

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 971**

51 Int. Cl.:

**C23G 5/032** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2011 PCT/US2011/045827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11746072 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2683850**

54 Título: **Composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos de éteres de metil-perfluorohepteno y trans-dicloroetileno y sus usos**

30 Prioridad:

**10.03.2011 US 201161451164 P**

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

**07.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTELT, JOAN, ELLEN y  
KNAPP, JEFFREY, P.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 677 971 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 y similares a azeótropos de éteres de metil-perfluorohepteno y trans-dicloroetileno y sus usos

**Información de los antecedentes**

## 5 Campo de la descripción

La presente descripción está en el campo de las composiciones de éteres de metil-perfluorohepteno. Estas composiciones son azeotrópicas o similares a azeótropos y son útiles en aplicaciones de limpieza como agente limpiador de fundente y para eliminar aceites o residuos de una superficie.

## Descripción de la técnica relacionada

10 Los residuos de fundente siempre están presentes en los componentes microelectrónicos ensamblados usando fundente de colofonia. A medida que las placas de circuitos electrónicos modernos evolucionan mayores densidades de componentes y circuitos, la limpieza completa de la placa después de la soldadura se convierte en una etapa crítica del procesamiento. Después de la soldadura, los residuos de fundente a menudo se eliminan con un solvente orgánico. Los disolventes de limpieza de fundente no deben ser inflamables, deben tener baja toxicidad y tener una  
15 alta capacidad de disolución, de modo que el fundente y los residuos de fundente puedan eliminarse sin dañar el sustrato que se está limpiando. Para una operación adecuada al usarse, los componentes microelectrónicos deben limpiarse de residuos de fundente, aceites y grasas, y partículas que pueden contaminar las superficies después de la finalización de la fabricación.

20 En los aparatos de limpieza, que incluyen el equipo de desengrasado por vapor y de limpieza de fundente por vapor, las composiciones pueden perderse durante el funcionamiento a través de fugas en juntas de ejes, conexiones de tubos, juntas soldadas y líneas rotas. Además, la composición de trabajo puede liberarse a la atmósfera durante los procedimientos de mantenimiento en el equipo. Si la composición no es un componente puro, la composición puede cambiar cuando se filtra o descarga a la atmósfera desde el equipo, lo que puede causar que la composición restante en el equipo muestre un rendimiento inaceptable. Por consiguiente, es deseable usar una composición que  
25 comprenda un único éter fluorado insaturado como composición de limpieza.

Están disponibles disolventes alternativos que no reducen drásticamente la capa de ozono desde la eliminación de casi todos los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclofluorocarbonos (HCFC) anteriores como resultado del Protocolo de Montreal. Mientras que el punto de ebullición, la inflamabilidad y las características de poder disolvente a menudo se pueden ajustar preparando mezclas de disolventes, estas mezclas a menudo son insatisfactorias porque se  
30 fraccionan en un grado indeseable durante el uso. Dichas mezclas de disolventes también se fraccionan durante la destilación del disolvente, lo que hace prácticamente imposible recuperar una mezcla de disolventes de la composición original.

Muchas industrias usan composiciones acuosas para el tratamiento de superficies de metales, cerámicas, vidrios y plásticos. La limpieza, metalización y deposición de revestimientos a menudo se llevan a cabo en medios acuosos y generalmente van seguidos de una etapa en la que se elimina el agua residual. El secado con aire caliente, secado centrífugo y el desplazamiento de agua basado en disolvente son métodos utilizados para eliminar dicho agua residual.  
35

Si bien se han propuesto los hidrofluorocarbonos (HFC) como sustitutos de los disolventes de CFC utilizados anteriormente en aplicaciones de secado o desecado (véase, por ejemplo, los documentos US 2006/266975, WO 2009/025647 y WO 2007/100885), muchos HFC tienen una disolución limitada para el agua. El uso de un agente tensioactivo, que ayuda a eliminar el agua de los sustratos, es por lo tanto necesario en muchos métodos de secado o desecado. Se han agregado tensioactivos hidrófobos a los disolventes de desecado o secado para desplazar el agua de los sustratos.  
40

La función principal del disolvente de desecado o secado (disolvente de éter fluorado insaturado) en una composición de desecado o secado es reducir la cantidad de agua sobre la superficie de un sustrato que se está secando. La función principal del tensioactivo es desplazar el agua que quede de la superficie del sustrato. Cuando el disolvente de éter fluorado insaturado y el tensioactivo se combinan, se obtiene una composición de secado de desplazamiento altamente efectiva.  
45

Las mezclas de disolventes azeotrópicos pueden poseer las propiedades necesarias para aplicaciones de limpieza de fundente, desengrasado y otras necesidades del agente de limpieza. Las mezclas azeotrópicas presentan un punto de ebullición máximo o mínimo y no se fraccionan al hervir. La invariabilidad inherente de la composición en condiciones de ebullición asegura que las proporciones de los componentes individuales de la mezcla no cambiarán durante el uso y que las propiedades de disolución también se mantendrán constantes.  
50

La presente descripción proporciona composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos útiles en procedimientos de limpieza, limpieza de fundente y desengrasado de chips y circuitos impresos de semiconductores. Las presentes  
55

composiciones son no inflamables, y como no se fraccionan, no producirán composiciones inflamables durante el uso. Adicionalmente, las mezclas de disolventes azeotrópicos usadas se pueden volver a destilar y reutilizar sin cambio de composición.

