



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 881 T2 2004.08.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 046 703 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 7/50**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 881.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 400 777.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.08.2004**

(30) Unionspriorität:

9905130 22.04.1999 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Atofina, Puteaux, FR

(72) Erfinder:

Michaud, Pascal, 95210 Saint Gratien, FR; Martin, Jean-Jacques, 92270 Bois Colombes, FR

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Reinigungs- oder Trocknungszusammensetzungen auf Basis von Pentafluorbutan, Methylenchlorid, Methanol und Decafluorpentan**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Fluorkohlenwasserstoffe und insbesondere neue Zusammensetzungen, die zur Reinigung oder Trocknung fester Oberflächen verwendet werden können.

[0002] Zur Reinigung und Entfettung von verschiedensten festen Oberflächen (Metallteile, Gläser, Kunststoffe, Verbundwerkstoffe), für die die Abwesenheit oder zumindest ein möglichst geringer Restgehalt von Verunreinigungen, insbesondere organischer Natur, gefordert ist, hat in der Technik 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (das auf dem Fachgebiet unter der Bezeichnung F113 bekannt ist) umfangreiche Anwendung gefunden. F113 eignete sich hierfür besonders gut, da es die verwendeten Materialien nicht angreift. Dieses Produkt ist insbesondere auf dem Gebiet der Herstellung von gedruckten Schaltungen (Leiterplatten) zur Entfernung von Rückständen der zur Verbesserung der Qualität der Lötmittel (Lötflußmittel) verwendeten Substanzen eingesetzt worden.

[0003] F113 wird auch zur Entfettung von schweren Metallbauteilen und zur Reinigung von qualitativ hochwertigen und hochpräzisen mechanischen Teilen, wie beispielsweise Gyroskopen und Einrichtungen für Militär, Luft- und Raumfahrt oder Medizin, verwendet. Bei seinen verschiedenen Anwendungen wird F113 meist zur Verbesserung des Reinigungsvermögens mit anderen organischen Lösungsmitteln (beispielsweise Methanol) kombiniert. Dann ist es bevorzugt, azeotrope oder quasiazeotrope Gemische zu verwenden. Unter einem quasiazeotropen Gemisch ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gemisch zu verstehen, das unter bestimmten speziellen Mengenverhältnis-, Temperatur- und Druckbedingungen bei einer weitgehend konstanten Temperatur siedet und dabei weitgehend die gleiche Zusammensetzung behält. Beim Erhitzen unter Rückfluß steht ein derartiges quasiazeotropes Gemisch im Gleichgewicht mit einer Dampfphase, deren Zusammensetzung derjenigen der flüssigen Phase weitgehend entspricht. Ein derartiges azeotropes oder quasiazeotropes Verhalten ist wünschenswert, um ein zufriedenstellendes Funktionieren der Maschinen, in denen die obigen Reinigungsoperationen durchgeführt werden, und insbesondere die destillative Rezyklisierung des Reinigungsfluids zu gewährleisten.

[0004] F113 wird auch auf Gebieten, insbesondere der Optik, eingesetzt, für die die Verfügbarkeit von wasserfreien Oberflächen, d. h. Oberflächen, auf denen Wasser nur in Spurenmengen vorhanden ist, welche mit der Prüfungsmethode (Karl-Fisher-Methode) nicht detektiert werden können. Hierfür wird F113 in Kombination mit hydrophoben Tensiden bei Operationen zur Trocknung (oder Entnetzung) dieser Oberflächen verwendet.

[0005] Der Einsatz von Zusammensetzungen auf Basis von F113 ist jedoch nunmehr verboten, da F113 zu den Chlorfluorkohlenwasserstoffen (FCKWs) gehört, die unter dem Verdacht stehen, stratosphärisches Ozon anzugreifen oder abzubauen.

[0006] Bei diesen verschiedenen Anwendungen kann F113 durch 1,1-Dichlor-1-fluorethan (das unter der Bezeichnung F141b bekannt ist) ersetzt werden, aber die Verwendung dieses Ersatzstoffs ist bereits gesetzlich geregelt, da seine ozonzerstörende Wirkung zwar gering, aber nicht gleich null ist.

[0007] In der Patentanmeldung EP 0512885 wird eine Zusammensetzung beschrieben, die 93 bis 99 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1 bis 7% Methanol enthält und als Ersatzstoff für F113 geeignet ist. 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, das auch unter der Bezeichnung F365 mfc bekannt ist, hat keine ozonzerstörende Wirkung.

