

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 570**

51 Int. Cl.:

C23G 5/028 (2006.01)

C23G 5/032 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2007 PCT/US2007/005242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2017 WO07100885**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007 E 07751972 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 1989284**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas que comprenden compuestos fluorados para aplicaciones de limpieza**

30 Prioridad:

28.02.2006 US 777350 P

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**MINOR, BARBARA HAVILAND y
SCHWEITZER, MELODIE A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 642 570 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

Composiciones azeotrópicas que comprenden compuestos fluorados para aplicaciones de limpieza

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden olefinas fluoradas. Estas composiciones son azeotrópicas y de tipo azeótropo y son útiles en aplicaciones de limpieza como un agente de supresión de soldaduras y para suprimir aceites o residuos de una superficie.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los residuos de soldaduras están siempre presentes en los componentes microelectrónicos ensamblados usando flujo de resina. A medida que las placas de circuitos electrónicos evolucionaron hacia densidades aumentadas de los circuitos y componentes, la limpieza a fondo de las placas después de la soldadura se ha convertido en una etapa crítica del tratamiento. Después de la soldadura, los residuos de los flujos son suprimidos a menudo con un disolvente orgánico. Los disolventes de supresión de soldaduras deben ser no inflamables, tener una baja toxicidad y tener una elevada capacidad de disolución, de forma que el flujo y los residuos del flujo puedan ser separados sin
- 15 deteriorar el sustrato que está siendo limpiado. Además, otros tipos de residuos, como aceites y grasas, deben ser eficazmente suprimidos de estos dispositivos para un rendimiento óptimo en uso.

- 20 Alternativamente, los disolventes que no agotan la capa de ozono han resultado disponibles desde la eliminación de la casi totalidad de los CFC y HCFC previos como resultado del Protocolo de Montreal. Aunque las características de punto de ebullición, inflamabilidad y capacidad disolvente pueden ser ajustadas a menudo preparando mezclas disolventes, estas mezclas a menudo son insatisfactorias porque se fraccionan hasta un grado no deseable durante su uso. Estas mezclas disolventes se fraccionan también durante la destilación del disolvente, lo que hace prácticamente imposible recuperar una mezcla disolvente de la composición original.

- 25 Las mezclas disolventes azeotrópicas pueden poseer las propiedades necesarias para estas aplicaciones de supresión de soldaduras, desengrasados y otras necesidades de los agentes de limpieza. La invariabilidad inherente de la composición bajo condiciones de ebullición asegura que las relaciones de los componentes individuales de la mezcla no cambiarán durante su uso y que las propiedades de disolución permanecerán constantes también.

- 30 El documento EP-A-0.350.316 describe composiciones de limpieza que comprenden compuestos orgánicos fluorados (por ejemplo, perfluoroalcanos) y un disolvente orgánico (por ejemplo, un alcohol). La patente de EE.UU. nº 5.302.212 describe composiciones de limpieza que comprenden (perfluoroalquil)etilenos y un disolvente orgánico (por ejemplo, un alcohol o hidrocarburo clorado).

- 35 La presente invención proporciona composiciones azeotrópicas y de tipo azeótropo útiles en la limpieza de tarjetas semiconductoras y circuitos impresos, supresión de residuos de soldadura y procedimiento de desengrasado. Las presentes composiciones no son inflamables y, como no se fraccionan, no producirán composiciones inflamables durante su uso. Además, las mezclas disolventes azeotrópicas usadas pueden ser nuevamente destiladas y reutilizadas sin un cambio de composición.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo, seleccionadas entre el grupo que consiste en:

- 60 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 40 por ciento en peso de metanol;
- 40 70 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 30 por ciento en peso de isopropanol;
- 72 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 28 por ciento en peso de etanol;
- 1 a 75 por ciento en peso de F14E y 25 a 99 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 1 a 91 por ciento en peso de F24E y 99 a 9 por ciento en peso de metanol;
- 57 a 91 por ciento en peso de F24E y 43 a 9 por ciento en peso de isopropanol;
- 45 57 a 92 por ciento en peso de F24E y 43 a 8 por ciento en peso de etanol;
- 1 a 63 por ciento en peso de F24E y 99 a 37 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 86 a 99 por ciento en peso de F22E y 14 a 1 por ciento en peso de metanol;
- 88 a 99 por ciento en peso de F22E y 12 a 1 por ciento en peso de isopropanol;

- 88 a 99 por ciento en peso de F22E y 12 a 1 por ciento en peso de etanol;
 48 a 87 por ciento en peso de F22E y 52 a 13 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
 84 a 99 por ciento en peso de F13E y 16 a 1 por ciento en peso de metanol;
 86 a 99 por ciento en peso de F13E y 14 a 1 por ciento en peso de isopropanol;
- 5 86 a 99 por ciento en peso de F13E y 14 a 1 por ciento en peso de etanol;
 42 a 84 por ciento en peso de F13E y 58 a 16 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
 45 a 85 por ciento en peso de F22E, 14 a 54 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, y 1 a 10 por ciento en peso de metanol; y
- 10 45 a 80 por ciento en peso de F13E, 19 a 54 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, y 1 a 10 por ciento en peso de metanol.

