



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007543A3

NUMERO DE DEPOT : 09301019

Classif. Internat. : C11D C23G

Date de délivrance le : 01 Août 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 29 Septembre 1993 à 10H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ANTHOINE Paul, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS COMPRENANT DU 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE ET UTILISATION DE CES COMPOSITIONS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Août 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane
et utilisation de ces compositions

L'invention concerne des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et l'utilisation de ces compositions, notamment comme agent de nettoyage, de dégraissage et/ou de séchage de surfaces solides.

5 Les hydrocarbures chlorofluorés complètement halogénés (CFC), tels que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113), sont largement utilisés comme solvants dans l'industrie pour le dégraissage et le nettoyage de surfaces
10 diverses, particulièrement pour des pièces solides de forme compliquée et difficiles à nettoyer. Ces solvants peuvent être mis en oeuvre de différentes manières. Ils peuvent notamment être associés à d'autres solvants organiques (par exemple des
15 alcools), de préférence sous forme de mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques de sorte qu'ils aient sensiblement la même composition dans la phase gazeuse que dans la phase liquide et puissent aussi être employés à reflux.

Des compositions à base de CFC-113 sont aussi classiquement utilisées comme agent dessicatif, afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de pièces solides.

20 Toutefois, le CFC-113, de même que d'autres chlorofluoroalcanes complètement halogénés, est aujourd'hui suspecté de provoquer des problèmes d'environnement, d'une part dans le cadre de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et d'autre part, dans le cadre du réchauffement de l'atmosphère (effet de
25 serre).

En conséquence, il y a actuellement un besoin urgent de trouver de nouvelles compositions, n'ayant pas d'influence néfaste sur la couche d'ozone.

30 A cette fin, un certain nombre de compositions à base d'hydrofluoroalcanes ont été récemment proposées. En

particulier, la demande de brevet européen EP-A-0512885 propose une composition azéotrope comprenant en poids de 93 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et de 7 à 1 % de méthanol.

5 Un des objets de la présente invention est de fournir d'autres compositions formant éventuellement des azéotropes ou des pseudo-azéotropes, qui soient particulièrement performantes lorsqu'elles sont utilisées comme agent de nettoyage dans des procédés de nettoyage par solvant. L'invention a encore pour
10 objet de telles compositions possédant des propriétés particulièrement adaptées au nettoyage des cartes de circuits imprimés. Un autre objet de l'invention est de fournir de telles compositions dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de la couche d'ozone, compositions dès lors utilisables en remplacement des
15 solvants à base de chlorofluoroalcanes complètement halogénés.

La présente invention concerne dès lors des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 2,2,2-trifluoroéthanol.

20 Les teneurs en 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et en 2,2,2-trifluoroéthanol dans les compositions selon l'invention peuvent varier dans de larges mesures, selon l'utilisation envisagée.

Généralement, les compositions selon l'invention contiennent au moins 75 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Elles en contiennent avantageusement au moins 85 % en poids. De manière
25 particulièrement préférée, elles en contiennent au moins 90 %. Elles peuvent en contenir jusqu'à 99,995 % en poids. De préférence, elles en contiennent au plus 99,95 % en poids.

Les compositions selon l'invention contiennent de 0,005 à 25 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol. De préférence, elles en
30 contiennent de 0,02 à 15 %. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent de 0,05 à 10 %.

Divers additifs peuvent éventuellement être présents dans les compositions selon l'invention. Les compositions selon l'invention peuvent ainsi contenir des stabilisants, des agents
35 tensioactifs ou tous autres additifs permettant d'améliorer les performances des compositions selon l'invention lors de leur

utilisation. La nature et la quantité de ces additifs sont en fonction de l'utilisation envisagée et sont aisément définies par l'homme du métier. En règle générale, la quantité d'additifs présente dans les compositions selon l'invention ne dépasse pas environ 20 % du poids de la composition, le plus souvent pas plus de 10 %.