### Compendio

- 5 La presente descripción proporciona una composición azeotrópica o de tipo azeótropo como se define en la reivindicación 1. La presente descripción proporciona además un método para eliminar residuos de una superficie de un artículo que comprende: (a) poner en contacto el artículo con una composición que comprende una composición azeotrópica o de tipo azeótropo de la reivindicación 1; y (b) recuperar la superficie de la composición.

### Descripción detallada

- 10 Como se usa en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se
- 15 satisface con cualquiera de los siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

- Además, el uso de "un" o "una" se emplea para describir los elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención.
- 20 Esta descripción debe leerse para incluir uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se quiere decir lo contrario.

- A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o prueba de realizaciones de la presente descripción, los métodos y materiales adecuados se describen a
- 25 continuación. En caso de conflicto, controlará la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

- Muchos aspectos y realizaciones se han descrito anteriormente y son meramente de ejemplo y no limitantes. Después de leer esta memoria descriptiva, los expertos en la materia aprecian que son posibles otros aspectos y realizaciones sin apartarse del alcance de la invención.
- 30

Se describen en la presente memoria composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno. El MPHE se describe con más detalle en el documento WO 2010/094019. También se describen en la presente memoria nuevos métodos para usar una composición azeotrópica o similar a azeótropo que comprende MPHE y trans-1,2-dicloroetileno.

- 35 Como se usa en la presente memoria, una composición azeotrópica es una mezcla líquida de punto de ebullición constante de dos o más sustancias en donde la mezcla destila sin un cambio sustancial en 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, presentan un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con el de las mezclas no azeotrópicas de las mismas sustancias. Las composiciones azeotrópicas incluyen azeótropos homogéneos que son mezclas líquidas de dos o más sustancias que se comportan como una
- 40 sustancia única, en cuanto que el vapor, producido por evaporación parcial o destilación del líquido, tiene la misma composición que el líquido. Las composiciones azeotrópicas, tal como se usan en la presente memoria, también incluyen azeótropos heterogéneos donde 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 se combinan las dos fases líquidas en equilibrio de un azeótropo heterogéneo y se calcula la composición de la fase líquida global, esta sería idéntica a la composición de la fase de vapor.
- 45

- Como se usa en la presente memoria, el término "composición similar a azeótropo" también denominado a veces "composición casi azeotrópica" significa una mezcla líquida de punto de ebullición constante o sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición similar a azeótropo es que el vapor producido por evaporación parcial o destilación del líquido tiene sustancialmente la misma composición que el líquido del que se ha evaporado o destilado. Es decir, la mezcla destila o refluye sin cambio sustancial en la composición. Alternativamente, una composición similar a azeótropo se puede caracterizar como una composición que tiene una temperatura de punto de ebullición menor que el punto de ebullición de cada componente puro.
- 50

- Además, otra forma más de caracterizar una composición similar a azeótropo es que la presión del punto de burbuja de la composición y la presión de vapor del punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente las mismas. Las composiciones casi azeotrópicas presentan presión de punto de rocío y presión de

punto de burbuja prácticamente sin diferencia de presión. Por lo tanto, la diferencia de la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. Puede afirmarse que las composiciones con una diferencia en la presión del punto de rocío y presión del punto de burbuja de menos de o igual al 3 por ciento (basado en la presión del punto de burbuja) pueden considerarse como casi azeotrópicas. La composición azeotrópica o similar a azeótropo de la invención comprende de 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de éteres de metilperfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, y tiene una diferencia de presión de punto de rocío y presión de punto de burbuja menor que o igual a 3%, basado en la presión del punto de burbuja. El MPHE comprende mezclas isoméricas de fluoroéteres insaturados que son los productos de la reacción de perfluoroheptenos tales como perfluoro-3-hepteno con metanol en presencia de una base fuerte. En una realización, la mezcla comprende una mezcla de uno o más de los siguientes compuestos:



en donde R = CH<sub>3</sub>.

En una realización de la invención, las composiciones similares a azeótropos comprenden de 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de MPHE, y trans-1,2-dicloroetileno, con una presión de vapor en el intervalo de 14,5 kPa (2,11 psia) a 1,433 MPa (207,8 psia), y la temperatura en el intervalo de 0°C a 160°C. El trans-1,2-dicloroetileno puede comprender de 90,3 por ciento en moles a 99,9 por ciento en moles.

En otra realización de la invención, las composiciones similares a azeótropos consisten en de 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de MPHE, y trans-1,2-dicloroetileno, con la presión de vapor en el intervalo de 14,5 kPa (2,11 psia) a 1,433 MPa (207,8 psia), y la temperatura en el intervalo de 0°C a 160°C. En otra realización más de la invención, las composiciones similares a azeótropo comprenden de 0,1 por ciento en moles a 4,7 por ciento en moles de MPHE, y trans-1,2-dicloroetileno, con una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), y una temperatura de 47,6 a 47,9°C.

En otra realización más, las composiciones azeotrópicas comprenden 1,0 por ciento en moles de éteres de metilperfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno que tienen una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 46°C. En otra realización más, las composiciones azeotrópicas consisten en 1,0 por ciento en moles de éteres de metilperfluorohepteno y trans-1,2-dicloroetileno que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 46°C.

En otra realización más, las composiciones similares a azeótropo comprenden de 0,6 por ciento en moles a 8,7 por ciento en moles de éter de metilperfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tienen una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 48,3°C a 48,5°C. En otra realización más, las composiciones similares a azeótropo consisten en de aproximadamente 0,6 por ciento en moles a aproximadamente 8,7 por ciento en moles de éter de metilperfluorohepteno y trans-1,2-dicloroetileno, que tienen una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 48,3°C a 48,5°C.

En una realización, las presentes composiciones pueden comprender además un propulsor. El propulsor de aerosol puede ayudar a liberar la presente composición desde un recipiente de almacenamiento a una superficie en forma de un aerosol. El propulsor de aerosol se incluye opcionalmente en la presente composición en hasta aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición total. Los propulsores de aerosoles representativos comprenden aire, nitrógeno, dióxido de carbono, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), difluorometano (CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HFC-32), trifluorometano (CF<sub>3</sub>H, HFC-23), difluoroetano (CHF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HFC-152a), trifluoroetano (CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, HFC-143a; o CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, HFC-143), tetrafluoroetano (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, HFC-134a; o CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>H, HFC-134), pentafluoroetano (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, HFC-125) e hidrocarburos, tales como propano, butanos o pentanos, éter dimetílico o combinaciones de los mismos.

En otra realización, las presentes composiciones pueden comprender además al menos un tensioactivo. Los tensioactivos de la presente descripción incluyen todos los tensioactivos conocidos en la técnica para desecar o secar sustratos. Los tensioactivos representativos incluyen sales de fosfato de alquilo y amina (tales como una sal 1:1 de 2-etilhexilamina y fosfato de isoocitilo); alcoholes etoxilados, mercaptanos o alquilfenoles; sales de amonio cuaternario de fosfatos de alquilo (con grupos fluoroalquilo en los grupos amonio o fosfato); y mono- o di-alquilfosfatos de aminas fluoradas. Se describen compuestos tensioactivos fluorados adicionales en la patente de EE.UU. n° 5.908.822.

La cantidad de tensioactivo incluido en las composiciones desecantes de la presente invención puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación de secado particular en la que se usará la composición, pero es fácilmente evidente para los expertos en la técnica. En una realización, la cantidad de tensioactivo disuelto en el disolvente de éter fluorado insaturado no es mayor que aproximadamente 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tensioactivo/disolvente. En otra realización, se pueden usar cantidades mayores de tensioactivo, si después del tratamiento con la composición, el sustrato que se está secando se trata a continuación con disolvente que no contiene tensioactivo o contiene una cantidad mínima. En una realización, la cantidad de tensioactivo es al menos aproximadamente 50 partes por millón (ppm, en una base en peso). En otra realización, la

cantidad de tensioactivo es de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000 ppm. En otra realización más, la cantidad de tensioactivo usado es de aproximadamente 200 a aproximadamente 2000 ppm basado en el peso total de la composición de desecado.

5 Opcionalmente, se pueden incluir otros aditivos en las presentes composiciones que comprenden disolventes y tensioactivos para usar en el desecado. Tales aditivos incluyen compuestos que tienen propiedades antiestáticas; la capacidad de disipar la carga estática de sustratos no conductores como el vidrio y la sílice. El uso de un aditivo antiestático en las composiciones desecantes de la presente invención puede ser necesario para evitar manchas y suciedad cuando se seca el agua o las soluciones acuosas de partes eléctricamente no conductoras tales como lentes de vidrio y espejos. La mayoría de los disolventes de fluoroéter insaturados de la presente invención también  
10 tienen utilidad como fluidos dieléctricos, es decir, son malos conductores de la corriente eléctrica y no disipan fácilmente la carga estática.

La ebullición y la circulación general de las composiciones desecantes en los equipos convencionales de secado y limpieza pueden crear carga estática, particularmente en las últimas etapas del proceso de secado, donde la mayor parte del agua se ha eliminado de un sustrato. Dicha carga estática se acumula en superficies no conductoras del sustrato y evita la liberación de agua de la superficie. El agua residual se seca en el sitio y produce manchas y suciedad indeseables en el sustrato. La carga estática que permanece en los sustratos puede sacar impurezas del proceso de limpieza o puede atraer impurezas como pelusa del aire, lo que da como resultado un rendimiento de limpieza inaceptable.  
15

En una realización, los aditivos antiestáticos deseables son compuestos polares, que son solubles en el presente disolvente de éter fluorado insaturado y dan como resultado un aumento en la conductividad del disolvente de éter fluorado insaturado, que da como resultado la disipación de la carga estática de un sustrato. En otra realización, los aditivos antiestáticos tienen un punto de ebullición normal próximo al del disolvente de éter fluorado insaturado y tienen una solubilidad mínima o nula en el agua. En otra realización más, los aditivos antiestáticos tienen una solubilidad en agua de menos de aproximadamente 0,5 por ciento en peso. En una realización, la solubilidad del agente antiestático es al menos 0,5 por ciento en peso en disolvente de éter fluorado insaturado. En una realización, el aditivo antiestático es nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ).  
20  
25

En una realización, la composición desecante que contiene un aditivo antiestático es eficaz tanto en las etapas de desecado y secado como de aclarado, de un método para desecar o secar un sustrato como se describe a continuación.

30 Otra realización se refiere a un método para desecar o secar un sustrato que comprende:

a) poner en contacto el sustrato con una composición que comprende un disolvente, en donde el disolvente comprende una composición azeotrópica o similar a azeótropo de la reivindicación 1, que contiene tensioactivo, desecando de ese modo el sustrato; y

b) recuperar el sustrato desecado de la composición.

35 En una realización, el tensioactivo para el desecado y secado es soluble en al menos 1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de disolvente/tensioactivo. En otra realización, el método de desecado o secado de la presente descripción es muy eficaz para desplazar agua de una amplia variedad de sustratos que incluyen metales, tales como tungsteno, cobre, oro, berilio, acero inoxidable, aleaciones de aluminio, latón y similares; de vidrios y superficies cerámicas, tales como vidrio, zafiro, vidrio de borosilicato, alúmina, sílice tal como obleas de silicio usadas en circuitos electrónicos, alúmina cocida y similares; y de plásticos tales como poliolefina ("Alathon", Rynite®, "Tenite"), poli(cloruro de vinilo), poliestireno (Styron), politetrafluoroetileno (Teflon®), copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno (Tefzel®), poli(fluoruro de vinilideno) ("Kynar"), ionómeros (Surlyn®), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (Kralac®), copolímeros de fenol-formaldehído, celulósicos ("Ethocel"), resinas epoxídicas, poli(acetal (Delrin®), poli(óxido de p-fenileno) (Noryl®), polietercetona ("Ultraprek"), polieteretercetona ("Victrex"), poli(tereftalato de butileno) ("Valox"), poliarilato (Arylon®), polímero de cristal líquido, poliimida (Vespel®), polieterimidias ("Ultem"), poliamidaimidas ("Torlon"), poli(sulfuro de p-fenileno) ("Ryhton"), polisulfona ("Udel") y poliarilsulfona ("Rydel"). En otra realización, las composiciones para uso en el presente método de desecado o secado son compatibles con elastómeros.  
40  
45

En una realización, la descripción se refiere a un procedimiento para eliminar al menos una porción de agua de la superficie de un sustrato mojado (desecado), que comprende poner en contacto el sustrato con la composición desecante antes mencionada y luego retirar el sustrato del contacto con el composición desecante. En otra realización, el agua originalmente unida a la superficie del sustrato se desplaza mediante disolvente y/o tensioactivo y se va con la composición desecante. Como se usa en la presente memoria, el término "al menos una porción de agua" significa que al menos aproximadamente 75 por ciento en peso de agua en la superficie de un sustrato se elimina por ciclo de inmersión. Como se usa en la presente memoria, el término "ciclo de inmersión" significa un ciclo que implica al menos una etapa en la que el sustrato se sumerge en la presente composición desecante.  
50  
55

Opcionalmente, las cantidades mínimas de tensioactivo que permanecen adheridas al sustrato se pueden eliminar adicionalmente al poner en contacto el sustrato con un disolvente halocarbonado libre de tensioactivo. Mantener el

artículo en el vapor de disolvente o en el disolvente a reflujo disminuirá aún más la presencia de tensioactivo que queda en el sustrato. La eliminación del disolvente que se adhiere a la superficie del sustrato se efectúa por evaporación. Puede emplearse la evaporación del disolvente a presiones atmosféricas o subatmosféricas y se pueden usar temperaturas superiores e inferiores al punto de ebullición del disolvente halogenocarbonado.

- 5 Los métodos para poner en contacto el sustrato con la composición desecante no son críticos y pueden variar ampliamente. Por ejemplo, el sustrato puede sumergirse en la composición, o el sustrato puede pulverizarse con la composición usando un equipo convencional. Se prefiere la inmersión completa del sustrato ya que generalmente asegura el contacto entre la composición y todas las superficies expuestas del sustrato. Sin embargo, se puede usar cualquier otro método que pueda proporcionar fácilmente tal contacto completo.
- 10 El período de tiempo durante el cual entran en contacto el sustrato y la composición desecante puede variar ampliamente. Por lo general, el tiempo de contacto es de hasta aproximadamente 5 minutos, sin embargo, se pueden usar tiempos más largos si se desea. En una realización del procedimiento de desecado, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 5 minutos. En otra realización, el tiempo de contacto del procedimiento de desecado es de aproximadamente 15 segundos a aproximadamente 4 minutos.
- 15 Las temperaturas de contacto también pueden variar ampliamente dependiendo del punto de ebullición de la composición. En general, la temperatura de contacto es igual o menor que el punto de ebullición normal de la composición.

En una realización, las composiciones de la presente descripción pueden contener adicionalmente un codisolvente. Tales codisolventes son deseables cuando las presentes composiciones se emplean para limpiar residuos de procedimientos convencionales de sustratos, por ejemplo, para eliminar fundentes de soldadura y desengrasar componentes mecánicos que comprenden sustratos de la presente invención. Dichos codisolventes incluyen alcoholes (tales como metanol, etanol, isopropanol), éteres (tales como éter dietílico, éter de metilo y terciario-butilo), cetonas (tales como acetona), ésteres (tales como acetato de etilo, dodecanoato de metilo, miristato de isopropilo y los ésteres de dimetilo o diisobutilo de ácidos succínico, glutárico o adipico o mezclas de los mismos), éteres de alcoholes (tales como éter monopropílico del propilenglicol, éter monobutílico del dipropilenglicol y éter monometílico del tripropilenglicol) e hidrocarburos (tales como pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano) e hidroclocorcarbonos (tales como trans-1,2-dicloroetileno). Cuando se utiliza dicho codisolvente con la presente composición para desecar o limpiar el sustrato, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso de la composición global.

- 30 Otra realización de la descripción se refiere a un método para limpiar una superficie que comprende:
- poner en contacto la superficie con una composición que comprende un disolvente, en donde el disolvente comprende una composición azeotrópica o similar a azeótropo de la reivindicación 1, y
  - recuperar la superficie de la composición.

En una realización, las composiciones de la invención son útiles como composiciones de limpieza, agentes de limpieza, disolventes de deposición y como disolventes de desecado o secado. La invención se refiere a un procedimiento para eliminar residuos de una superficie o sustrato que comprende poner en contacto la superficie o sustrato con una composición que comprende una composición azeotrópica o similar a azeótropos de la reivindicación 1; y recuperar la superficie o el sustrato de la composición. En aún otra realización, la presente descripción se refiere a un método para limpiar superficies eliminando contaminantes de la superficie. El método para eliminar contaminantes de una superficie comprende poner en contacto la superficie que tiene contaminantes con una composición de limpieza de la presente invención para solubilizar los contaminantes y, opcionalmente, recuperar la superficie de la composición de limpieza. La superficie está entonces sustancialmente libre de contaminantes. Como se indicó previamente, los contaminantes o residuos que pueden eliminarse mediante el presente método incluyen, pero no se limitan a, aceites y grasas, residuos de fundente y contaminantes en partículas.

En una realización de la presente descripción, el método de contacto se puede realizar pulverizando, enjuagando, limpiando con un sustrato, por ejemplo, paño o papel de limpieza, que tiene la composición de limpieza incorporada en o sobre el mismo. En otra realización de la presente descripción, el método de contacto puede realizarse metiendo o sumergiendo el artículo en un baño de la composición de limpieza.

- 50 En una realización de la presente descripción, el procedimiento de recuperación se lleva a cabo retirando la superficie que se ha puesto en contacto del baño de la composición de limpieza. En otra realización de la invención, el procedimiento de recuperación se lleva a cabo permitiendo que drene la composición de limpieza que se ha pulverizado, enjuagado o limpiado el disco. Además, cualquier composición de limpieza residual que pueda dejarse después de la finalización de los pasos anteriores se puede evaporar de una manera similar a la del método de deposición.

El método para limpiar una superficie se puede aplicar a los mismos tipos de superficies que el método de deposición como se describe a continuación. Las superficies semiconductoras o discos de medios magnéticos de

silíce, vidrio, metal u óxido de metal, o carbono pueden tener contaminantes eliminados por el procedimiento de la invención. En el método descrito anteriormente, el contaminante se puede eliminar de un disco poniendo en contacto el disco con la composición de limpieza y recuperando el disco de la composición de limpieza.

5 En otra realización más, el presente método también proporciona métodos para eliminar contaminantes de un producto, pieza, componente, sustrato o cualquier otro artículo o parte del mismo, poniendo en contacto el artículo con una composición de limpieza de la presente descripción. Tal como se menciona en la presente memoria, el término "artículo" se refiere a todos dichos productos, piezas, componentes, sustratos y similares y, además, pretende referirse a cualquier superficie o parte de la misma.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "contaminante" pretende referirse a cualquier material o sustancia no deseada presente en el artículo, incluso si dicha sustancia se coloca en el artículo intencionalmente. Por ejemplo, en la fabricación de dispositivos semiconductores, es común depositar un material fotorresistente sobre un sustrato para formar una máscara para la operación de grabado y posteriormente eliminar el material fotorresistente del sustrato. El término "contaminante", como se usa en la presente memoria, pretende cubrir y abarcar dicho material fotorresistente. Los aceites y grasas basados en hidrocarburos y el ftalato de dioctilo son ejemplos de los  
15 contaminantes que se pueden encontrar en los discos recubiertos con carbono.

En una realización, el método de la invención comprende poner en contacto el artículo con una composición de limpieza de la invención, en un método de desengrasado por vapor y limpieza con disolvente. En una de tales realizaciones, los métodos de desengrasado por vapor y de limpieza con disolvente consisten en exponer un artículo, preferiblemente a temperatura ambiente, a los vapores de una composición de limpieza a ebullición. Los  
20 vapores que se condensan sobre el objeto tienen la ventaja de proporcionar una composición de limpieza destilada relativamente limpia para eliminar la grasa u otra contaminación. Tales procedimientos tienen así una ventaja adicional en cuanto que la evaporación final de la presente composición de limpieza del objeto deja relativamente poco residuo en comparación con el caso en el que el objeto simplemente se lava en una composición de limpieza líquida.

25 En otra realización, para aplicaciones en las que el artículo incluye contaminantes que son difíciles de eliminar, el método de la invención implica elevar la temperatura de la composición de limpieza por encima de la temperatura ambiente o a cualquier otra temperatura que sea efectiva en dicha aplicación para mejorar sustancialmente la acción de limpieza de la composición de limpieza. En una de tales realizaciones, tales procedimientos también se usan generalmente para operaciones de líneas de montaje de gran volumen en las que la limpieza del artículo,  
30 particularmente piezas y montajes, debe realizarse de manera eficiente y rápida.

En una realización, los métodos de limpieza de la presente descripción comprenden sumergir el artículo a limpiar en una composición de limpieza líquida a una temperatura elevada. En otra realización, los métodos de limpieza de la presente descripción comprenden sumergir el artículo a limpiar en la composición de limpieza líquida  
35 aproximadamente en el punto de ebullición de la composición de limpieza. En una de tales realizaciones, esta etapa elimina una cantidad sustancial del contaminante objetivo del artículo. En otra realización más, esta etapa elimina una parte principal del contaminante objetivo del artículo. En una realización, a esta etapa le sigue la inmersión del artículo en una composición limpiadora recién destilada, que está a una temperatura inferior a la temperatura de la composición limpiadora líquida en la etapa de inmersión precedente. En una de tales realizaciones, la composición de limpieza recién destilada está a aproximadamente temperatura ambiente. En otra realización más, el método  
40 también incluye la etapa de poner en contacto el artículo con vapor relativamente caliente de la composición de limpieza exponiendo el artículo a los vapores que se elevan desde la composición de limpieza caliente/en ebullición asociada con la primera etapa de inmersión mencionada. En una de tales realizaciones, esto da como resultado la condensación del vapor de la composición de limpieza sobre el artículo. En ciertas realizaciones preferidas, el artículo se puede pulverizar con una composición de limpieza destilada antes del aclarado final.

45 Está contemplado que numerosas variedades y tipos de equipos de desengrasado de vapor sean adaptables para su uso en relación con los métodos presentes. Un ejemplo de tal equipo y su operación se describe en la patente de EE.UU. nº 3.085.918. El equipo descrito en este documento incluye un depósito de ebullición para contener una composición de limpieza, un depósito limpio para contener la composición de limpieza destilada, un separador de agua y otros equipos auxiliares.

50 Los presentes métodos de limpieza también pueden comprender una limpieza en frío en la que el artículo contaminado se sumerge en la composición de limpieza fluida de la presente descripción en condiciones ambientales o de temperatura ambiente o se limpia bajo tales condiciones con trapos u objetos similares empapados en la composición de limpieza.

### Ejemplos

55 Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

## Ejemplo 1: Presiones del punto de rocío y punto de burbuja para mezclas de MPHE y t-DCE

Las presiones del punto de rocío y del punto de burbuja para las composiciones descritas en la presente memoria se calcularon a partir de las propiedades termodinámicas medidas y calculadas. El intervalo cercano al azeótropo se indica mediante la concentración mínima y máxima de MPHE (porcentaje en moles, % en moles) para el cual la diferencia en las presiones del punto de rocío y del punto de burbuja es menor o igual al 3%, basado en la presión del punto de burbuja. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Temperatura, °C	Composiciones casi azeótropas, % en moles de MPHE	
	Mínimo	Máximo
0	0,1	2,3
20	0,1	3,2
47,6-47,9 *	0,1	4,7
60	0,1	5,2
100	0,1	6,9
140	0,1	8,6
160	0,1	9,7

\* - a 1 atm. (101 kPa) de presión.

## Ejemplo 2 - Mezclas similares a azeótropos de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno

Se utilizó un aparato ebulómetro para determinar el intervalo de tipo azeótropo de las mezclas de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno. El aparato consistía en un matraz con termopar, manta calefactora y refrigerante. Una boca lateral del matraz estaba equipada con un septum de caucho para permitir la adición de un componente en el matraz. Inicialmente, el matraz contenía 100% de trans-1,2-dicloroetileno, y el líquido se calentó gradualmente hasta reflujo y la temperatura de ebullición se registró con una precisión de 0,1°C. Las adiciones de MPHE se hicieron en el matraz a través de la boca lateral, en incrementos de aproximadamente 1 o 2% en peso. Cada vez que se hizo una adición de MPHE, la temperatura de ebullición del matraz se dejó estabilizar y luego se registró. El MPHE se añadió a la mezcla de trans-1,2-dicloroetileno en el matraz hasta que estuvo presente una composición de aproximadamente 50% en peso de MPHE y 50% en peso de trans-1,2-dicloroetileno. Un experimento similar comenzó con 100% de MPHE en el matraz y luego se añadió trans-1,2-dicloroetileno al matraz en incrementos, de nuevo hasta 50% de MPHE y 50% de trans-1,2-dicloroetileno. De esta forma, se obtuvieron las temperaturas de ebullición de las mezclas de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno de 0 a 100%. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

