

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 731 162 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**11.09.1996 Bulletin 1996/37**

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

(21) Numéro de dépôt: **96400269.5**

(22) Date de dépôt: **09.02.1996**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL**

• **Michaud Pascal**  
**F-95210 Saint-Gratien (FR)**

(30) Priorité: **09.03.1995 FR 9502752**

(74) Mandataire: **Leboulenger, Jean et al**  
**Elf Atochem S.A.,**  
**Département Propriété Industrielle,**  
**Cedex 42 - La Défense 10**  
**92091 Paris la Défense (FR)**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Desbiendras, Daniel**  
**F-93430 Villetaneuse (FR)**

(54) **Utilisation d'hydrofluoroalcènes comme agents de nettoyage, et compositions utilisables à cet effet**

(57) Pour remplacer le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F 113) ou le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (F141b) dans leurs applications au nettoyage de surfaces solides, l'invention propose d'utiliser un hydrofluoro-

roalcène de formule générale:  $R_F-(CH_2-CF_2)_n-CH=CF_2$  dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et  $R_F$  représente un radical perfluoroalkyle.

Les hydrofluoroalcènes ne sont pas susceptibles de dégrader l'ozone stratosphérique.

**EP 0 731 162 A1**

## Description

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet l'utilisation d'hydrofluoroalcènes comme agents de nettoyage de surfaces solides.

En raison de ses caractéristiques physico-chimiques, notamment son ininflammabilité, son pouvoir mouillant élevé, son faible pouvoir solvant, et son bas point d'ébullition, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation de F113) est encore largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides très diverses (métalliques, verres, plastiques, ou composites). En électronique, le F113 a notamment trouvé une application importante dans le défluxage et le nettoyage à froid des circuits imprimés. Comme autres exemples d'applications du F113, on peut mentionner le dégraissage de pièces métalliques et le nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire, aérospatial ou médical, ainsi que le nettoyage de textiles sensibles et de cuirs.

Dans ces diverses applications où le F113 va être remplacé par le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (connu sous la désignation F141b), ces solvants sont souvent associés à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), en particulier sous forme de mélanges azéotropiques ou quasi azéotropiques qui ne démixent pas et qui, employés au reflux, ont sensiblement la même composition dans la phase vapeur que dans la phase liquide.

Malheureusement, le F113 fait partie des chlorofluorocarbures complètement halogénés qui sont actuellement condamnés, et le F141b fait partie des hydrochlorofluorocarbures qui sont déjà réglementés, parce qu'ils sont susceptibles d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique. On recherche donc des produits dépourvus d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone et capables de remplacer le F113 et le F141b dans leurs diverses applications.

Il a maintenant été trouvé que les hydrofluoroalcènes de formule générale :



dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et  $R_F$  représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone, présentent des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles du F113 et du F141b, et contrairement à ces derniers, ne sont pas susceptibles de dégrader l'ozone stratosphérique.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un hydrofluoroalcène de formule (I) comme substitut au F113 ou au F141b dans leurs diverses applications. Font également partie de la présente invention, les compositions de nettoyage à base d'un hydrofluoroalcène.

Les composés de formule (I) sont des produits connus (voir par exemple les brevets US 3106589 et 3116337; J. Am. Chem. Soc.82, 2868-71 (1960); Tetrahedron 1964, Vol.20, pp. 497-506). Ils peuvent être obtenus industriellement par des procédés connus en soi, par exemple par un procédé en plusieurs étapes consistant essentiellement en :

- l'addition de 1,1-difluoroéthylène sur l'iodure de perfluoroalkyle  $R_{F1}$  correspondant en présence d'un catalyseur à base de cuivre et d'éthanolamine, et
- la déshydroiodation du iodure  $R_F-(CH_2CF_2)_{n+1}I$  ainsi obtenu en présence de potasse alcoolique.