[0008] In der Patentanmeldung EP 0856578 wird eine Zusammensetzung beschrieben, die 10 bis 90 Gew.-% 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentan, 10 bis 90% Dichlormethan und 0 bis 10% Methanol enthält und ebenfalls als Ersatzstoff für F113 geeignet ist. 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentan, das auch unter der Bezeichnung 43-10 mee bekannt ist, hat auch keine ozonzerstörende Wirkung.

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Zusammensetzungen bereitzustellen, die als Ersatzstoff für F113 oder F141b verwendet werden können und keine ozonzerstörende Wirkung aufweisen.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind als Beitrag zur Lösung des Problems azeotrope oder quasiazeotrope Zusammensetzungen, enthaltend:

- 45 bis 65% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, vorzugsweise 50 bis 60%,
- 30 bis 50% Dichlormethan, vorzugsweise 35 bis 45%,
- 1 bis 10% Methanol, vorzugsweise 2 bis 5%, und
- 0,1 bis 2% 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentan, vorzugsweise 0,2 bis 1%.

[0011] Die im vorliegenden Text zur Angabe des Gehalts der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufgeführten Prozentwerte beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

[0012] In diesem Gebiet gibt es ein Azeotrop mit einem Siedepunkt von 31,9°C bei normalem Atmosphärendruck (1,013 bar).

[0013] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann man sehr gute Ergebnisse für die Reinigung und Entfettung fester Oberflächen sowie bei Oberflächentrocknungs- und -entnetzungsoperationen erzielen. Darüber hinaus haben diese Zusammensetzungen unter Normbestimmungsbedingungen (ASTM-Norm D 3828) keinen Flammpunkt und ermöglichen somit ein völlig sicheres Arbeiten.

[0014] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch einfaches Mischen der Bestandteile leicht hergestellt werden. 43-10 mee ist im Handel erhältlich; 365 mfc kann nach mindestens einem der folgenden Verfahren hergestellt werden:

Zh. Org. Khim. 1980, 1401–1408, und 1982, 946 und 1168; Zh. Org. Khim. 1988, 1558; J. Chem. Soc. Perk. I, 1980, 2258; J. Chem. Soc. Perk. Trans, 2. 1983, 1713; J. Chem. Soc. C Perk. Trans, 2. 198, 1713; J. Chem. Soc. C 1969, 1739; Chem. Soc. 1949, 2860; Zh. Anal. Khim, 1981 36 (6), 1125; J. Fluorine Chem. 1979, 325; Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser Khim. 1980, 2117 (in Russisch); Rosz. Chem. 1979 (48), 1697, und J. A. C. S. 67, 1195 (1945), 72, 3577 (1950), und 76, 2343 (1954).

[0015] Wie bei den bekannten Reinigungszusammensetzungen auf Basis von F113 oder F141b können die erfindungsgemäßen Reinigungszusammensetzungen auf Basis von 43-10 mee und 365 mfc gegebenenfalls durch Zusatz eines üblichen Stabilisators, wie beispielsweise Nitroalkanen (insbesondere Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan), Acetalen (Dimethoxymethan) und Ethern (1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan) gegen chemische Angriffe, die sich aus ihrem Kontakt mit Wasser (Hydrolyse) oder leichten Metallen (aus denen die zu reinigenden festen Oberflächen bestehen) ergeben, und/oder gegen radikalische Angriffe, die bei Reinigungsprozessen häufig vorkommen, geschützt werden. Der Stabilisatoranteil kann 0,01 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, betragen. Als Stabilisator verwendet man vorzugsweise Dimethoxymethan, dessen Siedepunkt in der Nähe des Siedepunkts der erfindungsgemäßen azeotropen Zusammensetzungen liegt; aus diesem Grund folgt dieser Stabilisator dem Verdampfungs- und Kondensationszyklus des Lösungsmittels vollkommen, was insbesondere bei Reinigungsanwendungen vorteilhaft ist.

[0016] Man kann die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit anderen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, Ethern, Acetalen, Estern, Kohlenwasserstoffen, chlorierten, bromierten oder iodierten Lösungsmitteln, Sulfonen oder Wasser, in Gegenwart von (anionischen, nichtionischen oder kationischen) fluorierten Silikon- oder Nichtsilikon-Tensiden vermischen, um spezielle Eigenschaften, insbesondere bei der Trockenreinigung, zu erzielen.

