment fluoré ou perfluoré et au moins un composé organique comprenant une ou plusieurs fonction oxygénées.

Cette composition est utilisable notamment pour des applications de dégraissage de surfaces solides telles que les pièces métalliques, le ciment, les céramique, le verre, les matières synthétiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses d'usinage et/ou de leur protection temporaire.

Cette composition est également utilisable pour le défluxage des circuits imprimés. Cette opération de défluxage consiste à éliminer le flux de soudure.

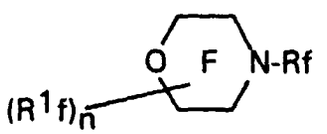
Jusqu'à présent, on utilisait pour ces diverses opérations des solvants hydrocarbonés et principalement des solvants chlorés tels que notamment le 1,1,1-trichloroéthane connu dans le métier sous la désignation T 111, des chlorofluoroalcanes tels que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoréthane connu dans le métier sous la désignation F113 et des hydrochlorofluoroalcanes (HCFC) tels que le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (141-b).

Cependant, ces composés chlorés, fluorochlorés et hydrochlorofluorocarbonés sont suspectés être responsables de la diminution de la couche d'ozone stratosphérique qui assure une protection contre certaines radiations.

Suite au Protocole de Montréal qui résulte de récentes discussions internationales sur l'environnement, ces composés chlorés ou fluorochlorés devront à brève échéance être remplacés par des substituts ayant peu ou pas d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone stratosphérique.

On a maintenant trouvé une composition de nettoyage et de dégraissage à froid de surface solide en milieu non-aqueux, caractérisée en ce qu'elle est constituée par au moins un composé organique (A) choisi dans le groupe constitué par les perfluoro-(N-alkylmorpholines), le n-tridécafluorohexane ($C_6F_{13}H$), le 2,3-dihydrodécafluoropentane ($C_5H_2F_{10}$, 4310 mee), le 3,3,4-trihydroheptafluorobutane ($C_4F_7H_{13}$, 347 mcf), le 2,2,4,4,4-pentahydropentafluorobutane ($C_4F_5H_5$, 365 mcf), les perfluoroalcanes, les hydrofluoroalcènes, les chlorométhanes, les éthers fluorés, au moins un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B), et au moins un composé organique (C) choisi dans le groupe constitué par les cétones, les étheralcools et dérivés et en ce que ladite composition ne présente pas de point d'éclair selon la norme ASTM D3828.

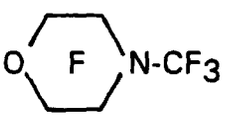
A titre d'illustration de perfluoro-(N-alkyl morpholines) utilisables selon la présente invention, on peut citer les composés de formule :



(I)

dans laquelle Rf et R^1f, identiques ou différents représentent un radical aliphatique perfluoré, linéaire ou ramifié, ayant un nombre de carbone allant de 1 à 4, n est un nombre allant de 0 à 8, et le symbole F à l'intérieur du cycle signifie que le cycle saturé est totalement fluoré, c'est-à-dire que tous les atomes de carbone sont liés à des atomes de fluor (ou à R^1f).

Parmi les composés de formule (I), on préfère utiliser les perfluoro-N-méthyl, -N-éthyl et -N-isopropyl morpholines et tout particulièrement la perfluoro-(N-méthyl morpholine) :



A titre d'illustration de perfluoroalcanes utilisables selon l'invention, on peut citer le n-perfluorohexane (C_6F_{14}).

A titre d'illustration d'hydrofluoroalcènes, on peut citer le n-perfluorobutyléthylène ($n\text{-}C_4F_9CH=CH_2$), le n-perfluorohexyléthylène ($n\text{-}C_6F_{13}CH=CH_2$).

A titre d'illustration d'éthers fluorés utilisables selon la présente invention, on peut citer le n-nonafluorobutylméthyl éther ($C_4H_9OCH_3$).

A titre d'illustration de chlorométhanes utilisables selon la présente invention, on peut citer le chlorure de méthylèen CH_2Cl_2.

A titre d'exemple de mélange d'alcanes utilisables selon la présente invention, on peut citer les coupes pétrolières ayant un nombre de carbone allant de 8 à 12 et de préférence allant de 9 à 11.

Parmi ces coupes pétrolières, on préfère utiliser celles qui ne contiennent quasiment pas de composés aromatiques.

A titre d'illustration de telles coupes pétrolières, on peut citer les solvants isoparaffiniques vendus par la Société TOTAL sous les dénominations ISANE IP 155 et ISANE IP 165, les coupes pétrolières ISOPAR G et ISOPAR E commercialisée par la Société EXXON Chemical.

