



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109210.X

[51] Int.Cl⁵

C23G 5/028

[43] 公开日 1991年5月8日

[22] 申请日 90.10.5

[30] 优先权

[32] 89.10.5 [33] US [31] 417,705

[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·亚历山大·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

CIID 7/30

说明书页数: 12 附图页数:

[54] 发明名称 1,1-二氯-2,2,2-三氟代乙烷和 1,1-二氯-1-氟代乙烷的稳定化共沸混合物

[57] 摘要

公开了一种稳定化的 1,1-二氯-2,2,2-三氟代乙烷和 1,1-二氯-1-氟代乙烷的共沸混合物。这种恒沸,共沸类混合物可以用于溶剂清洗和作为发泡剂使用。

< 25 >

权 利 要 求 书

1. 一种稳定化的共沸组合物包括由大约 80—20%重量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和大约 20—80%重量的 1, 1-二氯-1-氟代乙烷组成的共沸组合物, 所述共沸组合物在基本大气压下的沸点大约为 31℃, 所述共沸组合物掺有有效稳定化剂量的硝基甲烷, 二异丙基胺, 1, 2-环氧丁烷和 4-甲氧基苯酚中的一种或几种。

2. 如权利要求 1 所述的稳定化的共沸组合物, 其中 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷占大约 65%重量, 1, 1-二氯-1-氟代乙烷占大约 35%重量。

3. 如权利要求 1 所述的稳定化的共沸组合物, 其中有大约 0.2%重量的硝基甲烷, 所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

4. 如权利要求 1 所述的稳定化的共沸组合物, 其中有大约 0.05%重量的二异丙基胺, 所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

5. 如权利要求 1 所述的稳定化的共沸组合物, 其中有大约 0.05%重量的 1, 2-环氧丁烷, 所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

6. 如权利要求 1 所述的稳定化的共沸组合物, 其中有大约 0.004%重量的 4-甲氧基苯酚, 所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

7. 一种稳定化的共沸组合物包括由大约 80—20%重量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和大约 20—80%重量的 1, 1-二氯-1-氟代乙烷组成的共沸组合物, 所述共沸组合物在基本

大气压下的沸点大约为 31℃，所述共沸组合物掺有有效稳定化剂量的带或不带二异丙基胺，1,2-环氧丁烷和4-甲氧基苯酚中一种或几种的1,2-环氧丙烷和硝基甲烷。

8. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约0.05至0.8%重量的硝基甲烷，大约0.05至0.4%重量的1,2-环氧丙烷，大约0.025至0.2%重量的二异丙基胺和/或大约0.002至0.016%重量的4-甲氧基苯酚，所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

9. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约0.2%重量的硝基甲烷，大约0.05%重量的1,2-环氧丙烷，大约0.05%重量的二异丙基胺和大约0.004%重量的4-甲氧基苯酚。

10. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约0.2%重量的硝基甲烷和大约0.05%重量的1,2-环氧丙烷，所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

11. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约0.2%重量的硝基甲烷，大约0.05%重量的1,2-环氧丙烷和大约0.05%重量的二异丙基胺，所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

12. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约0.2%重量的硝基甲烷，大约0.05%重量的1,2-环氧丙烷和大约0.05%重量的1,2-环氧丁烷，所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

13. 如权利要求7所述的稳定化的共沸组合物，其中有大约

0. 2%重量的硝基甲烷，大约0.05%重量的1,2-环氧丙烷和大约0.004%重量的4-甲氧基苯酚，所述重量百分比是根据共沸组合物的重量计算的。

14. 一种清洗固体表面的方法，包括使用权利要求1的稳定化的共沸组合物。

15. 一种清洗固体表面的方法，包括使用权利要求7的稳定化的共沸组合物。

16. 一种聚合物发泡的方法，包括使用权利要求1的稳定化的共沸组合物作为发泡剂。

17. 一种聚合物发泡的方法，包括使用权利要求7的稳定化的共沸组合物作为发泡剂。

说 明 书

1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷的稳定化共沸混合物

1989年2月15日申请的序列号为07/297, 366待审专利申请公开了作为有效清洗溶剂组合物的, 特别适用于电子线路板清洗的恒沸、共沸类混合物, 该混合物包括 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷 (HCF₃-123) 和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷 (HCF₂-141b), 以及甲醇和乙醇。