Descripción detallada de la invención

- 15 Cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se proporciona en forma de un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferidos superiores y valores preferidos inferiores, esto debe ser entendido como que expone específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de valor inferior o valor preferido, independientemente si se exponen separadamente los intervalos. Cuando un intervalo de un valor numérico es mencionado en la presente memoria descriptiva, salvo que se establezca otra cosa, el intervalo está previsto que incluya sus puntos extremos y todos los números enteros y fracciones en el intervalo. No está previsto que el alcance de la invención esté limitado a valores específicos mencionados cuando se define un intervalo.
- 20 En una realización, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden los compuestos de fórmula I o Z-R¹CH=CHR² presentados en la tabla 1.

Tabla 1

Código	Estructura	Nombre IUPAC
F13E	CF ₃ CH=CH(n-C ₃ F ₇)	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno
F22E	C ₂ F ₅ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno
F14E	CF ₃ CH=CH(n-C ₄ F ₉)	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno
F24E	C ₂ F ₅ CH=CH(n-C ₄ F ₉)	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno

- 25 Los compuestos de fórmula I pueden ser preparados poniendo en contacto un yoduro de perfluoroalquilo de fórmula R¹I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula R²CH=CH₂, en la que R¹ y R² son los grupos perfluoroalquilo relevantes, para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula R¹CH₂CHIR². Este trihidroyodoperfluoroalcano puede ser seguidamente deshidroyodado para formar R¹CH=CHR². Alternativamente, la olefina R¹CH=CHR² puede ser preparada mediante deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula R¹CHICH₂R² formado a su vez haciendo reaccionar un yoduro de perfluoroalquilo de fórmula R²I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula R¹CH=CH₂.
- 30 Este contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina puede tener lugar en un modo discontinuo combinando los reactantes en un recipiente de reacción adecuado capaz de funcionar bajo la presión autógena de los reactantes y productos a la temperatura de reacción. Los recipientes adecuados para la reacción incluyen los fabricados a partir de aceros inoxidables, en particular de tipo austenítico y las aleaciones bien conocidas con elevado contenido de níquel como aleaciones de níquel-cobre Monel®, aleaciones basadas en níquel
- 35 Hastelloy® y aleaciones de níquel-cromo Inconel®. Alternativamente, la reacción se puede realizar en un modo semidiscontinuo en el que el reactante de perfluoroalquiltrihidroolefina es añadido al reactante de yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato de adición adecuado como una bomba a la temperatura de reacción.
- La relación de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina debe ser entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Las relaciones de menos de 1,5:1 tienden a dar lugar a grandes cantidades del aducto 2:1, como se expone por Jeanneaux, et. al. en la publicación Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 4, páginas 261-270 (1974).
- 40 Las temperaturas para poner en contacto dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidroolefina están preferentemente en el intervalo de aproximadamente 150°C a 300°C, más preferentemente de aproximadamente 170°C a aproximadamente 250°C y, lo más preferentemente, de aproximadamente 180°C a
- 45 aproximadamente 230°C. Las presiones para el contacto de dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha

perfluoroalquiltrihidroolefina son preferentemente la presión autógena de los reactantes a la temperatura de reacción.

Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquiltrihidroolefina son de aproximadamente 0,5 horas a 18 horas, preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

5 El trihidroyodoperfluoroalcano preparado mediante la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina puede ser usado directamente en la etapa de deshidroyodación o pueden preferentemente recuperados y purificados por destilación antes de la etapa de deshidroyodación.

10 Todavía en otra realización, el contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina tiene lugar en presencia de un catalizador. EN una realización, un catalizador adecuado es un complejo de metales de transición del grupo VIII. Complejos de metales de transición del grupo VIII representativos incluyen, sin limitación, complejos de NiL₄ de valencia 0, en que el ligando L puede ser un ligando de fosfina, un ligando de fosfito, un ligando de carbonilo, un ligando de isonitrilo, un ligando de alcano o una combinación de los mismos. En esta realización, el complejo de Ni(0)L₄ es un complejo de NiL₂(CO)₂. En una realización particular, el complejo de metal de transición del grupo VIII es bis(trifenilfosfina)níquel(0)-dicarbonilo. En una realización, la relación de yoduro de perfluoroalquilo a perfluoroalquiltrihidroolefina es entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 8:1. En una realización, 15 la temperatura para el contacto de dicho yoduro de perfluoroalquilo con dicha perfluoroalquiltrihidroolefina en presencia de un catalizador está en el intervalo de aproximadamente 80°C a aproximadamente 130°C. En otra realización, la temperatura es de aproximadamente 90°C a aproximadamente 120°C.

