



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101479.9

[51] Int.Cl⁵

C11D 7/50

[43] 公开日 1991年9月25日

[22]申请日 91.3.12

[30]优先权

[32]90.3.12 [33]US [31]491,576

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

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 王景朝 黄家伟

C23G 1/00 C09K 5/00

C08K 5/02 H05K 3/26

B01F 3/08

说明书页数: 11 附图页数:

[54]发明名称 全氟-1,2-二甲基环丁烷与甲醇和 1,1-二氯-1-氟乙烷或二氯三氟乙烷的共沸组合物

[57]摘要

全氟-1,2-二甲基环丁烷、甲醇和 1,1-二氯-1-氟乙烷或二氯三氟乙烷的共沸混合物,可应用于溶剂清洗,还可用作制冷剂、气雾剂抛射剂和聚合物发泡剂。

1. 一种共沸物，它基本上由以下成分组成：

(a) 约51—61 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约1—3 % (重量) 甲醇和约37—47 % (重量) 1,1—二氯—1—氟乙烷；或

(b) 约29—39 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约0.7—1.7 % (重量) 甲醇和约60—70 % (重量) 二氯三氟乙烷。

2. 根据权利要求 1 的共沸组合物，它基本上由约51—61 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约1—3 % (重量) 甲醇和约37—47 % (重量) 1,1—二氯—1—氟乙烷组成。

3. 根据权利要求 1 的共沸组合物，它基本上由约29—39 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约0.7—1.7 % (重量) 甲醇和约60—70 % (重量) 二氯三氟乙烷组成。

4. 权利要求 1 的共沸物，其中，其组成为约55.6 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约2.0 % (重量) 甲醇和约42.4 % (重量) 1,1—二氯—1—氟乙烷。

5. 权利要求 2 的共沸物，其中组合物在基本为大气压下的沸点约为24.2 °C。

6. 权利要求 1 的共沸物，其中，其组成为约33.7 % (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约1.2 % (重量) 甲醇和约65.1 % (重量) 二氯三氟乙烷。

7. 权利要求 3 的共沸物，其中组合物在基本为大气压下的沸点

约为26.0℃。

8. 一种清洗固体表面的方法，该方法包括用权利要求1的共沸物处理所述表面。

9. 权利要求8的方法，其中固体表面为污染有焊剂或焊剂残渣的印刷电路板。

10. 权利要求9的方法，其中固体表面为金属。

11. 权利要求1的共沸组合物，它基本上由以下成分组成：

(a) 约53—58% (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约1—2% (重量) 甲醇和约40—45% (重量) 1,1—二氯—1—氟乙烷；或

(b) 约31—36% (重量) 全氟—1,2—二甲基环丁烷、约1—1.5% (重量) 甲醇和约62—67% (重量) 二氯三氟乙烷。

12. 一种制冷方法，该方法包括在所冷却的物体附近蒸发权利要求1的混合物。

13. 一种产热方法，该方法包括在所加热的物体附近冷凝权利要求1的组合物。

14. 一种制备聚合物泡沫的方法，该方法包括用发泡剂使聚合物膨胀，其改进之处在于，发泡剂为权利要求1的组合物。

15. 一种气雾剂组合物，该组合物包含抛射剂和活性成分，其改进之处在于，抛射剂为权利要求1的组合物。

16. 一种制备气雾剂制剂的方法，该方法包括，在气雾剂容器内使一种活性成分与作为抛射剂有效量的权利要求1组合物一起冷凝。

17. 权利要求1的组合物，它由全氟—1,2—二甲基环丁烷、甲醇和1,1—二氯—1—氟乙烷或二氯三氟乙烷组成。

18. 权利要求1的组合物，其中，如果所述组合物进行分馏，它将在至少一个馏分中产生只含有全氟-1,2-二甲基环丁烷、 甲醇和1,1-二氯-1-氟乙烷或二氯三氟乙烷的共沸物。

全氟-1, 2-二甲基环丁烷与
甲醇和1, 1-二氯-1-氟乙烷
或二氯三氟乙烷的共沸组合物

随着现代电路板朝向增加电路和元件密度的方向发展，电路板在焊接后的彻底清洗变得更重要。在电路板上焊接电子元件的现有工业方法包括，用焊剂涂布电路板的整个电路面，然后使涂有焊剂的电路板从预热器上方穿过，再穿过熔融的焊料。焊剂清洗了导电的金属部件，促进了焊料的融合。常用的焊剂一般由松香组成，可单独使用或与活性添加剂如胺的盐酸盐和草酸衍生物合用。