如上述申请所述, 工业上通用的在线路板上焊接电子元件的方法包括: 用一种助焊剂混合物涂覆整个线路板, 然后将线路板涂覆的一面通过预热器, 再通过熔融的焊剂。助焊剂混合物清洗导电金属部分并促进焊剂粘附。通常使用的助焊剂大部分是由松香单独组成或由松香与活化添加剂——如胺的盐酸化物或草酸衍生物——组成。

焊接后, 焊接使部分松香热降解, 通常用一种有机溶剂混合物将助焊剂和助焊剂残渣从板上除去。由于从线路板上除去污染物是十分必要的, 目前大部分工业线路板清洗方法涉及到使用蒸汽去焊剂技术。在常用的蒸汽去焊剂操作中, 焊好的线路板通过一个沸腾有机溶剂的槽, 除去大部分的松香——包括热降解的松香——然后通过一个盛有刚刚蒸馏过的新鲜溶剂的槽, 最后使其从所述沸腾槽上方的蒸汽中穿过, 蒸汽在线路板上凝结, 用清清的蒸馏溶剂提供最后的漂洗。另外, 如果需要, 在最终漂洗之前也可以用蒸馏溶剂对线路板进行喷洗。

1989年4月10日申请的序列号为07/335, 940的美国待审专利申请所述的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷的恒沸、共沸类混合物是清洗线路板的

优良溶剂体系，为了实际的工业应用，如同其他许多溶剂体系一样，这些溶剂体系必须被稳定化，以防止在使用和长期贮存过程中成分的变化。如氧化、聚合、组分间相互作用等类似的变化可能产生对被清洗的线路板或溶剂组合物本身造成不利影响的产物。

因此本发明的目的是提供 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷的恒沸、共沸类组合物，该组合物在使用和长期贮存过程中组成稳定，并减少可能对电子线路板清洗造成有害影响的不希望有的反应产物的形成。

发现了一种包括由有效剂量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷组成的共沸类组合物的稳定化的共沸类组合物，这类共沸类组合物有在基本大气压下大约 31 °C 的沸点，和包括有效稳定剂量的硝基甲烷、二异丙基胺、1, 2-环氧丁烷和/或 4-甲氧基苯酚中的一种或几种稳定剂组分。稳定剂组分也可以包括带或不带二异丙基胺、1, 2-环氧丁烷和/或 4-甲氧基苯酚中一种或几种的有效稳定化剂量的 1, 2-环氧丙烷和硝基甲烷。

有效剂量是指 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷 (HCFC-123) 和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷 (HCFC-141b) 的量，当其结合在一起时，导致形成这里引用作为参考文献的 1989 年 4 月 10 日申请的序列号为 07/335,940 的美国专利申请所公开的，直接有关发明的共沸类组合物。

有效稳定化剂量是指至少一些一种或几种的硝基甲烷、二异丙基胺、1, 2-环氧丁烷和/或 4-甲氧基苯酚。有效稳定化剂量还指至少一些带或不带二异丙基胺、1, 2-环氧丁烷和/或 4-甲氧基

苯酚中一种或几种的 1, 2-环氧丙烷和硝基甲烷。当有效稳定化剂量的公开的化合物与 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷 (CHCl_2CF_3) 和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷 (CCl_2FCH_3) 的共沸类组合物混合后, 它们可以使这种共沸类组合物适于商业上的使用和贮存, 即提供了商业上可接受的外观、腐蚀性以及对共沸类组合物完整性损失的抵抗性。

商业上可得到的 HCF C-1 2 3 可能含有少量的 1, 2-二氯-1, 1, 2-三氟代乙烷, 例如 20.0% 重量之多的 1, 2-二氯-1, 1, 2-三氟代乙烷 (HCF C-1 2 3 a), 该混合物一般以 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷 (HCF C-1 2 3) 以及不会显著改变清洗溶剂组合物共沸特性的少量其他物质杂质来概括表示。

本发明的稳定化的组合物可以包括有效剂量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷混合物。这种组合物形成共沸类组合物, 该共沸组合物可以含有大约 0.1 至 0.8% 重量的硝基甲烷, 大约 0.05 至 0.4% 重量的 1, 2-环氧丙烷, 大约 0.025 至 0.2% 重量的二异丙基胺和大约 0.002 至 0.016% 重量的 4-甲氧基苯酚中的一种或几种, 所述稳定剂的重量百分比是以共沸组合物的重量为基数计算的。