Parmi les composés de formule (I) selon l'invention, on préfère plus particulièrement le 1,1,3,3,5,5,6,6-nonafluorohex-1-ène  $CF_3CF_2-CH_2CF_2-CH=CF_2$  qui, comme indiqué dans le tableau suivant, présente des caractéristiques proches de celles du F113 sauf en ce qui concerne le potentiel d'appauvrissement de l'ozone (O.D.P. : Ozone Depletion Potential).

CARACTERISTIQUES	F113	$C_2F_5-CH_2-CF_2-CH=CF_2$
Point d'ébullition	47,6°C	75°C
Tension superficielle à 25°C (mN.m <sup>-1</sup> )	19	15,9
Densité à 20°C	1,57	1,51
Inflammabilité	néant	néant
Point d'éclair (°C)	néant	néant
Pouvoir solvant (IKB à 25°C)	31	10
Solubilité de l'eau (ppm)	110	50
O.D.P.	0,78	0

Les techniques de nettoyage utilisant du F113 ou du F141b, ainsi que les diverses compositions à base de F113 ou de F141b mises en oeuvre pour ces applications, sont bien connues de l'homme du métier et sont décrites dans la littérature. Par conséquent, pour la mise en oeuvre de la présente invention, il suffit à l'homme du métier de remplacer le F113 ou le F141b par la même quantité en volume d'hydrofluoroalcène de formule (I), de préférence le

1,1,3,3,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-ène.

Comme dans le cas du F113 ou du F141b, les hydrofluoroalcènes de formule (I) peuvent être utilisés seuls, en mélange entre eux ou en mélange avec d'autres solvants organiques liquides à la température ambiante, par exemple avec des alcools, comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, des cétones comme l'acétone, des esters comme l'acétate de méthyle ou d'éthyle et le formiate d'éthyle, des hydrocarbures chlorés ou non comme le chlorure de méthylène, le 2-méthylpentane, le 2,3-diméthylbutane, le n-hexane et l'hexène-1.

Des mélanges particulièrement intéressants pour les opérations de nettoyage sont les compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques formées par le 1,1,3,3,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-ène avec les alcools, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 8 atomes de carbone comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, le butanol secondaire, l'isobutanol, le pentanol, l'alcool amylique ou isoamylique.

Comme dans les compositions de nettoyage connues à base de F113 ou de F141b, les compositions de nettoyage à base d'hydrofluoroalcène selon l'invention peuvent, si on le désire, être stabilisées contre l'hydrolyse et/ou les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, un nitroalcane (nitrométhane, nitroéthane, nitropropane...) ou un acétal, la proportion de stabilisant pouvant aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

Les exemples suivant illustrent l'invention sans la limiter.

**EXEMPLE 1: Azéotrope C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CF<sub>2</sub>/Méthanol**

**a) Mise en évidence de l'azéotrope**

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g du composé C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH = CF<sub>2</sub> et 100 g de méthanol. Le mélange est ensuite mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre. Au palier de température (55,5°C), on recueille une fraction d'environ 40 g que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CF<sub>2</sub>/Méthanol.

	Composition (% poids)	
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH=CF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Mélange initial	50	50
Fraction recueillie à 55,5°C	84,6	15,4

**b) Vérification de la composition azéotropique**

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller adiabatique (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 84,5 % en poids de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CF<sub>2</sub> et 15,5 % en poids de méthanol. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre, puis on soutire une fraction d'environ 50 g et on procède à son analyse par chromatographie en phase gazeuse ainsi que celle du pied de distillation. Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la présence d'un azéotrope.

	Composition (% poids)	
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH=CF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Mélange initial	84,5	15,5
Fraction recueillie	84,6	15,4
Pied de distillation	84,5	15,5
Température d'ébullition corrigée pour 1,013 bar : 55,5°C		

Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne de bons résultats.

**EXEMPLES 2 à 8**

On opère comme dans l'exemple 1, mais en remplaçant le méthanol par d'autres alcools. Le tableau suivant indique la température d'ébullition à la pression normale (1,013 bar) et la composition des azéotropes.

