

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 445 438 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.06.1996 Patentblatt 1996/23**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 7/50, C23G 5/028**

(21) Anmeldenummer: **90125837.6**

(22) Anmeldetag: **31.12.1990**

(54) **Azeotropartiges Lösemittelgemisch und Verfahren zur Reinigung von elektronischen Bauteilen mit Hilfe desselben**

Azeotrope-like solvents mixture and process for cleaning electronic components using them

Mélange de solvants pseudoazéotropes et procédé de nettoyage d'éléments électroniques à l'aide du dit mélange

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE DK ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **25.01.1990 DE 4002120**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.09.1991 Patentblatt 1991/37**

(73) Patentinhaber: **HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT  
D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Robeck, Horst  
W-6238 Hofheim am Taunus (DE)**

- **Deger, Hans-Matthias, Dr.  
W-6238 Hofheim am Taunus (DE)**
- **Raab, Klaus, Dr.  
W-8269 Burgkirchen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 337 605                      WO-A-89/10984**

- **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, Nr. 19, 12. Mai 1975, Seite 11, Zusammenfassung Nr. 118757y, Columbus, Ohio, US; T.H.S. BURNS et al.: "Fluorine compounds in anesthesia. 8. Examination of seven derivatives of propane and three of normal butane"**

**EP 0 445 438 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Es ist Stand der Technik, zum Reinigen von gelöteten Leiterplatten und anderen elektronischen Bauteilen Gemische aus 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R 113) und Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder 2-Propanol einzusetzen (GB-PS 1 026 003, GB-PS 1 399 867). Aus US-PS 3 960 746 ist eine azeotropartige Mischung aus R 113, Methanol und Nitromethan für denselben Zweck bekannt. Da jedoch die FCKW im Verdacht stehen, die Ozonschicht zu schädigen, ist es notwendig, auf diese Stoffklasse zu verzichten.

Für den Bereich der Elektronik-Industrie, insbesondere zum Reinigen von Leiterplatten nach dem Lötvorgang, werden zur Zeit verschiedene Systeme auf wäßriger Basis und auf Basis nichthalogener organischer Lösemittel diskutiert. Bei wäßrigen Reinigungsmitteln ist es jedoch schwierig, die richtige Tensid/Komplexbildner-Kombination zu finden. Auch muß das System an die mechanische Behandlung wie Spülen, Bürsten, Dampfstrahl, Ultraschall angepaßt werden. Bei der SMT (Surface Mount Technology)-Technik scheiden wäßrige Reinigungssysteme häufig aus, da sich das Wasser nur schwer wieder entfernen läßt.

Bei Einsatz nichthalogener organischer Lösemittel, wie Benzin, Alkohole, Terpene oder Ester ist aufgrund der Brennbarkeit und der Explosivität dieser Substanzen eine explosionsgeschützte Ausführung der Anlage erforderlich, so daß aus ökonomischen Gründen eine Verwendung in Oberflächenbehandlungsanlagen nur in wenigen Fällen infrage kommt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß 1,4-Dihydroperfluorbutan ( $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$ ) mit Methanol ein azeotropartiges Lösungsmittelgemisch bildet, welches hervorragend zur Reinigung von elektronischen Bauteilen, insbesondere gelöteten Leiterplatten oder gedruckten Schaltungen, vor allem zur Entfernung von Lötflußmitteln geeignet ist.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein azeotropartiges Gemisch, das etwa 3 - 5 Gew.-% Methanol und etwa 95 - 97 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. Vorzugsweise enthält das Gemisch 3,2 - 4,0 Gew.-% Methanol, insbesondere 3,4 - 3,6 Gew.-% Methanol, wobei der Rest jeweils 1,4-Dihydroperfluorbutan ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von elektronischen Bauteilen, insbesondere gelöteten Leiterplatten oder gedruckten Schaltungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Bauteile mit einem azeotropartigen Gemisch wäscht, das etwa 3 - 5 Gew.-% Methanol und 95 - 97 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch, das 3,2 - 4,0 Gew.-% Methanol, insbesondere 3,4 - 3,6 Gew.-% Methanol enthält, wobei der Rest jeweils im wesentlichen 1,4-Dihydroperfluorbutan ist.

Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittelgemisch enthält 96,5 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan und 3,5 Gew.-% Methanol und hat einen Siedepunkt bei 1 bar von 40,5°C.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch ist die Zusammensetzung des Dampfes identisch oder im wesentlichen identisch mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit, d.h. beim Verdampfen ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches nicht oder nicht wesentlich. Das erfindungsgemäße Lösemittelgemisch hat den weiteren Vorteil, daß es kein Chlor enthält, und damit keine Ozonschädigung bewirkt. Außerdem ist es nicht brennbar und kann in den üblichen Ultraschall-, Tauch- und Bürstenwaschanlagen eingesetzt werden.

### Beispiel 1:

Ein glasfaserverstärktes Basismaterial für Leiterplatten auf Polyesterbasis wurde mit einem handelsüblichen Lötflußmittel (Zeva C20-200 der Firma Zevatron, Hauptbestandteil Kolophonium, daneben Aktivatoren) bestrichen und 18 Stunden bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde das Material mit einem Gemisch aus 1,4-Dihydroperfluorbutan (96,5 Gew.-%) und Methanol (3,5 Gew.-%) unter Anwendung von Ultraschall gewaschen. Die Einwirkzeit betrug 5 Sekunden, das Flußmittel wurde vollständig entfernt.

### Beispiel 2:

Man ging vor wie in Beispiel 1, nur daß man ein anderes Lötflußmittel benutzte (Zeva C 30-300 der Firma Zevatron), welches wiederum als Hauptbestandteil Kolophonium neben Aktivatoren enthielt. Nach einer Einwirkzeit von 10 Sekunden war das Flußmittel vollständig entfernt. Bei den herkömmlichen Gemischen aus 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan mit Methanol, Ethanol oder 2-Propanol betragen die Behandlungszeiten dagegen je nach Flußmittel zwischen 60 und 90 Sekunden. Außerdem lassen sich ionische Rückstände mit dem Azeotrop besser entfernen als mit den herkömmlichen Gemischen.

## Patentansprüche

### Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, DE, DK, FR, GB, IT, NL

1. Azeotropartiges Gemisch, das etwa 3 - 5 Gew.-% Methanol und etwa 95 - 97 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält.
2. Azeotropartiges Gemisch nach Anspruch 1, das etwa 3,2 - 4,0 Gew.-% Methanol und etwa 96,0 - 96,8 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält.
3. Azeotropartiges Gemisch nach Anspruch 1, das etwa 3,4 - 3,6 Gew.-% Methanol, und 96,4 - 96,6 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält.

4. Verfahren zur Reinigung von elektronischen Bauteilen, insbesondere gelöteten Leiterplatten oder gedruckten Schaltungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bauteile mit einem azeotropartigen Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3 wäscht. 5
5. Verfahren zur Entfernung von Lötflußmitteln, gekennzeichnet durch eine Wäsche mit einem azeotropartigen Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3. 10

#### Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Reinigung von elektronischen Bauteilen, insbesondere gelöteten Leiterplatten oder gedruckten Schaltungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bauteile mit einem azeotropartigen Gemisch wäscht, das etwa 3 - 5 Gew.-% Methanol und etwa 95 - 97 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 15 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das azeotropartige Gemisch etwa 3,2 - 4,0 Gew.-% Methanol und etwa 96,0 - 96,8 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 25
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das azeotropartige Gemisch etwa 3,4 - 3,6 Gew.-% Methanol und 96,4 - 96,6 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 30
4. Verfahren zur Entfernung von Lötflußmitteln, gekennzeichnet durch eine Wäsche mit einem azeotropartigen Gemisch, das etwa 3 - 5 Gew.-% Methanol und etwa 95 - 97 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 35
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das azeotropartige Gemisch etwa 3,2 - 4,0 Gew.-% Methanol und etwa 96,0 - 96,8 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 40
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das azeotropartige Gemisch etwa 3,4 - 3,6 Gew.-% Methanol und 96,4 - 96,6 Gew.-% 1,4-Dihydroperfluorbutan enthält. 45