20 En una realización, el tiempo de contacto para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina en presencia de un catalizador es de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 18 horas. En otra realización, el tiempo de contacto es de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

25 La etapa de deshidroyodación se lleva a cabo poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), óxidos de metales alcalinos (por ejemplo, óxido de sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, hidróxido de calcio), óxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, óxido de calcio), alcóxidos de metales alcalinos (por ejemplo, metóxido de sodio o etóxido de sodio), amoniaco acuoso, amida de sodio o mezclas de sustancias básicas como cal sodada. Las sustancias básicas preferidas son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

30 Dicho contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica puede tener lugar en la fase líquida preferentemente en presencia de un disolvente capaz de disolver al menos una parte de ambos reactantes. Disolventes adecuados para etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, o adiponitrilo), dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, o sulfolano. La elección del disolvente depende de la solubilidad de la sustancia básica, la solubilidad del yoduro de perfluoroalquilo y la solubilidad de la perfluoroalquiltrihidroolefina así como del punto de 35 ebullición del producto y la facilidad de separación de los restos del disolvente del producto durante la purificación. Normalmente, el etanol o isopropanol son buenos disolventes para la reacción. La separación del disolvente del producto se puede efectuar mediante destilación, extracción, separación de fases o una combinación de los tres.

40 Normalmente, la reacción de deshidroyodación se puede llevar a cabo mediante la adición de uno de los reactantes (la sustancia básica o bien el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro reactante en un recipiente de reacción adecuado. Dicho recipiente de reacción puede ser fabricado a partir de vidrio, cerámica o metal y preferentemente se agita con un propulsor u otro mecanismo de agitación.

45 Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, preferentemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación se puede llevar a cabo a presión ambiental o a presión reducida o elevada. Deben destacarse las reacciones de deshidroyodación en las que el compuesto de fórmula I se separa por destilación del recipiente de reacción a medida que se forma.

50 Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede llevar a cabo poniendo en contacto una solución acuosa de dicha sustancia básica con una solución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de polaridad inferior como un alcano (por ejemplo, hexano, heptano u octano), un hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), un hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o éter (por ejemplo, dietil-éter, metil-terc-butil-éter, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglima, o tetra-glima) en presencia de un catalizador de separación de fases. Los catalizadores de separación de fases incluyen haluros de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y cloruro de tricaprilmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio), compuestos de éteres cíclicos conocidos en la técnica como éteres corona (por ejemplo 18-corona-6 y 15-corona-5).

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede realizar en presencia de un disolvente añadiendo el

trihidroyodoperfluoroalcano a una o más sustancia(s) básica(s) sólida(s) o líquida(s).

Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más, dependiendo de la solubilidad de los reactantes. Normalmente, la reacción de deshidroyodación es rápida y requiere de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse.

El compuesto de fórmula I puede ser recuperado a partir de la mezcla de reacción de deshidroyodación mediante separación de fases, opcionalmente después de la adición de agua, por destilación o mediante una combinación de las mismas.

Todavía, en otra realización, la invención se refiere a un procedimiento para limpiar superficies usando composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo como se definieron anteriormente.

Las fluoroolefinas de la tabla 1 pueden ser combinadas con los compuestos recogidos en la tabla 2 para formar las composiciones de la presente invención.

Tabla 2

Nombre	Fórmula química	Sinónimo (o abreviatura)	Número de registro CAS
Hidrocarburos			
trans-1,2-dicloroetileno	CHCl=CHCl	t-DCE	156-60-5
Alcoholes			
metanol	CH ₃ OH	MeOH	67-56-1
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	EtOH	64-17-5
isopropanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	IPA	67-63-0

Las composiciones recogidas en la tabla 2 están disponibles en el comercio en sedes de suministro de productos químicos.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier método conveniente combinando las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de componentes deseados y posteriormente combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