Dans les compositions selon l'invention, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 2,2,2-trifluoroéthanol présentent la particularité de former des mélanges azéotropiques binaires. Une composition selon l'invention qui est préférée est dès lors celle qui consiste essentiellement en un mélange binaire de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 2,2,2-trifluoroéthanol dans des proportions correspondant à un azéotrope ou pseudo-azéotrope binaire.

Fondamentalement, l'état thermodynamique d'un fluide est défini par quatre variables interdépendantes : la pression (P), la température (T), la composition de la phase liquide (X) et la composition de la phase vapeur (Y). Un azéotrope est un système particulier à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est exactement égal à Y. Un pseudo-azéotrope est un système à 2 ou plusieurs composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est substantiellement égal à Y. En pratique, cela signifie que les constituants de tels systèmes azéotropiques et pseudo-azéotropiques ne peuvent pas être séparés facilement par distillation et dès lors leur composition reste constante dans les opérations de nettoyage par solvant, ainsi que dans les opérations de récupération de solvants usagés par distillation.

Aux fins de la présente invention, on entend, par pseudo-azéotrope, un mélange de deux ou plusieurs constituants dont le point d'ébullition (à une pression donnée) diffère du point d'ébullition de l'azéotrope de 0,5 °C au maximum, ou encore dont la tension de vapeur (à une température donnée) diffère de celle de l'azéotrope de 10 mbar au maximum.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 2,2,2-trifluoroéthanol forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur

mélange contient de 0,05 à 11 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol par rapport au poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope lorsque leur mélange contient de 0,1 à 5 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol par rapport au poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Une composition particulièrement préférée contient de 0,6 à 2,7 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol par rapport au poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Sous une pression de 102,0 kPa, la composition binaire azéotropique est celle dont le point d'ébullition est d'environ 40,1 °C et dont les teneurs pondérales en 2,2,2-trifluoroéthanol et en 1,1,1,3,3-pentafluorobutane sont respectivement situées entre environ 1,25 et 1,76 % et entre environ 98,24 et 98,75 %. Cette composition est tout particulièrement préférée.

En ce qui concerne l'impact sur l'environnement, les compositions selon l'invention sont particulièrement intéressantes, puisqu'en raison d'absence de chlore dans sa structure moléculaire, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane présente un potentiel de destruction de l'ozone nul.

Les compositions selon l'invention sont en outre inertes à l'encontre des différents types de surfaces à traiter, que celles-ci soient en métal, en plastique ou en verre.

Les compositions selon l'invention conviennent dès lors pour toute opération de nettoyage d'objets solides, soit simplement par immersion des objets à nettoyer dans une telle composition, soit par lavage des objets avec un chiffon, une éponge ou un matériau absorbant souple analogue, imprégné de ladite composition.

Elles trouvent également une application dans les techniques de nettoyage ou de dégraissage mettant en oeuvre une évaporation ou une distillation.

Des compositions conformes à l'invention particulièrement avantageuses pour cette application sont celles dans lesquelles le 2,2,2-trifluoroéthanol est présent en une quantité réglée pour former un azéotrope ou un pseudo-azéotrope avec le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Ces compositions possèdent en effet la

propriété de ne pas se séparer sensiblement en leurs constituants par évaporation ou par distillation.

L'invention concerne dès lors également l'utilisation des compositions selon l'invention, comme agent de nettoyage, solvant, dégraissant, défluxant ou dessicant.

L'invention concerne notamment l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent de dégraissage de surfaces solides.

L'invention concerne en particulier l'utilisation des compositions selon l'invention comme solvant pour le dégraissage de surfaces à la vapeur. Dans sa forme la plus simple, le dégraissage à la vapeur consiste à exposer la surface à nettoyer, à température ambiante, à la vapeur du solvant porté à ébullition. En se condensant sur la surface, la vapeur du solvant élimine les graisses et toutes autres contaminations, par dissolution.