本发明的共沸组合物包括 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷混合物, 更详细地说, 本发明的组合物包括大约 1-99% 重量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和大约 99-1% 重量的 1, 1-二氯-1-氟代乙烷的混合物。

本发明共沸组合物也可以包括大约 20-80% 重量的 1, 1-

二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和大约80-20%重量的1, 1-二氯-1-氟代乙烷混合物, 该混合物在基本大气压下, 大约31℃沸腾。

已经发现含有最低值大约35%重量的1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷的本发明共沸组合物是不可燃的, 这是根据与ASTM E918类似的可燃性试验确定的。

本发明优选的共沸类组合物具有如下的组成: 大约65%重量的1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和大约35%重量的1, 1-二氯-1-氟代乙烷。该共沸类组合物在基本大气压下沸点大约为31℃。

上述共沸类组合物是清洗电子线路板的有效溶剂。这种溶剂组合物的特征在于具有下列合乎需要的性能: 相对较低的沸点, 不可燃性, 相对低的毒性和对助焊剂及助焊剂残渣的高溶解性。各种组分也可容易地回收和再使用而不失去它们合乎需要的特性, 这是由于它们的共沸性质和相对低的沸点。

由于1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和1, 1-二氯-1-氟代乙烷的共沸类组合物在印刷线路板蒸汽去焊剂——去油脂的应用中效果良好, 人们认识到为了实际利用这些溶剂组合物的独特性质, 特别是将这些溶剂体系用于商业目的时, 应当赋予该组合物某些其它合乎需要的性质。

一个这种合乎需要的性质是贮存稳定性。人们知道任何将要用于商业的材料经常必需被贮存起来。这种贮存可能是一个短的阶段, 或是几个月或甚至几年的较长时期。因此, 要使溶剂组合物是有用的, 它们应当被稳定化, 以抵抗在贮存或使用中由于氧化、聚合或组分间

相互作用而可能引起的任何显著的有害变化。这种变化可能导致溶剂褪色，形成象氯化物离子和酸的不希望有的副产品，和/或生成不溶性聚合物。已经发现添加一种或几种前述浓度范围内的上述化合物可以作为有效的贮存稳定剂。

另一个要赋予溶剂体系的合乎商业要求的特性是使用稳定性。例如，如上所述，在蒸汽去焊剂清洗过程中，被清洗的线路被首先通过一个盛有沸腾溶剂的槽，以除去大部分松香，包括热降解了的松香。在这种槽中有机溶剂与热源长时间的接触。在通过第一个槽后，线路板通过一个盛有刚蒸馏出的新鲜溶剂的槽，最后使线路板通过沸腾槽上方的溶剂蒸汽，使线路板得到冷凝在其上的清洁溶剂的最终漂洗。因此在使用中，无论是在保持沸腾的槽中还是在蒸发溶剂以提供新鲜蒸馏溶剂或产生蒸汽冷凝在线路板上对其进行最终漂洗中，有机溶剂受到持续的加热。因此十分希望减少溶剂体系中任何可能对清洗工艺造成有害影响或降低溶剂完整性的变化。如前所述，这种变化可能是由于氧化聚合或溶剂体系各组分相互间作用造成的。

例如，一种应当减少的此类相互作用是 氯氟烃与金属间的相互作用，这种相互作用高温下可以产生酸副产品和氯化物离子。经常用作线路板构件材料的、例如锌和铝以及某些铝合金之类的活性金属对这种相互作用特别敏感。已发现硝基甲烷可以以大约 0.1 至 0.8 % 重量的浓度掺入该溶剂体系，并可以有效地阻止这类化学腐蚀，除此之外还可以防止凝胶体的形成。

包括浓度为大约 0.025 至 0.2 % 重量的二异丙基胺，浓度为大约 0.002 至 0.016 % 重量的 4-甲氧基苯酚，浓度大约为 0.05 至 0.4 % 重量的 1,2-环氧丙烷和浓度大约为 0.05

至 0.8% 重量的硝基甲烷的稳定剂组合物提高了该溶剂体系的稳定性。所有的重量百分比都是以 1,1-二氯-2,2,2-三氟代乙烷和 1,1-二氯-1-氟代乙烷共沸组合物的重量为基数计算的。

如例中所示，当稳定剂（4-甲氧基苯酚、1,2-环氧丙烷、二异丙基胺和硝基甲烷）一同用于该溶剂体系时，表现出提高了溶剂体系的稳定性。稳定剂浓度的可接受的施行范围，在它们共同使用与单独使用时（正如这里所公开的）是一样的。应当指出可以采用高于那些规定的稳定剂浓度的浓度；然而，在正常情况下较高的稳定剂浓度一般不会提供额外的抑制效益。