#### Claims 50

#### Claims for the following Contracting States : BE, DE, DK, FR, GB, IT, NL

1. An azeotrope-like mixture containing about 3 - 5% by weight of methanol and about 95 - 97% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane. 55

2. An azeotrope-like mixture as claimed in claim 1, containing about 3.2 - 4.0% by weight of methanol and about 96.0 - 96.8% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
3. An azeotrope-like mixture as claimed in claim 1, containing about 3.4 - 3.6% by weight of methanol and 96.4 - 96.6% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
4. A process for cleaning electronic components, in particular soldered printed circuit boards or printed circuits, which comprises washing the components with an azeotrope-like mixture as claimed in any of claims 1 to 3.
5. A process for removing soldering fluxes, which comprises washing with an azeotrope-like mixture as claimed in any of claims 1 to 3.

#### Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for cleaning electronic components, in particular soldered printed circuit boards or printed circuits, which comprises washing the components with an azeotrope-like mixture containing about 3 - 5 % by weight of methanol and about 95 - 97% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
2. The process as claimed in claim 1, wherein the azeotrope-like mixture contains about 3.2 - 4.0% by weight of methanol and about 96.0 - 96.8% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
3. The process as claimed in claim 1, wherein the azeotrope-like mixture contains about 3.4 - 3.6% by weight of methanol and 96.4 - 96.6% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
4. A process for removing soldering fluxes, which comprises washing with an azeotrope-like mixture containing about 3 - 5% by weight of methanol and about 95 - 97% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
5. The process as claimed in claim 4, wherein the azeotrope-like mixture contains about 3.2 - 4.0% by weight of methanol and about 96.0 - 96.8% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.
6. The process as claimed in claim 4, wherein the azeotrope-like mixture contains about 3.4 - 3.6% by weight of methanol and 96.4 - 96.6% by weight of 1,4-dihydroperfluorobutane.

**Revendications****Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, DE, DK, FR, GB, IT, NL**

1. Mélange de type azéotrope qui contient d'environ 3 à 5 % en poids de méthanol et d'environ 95 à 97 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 10
2. Mélange de type azéotrope selon la revendication 1, qui contient d'environ 3,2 à 4,0 % en poids de méthanol et d'environ 96,0 à 96,8 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 15
3. Mélange de type azéotrope selon la revendication 1, qui contient d'environ 3,4 à 3,6 % en poids de méthanol et d'environ 96,4 à 96,6 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 20
4. Procédé pour le nettoyage de composants électroniques, plus particulièrement cartes de circuits imprimés ou de circuits imprimés brasés, caractérisé en ce qu'on lave les composants avec un mélange de type azéotrope selon l'une des revendications 1 à 3. 25
5. Procédé pour l'élimination de flux décapants caractérisé en ce qu'on lave à l'aide d'un mélange de type azéotrope selon l'une des revendications 1 à 3. 30

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange de type azéotrope contient d'environ 3,2 à 4,0 % en poids de méthanol et d'environ 96,0 à 96,8 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange de type azéotrope contient d'environ 3,4 à 3,6 % en poids de méthanol et de 96,4 à 96,6 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane.

**Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES**

1. Procédé pour le nettoyage de composants électroniques, plus particulièrement de cartes de circuits imprimés ou de circuits imprimés brasés, caractérisé en ce qu'on lave les composants avec un mélange de type azéotrope qui contient d'environ 3 à 5 % en poids de méthanol et d'environ 95 à 97 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 35  
40
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de type azéotrope contient d'environ 3,2 à 4,0 % en poids de méthanol et d'environ 96,0 à 96,8 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 45
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de type azéotrope contient d'environ 3,4 à 3,6 % en poids de méthanol et de 96,4 à 96,6 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 50
4. Procédé pour l'élimination de flux décapants, caractérisé par un lavage à l'aide d'un mélange de type azéotrope qui contient d'environ 3 à 5 % en poids de méthanol et d'environ 95 à 97 % en poids de 1,4-dihydroperfluorobutane. 55