焊接后，由于部分松香被热降解，常常要用有机溶剂从电路板上除去焊剂残渣。对这类溶剂的要求很严格。去焊剂溶剂应具有下列特点：沸点低，不易燃，毒性低且溶解能力强，这样才能除去焊剂和焊剂残渣而不损坏所清洗的基板。

虽然沸点、易燃性和溶解能力特性可通过制备溶剂混合物来加以调节，但这些混合物常常不能令人满意，因为它们在使用过程中会分馏至不利的程度。这类溶剂混合物在溶剂蒸馏过程中也会发生分馏，这使得实际上不可能回收具有原始组成的溶剂混合物。

另一方面，现已发现具有恒定沸点和恒定组成的共沸混合物特别适用于上述这些应用。共沸混合物或有最高沸点，或有最低沸点，在沸腾时不分馏。这些特性在用溶剂组合物从印刷电路板上去除焊

剂和焊剂残渣时也很重要。如果混合物不是共沸的，则溶剂混合物中挥发性较大的组分会优先蒸发，这会导致混合物的组成改变和溶解性能不太理想，如对松香焊剂的溶解力下降以及对所清洗的电子元件的惰性下降。这种共沸特点在蒸气脱脂操作中也是所期望的，这种操作的最终清洗通常使用重蒸溶剂。

总之，蒸气去焊剂和脱脂系统起到了蒸馏釜的作用。除非溶剂组合物具有恒定的沸点，即是一种共沸物，否则就会发生分馏而造成不希望的溶剂分布，这会对清洗操作的安全性和效力产生有害影响。

已经发现了许多以含氯氟烃为基础的共沸组合物，并在某些场合作为从印刷电路板上除去焊剂和焊剂残渣的溶剂使用，也用于多种多样的脱脂应用。例如：美国专利3,903,009公开了1,1,2—三氯三氟乙烷与乙醇和硝基甲烷的三元共沸物；美国专利2,999,815公开了1,1,2—三氯三氟乙烷和丙酮的二元共沸物；美国专利2,999,817公开了1,1,2—三氯三氟乙烷和二氯甲烷的二元共沸物。

这类混合物还可以作为抛光研磨剂洗涤剂使用，例如用于从抛光表面如金属上除去抛光研磨剂；作为宝石或金属零件的干燥剂；在应用氯型显影剂的常规电路制造技术中作为抗蚀剂显影剂；以及用于剥离光致抗蚀剂（例如加入氯代烃，如1,1,1—三氯乙烷或三氯乙烯）。这些混合物还可进一步用作制冷剂、热传递介质、泡沫膨胀剂、气雾剂抛射剂、溶剂和动力循环工作液体。

闭孔聚氨酯泡沫在建筑施工和制造高能效电器用具过程中广泛用于保温目的。在建筑业中，聚氨酯（聚异氰脲酸酯）板材由于能够保温和载重而用于建造屋顶和墙壁。建筑中还使用灌注聚氨酯泡

沫和喷发聚氨酯泡沫。喷发聚氨酯泡沫广泛用于储藏罐等大型结构的保温。例如，就地灌注的聚氨酯泡沫用于制冷器和冷藏箱，还用于制造冷藏车和冷藏车皮。

这些各种类型的聚氨酯泡沫，在制造时都需要有膨胀剂（发泡剂）。保温泡沫取决于卤烃发泡剂的使用，使用这种发泡剂不仅是为了使聚合物发泡，而且主要是由于它们的蒸气导热性低，这对保温性能来说是很重要的特性。历史上，聚氨酯泡沫主要是用CFC—11（三氯氟甲烷）作主发泡剂制造的。

第二类重要的保温泡沫是酚醛泡沫。这些具有很显著的易燃特性的泡沫通常是用CFC—11和CFC—113（1,1,2—三氯—1,2,2—三氟乙烷）发泡剂制造的。

第三类保温泡沫是热塑性泡沫，主要是聚苯乙烯泡沫。聚烯烃泡沫（聚乙烯和聚丙烯）广泛用于包装。这些热塑性泡沫通常是用CFC—12制造的。

许多较小型的密封制冷系统，例如用于制冷器或窗用和汽车用空调器的制冷系统，使用二氯二氟甲烷（CFC—12）作制冷剂。较大型的离心制冷设备，例如用于工业规模冷却（如冷却商业办公楼）的制冷设备，通常选用三氯氟甲烷（CFC—11）或1,1,2—三氯三氟乙烷（CFC—113）作制冷剂。还发现，具有恒定沸点和组成的共沸混合物，非常适于作为替代性的制冷剂而用于前面提到的用途。

