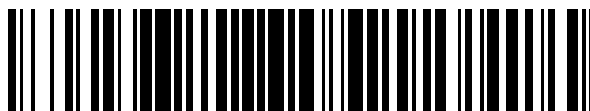


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 876**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

C23G 5/028 (2006.01)

H05K 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740640 .0**

96 Fecha de presentación: **02.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1678288**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Composiciones a base de hidrocarburos fluorados y butanol secundario para la limpieza o eliminación de fundente en placas electrónicas**

30 Prioridad:
16.09.2003 FR 0310833

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.11.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**LALLIER, JEAN-PIERRE y
RASTELLETTI, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 390 876 T3

DESCRIPCION

Composiciones a base de hidrocarburos fluorados y butanol secundario para la limpieza o eliminación de fundente en placas electrónicas

5 La presente invención está relacionada con el campo de los hidrocarburos fluorados y, más particularmente, está relacionada con nuevas composiciones que contienen hidrocarburos fluorados y butanol secundario, que pueden ser utilizadas para limpiar el fundente presente en placas electrónicas, especialmente para eliminar el fundente en placas electrónicas y contienen fundentes de soldadura "no limpios".

10 Durante la fabricación de placas electrónicas, es necesaria una operación consistente en limpiar los residuos de las sustancias empleadas para mejorar la calidad de la soldadura (referidos como fundentes de soldadura), con el fin de eliminar el fundente de soldadura que se adhiere a los circuitos impresos. Esa operación de limpieza es conocida, en este campo, como una operación de eliminación del fundente. A este respecto se utilizan ampliamente hidrocarburos fluorados y más particularmente, 1,1-dicloro-1-fluoretano (conocido con el nombre HCFC 141b). Una formulación azeotrópica basada en HCFC 141b y metanol (conocida en este campo con el nombre FORANE® 141b MGX) resulta particularmente adecuada para su uso bajo condiciones calientes en una máquina de eliminación de fundente.

15 Sin embargo, en razón de su acción sobre la capa de ozono que no es nula (potencial de degradación del ozono ODP = 0,11), el HCFC 141b está sometido a una reglamentación importante que apunta cada vez más a suprimirlo. Así, la reglamentación europea sobre las sustancias perjudiciales para la capa de ozono (No. 2037/2000) prohíbe la utilización de los HCFCs tal como el HCFC 141b en las aplicaciones disolventes desde el uno de enero de 2002, excepto para los campos de aeronáutica y aerospacial donde la prohibición toma efecto a partir de 2009 en el territorio europeo.

20 Se han propuesto soluciones de sustitución que apuntan a reemplazar el HCFC 141b en las aplicaciones de eliminación de fundente, específicamente la utilización de HFC (hidrofluorcarburos) y/o HFE (hidrofluoréteres). Los HFCs y los HFEs no tienen acción sobre la capa de ozono (ODP nulo o despreciable frente a la reglamentación en vigor).

25 Entre los HFCs más conocidos y utilizados, se pueden citar por ejemplo el 1,1,1,3,3-pentafluorbutano (365 mfc), el 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (4310 mee), el 1,1,1,2-tetrafluoretano (134a), el pentafluoretano (125), el 1,1,1-trifluoretano (143a), el difluormetano (32), el 1,1-difluoretano (152a), el 1-fluoretano (161), el 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (227ea), el 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (245fa), el octafluorpropano (218), el (perfluorbutil)-etileno (C₄H₉CH=CH₂), el 1,1,2,2,3,4,5-heptafluor ciclopentano (C₅H₃F₇), el perfluorhexiletileno (C₆F₁₃CHCH₂), el tridecafluorhexano (C₆F₁₃H), la prefluor(metil morfolina) (PF 5052), así como sus mezclas que pueden contribuir a la mejora de algunas propiedades tal como la inflamabilidad por ejemplo.

30 Entre los HFEs más conocidos y utilizados, se pueden citar por ejemplo el metilheptafluorpropil éter (C₃F₇OCH₃), el metilnonafluorbutil éter (C₄F₉OCH₃), el etilnonafluorbutil éter (C₄F₉OCH₂H₅), el perfluorpirano (C₅F₁₀O) así como sus mezclas.

La JP-A-2003 2268 97 describe una composición que comprende 1,1,3,3,3-hexafluor-2[(2,2,2-trifluor-1-trifluorometiletoxi)metoxi]propano y al menos un alcohol seleccionado entre 1-butanol y 2-butanol.

35 La FR-A-2776837 describe composiciones azeotrópicas de n-perfluorhexiletileno para el tratamiento de superficies sólidas, especialmente una composición binaria que comprende 70-80% de n-perfluorhexiletileno en combinación con 20-30% de 2-butanol.

La US 6551973 describe una composición de limpieza que comprende de 3 a 15% en peso de hidróxido de amonio cuaternario aromático, 50 a 87,5% en peso de alquilsulfóxido, un codisolvente, un inhibidor de la corrosión y un surfactante no iónico.

40 Los HFCs y HFEs exhiben propiedades fisicoquímicas comparables a las de HCFC 141b: buena estabilidad térmica y química, baja toxicidad, bajo punto de ebullición, baja tensión superficial. Sin embargo, los mismos han resultado ser ineficaces en ciertas aplicaciones de eliminación de fundente, en particular para eliminar el fundente en placas electrónicas que contienen fundentes de soldadura que normalmente no están destinados a ser limpiados. Estos fundentes son muy difíciles de eliminar y, en este campo, se denominan fundentes "no limpios". Estos fundentes pueden provenir de cremas de soldadura no lavables utilizadas para superficies difíciles de soldar. Dichas cremas están basadas en mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Entre estos compuestos, se pueden mencionar polvos metálicos con un pequeño tamaño de partícula, a base de estaño, plata, plomo, etc, quelantes tales como, por ejemplo, colofonia, disolventes, resinas surfactantes, agentes tixotrópicos o activadores halogenados.

De manera sorprendente, se ha comprobado que los fundentes en soldadura “no limpios” pueden ser fácilmente eliminados empleando composiciones que comprenden hidrocarburos fluorados y butanol secundario, cuya acción puede ser reforzada por la presencia de metilsulfóxido (el cual será referido de aquí en adelante como DMSO).

- 5 Por tanto, un objeto de la presente invención consiste en composiciones que comprenden una base fluorada, butanol secundario y opcionalmente DMSO, siendo estas nuevas composiciones particularmente adecuadas para eliminar el fundente en placas electrónicas que contienen fundentes de soldadura “no limpios”. Estas nuevas composiciones pueden también ser adecuadas para eliminar otros fundentes de soldadura.

- 10 Se entiende por “base fluorada utilizable en las composiciones de acuerdo con la invención” una mezcla de uno o varios compuestos fluorados que tienen una tensión superficial inferior a 30 mN/m (medida de acuerdo con la norma ISO 304) y una acción sobre la capa de ozono despreciable (ODP nulo o despreciable). El o los compuestos fluorados pueden ser seleccionados entre los hidrofluorcarburos (HFCs) y/o los hidrofluoréteres (HFEs).

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden de 15 a 21% en peso de base fluorada, de 50 a 70% en peso de butanol secundario y de 15 a 25% en peso de DMSO, siendo la suma de los porcentajes en peso de los constituyentes igual a 100.

- 15 Como ejemplos no limitativos de HFCs, se pueden citar el 1,1,1,3,3-pentafluorbutano (365 mfc), el 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (4310 mee), el 1,1,1,2-tetrafluoretano (134a), el pentafluoretano (125), el 1,1,1-trifluoretano (143a), el difluormetano (32), el 1,1-difluoretano (152a), el 1-fluoretano (161), el 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (227ea), el 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (245fa), el octafluorpropano (218), el perfluorbutil-etileno ($C_4H_9CH=CH_2$), el 1,1,2,2,3,4,5-heptafluor ciclopentano ($C_5H_3F_7$), el perfluorhexil-etileno ($C_6F_{13}CH_2CH_2$), el tridecafluorhexano ($C_6F_{13}H$), la perfluor(metil morfolina)(PF 5052). Como ejemplos no limitativos de HFEs, se pueden citar el metilheptafluorpropil éter ($C_3F_7OCH_3$), el metilnonafluorbutil éter ($C_4F_9OCH_3$), el etilnonafluorbutil éter ($C_4F_9OC_2H_5$), el perfluorpirano ($C_5F_{10}O$).
- 20

La mayor parte de estos compuestos están disponibles en el mercado.