10

15

20

Tabla 2

% en moles de trans-1,2-dicloroetileno	% en moles de MPHE	Temperatura (°C)
100	0	48,9
99,4	0,6	48,5
98,7	1,3	48,3
98,1	1,9	48,3
97,5	2,5	48,3
96,9	3,1	48,4
96,3	3,7	48,6
95,7	4,3	48,4
95,2	4,8	48,4
94,6	5,4	48,4
94,0	6,0	48,5
93,5	6,5	48,7
92,9	7,1	48,6

ES 2 677 971 T3

% en moles de trans-1,2-dicloroetileno	% en moles de MPHE	Temperatura (°C)
92,4	7,6	48,8
91,8	8,2	48,9
91,3	8,7	48,8
90,8	9,2	48,9
90,3	9,7	48,9
89,7	10,3	49,0
89,2	10,8	49,0
88,7	11,3	49,1
88,2	11,8	49,0
87,7	12,3	49,1
87,3	12,7	49,2
86,8	13,2	49,4
86,3	13,7	49,2
85,8	14,2	49,4
85,4	14,6	49,4
84,9	15,1	49,4
84,4	15,6	49,4
84,0	16,0	49,6
83,6	16,4	49,6
83,1	16,9	49,5
82,7	17,3	49,6
82,2	17,8	49,5
81,8	18,2	49,7
81,4	18,6	49,8
81,0	19,0	49,8
80,6	19,4	49,8
80,1	19,9	49,8
79,7	20,3	49,8
79,3	20,7	50,0
79,3	20,7	49,7
79,0	21,0	49,9
78,9	21,1	50,0
78,7	21,3	49,8
78,6	21,4	50,1
78,4	21,6	49,9
78,2	21,8	50,1
78,0	22,0	49,9
77,7	22,3	50,0
77,3	22,7	50,0

ES 2 677 971 T3

% en moles de trans-1,2-dicloroetileno	% en moles de MPHE	Temperatura (°C)
77,0	23,0	50,0
76,6	23,4	50,1
76,2	23,8	50,1
75,8	24,2	50,3
75,4	24,6	50,3
74,9	25,1	50,3
74,5	25,5	50,3
74,0	26,0	50,5
73,5	26,5	50,4
73,0	27,0	50,5
72,5	27,5	50,5
71,9	28,1	50,7
71,3	28,7	50,8
70,7	29,3	50,8
70,1	29,9	50,8
69,5	30,5	51,1
68,8	31,2	51,1
68,1	31,9	51,3
67,3	32,7	51,3
66,6	33,4	51,7
65,7	34,3	51,6
64,9	35,1	51,8
64,0	36,0	52,1
63,0	37,0	52,3
62,1	37,9	52,5
61,0	39,0	52,8
59,9	40,1	53,1
58,7	41,3	53,7
57,5	42,5	54,0
56,1	43,9	54,3
54,7	45,3	54,8
53,2	46,8	55,3
51,6	48,4	55,6
49,9	50,1	56,7
48,0	52,0	57,6
46,0	54,0	58,5
43,9	56,1	59,2
41,6	58,4	61,2
39,0	61,0	62,9

% en moles de trans-1,2-dicloroetileno	% en moles de MPHE	Temperatura (°C)
36,3	63,7	64,9
33,2	66,8	67,2
29,9	70,1	71,0
26,2	73,8	76,2
22,1	77,9	81,6
17,6	82,4	88,2
12,4	87,6	92,5
6,6	93,4	105,7
0,0	100	111,1

Las composiciones que tienen una temperatura de ebullición menor que el punto de ebullición de cada componente puro se consideraron como evidencia de un comportamiento similar a un azeótropo. Para las mezclas de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno, se encontró que este intervalo de tipo azeótropo era aproximadamente de 0,6% en moles de MPHE a aproximadamente 8,7% en moles de MPHE.

5 Ejemplo 3 - Azeótropo de MPHE y 1,2-trans-dicloroetileno

Se preparó una mezcla que contenía 2,4% en moles de MPHE y 97,6% en moles de 1,2-trans-dicloroetileno (t-DCE). La mezcla se destiló en una columna de destilación Oldershaw de 5 platos a 1 atmósfera de presión usando una proporción de reflujo a separación de 10:1. Las temperaturas de la cabeza y del matraz se leyeron directamente a 1°C. Se tomaron muestras de destilado a intervalos de 30 minutos a lo largo de la destilación para la determinación de la composición mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10

Tabla 3

Corte de destilación (% vol)	Temperatura (°C)		Composición destilada	
	Cabeza	Matraz	MPHE (% en moles)	t-DCE (% en moles)
0	46	47	2,4%	97,6%
10	46	47	1,0%	99,0%
20	46	47	0,8%	99,2%
30	46	47	0,9%	99,1%
40	46	47	1,0%	99,0%
50	46	47	1,0%	99,0%
60	46	48	1,1%	98,9%
80	46	48	1,7%	98,3%
Final de destilación			7,7%	92,3%

Durante toda la destilación, especialmente entre los cortes al 10% y al 60%, las temperaturas de destilación y las composiciones permanecieron notablemente constantes, lo que indica la presencia de un azeótropo. En promedio, se observó la composición de  $1,0 \pm 0,1\%$  en moles de MPHE y  $99,0 \pm 0,1\%$  en moles de 1,2-trans-dicloroetileno.