为前述共沸组合物提供贮存和使用稳定性的其他可接受的抑制剂——稳定剂体系有：

<u>抑制剂</u>	<u>重量百分比</u>
硝基甲烷	0.2
二异丙基胺	0.05
1,2-环氧丁烷	0.05
4-甲氧基苯酚	0.004
硝基甲烷 + 1,2-环氧丙烷	0.2 + 0.05
硝基甲烷 + 1,2-环氧丁烷	0.2 + 0.05
硝基甲烷 + 1,2-环氧丙烷 + 二异丙基胺	0.2 + 0.05 + 0.05
硝基甲烷 + 1,2-环氧丁烷 + 二异丙基胺	0.2 + 0.05 + 0.05

硝基甲烷 + 1, 2-环氧丙烷 +

1, 2-环氧丁烷 0.2 + 0.05 + 0.05

硝基甲烷 + 1, 2-环氧丙烷 +

4-甲氧基苯酚 0.2 + 0.05 + 0.004

本发明优选的稳定化恒沸、共沸类组合物含有大约 65% 重量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷, 大约 35% 重量的 1, 1-二氯-1-氟代乙烷, 大约 0.1 至 0.8% 重量的硝基甲烷, 大约 0.05 至 0.4% 重量的 1, 2-环氧丙烷, 大约 0.025 至 0.2% 重量的二异丙基胺, 和大约 0.002 至 0.016% 重量的 4-甲氧基苯酚。

本发明更优选的稳定化的共沸类组合物含有大约 65% 重量的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷, 大约 35% 重量的 1, 1-二氯-1-氟代乙烷, 大约 0.2% 重量的硝基甲烷, 大约 0.05% 重量的 1, 2-环氧丙烷, 大约 0.05% 重量的二异丙基胺和大约 0.004% 重量的 4-甲氧基苯酚。

这样本发明提供了稳定化的 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟代乙烷和 1, 1-二氯-1-氟代乙烷的共沸类组合物, 该组合物可以长期贮存, 无论在长期贮存还是在商业使用过程中均极少或不发生变化, 并且减少了对铝的腐蚀和凝胶体的形成。

把抑制剂与本发明的共沸类组合物混合的方法是公知的技术。它们可以用包括在合适的容器中混合或配合所需组分剂量的任何方便方法来制备。较好的方法是称出所需组分的剂量, 然后在一适当的容器中将它们混合在一起。

上述稳定化的共沸类组合物对臭氧的消耗潜力很低，并且可以预期它们在到达同温层之前就几乎全部分解完了。

由于本发明的稳定化的共沸类组合物的共沸性质，它们可以容易地从蒸汽去焊剂和去油脂操作的溶剂中回收和再使用。作为一个例子，本发明的共沸混合物可以用于如美国 3,881,949 号专利描述的清洗工艺，这一美国专利引用于此作为参考。

实施例

大约 65% 重量的 1,1-二氯-2,2,2-三氟代乙烷和大约 35% 重量的 1,1-二氯-1-氟代乙烷与各种抑制剂组合形成的溶剂体系的七天对比稳定性实验是通过在一系列 500 ml 的派热克斯牌 (Pyrex[®]) 烧瓶中回流进行的，所用溶剂是 25℃ 下 90% 水饱和的溶剂。烧瓶连着水冷冷凝管，冷凝管顶端固定有 Drierite[®] 牌干燥剂管，用于从实验体系中除去大气中的水汽。另外，不锈钢 (SS-304) 的试样放在冷凝器中的回流溶剂蒸汽/空气的交界面上，联结在一起的不锈钢 (SS-304)/铝合金 (AL-7075) 试样放置在沸腾的液体中。

这些实验中使用的 1,1-二氯-1-氟代乙烷含有大约 500 ppm 重量的 1,1-二氯乙烯，这是粗制品通常含有一种杂质；但是在下面的 1 号实验中没有使用 1,1-二氯乙烯。被测试的溶剂抑制剂体系在表中有说明。

在实验完成后，要对每个单独的实验体系进行下述测试。

1. 在实验终了时测试氯化物离子浓度，方法是用等体积的去离子水萃取溶剂，接着分析水中氯化物离子的浓度。初始的未加抑制剂的溶剂氯化物离子浓度低于 0.2 ppm，氯化物离子的增加一般表示