[0017] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bei den gleichen Anwendungen und gemäß den gleichen Modalitäten wie die vorbekannten Zusammensetzungen auf Basis von F113 bzw. F141b eingesetzt werden. Sie eignen sich daher insbesondere zur Verwendung zur Reinigung und Entfettung fester Oberflächen, vorzugsweise zur Entfernung von Flußmittelresten von Leiterplatten, sowie für Oberflächentrocknungsoperationen.

[0018] Was die letztgenannte Verwendung angeht, setzt man vorzugsweise ein in der Zusammensetzung lösliches hydrophobes Tensid zu, um die Wassereliminierung von den zu behandelnden Oberflächen noch weiter zu verbessern, bis eine Eliminierung von 100 erreicht wird.

[0019] Zu den hydrophoben Tensiden gehören Diamide der Formel:



worin R für einen Alkylrest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 einschließlich steht und vorzugsweise gleich 3 ist.

[0020] Gemäß dieser bevorzugten Variante dieser erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthält die Zusammensetzung im allgemeinen 92 bis 99,5 der quaternären azeotropen Zusammensetzung und 0,05 bis 8% Tensid.

[0021] Was die Einsatzmodalitäten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angeht, so seien insbesondere die Verwendung in Vorrichtungen zur Reinigung und/oder Trocknung von Oberflächen sowie mittels Aerosol genannt.

[0022] Was die Verwendung als Aerosol betrifft, so kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit 134a (oder 227e mit der Formel $\text{CF}_3\text{CHF-CF}_3$) und die Mischung davon mit 152a und/oder DME (Dimethylether) konfektionieren, um zusätzliche Reinigungsmöglichkeiten bereitzustellen, insbesondere bei Raumtemperatur. Die so konfektionierten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben keine Flammenlänge gemäß der Norm 609F der Federation Europeene des Aerosols (Brüssel, Belgien) (Determination de la distance d'ignition d'un spray ou d'un jet émis à partir d'un récipient aérosol).

[0023] Diese Zusammensetzungen können als Treibmittel für Polyurethanschaumstoffe, als Trockenreinigungsmittel für Textilien und als Kältefluid verwendet werden.

[0024] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

BEISPIEL 1:

a) Nachweis eines 365 mfc/Dichlormethan/Methanol/43-10 mee-Azeotrops

[0025] Im Siedekolben einer Destillationssäule (30 Trennstufen) werden 50 g 43-10 mee und 100 g 365 mfc, 50 g Methanol und 100 g Dichlormethan vorgelegt. Dann wird das Gemisch über einen Zeitraum von einer

Stunde unter Rückfluß erhitzt, um das System ins Gleichgewicht zu bringen.

[0026] Bei Beobachtung eines Temperaturplateaus wird eine Fraktion von etwa 20 g aufgefangen. Diese Fraktion sowie die im Siedekolben verbleibende Sumpffraktion werden gaschromatographisch analysiert.

[0027] Die Untersuchung der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse belegt das Vorliegen einer azeotropen Zusammensetzung.

	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	365mfc	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	43-10mee
Ausgangsgemisch	33	33	17	17
Bei 31,9°C aufgefangene Fraktion	56,2	39,8	3,5	0,5

b) Verifizierung der azeotropen Zusammensetzung

[0028] Im Siedekolben einer Destillationssäule (30 Trennstufen) werden 200 g eines Gemischs, das 56,2% 365 mfc, 39,8 CH₂Cl₂, 3,5% MeOH und 0,5% 43-10 enthält, vorgelegt. Dann wird das Gemisch über einen Zeitraum von einer Stunde unter Rückfluß erhitzt, um das System ins Gleichgewicht zu bringen.

[0029] Es wird eine Fraktion von etwa 20 g abgenommen und gaschromatographisch analysiert.

[0030] Die Untersuchung der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse belegt das Vorliegen eines quaternären Azeotrops aus 365 mfc, CH₂Cl₂, CH₃OH und 43-10 mee, da die aufgefangene Fraktion die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsgemisch aufweist. Es handelt sich um ein positives Azeotrop, da sein Siedepunkt unter demjenigen der reinen Produkte, nämlich 40°C für 365 mfc, 40°C für CH₂Cl₂, 65°C für CH₃OH und 55°C für 43-10 mee, liegt.