Las composiciones de la presente invención comprenden composiciones que contienen una o más de las fluoroolefinas recogidas en la tabla 1 al menos uno de los compuestos seleccionados entre el grupo que consiste: trans-1,2-dicloroetileno; metanol; etanol e isopropanol. Las composiciones son azeotrópicas o de tipo azeótropo.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, una composición azeotrópica es una mezcla líquida de punto de ebullición constante de dos o más sustancias en la que la mezcla es destilada sin cambio sustancial de la composición y se comporta como una composición de punto de ebullición constante. Las composiciones de punto de ebullición constante, que se caracterizan como azeotrópicas, exhiben un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con las mezclas no azeotrópicas de las mismas sustancias. Las composiciones azeotrópicas usadas en la presente invención incluyen azeótropos homogéneos que son mezclas líquidas de dos o más sustancias que se comportan como una sustancia única, en cuanto que el vapor producido mediante evaporación parcial o destilación del líquido tiene la misma composición que el líquido. Las composiciones azeotrópicas usadas en la presente invención incluyen también azeótropos heterogéneos en los que la fase líquida se divide en dos o más fases líquidas. En estas realizaciones, en el punto azeotrópico, la fase de vapor está en equilibrio con dos fases líquidas y las tres fases tienen composiciones diferentes. Si las fases líquidas de dos equilibrios de un azeótropo se combinan y se calcula la composición de la fase líquida global, esta sería igual a la composición de la fase de vapor.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "composición de tipo azeótropo" se cita también a veces como "composición casi azeotrópica", que significa de punto de ebullición constante o una mezcla líquida de punto de ebullición sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta como una sustancia única. Una forma de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que el vapor producido mediante evaporación parcial o destilación del líquido tiene sustancialmente la misma composición que el líquido a partir del cual se evaporó o destiló. Es decir, la mezcla se destila/entre en reflujo sin un cambio sustancial de la composición. Otra forma de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la presión de vapor en el punto de burbuja de la composición y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente iguales. En la presente memoria descriptiva, una composición es de tipo azeótropo si, después de que se separa un 50 por ciento en peso de la composición mediante evaporación o separación por ebullición, la diferencia en la presión de vapor entre la composición original y la composición que queda después de que se haya

separado por evaporación o por ebullición un 50 por ciento en peso de la composición original es de menos de 10 por ciento.

5 En los aparatos de limpieza, como desengrasantes de vapor y supresores de soldaduras, se puede producir alguna pérdida de las composiciones de limpieza durante su funcionamiento a través de pérdidas en cierres de ejes, tubos de conexión, juntas soldadas y conductos rotos. Además, la composición de trabajo puede ser liberada a la atmósfera durante los procedimientos de mantenimiento de la instalación. Si la composición no es un compuesto puro o una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, la composición puede cambiar cuando sufre escapes o es desechada a la atmósfera desde la instalación, lo que puede provocar que la composición que permanece en la instalación resulte inflamable o exhiba un rendimiento no aceptable. Consecuentemente, se desea usar como
10 composición de limpieza un hidrocarburo fluorado único o una composición azeotrópica o de tipo azeótropo que se fraccione hasta un grado insignificante tras la pérdida o separación por ebullición.

Las composiciones azeotrópicas de la presente invención se recogen en la tabla 3.

Tabla 3

<u>Comp. A</u>	<u>Comp. B</u>	<u>A % p</u>	<u>B % p</u>	<u>T (°C)</u>
F14E	metanol	85,1	14,9	59,1
F14E	isopropanol	87,1	12,9	66,9
F14E	etanol	87,9	12,1	65,2
F14E	t-DCE	44,3	55,7	44,0
F24E	metanol	72,1	27,9	63,4
F24E	isopropanol	78,1	21,9	74,1
F24E	etanol	79,2	20,8	71,8
F24E	t-DCE	24,5	75,5	45
F22E	metanol	95,8	4,2	43,7
F22E	isopropanol	98,0	2,0	47,2
F22E	etanol	97,6	2,4	46,6
F22E	t-DCE	71,0	29,0	33,9
F13E	etanol	94,4	5,6	47,3
F13E	isopropanol	96,9	3,1	51,9
F13E	etanol	96,5	3,5	51,1
F13E	t-DCE	66,3	33,7	36,3

15 Adicionalmente, en otra realización, las composiciones azeotrópicas de la presente invención pueden incluir composiciones azeotrópicas ternarias que comprenden compuestos de la tabla 2. Estas composiciones azeotrópicas de orden superior se ilustran en la tabla 4 junto con los puntos de ebullición a presión atmosférica para las composiciones.

ES 2 642 570 T3

Tabla 4

<u>Comp. A</u>	<u>Comp. B</u>	<u>Comp. C</u>	<u>A % p</u>	<u>B % p</u>	<u>C % p</u>	<u>T (°C)</u>
F22E	t-DCE	metanol	67,9	29,7	2,4	32,6
F13E	t-DCE	metanol	62,2	34,7	3,1	34,5

Las composiciones de tipo azeótropo binarias de tipo azeótropo de la presente invención se recogen la tabla 5.

