

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 576**

51 Int. Cl.:

C11D 7/28 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

C23G 5/028 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09755953 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2334779**

54 Título: **Composición de limpieza**

30 Prioridad:

15.10.2008 FR 0856985

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.12.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

ABBAS, LAURENT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 433 576 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Composición de limpieza

Campo de la invención

La invención tiene por objeto una composición de limpieza, a base de hidrocarburos halogenados.

5 Antecedentes tecnológicos

10 El 1, 1, 2-tricloro- 1, 2, 2- trifluoroetano (F113) se ha utilizado ampliamente en la industria para la limpieza y el desengrasado de superficies sólidas muy diversas (piezas metálicas, vidrios, plásticos, materiales compuestos), para los cuales se exige una ausencia, o como mínimo un contenido residual lo más bajo posible, de impurezas, en particular de naturaleza orgánica. El F113 resultaba especialmente adecuado para este uso debido a su carácter no agresivo con respecto a los materiales utilizados. Este producto se ha utilizado en particular en el campo de la fabricación de los circuitos impresos, para eliminar los residuos de las sustancias utilizadas para mejorar la calidad de las soldaduras (designadas por el término de flujos de soldadura). Esta operación de eliminación se denomina en la profesión con el término de "defluxado".

15 También se puede mencionar las aplicaciones del F113 para el desengrasado de piezas metálicas pesadas y para la limpieza de piezas mecánicas de alta calidad y de gran precisión como, por ejemplo, los giroscopios y el material militar, aeroespacial o médico. En sus diversas aplicaciones, el F113 está la mayor parte de las veces asociado a otros disolventes orgánicos (por ejemplo, el metanol), con el fin de mejorar su capacidad de limpieza.

20 El F113 también se utiliza en los campos, en particular en óptica, para los cuales se exige disponer de unas superficies exentas de agua, es decir de superficies en las que el agua solo está presente en el estado de trazas indetectables por el método de medición (método Karl Fisher). El F113 se aplica con esta finalidad en las operaciones de secado (o deshumectación) de dichas superficies, en combinación con agentes tensioactivos hidrófobos.

Sin embargo, el empleo de composiciones a base de F113 está actualmente prohibido ya que el F113 forma parte de los clorofluorocarburos (CFC) sospechosos de atacar o degradar el ozono estratosférico.

25 Se han propuesto diversas soluciones para ofrecer un sustituto de F113, pero que no presente los problemas de deterioro de la capa de ozono o de aumento del efecto invernadero. El efecto invernadero de un producto dado se cuantifica mediante su GWP (*Global Warming Potential*) que tiene en cuenta el efecto intrínseco de absorción de la radiación por la molécula, pero también de la vida útil de la molécula en la atmósfera (o lo que viene a ser lo mismo, de su concentración durante un periodo de tiempo considerado, lo más frecuente 1 siglo). Este GWP se da en relación al CO₂, considerado como gas de referencia.

35 El documento US-P-6770614 describe unas composiciones de sustitución del F113, que comprenden en particular 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano (365mfc), trans-dicloroetileno (tDCE), un éter como el nonafluorometoxibutano (HFE7100) o el nonafluoroetoxibutano (HFE7200), así como el metilal y un alcohol. La cantidad de pentafluorobutano se describe como entre un 20 y un 55 %, de preferencia entre un 25 y un 50 % en peso. La cantidad de trans-dicloroetileno se describe como entre un 40 y un 70 %, de preferencia entre un 53 y un 62 % en peso. La cantidad de éter se describe como inferior a un 20 %, de preferencia entre un 5 y un 15 % en peso. La cantidad mínima de metilal y/o de alcohol no se menciona de forma expresa, pero los ejemplos ofrecen una cantidad de alrededor de un 1 % en peso para el metilal y de alrededor de un 1 % en peso para el alcohol (isopropanol). Las composiciones de acuerdo con este documento presentan el inconveniente de ser inflamables.

40 El documento WO-A-00/36046 describe de forma bastante general unas mezclas de pentafluoropentano y éter fluorado, con eventualmente un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, se pueden utilizar unos disolventes clorados, como el trans-dicloroetileno.

45 La solicitud WO-A-0056833 se refiere a unas composiciones de limpieza. Esta solicitud describe unas mezclas de pentafluorobutano, trans-dicloroetileno y nonafluorometoxibutano. Las cantidades propuestas (en % en peso) son, en particular, de 1-98/1-64/1-75. Entre los ejemplos de dichas composiciones, se señala una mezcla que contiene, en % en peso, un 35 % de pentafluorobutano, un 64 % de trans-dicloroetileno y un 1 % de nonafluorometoxibutano. La solicitud US 20050267006 que es una continuación de la solicitud anterior reivindica específicamente unas mezclas cuaternarias de pentafluorobutano, trans-dicloroetileno, nonafluorometoxibutano e isopropanol.

50 Existe, por tanto, la necesidad de una composición de limpieza a título de sustituto del F113, que sea de preferencia más eficaz que las composiciones del estado de la técnica, en particular en lo que se refiere al desengrasado y/o a la limpieza de precisión de piezas metálicas, y que sean de preferencia ininflamables y de manera ventajosa se

mantengan ininflamables durante su uso en las máquinas.

Resumen de la invención

5 La invención proporciona, por lo tanto, una composición que consiste básicamente en: (i) entre un 10 y un 25 % en peso de 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano; (ii) entre un 62 y un 70 % en peso de trans-dicloroetileno; (iii) entre un 10 y un 21 % en peso de nonafluorometoxibutano; y (iv) entre un 1 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano.

De preferencia, la composición consiste en:

- 10 (i) entre un 16 y un 24 % en peso de 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano;
 (ii) entre un 63 y un 68 % en peso de trans-dicloroetileno;
 (iii) entre un 11 y un 17 % en peso de nonafluorometoxibutano; y
 (iv) entre un 2 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano.

De acuerdo con un modo de realización, la composición contiene hasta un 1 % en peso de otros compuestos distintos del metilal o del alcohol, de preferencia hasta un 0,5 % en peso y de manera ventajosa hasta un 0,1 % en peso.

15 La invención también tiene por objeto el uso de la composición de acuerdo con la invención como agente de limpieza, disolvente, desengrasante, defluxante o desecante, de preferencia para el desengrasado y/o la limpieza de precisión de piezas metálicas.

Descripción detallada de unos modos de realización

20 La invención utiliza la combinación de cuatro compuestos, de preferencia en ausencia en particular de compuestos como el metilal y, sobre todo, un alcohol. Se requiere la presencia de un alcohol en varias composiciones de acuerdo con el estado de la técnica. El término "alcohol" utilizado en la presente invención se refiere, en particular, a los alcanoles, lineales o ramificados, que tienen hasta 6 átomos de carbono, alcanoles cuya presencia se excluye de preferencia en la presente invención.

25 Los componentes de la composición son conocidos, y están disponibles comercialmente. El éter utilizado está disponible, por ejemplo, de la empresa 3M, bajo la marca Novec®. El éter está disponible en forma de varios isómeros, como los 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-nonafluoro 4-etoxibutano, 1, 1, 1, 2, 3, 3-hexafluoro- 2- (trifluorometil)- 3-etoxipropano, 1, 1, 1, 3, 3, 3- hexafluoro- 2- etoxi- 2- (trifluorometil)- propano, 1, 1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-nonafluoro- 2-etoxibutano, y los 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-nonafluoro 4-metoxibutano, 1, 1, 1, 2, 3, 3- hexafluoro- 2- (trifluorometil)- 3-metoxipropano, 1, 1, 1, 3, 3, 3- hexafluoro- 2- metoxi- 2- (trifluorometil)- propano y 1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4- nonafluoro- 2- metoxibutano.

30 Estos compuestos se pueden mezclar de acuerdo con las técnicas clásicas conocidas por el experto en la materia.

35 La composición de acuerdo con la invención consiste esencialmente en (i) entre un 10 y un 25 % en peso de 1, 1, 1, 3, 3- pentafluorobutano, de preferencia entre un 16 y un 24 % en peso de 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano; (ii) entre un 62 y un 70% en peso de trans-dicloroetileno, de preferencia entre un 63 y un 68 % en peso de trans-dicloroetileno; (iii) entre un 10 y un 21 % en peso de nonafluorometoxibutano, de preferencia entre un 11 y un 17 % en peso de nonafluorometoxibutano; (iv) entre un 1 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano, de preferencia entre un 2 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano.

De acuerdo con un modo de realización, la composición contiene hasta un 1 % en peso de compuestos diferentes del metilal o del alcohol, de preferencia hasta un 0,5 % en peso y de manera ventajosa hasta un 0,1 % en peso.

40 La composición también puede contener hasta un 1 % de otros compuestos, como unos estabilizantes o unos tensioactivos.

45 Los estabilizantes se pueden utilizar para proteger las composiciones contra los ataques químicos que se derivan de su contacto con el agua (hidrólisis), con unos metales ligeros (que constituyen las superficies sólidas que hay que limpiar) y/o contra los ataques de los radicales que se pueden producir en el proceso de limpieza. Se pueden citar los nitroalcanos (en particular nitrometano, nitroetano, nitropropano) y los éteres (1, 4- dioxina, 1, 3- dioxolano). La cantidad de estabilizante es inferior a un 1 %, tradicionalmente entre un 0,1 y un 0,5 %. Se preferirá un estabilizante cuyo punto de ebullición esté próximo al de la composición final.

Los tensioactivos son útiles, por ejemplo, en las soluciones de secado. Se puede utilizar cualquier agente tensioactivo conocido por sí mismo y compatible con las composiciones de acuerdo con la invención.

Se describen unos agentes tensioactivos que se pueden utilizar en las composiciones de acuerdo con la invención, por ejemplo en ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., 1987, vol., A8, págs. 338-350. Se pueden aplicar agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos, non-iónicos y anfóteros. Se pueden utilizar, por ejemplo, ácidos grasos, ésteres grasos, alquilbencenosulfonatos, desalcanosulfonatos, sulfonatos de α -olefina, ésteres de ácidos grasos α -sulfonados (SES), sulfatos de alquilo, sulfatos de éter alquilo, compuestos cuaternarios de amonio, éteres de alquilo de polietilenoglicol, éteres fenilo de polietilenoglicol, las alcanolamidas de ácido graso, los ésteres de poliglicol de alcohol graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno, alquilbetainas, alquilsulfobetainas, sales de tetralquilamonio de ácidos mono- o dialquifosfóricos o los agentes tensioactivos que comprenden al menos un grupo imidazolina. También se pueden aplicar agentes tensioactivos como los que se han descrito con anterioridad que contienen al menos un sustituto flúor. De manera más específica se pueden aplicar agentes tensioactivos que comprenden al menos una cadena alquilo polifluorada o un sustituto aromático polifluorado. La cantidad de tensioactivo está comprendida, por ejemplo, entre un 0,05 y un 0,5 %, de preferencia entre un 0,1 y un 0,3 % en peso de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención presentan la ventaja de no ser inflamables.

Aunque el metilal o el alcohol estén ausentes o prácticamente ausentes en algunas composiciones de acuerdo con la invención, las propiedades de limpieza son excelentes.

Por otra parte, las composiciones de acuerdo con la invención presentan la ventaja de mantenerse ininflamables durante su uso en máquinas de limpieza industriales. Por « máquinas » se entienden todas las máquinas que comprenden al menos dos cubas, una de las cuales sirve para llevar a ebullición las composiciones de limpieza. Por « mantenerse ininflamables durante su uso » se entiende que los vapores de la composición de limpieza presentes en las máquinas no se inflaman en contacto con una llama.

Además, los valores de GWP de las composiciones de acuerdo con la invención son muy bajos, lo que es beneficioso para el medioambiente.

Las composiciones de acuerdo con la invención son útiles para las mismas aplicaciones que las del F113. De este modo, las composiciones resultan, por lo tanto, especialmente adecuadas para su uso en la limpieza o el desengrasado de superficies sólidas, para el defluxado de los circuitos impresos (limpieza de tarjetas de circuitos impresos, contaminadas por un flujo decapante y los residuos de este flujo), así como para las operaciones de secado de las superficies (uso a título de agente desecante para eliminar el agua adsorbida en las superficie de objetos sólidos). Estas composiciones se utilizarán, de preferencia, para el desengrasado y/o la limpieza de precisión de piezas metálicas. Las superficies que hay que tratar pueden ser de metal, plástico, vidrio o material compuesto y, de preferencia, de metal.

En lo que se refiere a las modalidades de aplicación, se pueden citar en particular la aplicación en dispositivos adaptados para la limpieza y/o secado de las superficies, que utilizan composiciones líquidas, así como en aerosol.

Las composiciones de acuerdo con la invención también son útiles como composiciones refrigerantes y fluidos transmisores de calor, composiciones extintoras, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos de soporte, agentes para abrasivos y fluidos para una unidad de producción de energía.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

40 Ejemplo 1: inflamabilidad durante su uso

Se ha determinado el comportamiento de las diferentes composiciones al contacto con una llama cuando las composiciones se utilizan en diferentes máquinas de limpieza representativas de la mayoría de las máquinas que se utilizan en la industria. Las máquinas de limpieza utilizadas son de la marca MEG. La primera y la segunda máquinas poseen un sistema de enfriamiento mediante un grupo frío y comprenden respectivamente 2 y 3 cubas. La tercera máquina posee 2 cubas, pero se enfría con agua.

Tras 20 h de funcionamiento con cada una de las composiciones de la tabla 1, se abre la tapa de las máquinas y se introduce lentamente una llama.

Cuando la llama se apaga en las 3 máquinas, se habla de que la composición no arde.

Cuando los vapores se inflaman al contacto con la llama en al menos una de las 3 máquinas, se declara que la composición arde en la máquina.

Porcentaje en masa (%)					
Composición	A	G	H	I	J
365 mfc	22	20	70	35	26
TDCE	63	70	20	64	62
HFE 7100	11	5	10	1	7
HFE 7200	4	5	0	0	5
Comentario	No arde	Arde en la máquina			

La composición A se ajusta a la presente invención.

Las composiciones G, H, I y J son unos ejemplos comparativos.

Ejemplo 2: inflamabilidad

- 5 Se ha determinado el punto de inflamación de diferentes composiciones de limpieza en un aparato de marca Setaflash y de acuerdo con las condiciones estándar descritas por la norma ASTM D3828 y en el intervalo de temperatura de -26 °C a +50 °C. Se ha evaluado la inflamabilidad en el aire de las composiciones poniendo en contacto con una llama unos centilitros de estas soluciones de limpieza. Si la solución se inflama, se anota el tiempo de presencia de una llama.

Los resultados se presentan en la tabla 2.

Composición	Porcentaje en masa (%)	
	A	G
365 mfc	22	20
TDCE	63	70
HFE 7100	11	5
HFE 7200	4	5
Punto de inflamación (°C)	No	-19 °C
Tiempo de presencia de la llama en la copela(s)	No se inflama	>2

10 Ejemplo 3: desengrasado

- 15 Se han pesado con una precisión de 0,1 mg unas probetas de acero inoxidable (tipo 316L) con unas dimensiones de 30 x 10 mm, pulidas y pre-limpiadas. Se ha depositado una pequeña cantidad de vaselina comercial en la superficie de estas probetas. Las probetas así recubiertas de aceite se han pesado de nuevo y las masas obtenidas corresponden a lo que se llamará de aquí en adelante masa de partida. Una vez determinada la masa de partida, cada probeta se sumerge durante 5 min en un vaso de precipitados que contiene una composición de limpieza que se mantiene a temperatura ambiente, y a continuación se seca al aire libre durante 5 min. Tras este tratamiento, se pesan de nuevo las probetas con el fin de determinar el porcentaje de cada aceite retirado.