Pour les salissures plus difficiles à éliminer, nécessitant un traitement à température élevée afin d'améliorer le pouvoir nettoyant du solvant, ou pour les grandes installations de nettoyage dans lesquelles le nettoyage de pièces métalliques ou d'assemblages doit être réalisé efficacement et rapidement, l'opération de dégraissage à la vapeur consiste, classiquement, d'abord en l'immersion de la pièce à nettoyer dans un ou plusieurs bains contenant le solvant liquide à la température d'ébullition, éventuellement conjuguée à un traitement par des ultrasons, ce qui élimine la majeure partie des salissures, et finalement en l'exposition de la pièce à la vapeur du solvant qui, en se condensant à la surface de celle-ci, réalise un rinçage final. Eventuellement, cette dernière étape peut être précédée d'une aspersion de la pièce par du solvant liquide. Les compositions comprenant un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 2,2,2-trifluoroéthanol sont particulièrement bien adaptées à servir de solvant dans ces procédés de nettoyage.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés contaminées par un flux décapant et ses

résidus, c'est-à-dire pour éliminer de la surface de ces cartes le flux décapant utilisé dans l'étape de soudure des composants électroniques et des résidus de ce flux. Le nettoyage de pièces électroniques, notamment le défluxage des cartes de circuits imprimés constitue une opération de nettoyage particulièrement importante d'un point de vue industriel et de plus en plus délicate à réaliser en raison de l'évolution actuelle vers des cartes de circuits imprimés de plus en plus complexes et de plus en plus denses en composants électroniques. Classiquement, les procédés de soudure des composants électroniques sur les cartes mettent en oeuvre le dépôt sur celles-ci, d'une pellicule d'un flux décapant, suivi du passage de la carte ainsi recouverte dans une brasure fondue. Le flux nettoie les parties métalliques conductrices et favorise l'adhérence de la brasure. Des flux de brasage classiques sont constitués de collophane, utilisée seule ou avec certains activants. Le brasage réalisé à température élevée provoque une dégradation au moins partielle du flux. Celui-ci et ses résidus sont éliminés de la surface des cartes de circuits imprimés de manière particulièrement efficace et sélective avec les compositions selon l'invention, même lorsque ces flux sont fortement activés. Les compositions selon l'invention possèdent en effet un pouvoir solvant élevé pour le flux et ses résidus sans cependant altérer le matériau constituant le support de la carte ni les composants électroniques disposés sur celle-ci. En outre, les compositions selon l'invention présentent des caractéristiques de viscosité et de tension superficielle notamment, particulièrement bien adaptées à cette application.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées dans tout autre procédé en remplacement des compositions à base de CFC-113. Elles conviennent particulièrement bien comme agent dessicatif, c'est-à-dire pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides nécessitant une surface parfaitement propre, tels que circuits imprimés, plaques au silicium, verres d'optique, pièces d'horlogerie et toutes autres pièces de précision.

L'exemple ci-après, non limitatif, illustre l'invention de

manière plus détaillée.

Exemple

Pour mettre en évidence l'existence de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques binaire du 1,1,1,3,3-
5 pentafluorobutane et du 2,2,2-trifluoroéthanol, on a utilisé un appareillage en verre constitué d'un flacon bouilleur de 50 ml surmonté d'un condenseur à reflux. La température du liquide est mesurée au moyen d'un thermomètre plongeant dans le flacon.

20,733 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane pur ont été chauffés
10 sous une pression de 102,0 kPa jusqu'à ébullition, puis de petites quantités de 2,2,2-trifluoroéthanol, pesées avec précision, ont été progressivement introduites dans le flacon au moyen d'une seringue, via une tubulure latérale.

La détermination de la composition azéotrope a été réalisée
15 par un relevé de l'évolution de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa composition. La composition pour laquelle a été observé un point d'ébullition minimum est la composition azéotrope (à une pression de 102,0 kPa).