Tabla 5

<u>Comp. A</u>	<u>Comp. B</u>	<u>A % p</u>	<u>B % p</u>	<u>T (°C)</u>
F14E	Metanol	60-99	1-40	59,1
F14E	Isopropanol	70-99	1-30	66,9
F14E	Etanol	72-99	1-28	65,2
F14E	t-DCE	1-75	25-99	44,0
F24E	Metanol	1-91	9-99	63,4
F24E	Isopropanol	57-91	9-43	74,1
F24E	Etanol	57-92	8-43	71,8
F24E	t-DCE	1-63	37-99	46,1
F22E	Metanol	86-99	1-14	43,7
F22E	Isopropanol	88-99	1-12	47,2
F22E	Etanol	88-99	1-12	46,6
F22E	t-DCE	48-87	13-52	33,9
F13E	Metanol	84-99	1-16	47,3
F13E	Isopropanol	86-99	1-14	51,9
F13E	Etanol	86-99	1-14	51,1
F13E	t-DCE	42-84	16-58	36,3

5 Además de las composiciones binarias de tipo azeótropo de la tabla anterior, están incluidas en la presente invención composiciones de tipo azeótropo de orden superior (terciario). Estas composiciones de tipo azeótropo de orden superior se proporcionan en la tabla 6.

Tabla 6

<u>Comp. A</u>	<u>Comp. B</u>	<u>Comp. C</u>	<u>A % p</u>	<u>B % p</u>	<u>C % p</u>	<u>T (°C)</u>
F22E	t-DCE	Metanol	45-85	14-54	1-10	32,6
F13E	t-DCE	Metanol	45-80	19-54	1-10	34,5

10 Todavía, en otra realización de la invención, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente un propelente en aerosol. Los propelentes en aerosoles pueden ayudar a suministrar las composiciones de la presente invención desde un recipiente de almacenamiento a una superficie en la forma de un aerosol. El propelente en aerosol es incluido opcionalmente en las presentes composiciones en una cantidad hasta 25% en peso de la composición total. Los propelentes en aerosoles representativos comprenden aire, nitrógeno, dióxido de carbono, difluorometano (HFC-32, CH₂F₂), trifluorometano (HFC-23, CHF₃), difluoroetano (HFC-152a,

CHF₂CH₃), trifluoroetano (HFC-143a, CH₃CF₃ o HFC-143, CHF₂CH₂F), tetrafluoroetano (HFC-134a, CF₃CH₂F; HFC-134, CHF₂CHF₂), pentafluoroetano (HFC-125, CF₃CHF₂), heptafluoropropano (HFC-227ea, CF₃CHFCF₃), pentafluoropropano (HFC-245fa, CF₃CH₂CHF₂), dimetiléter (CH₃OCH₃) o sus mezclas.

5 En una realización de la invención, las composiciones azeotrópicas de la presente invención son agentes de limpieza, supresores de soldaduras y desengrasantes eficaces. En particular, las composiciones azeotrópicas de la presente invención son útiles cuando se someten a supresión de soldaduras placas de circuitos con componentes como un chip Flip, µBGA (matriz de malla de bolas) y los componentes de envolturas a escala de chip u otra densidad elevada avanzada. Las escalas de chips Flip, µBGA y Chip son términos que describen componentes de envoltura de densidad elevada usados en la industria de los semiconductores y son bien comprendidos por los que
10 trabajan en este campo.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para suprimir un residuo de una superficie o sustrato que comprende: poner en contacto la superficie o sustrato con una composición de la presente invención y recuperar la superficie o sustrato a partir de la composición.

15 En una realización del procedimiento de la invención, la superficie o sustrato puede ser un dispositivo de circuito integrado, en cuyo caso el residuo comprende flujo o aceite de resina. El dispositivo de circuito integrado puede ser una placa de circuito con diversos tipos de componentes, como componentes de envoltura de chips Flip, µBGA o escala de Chip. La superficie o sustrato puede ser adicionalmente una superficie metálica como acero inoxidable. El flujo de resina puede ser cualquier tipo comúnmente usado en la soldadura de dispositivos de circuitos integrados que incluyen, pero sin limitación, RMA (resina ligeramente activada), RA (resina activada), WS (soluble en agua), y
20 OA (ácido orgánico). Los residuos de aceites incluyen, pero sin limitación, aceites minerales, aceites de motor y aceites de silicona.