	Zusammensetzung (Gew.-%)			
	365mfc	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	43-10mee
Ausgangsgemisch	56,2	39,8	3,5	0,5
Bei 31,9°C aufgefangene Fraktion	56,2	39,8	3,5	0,5

[0031] Die obige azeotrope Zusammensetzung kann mit 0,5% Dimethoxymethan stabilisiert werden.

BEISPIEL 2: Abreinigung von Lötflußmittel

[0032] Der folgende Versuch wird an fünf Testleiterplatten gemäß der im Handbuch der Prüfmethode des IPC (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits; Lincolnwood, IL, USA) beschriebenen Norm IPC-B-25 durchgeführt. Diese Leiterplatten werden mit Lötflußmittel auf Basis von Kolophonium (von der Firma Alphametall unter der Bezeichnung Flußmittel R8F vertriebenes Produkt) überzogen und in einem Ofen 30 Sekunden bei 220°C gebrannt.

[0033] Zur Entfernung des so gebrannten Kolophoniums werden diese Leiterplatten mit der azeotropen Zusammensetzung aus Beispiel 1 in einer kleinen Ultraschallmaschine durch drei Minuten Eintauchen in die flüssige Phase und 3 Minuten in der Dampfphase gereinigt.

[0034] Die Reinigung wird nach der normierten Verfahrensweise IPC 2.3.26 (die ebenfalls in dem oben zitierten Handbuch beschrieben wird) mit Hilfe eines Präzisionsleitfähigkeitsmeßgeräts beurteilt.

[0035] Der erhaltene Wert von 1,9 µg/cm² Äq. NaCl liegt unter dem gewerblich tolerierten Grenzwert für ionische Verunreinigungen von 2,5 µg/cm² Äq. NaCl.

BEISPIEL 3: Oberflächentrocknung

[0036] Es werden 250 ml einer Trocknungszusammensetzung hergestellt, die 99,8% der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 mit 0,2% Dioleylethylamidopropylenamid (Verbindung der Formel (I), worin R für einen Alkylrest mit durchschnittlich 18 Kohlenstoffatomen steht und n gleich 3 ist).

[0037] Ein Gitter aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen 5 × 3 cm wird einige Sekunden in Wasser getaucht.

[0038] Zur Bestimmung seines Wasserrückhaltevermögens wird das Gitter in absoluten Ethylalkohol getaucht, wonach diese alkoholische Lösung einer quantitativen Analyse nach der Karl-Fisher-Methode unterworfen wurde.

[0039] Dieses Gitter wird dann unter manuellem Rühren 30 Sekunden in die so hergestellte Trocknungszusammensetzung getaucht. Nach Herausnehmen des Gitters aus dieser Zusammensetzung wird der Restwassergehalt mit Hilfe der Karl-Fisher-Methode wie oben beschrieben quantitativ bestimmt.

[0040] Der Eliminierungsgrad (ausgedrückt in Prozent) ist definiert als die Restwassermenge nach dem Trocknen dividiert durch das Wasserrückhaltevermögen des Gitters (korrigiert um den Wassergehalt des verwendeten absoluten Ethylalkohols).

[0041] Der bestimmte Wassereliminierungsgrad beträgt 100.

Patentansprüche

1. Azeotrope oder quasiazeotrope Zusammensetzungen, enthaltend:
 - 45 bis 65% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, vorzugsweise 50 bis 60%,
 - 30 bis 50% Dichlormethan, vorzugsweise 35 bis 45%,
 - 1 bis 10% Methanol, vorzugsweise 2 bis 5%, und
 - 0,1 bis 2% 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentan, vorzugsweise 0,2 bis 1%.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 in Form eines Azeotrops mit einem Siedepunkt von 31,9°C bei Normaldruck.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, die außerdem auch noch einen Stabilisator enthalten, vorzugsweise Dimethoxymethan.
4. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die außerdem auch noch ein lösliches hydrophobes Tensid enthalten, vorzugsweise ein Diamid der Formel:
$$\text{R-CO-NR}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH-CO-R} \quad (\text{I})$$

worin R für einen Alkylrest mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 einschließlich steht und vorzugsweise gleich 3 ist.
5. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Reinigen oder Entfetten von festen Oberflächen, vorzugsweise zum Entfernen von Flußmittelresten von Leiterplatten, sowie für Oberflächentrocknungsoperationen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen