



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90100163.5

[51] Int.Cl⁵

C23G 5/028

[43] 公开日 1990年8月1日

[22]申请日 90.1.17

[30]优先权

[32]89.1.17 [33]US [31]297,366

[71]申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 阿比德·纳扎拉里·麦钱特

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 姜建成 黄家伟

C23G 5/032 H05K 3/00

说明书页数: 10

附图页数:

[54]发明名称 恒沸类共沸混合物

[57]摘要

二氯三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷和甲醇和/或乙醇的恒沸类共沸混合物,该恒沸类共沸混合物可用于溶剂净化。

权 利 要 求 书

1. 一种恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有有效量的二氯三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷和甲醇和/或乙醇。

2. 按照权利要求1的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有约30—70%（重量）二氯三氟乙烷、约69—25%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和约1—5%（重量）甲醇。

3. 按照权利要求2的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有至少33%（重量）二氯三氟乙烷。

4. 按照权利要求3的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有约36%（重量）二氯三氟乙烷、约61%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和约3%（重量）甲醇。

5. 按照权利要求2的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物在基本常压下的沸点约为30℃。

6. 按照权利要求1的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有约30—70%（重量）二氯三氟乙烷、约69—25%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和约1—5%（重量）乙醇。

7. 按照权利要求6的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有至少33%（重量）二氯三氟乙烷。

8. 按照权利要求7的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物含有约40%（重量）二氯三氟乙烷、约59%（重量）1,1-二氯-1-

一氟乙烷和约1%（重量）乙醇。

9. 按照权利要求8的恒沸类共沸组合物，其特征在于，该组合物在基本常压下的沸点约为31℃。

10. 一种净化固体表面的方法，其特征在于，该方法包括用权利要求1的恒沸类共沸组合物处理所述表面。

11. 按照权利要求10的方法，其特征在于，所述表面是被焊剂和焊剂残留物污染的印刷电路板。

12. 按照权利要求11的方法，其特征在于，所述表面是金属。

13. 一种使聚合物泡沫发泡的方法，其特征在于，该方法包括用权利要求1的恒沸类共沸组合物作发泡剂。

14. 按照权利要求13的方法，其特征在于，所述聚合物泡沫是聚亚胺酯泡沫。

恒沸类共沸混合物

随着现代的电子电路板向增加电路和元件密度方向发展，焊接后电路板的充分净化变得更加重要，往电路板上焊接电子元件的现有工业方法包括：用焊剂涂敷电路板的整个电路面，而后使涂有焊剂的电路板在预热器上方通过，再经过融熔的焊料。焊剂净化了导电的金属部件，促使焊料粘着。常用的焊料一般由松香组成，可单独使用或与起活化作用的添加剂合用，例如与胺的盐酸盐或草酸的衍生物合用。

焊接后由于加热减少了一部分松香，剩余的焊剂及其残余物通常用有机溶剂将其从电路板上除去。对这样的溶剂要求很严格。去除焊剂的溶剂应当具备如下的特点：沸点低、不易燃且毒性低、溶解力强，这样即可在去除焊剂及其残余物时不损害所清洗的部件。

虽然沸点、可燃性和溶解力特性常可通过把不同的溶剂混合在一起予以调节，但所形成的混合物常常不能令人满意，因为在使用时会分馏达到不良的程度。这样的溶剂混合物在蒸馏时也产生分馏，因而实际上不能回收到具有原始组成的溶剂混合物。

另一方面，发现类共沸混合物由于具有恒沸点和固定组成的特征，对上述应用特别有用。类共恒混合物具有恒定的沸点，因而在

所有实际用途中在沸腾时都不分馏。这些特点在使用溶剂组合物从印刷电路板上去除焊剂和焊剂残余物时也是很重要的。如果混合物不是类共沸混合物，则较容易挥发的溶剂组分会先蒸发掉。这样就使混合物的组成发生变化，并且可能使其溶解度降低，例如降低对松香焊剂的溶解力，同时对所净化的电子元件的惰性也会降低。这种类共沸特征在蒸气脱脂操作中也是所期望的，在这类操作中一般用重蒸的溶剂进行最后的冲洗净化。

总之，蒸气去焊剂或脱脂系统象蒸馏一样进行操作。除非溶剂组合物具有恒定的沸点，即类共沸混合物，否则会发生分馏并会产生不期望的溶剂分布，这可能对净化操作的安全性和效力产生不良影响。