En el procedimiento de la invención, los medios para poner en contacto la superficie o sustrato no son críticos y pueden ser realizados mediante la inmersión del dispositivo en un baño que contenga la composición, pulverizando el dispositivo con la composición o frotando el dispositivo con un sustrato que ha sido humedecido con la
25 composición. Alternativamente, la composición puede ser usada también en un aparato de desengrasado de vapor o de supresión de soldaduras diseñado para esta supresión de residuos. Esta instalación de desengrasado de vapor o supresión de soldaduras está disponible en diversos proveedores como la entidad Forward Technology (una sucursal de la entidad Crest Group, Trenton, NJ), Trek Industries (Azusa, CA), y Ultronix, Inc. (Hatfield, PA) entre otras.

30 Una composición eficaz para suprimir un residuo de una superficie sería una que tuviera un índice de cauri-butanol (Kb) de al menos aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 40 e incluso más preferentemente de aproximadamente 100. El índice de cauri-butanol (Kb) para una composición dada refleja la capacidad de dicha composición para solubilizar diversos residuos orgánicos (por ejemplo, lubricantes para máquinas y de refrigeración convencional). El índice Kb puede ser determinado mediante la norma ASTM D-
35 1133-94.

Los siguientes ejemplos específicos están destinados meramente a ilustrar la invención y no se debe considerar que la limitan en modo alguno.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1

40 Síntesis de 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluorohept-2-eno (F14E)

Síntesis de C₄F₉CH₂CHICF₃

Se añadieron yoduro de perfluoro-n-butilo (180,1 g, 0,52 moles) y 3,3,3-trifluoropropeno (25,0 g, 0,26 moles) a un tubo agitador de Hastelloy® de 400 ml y se calentó a 200°C durante 8 horas bajo presión autógena que se aumentó hasta un máximo de 29,5 bares (428 PSI). Después de enfriar el recipiente de la reacción a
45 temperatura ambiente, se recogió el producto. El producto de esta reacción y otros dos llevados a cabo sustancialmente de la misma manera, con la excepción de que las reacciones tenían el doble de cantidad de reactantes, se combinaron y se destilaron para proporcionar 322,4 g de C₄F₉CH₂CHICF₃ (52,2°C/35 mm, 70% de rendimiento).

Conversión de C₄F₉CH₂CHICF₃ en F14E

50 En un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con una barra agitadora y columna de destilación rellena y cabezal fijo se introdujeron alcohol isopropílico (95 ml), KOH (303,7 g, 0,54 moles) y agua (303 ml). Se añadieron gota a gota C₄F₉CH₂CHICF₃ (322,4 g, 0,73 moles) a través de un embudo de adición a la mezcla acuosa de KOH/IPA a temperatura ambiente. Seguidamente la reacción se calentó a 65-70°C para recuperar el producto por destilación. El destilado se recogió, se lavó con metabisulfito de sodio y agua, se secó sobre MgSO₄ y
55 seguidamente se destiló a través de una columna de 15,2 cm (6 pulgadas) rellena con trozos helicoidales de

ES 2 642 570 T3

vidrio. El producto, F14E (173,4 g, rendimiento de 76%), entra en ebullición a 78,2°C. Fue caracterizado mediante espectroscopía RMN (¹⁹F: δ -66,7 (CF₃, m, 3F), -81,7 (CF₃, m, 3F), -124,8 (CF₂, m, 2F), -126,4 (CF₂, m, 2F), -114,9 ppm (CF₂, m, 2F); ¹H: 6,58d)

Ejemplo de referencia 2

5 Síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluorooct-3-eno (F24E)

Síntesis de C₄F₉CHICH₂C₂F₅

10 Se añadieron yoduro de perfluoroetilo (220 g, 0,895 moles) y 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohex-1-eno (123 g, 0,50 moles) a un tubo agitador de Hastelloy® de 400 ml y se calentó a 200°C durante 10 horas bajo presión autógena. El producto a partir de esto y otros dos llevados a cabo bajo condiciones sustancialmente similares se combinaron y se lavaron con dos partes de 200 ml de bisulfito de sodio acuoso al 10% p. La fase orgánica se secó sobre cloruro de calcio y seguidamente se destiló para proporcionar 277,4 g de C₄F₉CH₂CHICF₃ (79-81°C/67-68 mm de Hg) con un rendimiento de 37%.