气雾剂产品曾采用单一卤烃和卤烃混合物作为气雾剂体系中的抛射剂蒸气减压剂。具有恒定组成和蒸气压的共沸混合物将会非常适于在气雾剂体系中作为溶剂和抛射剂使用。

理论上已经把目前用于清洗和其它应用的某些含氯氟烃与地球

臭氧层的消耗联系起来。早在七十年代中期就了解到，在预先全卤化的含氯氟烃的化学结构中引入氢，会降低这些化合物的化学稳定性。因而，预计这些业已去稳定的化合物会在较低的大气层中降解，而不会以原有结构到达平流层臭氧层。因此还需要理论臭氧消耗潜能较低的替代性含氯氟烃。

遗憾的是，正如在本领域已经认识到的，不可能预期共沸物的形成。这一事实使得寻找可应用于该领域的新的共沸组合物工作明显复杂化了。然而，在这一领域内人们仍在不断努力发现具有所期望的溶解特性尤其是在溶解能力方面具有更大适用性的新共沸物。

本发明发现了一些共沸物，这些共沸物包含有效量的全氟-1,2-二甲基环丁烷和甲醇与一种含氯氟烃的混合物，所述含氯氟烃选自1,1-二氯-1-氟乙烷和二氯三氟乙烷。这些共沸物为：约51—61%（重量）全氟-1,2-二甲基环丁烷、约1—3%（重量）甲醇和约37—47%（重量）1,1-二氯-1-氟乙烷的混合物；或约29—39%（重量）全氟-1,2-二甲基环丁烷、约0.7—1.7%（重量）甲醇、和约60—70%（重量）二氯三氟乙烷的混合物。

本发明提供非常适于溶剂清洗应用的不易燃的共沸组合物。

本发明的组合物还可进一步作为制冷剂使用，而只需对现有的制冷设备作微小的改动。这些组合物可用于压缩循环应用，包括既能产生冷却效果也能产生加热效果的空调器和热泵系统。这些新的制冷剂混合物可用于制冷应用，例如美国专利4,482,465（授予Gray）所述的应用。

本发明的组合物包含有效量的全氟-1,2-二甲基环丁烷或其异构体全氟-1,3-二甲基环丁烷（ C_6F_{12} ，沸点=44.6℃）和甲醇（沸

点=64.6℃)与一种含氯氟烃的混合物, 从而形成一种共沸物, 所述含氯氟烃选自1,1—二氯—1—氟乙烷 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CH}_3$, 沸点=32℃) 和二氯三氟乙烷 ($\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_3$, 沸点~28.5℃)。上述卤烃在卤烃领域惯用的命名法中分别称为FC- C51- 12 mym、HCFC- 141b 和 HCFC-123。

“基本上由一种共沸物组成”指的是三种或更多种物质的恒沸液体混合物, 该混合物的行为就象单一物质那样, 由液体的部分蒸发或蒸馏所产生的蒸气具有与液体相同的组成, 即, 该混合物在蒸馏时组成基本不变。

术语“基本上由……组成的共沸组合物”包括含有本发明共沸物所有组分(任何数量)的混合物, 如进行分馏, 该混合物将在至少一种馏分中产生含所有组分的本发明共沸物, 该混合物可以单独存在, 也可以与另一种化合物组合, 例如在与所述馏分基本相同的温度下蒸馏出的化合物。

被鉴定为共沸物的恒沸组合物, 与由相同物质组成的非共沸混合物相比, 或有最高沸点, 或有最低沸点。此处所用的“二氯三氟乙烷”指至多含5% CHClFCClF_2 (HFC- 123a) 的 CF_3CHCl_2 (HCFC- 123)。此处所用的二氯三氟乙烷中一般含3—5%HFC- 123a。HFC-123中所含的HFC- 123a, 不会改变此处所报道组合物的共沸本性, 因为HFC- 123和HFC- 123a的沸腾特性接近。

实际上, 根据所选择的条件, 有可能按照以下几条原则中的任意一条来识别可能以多种假象出现的恒沸混合物:

*组合物可定义为A、B、C的共沸物, 因为“共沸物”这个特殊术语, 不但同时具有确定性和限制性, 而且要求有效量的A、B、C形成这种独特的物质组合物即恒沸混合物。