- 25 Entre las bases fluoradas utilizables en las composiciones de acuerdo con la invención, se pueden citar por ejemplo HFC 4310 mee, las mezclas binarias o ternarias HFC 365 mfc/HFC 4310 mee, HFC 365 mfc/HFC 4310 mee/HFC 227ea, HFC 227ea/HFE.

- 30 Con preferencia, se utilizan como bases fluoradas mezclas de HFC 365 mfc y de HFC 4310 mee. Ventajosamente, estas mezclas comprenden de 1 a 99% de HFC 365 mfc y de 1 a 99% de HFC 4310 mee. Una mezcla preferida está constituida por 40% de HFC 365 mfc y 96% de HFC 4310 mee. Estas mezclas pueden contener eventualmente HFC 227 ea.

La base fluorada puede contener además trans-1,2-dicloroetileno cuyo punto de ebullición es de 47,8°C.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser fácilmente preparadas por simple mezcla de los constituyentes.

- 35 Las composiciones de acuerdo con la invención exhiben niveles de comportamiento en la eliminación de fundente que son al menos equivalentes a aquellos mostrados por la composición azeotrópica FORANE® 141b MGX a base de HCFC 141b y metanol, ampliamente utilizada en esta aplicación. Las mismas tienen la ventaja de ser relativamente económicas en comparación con derivados de HFC o HFE empleados por sí solos. Las composiciones de acuerdo con la invención son no inflamables, no tienen un punto de inflamabilidad, exhiben un bajo nivel de toxicidad y están libres de cualquier efecto destructivo con respecto a la capa de ozono.

- 40 A continuación se describen una máquina y un esquema de funcionamiento que ilustran una modalidad conocida para la eliminación de fundente, como se representa en la única figura adjunta.

La máquina comprende dos tanques, un tanque de limpieza (2) y un tanque de enjuague (8), y una tapa (13). Los tanques (2) y (8) son de preferencia altos y estrechos de forma de retener bien los vapores del disolvente. Los mismos pueden estar provistos de sistemas de ultrasonidos.

- 45 En la puesta en marcha, el tanque de limpieza (2) que contiene una composición de limpieza de fundente de acuerdo con la invención es llevado a la temperatura de ebullición aparente de la base fluorada presente en la composición con la ayuda de la resistencia de calentamiento (1). La temperatura de ebullición aparente máxima de 70°C hace posible proteger los componentes a limpiar. Puesto que la temperatura de ebullición del DMSO (189°C) y del butanol secundario (99,5°C) son claramente más elevadas que la temperatura de ebullición de la base fluorada (generalmente inferior a 55°C), la mezcla de esos disolventes permanece en la fase líquida del baño de limpieza (2),
- 50

sin sufrir una evaporación notable.

El tanque de enjuague (8) es llenado con base fluorada unicamente.

Los vapores (3) de la base fluorada procedentes de la ebullición del tanque (2) son reciclados al tanque de enjuague (8) por medio de un serpentín de enfriamiento 4 y recuperados en un canal (5). Las sondas de temperatura (9) y (10) permiten controlar las temperaturas de las fases líquida y vapor. El separador (7), que comprende un tamiz molecular, de tipo 3A, por ejemplo, tiene como función de separar del disolvente el agua que proviene de la condensación del vapor de agua de la atmósfera. El tanque de limpieza (2) es alimentado con base fluorada reciclada relativamente limpia por un sistema de rebose desde el tanque (8), siendo el porcentaje de suciedad de 10% a lo máximo con relación al tanque de limpieza. La bomba (11) permite la filtración del disolvente para retener en particular las partículas sólidas. De manera análoga a la utilización del HCFC 141b, el baño de limpieza puede ser cambiado cuando éste último contenga aproximadamente 30% de suciedad.