Conversión de C₄F₉CHICH₂C₂F₅ en F24E

15 En un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, embudo adición, condensador y termopar se introdujeron C₄F₉CHICH₂C₂F₅ (277,4 g, 0,56 moles) e isopropanol (217,8 g). En el embudo de adición se introdujo una solución de hidróxido de potasio (74,5 g, 1,13 moles) disuelto en 83,8 g de agua. La solución de KOH se añadió gota a gota al matraz con agitación rápida durante el transcurso de aproximadamente 1 hora a medida que la temperatura se elevaba lentamente desde 21°C hasta 42°C. La masa de la reacción se diluyó con agua y el producto se recuperó mediante separación de fases. El producto se lavó con partes de 50 ml de bisulfito de sodio acuoso al 10% p y agua, se secó sobre sulfato de calcio y seguidamente se destiló a presión atmosférica. El producto, F24E (128,7 g, 63%) entra en ebullición a 95,5°C y se caracterizó mediante RMN (¹⁹F: δ -81,6 (CF₃, m, 3F), -85,4 (CF₃, m, 3F), -114,7 (CF₂, m, 2F), -118,1 (CF₂, m, 2F), -124,8 ppm (CF₂, m, 2F), -126,3 ppm (CF₂, m, 2F); ¹H: δ 6,48; solución de d-cloroformo).

Ejemplo 3

25 Eficacia limpiadora de metales

30 Se granallaron muestras de prueba de acero inoxidable (tipo 316) de 5 x 7,5 cm (2" x 3") para proporcionar una superficie no pulida previamente limpiada y se secaron en estufa para suprimir cualquier suciedad residual. Cada muestra de prueba se pesó en 4 ocasiones para obtener un valor de tara. Se aplicó una pequeña cantidad de aceite mineral con una gamuza y la muestra de prueba seguidamente se pesó para obtener el valor de peso "con carga". Seguidamente la muestra de prueba se limpió mediante inmersión en una composición de limpieza en ebullición durante 1 minuto, se mantuvo en vapor durante 30 segundos y seguidamente se secó con aire durante 1 minuto. Seguidamente la muestra de prueba se pesó y se calculó el porcentaje de suciedad suprimida usando los 3 pesos registrados. Los resultados se muestran la tabla 7.

Tabla 7

Composición (% p)	Peso en seco (gramos)	Peso en húmedo (gramos)	Peso en seco posterior (gramos)	Porcentaje de suciedad suprimida
F24E/t-DCE (24,2 / 75,8)	21,6977	21,7396	21,6972	101
	19,0213	19,0848	19,0207	101
	21,2883	21,3127	21,2874	104
	21,5190	21,5599	21,5183	102
	21,5046	21,5438	21,5036	103
	Promedio			102

35 Ejemplo 4

Eficacia de limpieza de metales

40 Se limpiaron previamente muestras de prueba de acero inoxidable (tipo 316) de 5 x 7,5 cm (2" x 3") que habían sido sometidas a granallado para proporcionar una superficie no pulida y se secaron en una estufa para suprimir cualquier suciedad residual. Cada muestra de prueba se secó hasta 4 lugares para obtener un valor de tara. Se aplicó una pequeña cantidad de aceite de silicona DC200 con una gamuza, la muestra de prueba se pesó seguidamente para obtener el peso "con carga". Seguidamente la muestra de prueba se limpió mediante inmersión

en una composición de limpieza en ebullición durante 1 minuto, se mantuvo en vapor durante 30 segundos y seguidamente se secó con aire durante 1 minuto. Seguidamente la muestra de prueba de pesó y se calculó el porcentaje de suciedad suprimida usando los 3 pesos registrados. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Composición (% p)	Peso en seco (gramos)	Peso en húmedo (gramos)	Peso en seco posterior (gramos)	Porcentaje de suciedad suprimida
F24E / t-DCE (24,2 / 75,8)	21,6973	21,817	21,7333	70
	19,0203	19,1243	19,0263	94
	21,5040	21,5912	21,5193	82
	21,5183	21,5977	21,5230	94
	21,2873	21,3495	21,2909	94
	Promedio			

- 5 Los resultados muestran una supresión eficaz de residuo de silicona a partir de superficies de acero inoxidable mediante las composiciones de la presente invención.

Ejemplo 5

- 10 Se preparó una mezcla de 21,8% de F24E y 78,2% de 1,2-trans-dicloroetileno (t-DCE) en peso y se colocó en un aparato de destilación de 5 placas, con una relación de reflujo de 10:1. Se registró la temperatura en el cabezal de destilación y se separaron varios cortes de material destilado a lo largo del tiempo. El material destilado se analizó mediante cromatografía de gases. Los datos se muestran en la tabla 9 siguiente. La composición y la temperatura permanecieron estables durante todo el experimento, indicando un comportamiento azeotrópico de esta mezcla.