15 Ejemplo 4: Uso como agente de limpieza

Las composiciones azeotrópicas de fluidos fluorados e hidroclorocarburos, tales como 1,2-trans-dicloroetileno son a menudo útiles como agentes de limpieza. El hidroclorocarburo tiene la capacidad de disolver aceites, pero puede ser inflamable y, por lo tanto, no deseable en algunas situaciones. El 1,2-trans-dicloroetileno es inflamable. El fluido fluorado a menudo no es inflamable, pero no disolverá aceites hidrocarbonados. Si se determina que mezclas de los dos no son inflamables, son especialmente útiles.

20

Se preparó una composición azeotrópica de aproximadamente 96,5% en peso de 1,2-trans-dicloroetileno y 3,5% de MPHE, y se realizó la prueba del punto de inflamación de la copa cerrada. La mezcla resultó ser no inflamable.

5 La mezcla azeotrópica se usó para eliminar el aceite de piezas como se describe en el ejemplo a continuación. La mezcla se calentó a ebullición en un vaso de precipitados. Se recubrieron con aceite mineral probetas de aluminio previamente pesadas (tamaño aproximadamente 2"x 3", 5 cm x 7,5 cm) con aceite mineral. Las probetas se volvieron a pesar, y se sumergieron en el disolvente en ebullición durante 5 minutos. Las probetas se retiraron del disolvente, se dejaron secar al aire durante 1 minuto y pesaron una última vez. El experimento se repitió usando fluido de silicona Dow Corning 200 (10.000 cSt) como suciedad. El % de suciedad eliminada se calculó para demostrar la eficacia de limpieza. La tabla 4 muestra los resultados del experimento.

Tabla 4. % de suciedad eliminada con la mezcla azeotrópica de MPHE y t-DCE

Probeta	Peso de probeta limpia (g)	Peso de probeta contaminada (g)	Peso de probeta después de la limpieza (g)	% de suciedad eliminada
1-Aceite mineral	29,7392	29,7695	29,7392	100
2-Aceite mineral	30,9008	30,9408	30,9010	99,5
3-Aceite mineral	33,3787	33,4021	33,3788	99,6
			Media	99,7
1-Fluido de silicona	33,3794	33,4960	33,3795	100
2-Fluido de silicona	30,9052	31,0526	30,9045	100
3-Fluido de silicona	29,7416	29,8525	29,7416	100
			Media	100

10 Como se ha mostrado antes, la mezcla azeotrópica es muy efectiva para eliminar el aceite mineral y el fluido de silicona.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición azeotrópica o similar a azeótropo que comprende de 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno y trans-1,2-dicloroetileno, teniendo dicha composición una diferencia de presión de punto de rocío y presión de punto de burbuja que es menor o igual a 3%, basado en la presión del punto de burbuja.
2. La composición similar a azeótropo de la reivindicación 1, que comprende de 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 14,5 kPa (2,11 psia) a 1,433 MPa (207,8 psia), a una temperatura de 0°C a 160°C.
- 10 3. La composición similar a azeótropo de la reivindicación 1, en la que dicha composición consiste en 0,1 por ciento en moles a 9,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 14,5 kPa (2,11 psia) a 1,433 MPa (207,8 psia), a una temperatura de 0°C a 160°C.
4. La composición similar a azeótropo de la reivindicación 1, que comprende de 0,1 por ciento en moles a 4,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 47,6°C a 47,9°C.
- 15 5. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, que comprende 1,0 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 46°C.
6. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, que consiste en 1,0 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 46°C.
- 20 7. La composición de tipo azeótropo de la reivindicación 1, que comprende de 0,6 por ciento en moles a 8,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 48,3°C a 48,5°C.
8. La composición de la reivindicación 1, que consiste en 0,6 por ciento en moles a 8,7 por ciento en moles de éteres de metil-perfluorohepteno, y trans-1,2-dicloroetileno, que tiene una presión de vapor de 1 atm (101 kPa), a una temperatura de 48,3°C a 48,5°C.
- 25 9. un método para eliminar residuos de una superficie de un artículo que comprende:
- a. poner en contacto dicha superficie con una composición que comprende una composición azeotrópica o similar a azeótropo de la reivindicación 1; y
- 30 b. recuperar dicha superficie de la composición.
10. El método de la reivindicación 9, en donde dicha composición comprende además un propulsor.
11. El método de la reivindicación 10, en donde dicho propulsor está compuesto de aire, nitrógeno, dióxido de carbono, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, trifluoroetano, tetrafluoroetano, pentafluoroetano, hidrocarburos o éter dimetílico o combinaciones de los mismos.
- 35 12. El método de la reivindicación 9, en donde dicha composición comprende además al menos un tensioactivo.
13. El método de la reivindicación 9, en donde dicho contacto se realiza por desengrasado por vapor.
14. El método de la reivindicación 13, en donde dicho desengrasado por vapor se realiza:
- a. llevando a ebullición la composición; y
- 40 b. exponiendo el artículo a los vapores de dicha composición.