Par mélange de cycloalcanes, on désigne présentement un mélange d'hydrocarbures saturés mono-ou polycycliques, éventuellement substitués par un ou plusieurs restes alkyle de formule générale $C_nH_{2(n+1-a)}$ (II) dans laquelle n est un nombre entier allant de 5 à 26 et a représente le nombre de cycles.

De préférence, on utilisera selon la présente invention des mélanges de cycloalcanes de formule (II) dans laquelle n est compris entre 5 et 12 et, de préférence, compris entre 7 et 10 et a = 1 ou 2 et de préférence a = 1 (composés monocycliques).

A titre d'illustration de tels mélanges de cycloalcanes uitlisables selon la présente inveniton, on peut citer les mélanges d'(alkyl)cycloalcanes obtenus par hydrogénation catalytique de coupes pétrolières constituées de composés aromatiques tel que notamment, les alkylbenzènes et les divinylbenzènes et d'oléfines cycliques.

Les mélanges d'(alkyl)cycloalcanes ainsi obtenus sont essentiellement constitués d'hydrocarbures saturés cycliques pouvant avoir un ou plusieurs restes alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

A titre d'illustration de tels mélanges, on peut citer les diethylcyclohexanes (mélange des isomères 1,2 ; 1,3 et 1,4, cis et trans) les mélanges contenant deux ou plusieurs des composés ci-après : les métyléthylcyclohexanes, les méthylpropylcyclohexanes, les éthylpropylcyclohexanes, les dipropylcyclohexanes, les méthylbutylcyclohexanes, les éthylbutylcyclohexanes.

Selon la présente invention, on peut également utiliser comme mélange de cycloalcanes des coupes pétrolières dites coupes naphtèniques.

Ces coupes naphténiques sont essentiellement constituées par des composées de formule (II) dans laquelle a = 1 et n est généralement compis entre 5 et 12. A titre d'illustration de tels composés, on peut citer les diéthylcyclopentanes, les mono, di, et triethylcyclohexanes, les éthyldimethylcyclohexanes, le cyclooctane.

A titre d'exemple de telles coupes naphtèniques, on peut citer les solvants naphténiques vendus par EXXON CHEMICAL sous la dénomination NAPPAR 10.

A titre d'illustration de cétones utilisables selon la présente invention, on peut citer l'éthylamylcétone, l'éthylbutylcétone, la di-n-propylcétone, le diisobutylcétone, la cyclohexanone, la 2-méthylcyclohexanone, le 3-méthylcyclohexanone, le 4-méthylcyclohexanone. A titre d'illustration d'étheralcools et dérivés utilisables selon la présente invention, on peut citer le méthoxypropanol, le 1-éthoxy-2-propanol, le 1-propoxy-2-propanol, le 1-n-butoxy-2-propanol, le 1-tert-butoxy-2-propanol, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, l'acétate de propylèneglyxol méthyléther, l'acétate de propyléneglycol éthyléter, l'acétate d'éthylène glycol méthyléther, le di(propylèneglycol)monométhyléter, le di(propylèneglycol)butyléther.

Selon la présente invention, la composition peut comprendre de 1 % à 40 % en poids, et de préférence de 1 % à 25 % en poids de composé (A), de 60 % à 98 % en poids et, de préférence, de 75 % à 98 % en poids d'un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B) et de 1 % à 15 % en poids et, de préférence de 1 % à 10 % en poids de composé (C).

La composition selon la présente invention est utilisable dans des applications de dégraissage à froid en milieu non aqueux, de surfaces solides telles que les pièces métalliques, le ciment, le verre, les matières synthétiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses utilisées lors des opérations d'usinage et/ou de leur protection temporaire.

Tout particulièrement, la composition est utilisable dans des applications dites "non-closes" telles que nettoyage au pinceau, au chiffon ou en pulvérisation.

Dans le cas de nettoyage par pulvérisation, la composition selon l'invention peut être conditionnée en aérosol non inflammable. A cet effet, on peut introduire dans un boitier en aluminium un mélange comprenant de 25 % à 35 % en poids de la composition selon l'invention et de 75 % à 65 % en poids d'un agent propulseur, après certissage du boîtier.

A titre d'agents propulseurs utilisables dans une telle application, on citera l'azote, le gaz carbonique, l'heptafluoropropane (227 ea), le tetrafluoroéthane (134 a) contenant environ 4 % en volume de diméthyéther.

La composition peut être stabilisée. La présence d'une fonction alcool peut en présence de métaux légers, conduire à des réactions d'évolution d'hydrogène indésirables qui seraient susceptibles de mettre en péril l'installation par explosion.

Parmi les inhibiteurs de telles réactions, on peut utiliser des dérivés nitrés tel que le nitrométhane, le nitroéthane, le nitropropane, le nitrotoluène ; des éthers ou des acétals tels que le diméthoxyméthane, le 1,3-dioxolane, le diméthoxyéthane ; des amines telles que la triéthylamine, la dipropylamine, la diméthylamine ; des dérivés du phosphore tel que le triisodécylphoshite, le triisooctylphosphite.

La composition peut également contenir un ou plusieurs masquants d'odeur.

A titre d'exemple de tels produits, on peut citer la vanilline et ses dérivés, les essences de pin, le limonène et ses

dérivés.

Ces composés son utilisés en très faibles quantités, généralement comprises entre 0,01 et 0,1 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition.

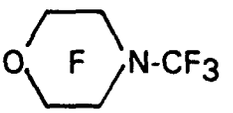
La composition selon l'invention présente l'avantage de ne pas avoir de point d'éclair selon la norme ASTM D3828 et peut être facilement éliminée après l'opération de dégraissage.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES

Les compositions sont réalisées avec les constituants ci-après :

Coupe pétrolière (C9-C11) ISOPAR G, ci-après désignée par ISO G.
Coupe pétrolière (C8-C9) ISOPAR E, ci-après désignée par ISO E.
La perfluoro-(N-méthylmorpholine)



ci-après $C_5F_{11}N0$,
le n-tridecafluorohexane (n-$C_6F_{13}H$),
le n-perfluorohexane (n-C_6F_{14}),
le n-perfluorobutyléthylène (n-$C_4F_9CH = CH_2$),
le chlorure de méthylène (CH_2Cl_2),
le n-perfluorohexyléthylène (n-$C_6F_{13}CH = CH_2$)
l'éthylamylcétone, ci-après EAK,
le méthoxypropanol, ci-après MP,
le di(propylène glycol)monométhyléther, ci-après DPM,
le 2,3-dihydrodécafluoropentane ($C_5H_2F_{10}$),
le n-nonafluorobutylméthyléther ($C_4H_9OCH_3$).

Dans le tableau ci-après, les pourcentages des constituants sont exprimés en poids.
Les points d'éclair des compositions sont déterminés selon la norme ASTM D 56.
Toutes ces compositions sont efficaces pour le nettoyage des salissures grasses sur des surfaces nettoyables.
Dans ce tableau : N signifie qu'il n'y a pas de point d'éclair selon la norme ASTM D3828.

TABLEAU 1

CONSTITUANTS DE LA COMPOSITION	EXEMPLES												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ISO G	100	90	85	80	80	90	80	88	88				
ISO E										100	90	62	60
n-$C_6F_{13}H$			10										
n-C_6-F_{14}		2											
$C_5F_{11}NO$				15		5			2		5		
n-$C_4F_9CH=CH_2$					15			5					
CH_2Cl_2							15	2	5				
EAK			5	5	5	5	5	5	5				
MP											5		

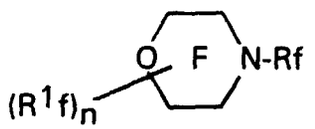
TABLEAU 1 (suite)

CONSTITUANTS DE LA COMPOSITION	EXEMPLES												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
DPM		8										8	5
$C_5H_2F_{10}$												30	
$C_4H_9OCH_3$													35
Point d'éclair (°C)	42	N	N	N	N	N	N	N	N	11	N	N	N

Revendications

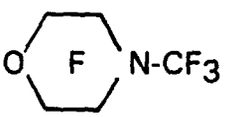
1. Composition de nettoyage et de dégraissage à froid en milieu non aqueux, caractérisée en ce qu'elle est constituée par au moins un composé organique (A) choisi dans le groupe constitué par les perfluoro-(N-alkylmorpholines), le n-tridécafluorohexane (n-$C_6F_{13}H$, le 2,3-dihydrodécafluoropentane ($C_5H_2F_{10}$, 4310 mee), le 3,3,4-trihydroheptafluorobutane ($C_4F_7H_{13}$, 347 mcf), le 2,2,4,4,4-pentahydropentafluorobutane ($C_4F_5H_5$, 365 mcf), les perfluoroalcanes, les hydrofluoroalcènes, les chloromethanes, les étherfluorés ; au moins un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B) et au moins un composé organique (C) choisi dans le groupe constitué par les cétones, les éther-alcools et dérivés et en ce que ladite composition ne présente pas de point d'éclair selon la norme ASTM D3828.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé organique (A) est une perfluoro-(N-alkylmorpholine) de formule



dans laquelle Rf et R^1f, identiques ou différents, représentent un radical aliphatique perfluoré, linéraire ou ramifié ayant un nombre de carbone allant de 1 à 4 et n est nombre allant de 0 à 8.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que la perfluoro-(N-alkyl-morpholine) est la perfluoro-(N-méthyl-morpholine) de formule



4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (A) est le 2,3-dihydrodécafluoropentane ($C_5H_2F_{10}$, 4310 mec).

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé A est le n-tridécafluorohexane (n-$C_6F_{13}H$).

6. Composition selon la revendicaiton 1, caractérisée en ce que le composé (A) est un perfluoroalcane.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le perfluoroalcane est le n-perfluorohexane (n-C_6F_{14}).

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (A) est un hydrofluoroalcéne.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'hydrofluoroalcéne est le n-perfluorobutyléthylène (n-C_4F_9-CH = CH_2).

10. Composition selon la revendication 1, caracérisée en ce que le composé (A) est un chlorométhane.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le chlorométhane est le chlorure de méthylène.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (A) est un étherfluoré.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'étherfluoré est le n-nonafluorobutylméthyléther ($C_4H_9OCH_3$).

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange d'alcanes (B) est une coupe pétrolière ayant un nombre de carbone allant de 8 à 12 et, de préférence allant de 9 à 11.

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé organique (C) est une cétone.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que la cétone est l'éthylamylcétone.

17. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (C) est un étheralcool.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que l'étheralcool est le méthoxypropanol.

19. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que l'étheralcool est le di(propylène glycol)monométhyléther.

20. Composition selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 % à 40 % en poids de composé organique (A), de 60 % à 98 % en poids d'un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B) et, de 1 % à 15 % en poids de composé organique (C).

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 % à 25 % en poids de composé organique (A), de 75 % à 98 % en poids d'un mélange d'alcanes ou de cycloalcanes (B) et, de 1 % à 10 % en poids de composé organique (C).

22. Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 21 au nettoyage à froid en milieu non aqueux de surfaces solides.

23. Application selon la revendication 22 au dégraissage des pièces métalliques.

24. Application selon l'une des revendications 22 et 23 au nettoyage et/ou dégraissage en pulvérisation.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 11 1117

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.6)
X	US 5 403 514 A (MATSUHISA HIROHIDE ET AL) 4 avril 1995 * colonne 2, ligne 48 - ligne 63 * * colonne 3, ligne 8 - ligne 25 * * revendications 1,4,5,8,10 * ---	1,6,7	C11D7/50 C23G5/028 C23G5/032
P,X	US 5 750 488 A (HASKELL MALCOLM W ET AL) 12 mai 1998 * colonne 2, ligne 7 - ligne 43 * * colonne 3, ligne 2 * * colonne 3, ligne 7 - ligne 16 * * revendications 1-3,5,6,14-16 * ---	1-4,6,7, 12,14, 15,22,23	
X	WO 94 23091 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 octobre 1994 * page 2, ligne 32 - ligne 36 * * page 4, ligne 22 - ligne 36 * * page 5, ligne 22 - ligne 24 * * exemples 8,11,18; tableau 1 * ---	1-4,15, 22,23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9526 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-196820 XP002078350 & JP 07 113098 A (TECHNOLOGY AG KK) , 2 mai 1995 * abrégé * ---	1,4, 14-23	C11D C23G
Y	US 5 454 969 A (FIELDS PAUL B ET AL) 3 octobre 1995 * colonne 3, ligne 31 - ligne 62 * * colonne 4, ligne 6 - ligne 16 * ---	1,4, 14-23	
A	WO 96 33261 A (ATOCHEM ELF SA) 24 octobre 1996 * le document en entier * ---	1,14-19, 22-24	
	-/--		

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
BERLIN	22 septembre 1998	Pelli Wablat, B

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

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

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 11 1117

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.6)
A	EP 0 431 458 A (DAIKIN IND LTD) 12 juin 1991 * le document en entier *	1,4,5,8, 14-24	
A	EP 0 675 193 A (AG TECHNOLOGY CORP) 4 octobre 1995 * page 2, ligne 34 - ligne 37 * * page 2, ligne 42 - ligne 45 * * page 3, ligne 6 - ligne 15 * * revendications 1,3-6 *	1,4,5,8, 14-24	
A	WO 94 23008 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 octobre 1994 * abrégé; revendications * * page 6, ligne 4 - ligne 13 * * page 6, ligne 24 - ligne 28 *	1,6-9, 17-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
BERLIN	22 septembre 1998	Pelli Wablat, B

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

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

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)