El uso de esta máquina consiste en sumergir inicialmente la placa electrónica a limpiar en el tanque de limpieza (2). Sobre la superficie a tratar se encuentran zonas cubiertas por fundente de soldadura "no limpio".

El componente ya limpio se sumerge entonces en el baño de enjuague (8). A través de un efecto de arrastre sobre la superficie de los componentes, el baño de enjuague (8) consistente en base fluorada pura puede llegar a contaminarse gradualmente con los fundentes de soldadura. Se puede emplear un segundo baño de enjuague en el caso de un arrastre considerable. También se puede llevar a cabo otro enjuague en la región (3) que comprende la base fluorada en fase vapor, antes del secado en la región fría (6) de la máquina.

Otro objeto de la invención consiste, por tanto, en un método para eliminar el fundente en placas electrónicas que comprende una primera etapa de limpieza y una segunda etapa de enjuague, caracterizado porque la etapa de limpieza se efectúa con una composición de acuerdo con la invención en un tanque de limpieza (2) y la etapa de enjuague se efectúa con una base fluorada pura en un tanque de enjuague (8), siendo esta base fluorada posiblemente diferente de aquella presente en el tanque de limpieza (2).

De acuerdo con una variante preferida del método de acuerdo con la invención, la base fluorada presente en el tanque de enjuague es idéntica a la presente en el tanque de limpieza. Este método de realización del procedimiento hace posible obtener componentes secos y limpios libres de fundente de soldadura y libres de trazas de disolvente. En aquellos casos en donde la limpieza es difícil, será preferible utilizar una composición de limpieza que comprende un alto contenido en butano secundario, opcionalmente con DMSO, al menos 70%. Si el baño o los baños de enjuague contienen una base fluorada distinta de aquella presente en el baño de limpieza, esto no constituirá de modo alguno un desvío respecto del campo de la invención.

Las composiciones de la invención son también inertes con respecto a la mayoría de las superficies a tratar, ya sean estas de metal, plástico o vidrio. Por tanto, se pueden emplear en las mismas aplicaciones que aquellas de HCFC 141b. En particular, se pueden utilizar como un agente para la limpieza o para el desengrasado de superficies sólidas o como un agente de secado para eliminar agua en la superficie de objetos sólidos, para la limpieza en seco de textiles, para la limpieza de plantas de refrigeración, como agentes para expansionar espumas de poliuretano o como propulsores de aerosoles, fluidos de transferencia de calor o agentes para la deposición de silicona.

Los siguientes ejemplos se ofrecen puramente a título ilustrativo de la invención y no deberán ser interpretados de manera alguna como una limitación de la misma. Los porcentajes usados en los ejemplos para indicar el contenido de las composiciones son porcentajes en peso.

Ejemplo 1

Para evaluar la eficiencia de eliminación de fundente, se utilizan pequeñas placas de acero inoxidable con un área superficial de 8 cm². Cada una de las pequeñas placas se desengrasa previamente con la calidad desengrasante de FORANE® 141 b (141b DGX) y entonces se procede al pesado de las mismas.

Sobre cada una de las pequeñas placas se depositan aproximadamente 2 g de crema de soldadura del tipo F380 Ag3.5-90.OL25 de la compañía HERAEUS.

Cada pequeña placa, introducida en un cristizador de vidrio, se calienta sobre una plancha caliente a 250° C durante un tiempo de 1 a 2 minutos aproximadamente. Durante el calentamiento, el metal contenido en la crema de soldadura forma una bola que se desliza sobre la pequeña placa, separada así del fundente y permanece sobre la pequeña placa. La pequeña placa que contiene el fundente de soldadura se seca a temperatura ambiente durante 16 horas aproximadamente y luego se pesa.