*本领域专业人员熟知，在不同的压力下，给定共沸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、C的共沸物代表了一种独特类型的关系，但其组成可变，这取决于温度和/或压力。因此，常常用组成范围而不是固定的组成来限定共沸物。

*组合物可定义为A、B、C的特定重量百分比关系或摩尔百分比关系，同时要认识到，这些具体的数值只指出了一种这样的特定关系，事实上，对给定的共沸物实际上存在着由A、B、C体现的一系列这样的关系，这种关系随压力的影响而改变。

*A、B、C共沸物可以这样来表征，即把组合物定义为以给定压力下的沸点为特征的共沸物，这就给出了鉴定特征而又没有不适当地以具体的数值组成来限制本发明的范围，这种数值组成受到现有分析仪器的限制，而且只能与分析仪器一样精确。

51—61%（重量）全氟—1,2—二甲基环丁烷、1—3%（重量）甲醇和37—41%（重量）1,1—二氯—1—氟乙烷的三元混合物；被鉴定为共沸物，因为此范围内的混合物在恒压下具有基本恒定的沸点。由于基本恒沸，这些混合物在蒸发时不会在很大程度上发生分馏。蒸发后，蒸气和初始液相的组成之间只有很小的差别。这种差别如此之小，以至于可认为蒸气和液相的组成是基本相同的。因此，此范围内的任何混合物都具有真正的三元共沸物所特有的性质。现已在分馏的精度内，确立了由约55.6%（重量）全氟—1,2—二甲基环丁烷、2.0%（重量）甲醇和42.4%（重量）1,1—二氯—1—氟乙烷组成的三元组合物为真正的三元共沸物，它在基本为大气压下在约24.2℃沸腾。

另外，根据本发明，29—39%（重量）全氟—1,2—二甲基环丁烷、0.7—1.7%（重量）甲醇和约60—70%（重量）二氯三氟乙烷的三元混合物，被鉴定为共沸物。现已在分馏法的精度内，确立了由约33.7%（重量）全氟—1,2—二甲基环丁烷、1.2%（重量）甲醇和65.1%（重量）二氯三氟乙烷组成的三元组合物为真正的三元共沸物，它在基本为大气压下在约26.0℃沸腾。

上述共沸物的臭氧消耗潜能低，预期在到达平流层之前就几乎完全分解。

本发明共沸物由于具有共沸性质，所以便于从蒸气去焊剂和脱脂操作中回收溶剂和进行再利用。例如，本发明的共沸混合物可用于如美国专利3,881,949所述的清洗工艺中，或作为抛光研磨剂洗涤剂使用。

此外，这些混合物可作为抗蚀剂显影剂使用（如果使用氟型显影剂的话），也可加入适当的卤烃而作为抗蚀剂剥离剂使用。

本发明的另一方面是一种制冷方法，该方法包括：使本发明的制冷剂组合物冷凝，然后使其在所要冷却的物体附近蒸发。类似地，本发明的再一方面是一种加热方法，该方法包括：使本发明的制冷剂在所加热的物体附近冷凝，然后使制冷剂蒸发。本发明的又一方面包括气雾剂组合物，这些组合物包含一种活性成分和一种抛射剂，其中抛射剂为本发明的共沸混合物；本发明的这一方面也包括通过将所述成分混合而生产这些组合物的方法。本发明进一步包括清洗溶剂组合物，这些组合物包含本发明的共沸混合物。

本发明的共沸物可以用任何方便的方法来制备，包括混合或合并所需量的各组分。优选的方法是称取所需量的各成分，然后把它

们合并并在适当的容器中。

无需进一步详述，相信本领域技术人员能够使用前面的描述而最大限度地利用本发明。因此，下列优选具体实施方案应被认为仅仅是说明性的，而决不是要限制其余的公开内容。

在以上叙述和下列实施例中，所有温度均以摄氏度给出，且未经校正；除非另外指出，所有份数和百分比均以重量计。

以上和以下所引用的所有申请、专利和出版物的全部公开内容均在此列为参考。

实 施 例 1

在合适的容器中制备一种溶液并充分混合，该溶液含有55.0%（重量）FC-C51-12（即全氟-1,2-二甲基环丁烷，其中含约10%（重量）全氟-1,3-二甲基环丁烷）、2.5%（重量）甲醇和42.5%（重量）HCFC-141b（即1,1-二氯-1-氟乙烷）。在带真空夹套的 Oldershaw 蒸馏釜（分馏能力为25塔板）中蒸馏该溶液，所采用的回流/蒸出比为10:1。蒸馏头温度直接读到0.1℃。所有温度均调整到760mmHg的压力。用气相色谱法测定馏出物的组成。所得结果概括于表1。