溶剂体系组分稳定性的丧失。稳定性丧失一般伴随着酸度增加。

2. 溶剂的 PH 变化 (终了时 PH 值减去初始时的 PH 值) 是用等体积的 PH 中性 (PH = 7) 的去离子水萃取溶剂中的酸, 再检验水的 PH 值的方法来测定的。

3. 腐蚀速率的测定是用墨水和铅笔橡皮磨擦金属表面, 刷净表面, 按顺序用 1, 1, 2 - 三氯三氟代乙烷、去离子水和丙酮漂洗试样。用 Drierite[®] 牌干燥剂干燥 24 小时, 并称量样品至 0.0001g。金属试样重量损失用密耳/年表示。4 密耳/年的铝 (Al - 7075) 腐蚀速率被认为是可以接受的。

4. 使用下面的评价标准对溶剂和铝试样 (Al - 7075) 的外观进行目视评价:

评价	是否合格	外 观	
		液 体	铝 - 7075 (*)
0	是	<u>无变化或极少变化</u> 透明, 无色。无凝胶 体珠。	光亮
1	是	<u>非常, 非常轻微但可接受的变化</u> 非常轻微, 透明, 无 色的凝胶体珠形成	在大约 1% 的表面上 有非常, 非常轻微的 腐蚀
2	临界	<u>观察到非常轻微的临界变化。对预定的最终应用可以是合格的或可以是不合格的。</u> 透明。轻微的凝胶体	在大约 10 - 20 %

		珠形成	的表面有非常轻微的 腐蚀或黑色斑点沉积。
3	否	<u>观察到轻微的，不合格的变化</u> 液体中有中等量的凝 胶体珠	在大约 50 % 的表面 上有轻微的斑点和腐 蚀
4	否	液体中有大量的凝胶 体珠	—

(*) 全部反应都发生在液体中 A 1 - 7 0 7 5 与 S S - 3 0 4 结合的表面上。除了实验 1 3 外，S S - 3 0 4 试样在整个实验中基本上是不变的。

表

实验 编号	稳 定 剂	剂 重 量 %	溶		剂	A1-7075 腐 蚀 速 率		外 观 评 价	
			Δ PH	Cl ⁻		密 耳 / 年	液 体 (X)	A1-7075(Y)	
1	无	0	0.0	0.8	0.8	0.9	0	1	
2	无	0	0.5	0.9	0.9	0.9	4	0+	
3	NM	0.2	0.1	0.7	0.3	0.3	0	0+	
4	DIPA	0.05	0.1	1.1	1.0	1.0	0	1	
5	1,2-PO	0.05	0.4	0.5	0.8	0.8	4	1	
6	1,2-BO	0.05	0.1	0.4	1.1	1.1	0	0	
7	4-MP	0.004	0.2	0.4	0.8	0.8	0	0+	
8	NM	0.2	0.2	0.4	0.9	0.9	0	0+	
9	1,2-PO	0.05							
	NM	0.2	0.0	0.3	1.2	1.2	1	0	
	1,2-BO	0.05							
10	NM	0.2	0.0	0.8	0.9	0.9	0	1	
	1,2-PO	0.05							
	DIPA	0.05							

表 (续)

实验 编号	稳 定 剂 重 量 %	溶 剂 ΔPH	剂 C1	A1-7075	
				液体 (X)	外观评价
		-0.1	0.7	0	$\frac{A1-7075(Y)}{0.1}$
11	NM 1,2-BO DIPA	0.2 0.05 0.05			
12	NM 1,2-PO DIPA	0.2 0.05 0.05	0.8	0	0
13	4-MP DIPA 1,2-PO	0.004 0.05 0.05	2.5	0	0 (1)*

* 任冷凝蒸汽上方空气中的SS-304表面上
 (X)全部评价均根据液相中形成的凝胶体
 (Y)金属评价对外观变化的关系。全部评价除了注明的外均根据液相中A1-7075表面的外观。
 A1-7075=1=在大约1%的表面上有非常轻微的腐蚀。
 SS-304=1=在大约20%的金属表面上非常轻微的变暗

表中所用缩略词为:

- 1, 2-BO=1, 2-环氧丁烷, 1, 2-PO=1, 2-环氧丙烷
- NM=硝基甲烷, 4-M=4-甲氧基苯酚,
- DIPA=二异丙基胺