Cada una de las pequeñas placas se sumerge entonces durante 30 minutos a temperatura ambiente del orden de 20 a 25° C en un vaso de precipitados que contiene 60 ml de la composición del ensayo.

- 5 A continuación, se retira la pequeña placa del vaso de precipitados, se enjuaga con un disolvente del tipo FORANE® 365 HX consistente en una mezcla de HFC 365 mfc y HFC 4310 mee, y luego se pesa. La cantidad de fundente de soldadura eliminado se obtiene así por diferencia.

Con la composición consistente en 20% de base fluorada (19,2% de HFC 430 mee y 0,8% de HFC 365 mfc), 60% de butanol secundario y 20% de DMSO, se elimina un 93% del fundente.

Ejemplo 2

- 10 Se emplea el mismo procedimiento que aquel descrito en el ejemplo 1. La composición a base de 25% de HFC 4310 mee y 75% de butanol secundario hace posible eliminar un 86% del fundente de soldadura.

Ejemplo 3

Para este ejemplo, se hace uso de la máquina de limpieza con referencia a la única figura adjunta.

El tanque de limpieza (2) se llena con la composición del ejemplo 1. El baño de limpieza se lleva a una temperatura de 69° C.

- 15 El tanque de enjuague (8) se llena con disolvente FORANE 365 HX. La temperatura del tanque de enjuague (8) es de 44° C.

Las condiciones operativas utilizadas para este ensayo de la máquina son: un tiempo de inmersión para la placa a limpiar de 4 minutos en el tanque (2) y un tiempo de enjuague de 2 minutos con ultrasonidos en el tanque (8). El secado se efectúa en la zona fría (6) durante 3 minutos.

- 20 Bajo estas condiciones, los grados de eliminación de fundente de soldadura fueron superiores a los obtenidos normalmente con FORANE® 141b MGX y no se observó ningún ataque visible de los materiales que han sido limpiados.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende de 15 a 25% en peso de base fluorada, de 50 a 70% en peso de butano secundario y de 15 a 25% en peso de DMSO, siendo igual a 100 la suma de los porcentajes en peso de los constituyentes.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la base fluorada comprende uno o más compuestos fluorados que tienen una tensión superficial menor de 30 mN/m a 25° C y un potencial de degradación de ozono (OPD) nulo.
3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque el compuesto o los compuestos fluorados se eligen entre hidrofluorcarburos (HFCs) y/o hidrofluoréteres (HFEs).
- 10 4. Composición según cualquiera de las composiciones 1 o 2, caracterizada porque también contiene trans-1,2-dicloroetileno como parte de la base fluorada, siendo igual a 100 la suma de los porcentajes en peso de los constituyentes.
- 15 5. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque el o los HFC se eligen entre 1,1,1,3,3-pentafluorbutano (365 mfc), el 1,1,1,2,3,4,4,5,5, 5-decafluoropentano (4310 mee), el 1,1,1,2-tetrafluoretano (134a), el pentafluoretano (125), el 1,1,1-trifluoretano (143a), el difluorometano (32), el 1,1-difluoretano (152a), el 1-fluoretano (161), el 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (227ea), el 1,1,1,3,3,3-pentafluorpropano (245fa), el octafluorpropano (218), el (perfluorbutil)-etileno, el 1,1,2,2,3,4,5-heptafluorciclopentano (C₅H₃F₇), el perfluorhexiletileno (C₅F₁₃CHCH₂), el tridecafluorhexano (C₆F₁₃H), la perfluor(metilmorfolina)(PF 5052).
- 20 6. Composición según cualquiera de las composiciones 3 a 5, caracterizada porque la base fluorada comprende una mezcla de HFC 365 mfc y HFC 4310 mee y, opcionalmente, HFC 227 ea.
7. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque el o los HFE se eligen entre metilheptafluorpropil éter (C₃F₇OCH₃), el metilnonafluorbutil éter (C₄F₉OCH₃), el etilnonafluorbutil éter (C₄F₉OC₂H₅), el perfluorpirano (C₅F₁₀O).
- 25 8. Uso de las composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para eliminar el fundente presente en placas electrónicas más particularmente para eliminar el fundente en placas electrónicas que contienen fundentes "no limpios".
- 30 9. Método para eliminar el fundente presente en placas electrónicas que comprende una primera etapa de limpieza y una segunda etapa de enjuague, caracterizado porque la etapa de limpieza se lleva a cabo con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un tanque de limpieza (2) y la etapa de enjuague se lleva a cabo con una base fluorada pura en un tanque de enjuague (8), pudiendo ser esta base fluorada diferente de aquella presente en el tanque de limpieza (2).