Le tableau ci-après rassemble les températures d'ébullition
20 obtenues pour différentes compositions de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (composant A) et de 2,2,2-trifluoroéthanol (composant B). On y observe que la meilleure estimation de la composition pour laquelle le point d'ébullition est minimum (40,1 °C) est de 98,24 à 98,75 % en poids de 1,1,1,3,3-
25 pentafluorobutane et de 1,25 à 1,76 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol (sous une pression de 102,0 kPa).

TABLEAU

| COMPOSANT A | | COMPOSANT B | | POINT D'EBULLITION |
|-------------|---------|-------------|---------|--------------------|
| en poids, g | % poids | en poids, g | % poids | °C |
| 20,733 | 100 | 0 | 0 | 40,2 |
| 20,733 | 99,42 | 0,1206 | 0,58 | 40,2 |
| 20,733 | 98,75 | 0,2630 | 1,25 | 40,1 |
| 20,733 | 98,24 | 0,3724 | 1,76 | 40,1 |
| 20,733 | 97,33 | 0,5694 | 2,67 | 40,2 |
| 20,733 | 96,41 | 0,7330 | 3,59 | 40,2 |
| 20,733 | 95,46 | 0,9864 | 4,54 | 40,4 |
| 20,733 | 94,43 | 1,2227 | 5,57 | 40,4 |
| 20,733 | 92,79 | 1,6103 | 7,21 | 40,5 |
| 20,733 | 91,27 | 1,9837 | 8,73 | 40,6 |
| 20,733 | 89,81 | 2,3522 | 10,19 | 40,7 |
| 20,733 | 88,39 | 2,7233 | 11,61 | 41,0 |
| 20,733 | 86,27 | 3,2993 | 13,73 | 41,2 |
| 20,733 | 84,11 | 3,9173 | 15,89 | 41,4 |
| 20,733 | 81,41 | 4,7358 | 18,59 | 41,8 |
| 20,733 | 78,13 | 5,8045 | 21,87 | 42,2 |
| 20,733 | 67,37 | 10,0429 | 32,63 | 43,8 |
| 20,733 | 59,44 | 14,1495 | 40,56 | 45,6 |

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 2,2,2-trifluoroéthanol.

5 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 75 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 0,005 à 25 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol.

10 3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 90 à 99,95 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 0,05 à 10 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol.

15 4 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles consistent essentiellement en un mélange binaire de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 2,2,2-trifluoroéthanol dans des proportions correspondant à un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire.

20 5 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,05 à 11 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol par rapport au poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

6 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,6 à 2,7 % en poids de 2,2,2-trifluoroéthanol par rapport au poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

25 7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que la composition présente une température d'ébullition d'environ 40,1 °C sous une pression de 102,0 kPa.

8 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme agent de nettoyage.

9 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme agent dégraissant de surfaces solides.

5 10 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés, contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux.

11 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4685
BE 9301019

| 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.5) |
| A | EP-A-0 512 885 (ELF ATOCHEM S.A.) * revendications * | 1-11 | C11D7/50 C23G5/028 |
| A | EP-A-0 427 069 (KALI-CHEMIE) * tableau 1 * | 1-11 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) |
| | | | C11D C23G |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 7 Juin 1994 | | Grittern, A | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : 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 | |

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BO 4685
BE 9301019**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-06-1994

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0512885 | 11-11-92 | FR-A- 2676067 | 06-11-92 |
| | | AU-B- 647919 | 31-03-94 |
| | | AU-A- 1596892 | 05-11-92 |
| | | CN-A- 1066288 | 18-11-92 |
| | | DE-D- 69200104 | 19-05-94 |
| | | JP-A- 5140592 | 08-06-93 |
| | | US-A- 5268121 | 07-12-93 |
| EP-A-0427069 | 15-05-91 | DE-A- 3936887 | 08-05-91 |
| | | DE-A- 4017492 | 05-12-91 |
| | | JP-A- 3162497 | 12-07-91 |
| | | US-A- 5135676 | 04-08-92 |
| | | US-A- 5304321 | 19-04-94 |