Tabla 9

Corte de destilación	Temperatura del cabezal (°C)	% p destilado	% F24E	% t-DCE
1	45	8	24,5	75,6
2	45	15	24,3	75,7
3	45	22	24,2	75,8
4	45	28	24,2	75,8

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o de tipo azeótropo, seleccionada entre el grupo que consiste en:
- 60 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 40 por ciento en peso de metanol;
- 70 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 30 por ciento en peso de isopropanol;
- 5 72 a 99 por ciento en peso de F14E y 1 a 28 por ciento en peso de etanol;
- 1 a 75 por ciento en peso de F14E y 25 a 99 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 1 a 91 por ciento en peso de F24E y 99 a 9 por ciento en peso de metanol;
- 57 a 91 por ciento en peso de F24E y 43 a 9 por ciento en peso de isopropanol;
- 57 a 92 por ciento en peso de F24E y 43 a 8 por ciento en peso de etanol;
- 10 1 a 63 por ciento en peso de F24E y 99 a 37 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 86 a 99 por ciento en peso de F22E y 14 a 1 por ciento en peso de metanol;
- 88 a 99 por ciento en peso de F22E y 12 a 1 por ciento en peso de isopropanol;
- 88 a 99 por ciento en peso de F22E y 12 a 1 por ciento en peso de etanol;
- 48 a 87 por ciento en peso de F22E y 52 a 13 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 15 84 a 99 por ciento en peso de F13E y 16 a 1 por ciento en peso de metanol;
- 86 a 99 por ciento en peso de F13E y 14 a 1 por ciento en peso de isopropanol;
- 86 a 99 por ciento en peso de F13E y 14 a 1 por ciento en peso de etanol;
- 42 a 84 por ciento en peso de F13E y 58 a 16 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno;
- 20 45 a 85 por ciento en peso de F22E, 14 a 54 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno y 1 a 10 por ciento en peso de metanol; y
- 45 a 80 por ciento en peso de F13E, 19 a 54 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno y 1 a 10 por ciento en peso de metanol.
2. La composición azeotrópica o de tipo azeótropo según la reivindicación 1, seleccionada entre el grupo que consiste en:
- 25 85,1 por ciento en peso de F14E y 14,9 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 59,1 °C;
- 87,1 por ciento en peso de F14E y 12,9 por ciento en peso de isopropanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 66,9 °C;
- 30 87,9 por ciento en peso de F14E y 12,1 por ciento en peso de etanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 65,2 °C;
- 44,3 por ciento en peso de F14E y 55,7 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 44,0 °C;
- 72,1 por ciento en peso de F24E y 27,9 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 63,4 °C;
- 35 78,1 por ciento en peso de F24E y 21,9 por ciento en peso de isopropanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 74,1 °C;
- 79,2 por ciento en peso de F24E y 20,8 por ciento en peso de etanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 71,8 °C;
- 40 24,5 por ciento en peso de F24E y 75,5 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 45 °C;
- 95,8 por ciento en peso de F22E y 4,2 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 43,7 °C;

- 98,0 por ciento en peso de F22E y 2,0 por ciento en peso de isopropanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 47,2 °C;
- 97,6 por ciento en peso de F22E y 2,4 por ciento en peso de etanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 46,6 °C;
- 5 71,0 por ciento en peso de F22E y 29,0 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 33,9 °C;
- 94,4 por ciento en peso de F13E y 5,6 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 47,3 °C;
- 10 96,9 por ciento en peso de F13E y 3,1 por ciento en peso de isopropanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 51,9 °C;
- 96,5 por ciento en peso de F13E y 3,5 por ciento en peso de etanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 51,1 °C;
- 66,3 por ciento en peso de F13E y 33,7 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 36,3 °C;
- 15 67,9 por ciento en peso de F22E, 29,7 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno y 2,4 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 32,6 °C;
- 62,2 por ciento en peso de F13E, 34,7 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno y 3,1 por ciento en peso de metanol que tiene una presión de vapor de aproximadamente 101 kPa (14,7 psia) a una temperatura de 34,5 °C.
3. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un propelente de aerosol.
- 20 4. La composición de la reivindicación 3, en la que el propelente de aerosol se selecciona entre el grupo que consiste en aire, nitrógeno, dióxido de carbono, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, trifluoroetano, tetrafluoroetano, pentafluoroetano, heptafluoroetano y pentafluoropropano.
5. Un procedimiento para limpiar, que comprende:
- a. poner en contacto una superficie que comprende un residuo con la composición de la reivindicación 1, y
- 25 b. recuperar la superficie de la composición.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho residuo comprende un aceite.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho residuo comprende un flujo de resina.
8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicha superficie es un dispositivo de circuito integrado.