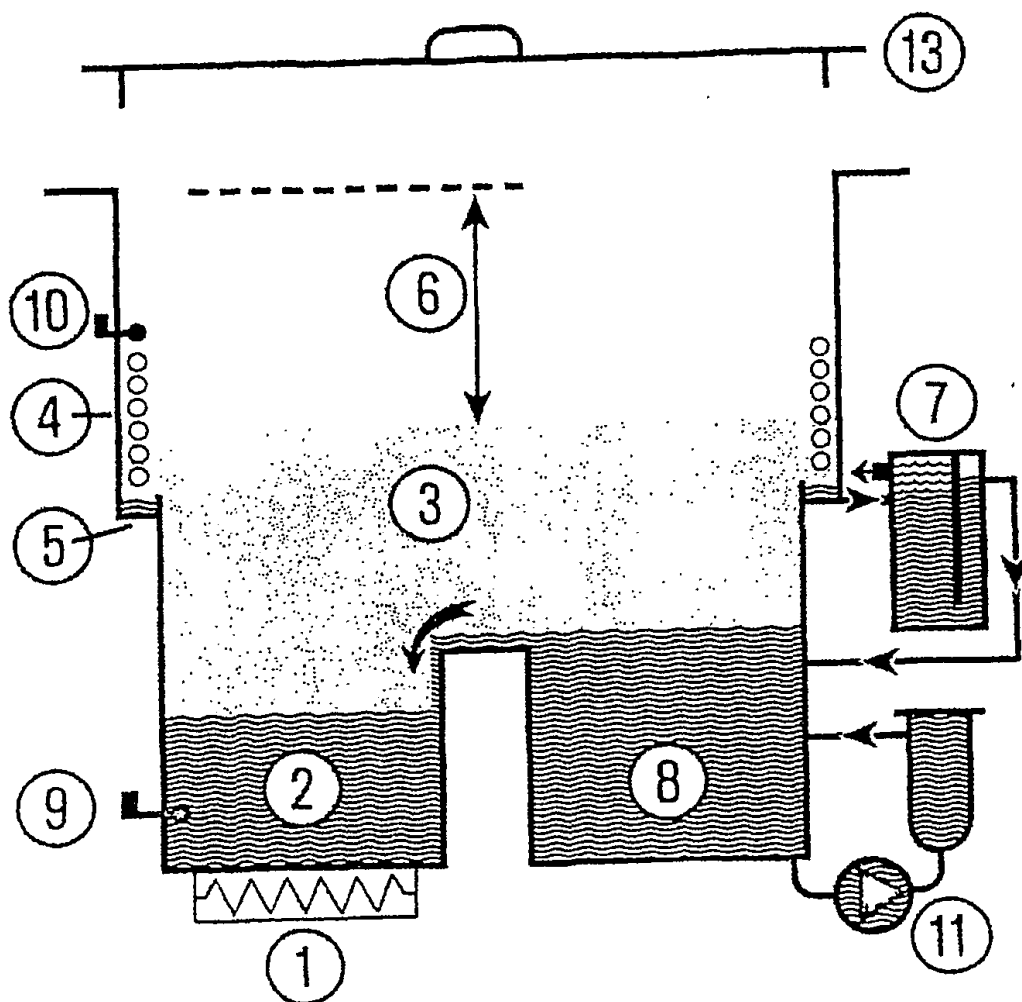


Fig. 1