已发现了一些以含氯氟烃为主要成分的共沸或类共沸组合物，在某些情况下，用这些组合物作为溶剂用于清除印刷电路板的焊剂或焊剂残余物，还用于多方面的脱脂应用。目前用于净化及其他应用中的某些含氯氟烃在理论上已经和地球臭氧层的损耗联系在一起了。早在70年代中期就知道，在预先充分卤化的含氯氟烃的化学结构中引入氢会降低这类化合物的化学稳定性。因此，这些已降低了稳定性的化合物在较低的气层就会较快地降解，因而到达同温层臭氧层的不会达到值得重视的程度。因此，需要理论臭氧损耗能力较低的含氯氟烃替代物。

此处所述的恒沸类共沸混合物中的含氯氟烃在其化学结构中含有氢。这类含氯氟烃的臭氧层损耗能力很低，预料在到达同温层之前就几乎全部分解了。

不幸的是，在本技术领域已经认识到，不可能预言共沸混合

物或恒沸类共沸混合物的形成。这一事实显然使寻求在该领域中适用的新的恒沸点组合物复杂化了。不过，在该领域中仍不断有人尝试发现具有所要求的溶解力特点，特别是在溶解力方面有更大的多面性的新的共沸或类共沸组合物。

本发明发现了一些恒沸类共沸组合物，其中含有有效量的二氯三氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷和甲醇和/或乙醇的混合物。

这些恒沸类共沸混合物为约30-70%（重量）二氯三氟乙烷、约69-25%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和约1-5%（重量）甲醇和/或乙醇的混合物。

本发明提供恒沸类共沸组合物，它们可用于溶剂净化和发泡剂应用。

本发明的组合物含有有效量的二氯三氟乙烷（1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷， $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$ ，沸点 28.7°C ；1,2-二氯-1,2,2-三氟乙烷， $\text{CHClF}-\text{CClF}_2$ ，沸点 30°C ）、1,1-二氯-1-氟乙烷（ $\text{CFCl}_2-\text{CH}_3$ ，沸点 32.4°C ）和甲醇（沸点 64.7°C ）和/或乙醇（沸点 78.4°C ）的混合物，以形成恒沸类共沸混合物。按照含卤氟烃领域的传统命名法则，1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷称为HCFC-123，1,2-二氯-1,2,2-三氟乙烷称为HCFC-123a，1,1-二氯-1-氟乙烷称为HCFC-141b。在本发明中，二氯三氟乙烷可以是1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和1,2-二氯-1,2,2-三氟乙烷的混合物。

恒沸类共沸组合物是指两种或两种以上物质的恒沸液体混合物，此混合物的行为就象单一的物质，即液体部分蒸发或蒸馏所产生的蒸气与液体组成相同，即：该混合物蒸馏时其组成无实质性的改变。

恒沸组合物（其特征即类共沸）与相同物质的非共沸混合物相比表现出恒定的沸点和恒定的组成。

为了本发明的目的，有效量定义为本发明混合物的各组分在混合在一起时能形成本发明的类共沸组合物时各组分的量。该定义包括本发明的类共沸组合物在它可能承受的任何压力下所有组分的组成，假定在所选择的压力下，组合物继续显示类共沸特征。因此，有效量包括本发明组合物中各组分的重量百分数，如果把这些组分合并在一起，则形成除常压外任何压力下的类共沸组合物。如果把对这些组合物所施加的压力调节到常压即760mmHg，它们就会在此处所述的类共沸组合物的常压沸点下沸腾。

根据所选用的条件，有可能按照下列几个原则中的任意一个来描述一个可能以多种假象出现的恒沸混合物。

1. 组合物可定义为A、B和C的恒沸类共沸混合物，因为正是“类共沸”这个术语，既是定义和限制性的，又要求有效量的A、B和C形成这些独特的物质组合物，这些组合物是恒沸混合物。

2. 本领域的技术人员熟知，在不同的压力下，一种给定的恒沸类共沸混合物的组成至少会发生某种程度的变化，并且压力的改变也至少会在某种程度上改变沸点温度。因此，A、B和C的恒沸类共沸混合物代表一种独特类型的关系，但具有可变的组成，这取决于温度和/或压力。因此，常用组成范围而不是固定组成来定义恒沸类共沸混合物。