Ex.	Alcool	Composition pondérale de l'azéotrope (%)		Eb (°C)
		C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH=CF <sub>2</sub>	alcool	
2	Ethanol	87,9	12,1	63,8
3	1-Propanol	84,7	15,3	70,3
4	Isopropanol	87	13	66,9
5	Isobutanol	96,2	3,8	73,9
6	Tertiobutanol	85,1	14,9	68,2
7	2-Butanol	94	6	72,5
8	2-Méthyl-2-butanol	97	3	74,1

**EXEMPLE 9: Composition stabilisée**

Dans une cuve de nettoyage à ultrasons, on introduit 150 g d'un mélange contenant en poids 93 % de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH=CF<sub>2</sub>, 6 % de 2-butanol et 1 % de nitrométhane comme stabilisant. Après avoir mis le système à reflux pendant une heure, on prélève un aliquot de la phase vapeur. Son analyse, par chromatographie en phase gazeuse, montre la présence de nitrométhane, ce qui indique que le mélange est stabilisé dans la phase vapeur.

	Composition (% poids)		
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH=CF <sub>2</sub>	2-Butanol	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
Mélange initial	93	6	1
Phase vapeur	93,15	6	0,85

**EXEMPLE 10 : Nettoyage de flux de soudure**

Dans une petite machine de laboratoire mono-cuve équipée d'un générateur d'ultrasons, on introduit 125 ml de la composition azéotrope de l'exemple 1, puis on porte le liquide à l'ébullition.

Cinq circuits tests normalisés (modèle IPC-B-25), enduits de flux de soudure à base colophane (flux R8F de la Société ALPHAMETAL), recuits à 230°C pendant 30 secondes et refroidis, sont immergés durant 3 minutes dans le liquide à l'ébullition sous ultrasons, puis rincés dans la phase vapeur pendant 3 minutes.

Après séchage à l'air, la qualité du nettoyage est évaluée en déterminant le taux de résidu ionique selon la procédure normalisée IPC-TM 650 n°2.3.25 et 2.3.26 et selon la norme MIL-STD-2000. La valeur obtenue, 1,79 µg éq. NaCl/cm<sup>2</sup>, est très inférieure au seuil (2,5 µg éq. NaCl/cm<sup>2</sup>) toléré dans le domaine de l'électronique.

**Revendications**

1. Application d'un hydrofluoroalcène de formule générale :



dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et R<sub>F</sub> représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à

## EP 0 731 162 A1

3 atomes de carbone, comme agent de nettoyage de surfaces solides.

2. Application selon la revendication 1, dans laquelle l'hydrofluoroalcène est le 1,1,3,3,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-ène.

5

3. Composition pour le nettoyage de surfaces solides, caractérisée en ce qu'elle consiste d'un mélange d'un hydrofluoroalcène selon la revendication 1 ou 2 avec au moins un solvant organique liquide à température ambiante.

10

4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle le solvant est choisi parmi les alcools, les cétones, les esters et les hydrocarbures chlorés ou non.

5. Composition selon la revendication 4 constituée de 1,1,3,3,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-ène et d'alcool, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

15

6. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, comprenant en outre au moins un stabilisant.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le stabilisant est un nitroalcane ou un acétal.

20

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle la proportion de stabilisant est de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 0269

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 443 911 (ATOCHEM ELF SA) 28 Août 1991 * revendications *	1,3,4, 6-8	C11D7/50 C23G5/028
A	EP-A-0 525 266 (ATOCHEM ELF SA) 3 Février 1993 * revendications *	1,3,4	
A	EP-A-0 431 458 (DAIKIN IND LTD) 12 Juin 1991 * revendications; exemples *	1,3,4	
A	WO-A-93 05002 (DU PONT) 18 Mars 1993 * revendications 9-17,30-38 *	1,3,4	
A	US-A-5 037 573 (MERCHANT ABID N) 6 Août 1991 * revendications 1-4 *	1,3,4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 054 (C-0909), 12 Février 1992 & JP-A-03 255039 (ASAHI GLASS CO LTD), 13 Novembre 1991, * abrégé *	1,3,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C11D C23G
-----			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 Juin 1996	Examineur Grittern, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul V : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503\_03.82 (P04C02)