Tabla 3

Composición	Tara (g)	Masa de la placa con aceite (g)	Masa de la placa seca (g)	Porcentaje de aceite retirado (%)	Media (%)
H	5,2806	5,3368	5,3303	11,6	11,7
	5,4989	5,611	5,5969	12,6	
	5,3086	5,3763	5,3689	10,9	

Composición	Tara (g)	Masa de la placa con aceite (g)	Masa de la placa seca (g)	Porcentaje de aceite retirado (%)	Media (%)
I	2,0347	2,0629	2,0348	99,6	94,2
	2,1473	2,1971	2,1553	83,9	
	2,1521	2,1884	2,1524	99,2	
A	5,4802	5,5349	5,4844	92,3	96,8
	5,7453	5,8127	5,7465	98,2	
	5,3087	5,3595	5,3087	100	

Ejemplo 4: desengrasado de aceite lubricante

Se lleva a cabo como en el ejemplo 1, pero con una grasa lubricante utilizada en la industria aeronáutica.

Los resultados se presentan en la tabla 4.

5

Tabla 4

Composición	Tara (g)	Masa de la placa con aceite (g)	Masa de la placa seca (g)	Porcentaje de aceite retirado (%)	Media (%)
H	5,7454	5,833	5,831	2,3	1
	5,3087	5,3796	5,3791	0,7	
	5,7489	5,8296	5,8296	0,0	
I	2,1525	2,2294	2,1632	86,1	88,6
	2,0351	2,0973	2,0436	86,3	
	2,2385	2,2981	2,2425	93,3	
A	5,498	5,5803	5,5093	86,3	84,1
	5,4793	5,5841	5,5068	73,8	
	5,2801	5,3759	5,2874	92,4	

Ejemplo 5: Global warming potential (GWP)

Se ha calculado el potencial de calentamiento global (GWP) para un periodo de 100 años tomando como referencia: GWP (CO₂) = 1.

El GWP de la composición H es de 670 y el de la composición A es de 476.

10 **Ejemplo 6:**

Se lleva a cabo como en el ejemplo 3, pero con una composición que contiene un 10 % en peso de 365 mfc, un 69 % en peso de TDCE, un 19 % en peso de HFE 7100 y un 2 % en peso de HFE 7200.

El porcentaje de aceite de vaselina retirado es de un 98,5 %.

Ejemplo 7:

15 Se lleva a cabo como en el ejemplo 4, pero con la composición que se ha descrito en el ejemplo 5.

El porcentaje de aceite lubricante retirado es de un 93,2 %.

La composición utilizada para los ejemplos 6 y 7 no tiene punto de inflamación (norma ASTM D3828) y no arde en la máquina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que está compuesta esencialmente por (i) entre un 10 y un 25 % en peso de 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano; (ii) entre un 62 y un 70 % en peso de trans-dicloroetileno; (iii) entre un 10 y un 21 % en peso de nonafluorometoxibutano; (iv) entre un 1 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano, de preferencia entre un 2 y un 4 % en peso de nonafluoroetoxibutano.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada por que** 1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutano está presente a razón de entre un 16 y un 24 % en peso.
- 10 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 **caracterizada por que** el trans-dicloroetileno está presente a razón de entre un 63 y un 68 % en peso.
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizada por que** el nonafluorometoxibutano está presente a razón de entre un 11 y un 17 % en peso.
- 15 5. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como agente de limpieza, disolvente, desengrasante, defluxante o desecante.