3. 组合物可限定为A、B和C的特定重量百分数或摩尔百分数关系，同时要认识到，这些具体数值只指出了一种特定的关系，而在现实中，对一种给定的恒沸类共沸混合物来说，实际上存在A、B和

C所代表的一系列这样的关系，这些关系受压力的影响而会有变化。

4. "A、B 和C 的恒沸类共沸混合物可以作如下的描述：将该组合物定义为一种恒沸类共沸混合物，该混合物的特征是在给定的压力下有一个沸点，这样就给出了鉴定特性而没有用具体的百分组成过分地限制本发明，百分组成值受现有分析仪器的限制并且只能象分析仪器一样精确。

将约30—70%（重量）HCFC-123、约69—25%（重量）HCFC—141b和约1—5%（重量）甲醇和/或乙醇混合在一起形成的二氯三氟乙烷、HCFC-141b和甲醇三组分混合物，被描述为恒沸类共沸混合物，因为在此范围内的混合物于恒压下呈现出基本恒定的沸点。由于实际上是恒沸的，该混合物在蒸发时不会有任何明显的分馏。蒸发后，蒸气和原液相的组成间仅有很小的差别。这种差别很小，可以认为蒸气和液相的组成是基本相同的。因此，任何在前述组分范围内的混合物都表现出恒沸类共沸混合物特有的性质。

本发明的恒沸类共沸混合物在基本为常压于约30℃下沸腾。

已经发现，含有最低量33%（重量）二氯三氟乙烷的恒沸类共沸混合物经过用类似美国材料试验学会E918的可燃性试验测定是不易燃的。

本发明更好的恒沸类共沸混合物具有下列组成：36%（重量）二氯三氟乙烷、61%（重量）1, 1—二氯—1—氟乙烷和3%（重量）甲醇。这种组成的恒沸类共沸混合物在基本为常压于约30℃沸腾。

将约30—70%（重量）二氯三氟乙烷、约69—25%（重量）HCFC—141b和约1—5%（重量）乙醇混合在一起形成的二氯三氟乙烷、HCFC-141b和乙醇的三组分混合物，可描述为恒沸类共沸混合物，

因为在此范围内的混合物于恒压下表现出基本恒定的沸点。由于基本上是恒沸的，这些混合物在蒸发时不会有任何明显的分馏。蒸发后，蒸气和原液相的组成间仅有很小的差异。这种差异很小，可以认为气相和液相的组成是基本相同的。因此，在前述组成范围内的任何混合物都表现出恒沸类共沸混合物特有的性质。

本发明的较好的恒沸类共沸组合物含约40%（重量）二氯三氟乙烷、约59%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和约1%（重量）乙醇。这种组成的恒沸类共沸组合物在基本常压下的沸点约为31°C。

本发明的恒沸类共沸混合物可以很容易地回收，并且由于它们有类共沸特性，蒸气去焊剂和脱脂操作的溶剂可以重复使用。作为实例，本发明的恒沸类共沸混合物可用于美国专利3,881,949所述的净化方法中，上述专利在此列为参考文献。

本发明的恒沸类共沸混合物可以用任何方便的方法制得，包括按所要求的量将各组分混合或合并在一起。最好的方法是，称量所要求的各组分的重量，而后将它们合并合适的容器中。

实例 1

使用单一塔板的实验室蒸馏仪器测定本发明的恒沸类共沸混合物组成与沸点特性的关系。选用四种组合物进行蒸馏范围测量。

1.1号组合物：29.6%（重量）2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、67.4%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和3.0%（重量）甲醇。

2.2号组合物：49.3%（重量）2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、68.1%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和2.6%（重量）甲醇。

3.3号组合物：69.0%（重量）2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、28.9%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷和2.1%（重量）甲醇。

4.4号组合物：39.2%（重量）2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷、59.6%（重量）1, 1-二氯-1-氟乙烷和1.2%（重量）乙醇。

以上含甲醇的各种恒沸类共沸混合物在校正至 760 mmHg 的压力下的沸程温度约为 30 °C。含乙醇的恒沸类共沸混合物在校正至 760 mmHg 的压力下的沸程温度约为 31 °C。

在1-4号组合物中，2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷含有占2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷重量约5%的HCFC-123a。