表 1
FC—C51—12、甲醇和HCFC—141b
(55.0+2.5+42.5)的蒸馏

馏分	温度(°C) 蒸馏头	馏出或回 收重量%	FC-C51-12	MEOH	HCFC-114b
初馏分	23.9	4.1	56.1	1.9	42.0
1	24.0	14.4	56.1	1.9	42.0
2	24.0	27.3	56.0	1.9	42.1
3	24.1	39.4	55.8	1.9	42.3
4	24.3	52.3	55.5	2.0	42.5
5	24.3	63.3	55.3	2.0	42.7
6	24.6	66.4	55.1	2.0	42.9
尾馏分	-	73.4	-	-	-

以上数据的分析表明，随着蒸馏的进行，沸点和馏出物的组成变化都很小。这些数据的统计分析还表明，全氟—1,2—二甲基环丁烷、甲醇和1,1—二氯—1—氟乙烷的真正三元共沸物，在大气压下具有如下特性(99%置信区间)：

全氟—1,2—二甲基环丁烷 = $55.6 \pm 1.8\%$ (重量)

甲醇 = $2.0 \pm 0.2\%$ (重量)

1,1—二氯—1—氟乙烷 = $42.4 \pm 1.6\%$ (重量)

沸点(°C) = 24.2 ± 1.1

实 施 例 2

在合适的容器中制备一种溶液并充分混合，该溶液含有：

34.0% (重量) FC—C51—12 (即全氟—1,2—二甲基环丁烷，其中含约10% (重量) 全氟—1,3—二甲基环丁烷)、1.5% (重量)

甲醇和64.5% (重量) HFC-123 (即二氯三氟乙烷)。

在带真空夹套的 Oldershaw 蒸馏釜 (分馏能力为30塔板) 中蒸馏该溶液, 所采用的回流/蒸出比为10:1。蒸馏头温度直接读到0.1°C。所有温度均调整到760 mmHg 的压力。用气相色谱法测定馏出物的组成。所得结果概括于表2。

表 2

FC-C51-12 + 甲醇 + HCFC-123

(34.0 + 1.5 + 64.5) 的蒸馏

馏分	温度(°C) 蒸馏头	馏出或回 收重量%	FC-C51-12	MEOH	HCFC-123
初馏分	26.0	3.7	34.0	1.1	64.9
1	26.0	7.9	33.8	1.2	65.0
2	26.0	11.7	33.8	1.2	65.0
3	26.0	15.5	33.7	1.2	65.1
4	26.0	21.5	33.7	1.2	65.1
5	26.0	28.6	33.6	1.2	65.2
6	26.0	37.4	33.6	1.2	65.2
7	26.0	45.4	33.5	1.2	65.3
尾馏分	-	76.9	33.8	2.0	64.2

以上数据的分析表明, 随着蒸馏的进行, 沸点和馏出物的组成变化都很小。这些数据的统计分析还表明, 全氟-1,2-二甲基环丁烷、甲醇和二氯三氟乙烷的真正三元共沸物, 在大气压下具有如下特性 (99% 置信区间):

全氟-1,2-二甲基环丁烷 = $33.7 \pm 0.5\%$ (重量)

甲醇 = $1.2 \pm 0.1\%$ (重量)

二氯三氟乙烷 = $65.1 \pm 0.5\%$ (重量)

沸点 (°C)

$=26.0 \pm 0.2$

实 施 例 3

取几块单面电路板，用活化松香焊剂涂布，然后如下焊接：使电路板通过预热器上方，使顶面板温度达到约200°F (93.3°C)，然后使电路板通过500°F (260°C)的熔融焊料。焊接好的电路板分别用前面实施例1和2中所报道的两个共沸混合物除焊剂，方法是先把电路板悬浮在盛有共沸混合物的沸腾池中 3分钟，然后悬浮在盛有相同共沸混合物的清洗池中 1分钟，最后悬浮在沸腾池上方的溶剂蒸气中 1分钟。在每个共沸混合物中清洗过的电路板都没有任何可见的残渣残留其上。

用概括地或具体地述及的本发明反应物和 / 或操作条件，代替前述实施例中所采用的反应物和 / 或操作条件来重复前述实施例，同样可获得成功。

由前面的叙述，本领域专业人员很容易确定本发明的基本特征，并能对本发明作出各种变化和修改使其适应各种用途和条件，而不偏离本发明的要旨和范围。