实例 2

采用有25个理论塔板的实验室蒸馏仪器测定实例1中所述的1号组合物的组成与恒沸类共沸混合物的沸程温度特性关系。以2:1的回流比蒸馏该混合物。监测并记录气相和液相的温度。在整个蒸馏过程中取出不同的馏分分析其组成。由此蒸馏所得的数据如下：

气相温度范围 (°C)	29.5 ± 0.5
2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷 (%)	29.4 ± 0.2
1, 1-二氯-1-氟乙烷 (%)	67.6 ± 0.4
甲醇 (%)	3.0 ± 0.2

以上数据表明，本发明的恒沸类共沸混合物在通常的工业分馏条件下不发生分馏。

实例 3

对实例1所述的恒沸类共沸混合物即1号组合物进行简单的蒸发蒸馏实验。在蒸发过程中定时分析减少了的蒸馏剩余物，以测定其组成。在此蒸馏过程中所得的数据如下：

蒸出量 (%)	温度 (°C)	重量百分数		
		甲醇	HCFC-123	HCFC-141b
0	30.1	3.1	29.5	67.4
20	30.2	3.2	29.2	67.6
40	30.2	3.2	29.2	67.6
60	30.2	3.2	29.1	67.7
80	30.2	3.4	28.6	68.0
90	30.2	3.5	28.5	68.0
95	30.2	3.7	28.3	68.0

以上数据表明，本发明的恒沸类共沸混合物的组成在蒸发过程中无明显变化。

实例 4

对实例1所述的恒沸类共沸混合物即 4号组合物进行简单的蒸发蒸馏实验。在蒸发过程中定时分析减少了的蒸馏剩余物，以测定其组成。由该蒸馏过程中得到的数据如下：

蒸出量 (%)	温度 (°C)	重量百分数		
		乙醇	HCFC-123	HCFC-141b
0	31.4	1.2	39.2	59.6
20	31.4	1.2	39.6	59.2
40	31.4	1.2	39.2	59.6
60	31.4	1.3	38.5	60.2
80	31.5	1.6	39.7	58.7
90	31.6	1.6	36.7	61.7
95	31.6	1.9	36.2	61.9

以上数据表明，本发明的恒沸类共沸混合物的组成在蒸发过程中无明显变化。

实例 5

将实例 3 所述的恒沸类共沸混合物装入蒸气脱脂装置的三个贮液槽中至适当的操作水平。然后在辅助操作条件（回流）下使蒸气脱脂装置运转100小时。在该试验中未进行净化操作。完成100小时的试验后，从三个贮液槽中得到的组成数据如下：

贮液槽号	经过的时间 (小时)	重 量 百 分 数		
		甲醇	HCFC-123	HCFC-141b
1	0	3.1	29.5	67.4
	100	3.9	29.0	67.1
2	0	3.1	29.5	67.4
	100	3.0	29.7	67.3
3	0	3.1	29.5	67.4
	100	3.0	29.7	67.3

以上数据表明，整个实验中每个贮液槽中的液体组成基本保持不变。

实例 6

将实例1所述的恒沸类共沸混合物即4号组合物装入蒸气脱脂装置中的三个贮液槽中至适当的操作水平。然后在辅助操作条件（回流）下使蒸气脱脂装置运转19小时。在该试验中未进行净化操作。完成19小时的试验后从三个贮液槽中得到的组成数据如下：

贮液槽号	经过的时间 (小时)	重 量 百 分 数		
		乙醇	HCFC-123	HCFC-141b
1	0	1.2	40.2	58.6
	19	1.9	37.9	60.2
2	0	1.3	40.2	58.5
	19	1.2	39.7	59.1
3	0	1.2	40.6	58.2
	19	1.1	40.3	58.6

以上数据表明，在整个实验中每个贮液槽中的液体组成基本保持不变。

实例 7

将几个单面电路板涂以活化的松香焊剂，并使这些板从预热板上方经过，使电路板顶面温度达到近200°F，然后经过500°F的熔融焊料完成焊接。焊接过的电路板分别用实例 1所述的四种组合物除焊剂，方法是首先将一块电路板在盛有恒沸类共沸混合物的沸腾槽中悬浮 3分钟，然后在盛有一些同样的恒沸类共沸混合物的冲洗槽中悬浮1分钟，最后在沸腾槽上方的溶剂蒸气中悬浮1分钟。在每种恒沸类共沸混合物中净化过的电路板上没有可见的残留物。