

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 946**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C11D 3/43 | (2006.01) |
| C07C 21/18 | (2006.01) |
| C07C 17/25 | (2006.01) |
| C11D 11/00 | (2006.01) |
| C11D 7/26 | (2006.01) |
| C11D 7/30 | (2006.01) |
| C11D 7/50 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/US2012/052237**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052212**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12838932 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2785823**

54 Título: **Composiciones y métodos de limpieza**

30 Prioridad:

06.10.2011 US 201161543881 P
02.12.2011 US 201161566579 P
23.08.2012 US 201213593433

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
Patent Services M/S AB/2B, 101 Colombia Road,
P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

BASU, RAJAT S.;
COOK, KANE D.;
HULSE, RYAN;
MERCIER, DIANA;
KNOPECK, GARY M.;
WHITCOMB, TODD y
PAONESSA, MARTIN R.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 687 946 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 y métodos de limpieza

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para la limpieza de precisión al poner en contacto un espacio estrecho de un sustrato con una composición que comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y a continuación eliminar la composición del sustrato, en el que el espacio estrecho tiene un diámetro máximo que es inferior a 0,2 mm y en el que dicha composición tiene una tensión superficial de no más de 16 dinas/cm y un valor de Kauri-Butanol de no menos de 25.

Antecedentes de la invención

15 Se han utilizado una variedad de composiciones de disolventes para aplicaciones de limpieza, tales como limpieza en seco, limpieza de placas de circuitos impresos, desengrase de metales, limpieza de precisión de componentes aeroespaciales, limpieza de dispositivos médicos y limpieza de espacios pequeños o confinados. Por ejemplo, se conocen composiciones disolventes-tensioactivas basadas en 1,1,2-triclorotrifluoroetano ("CFC-113"). Sin embargo, de conformidad con el Protocolo de Montreal, las preocupaciones ambientales condujeron a la eliminación del CFC-20 113 en 1996 para los sistemas basados en CFC. Muchos usuarios adoptaron mezclas azeotrópicas de HCFC-225 (dicloropentafluoropropano) y HCFC-141b con alcoholes como sustituto. Sin embargo, estos compuestos también tienen potencial de agotamiento del ozono. Como resultado, el 141b se eliminó gradualmente y actualmente el HCFC-225 se está eliminando poco a poco.

25 Posteriormente, se han introducido muchos disolventes y tecnologías alternativas en el mercado y la industria, en general, ha experimentado un cambio tremendo. Una descripción detallada de muchos de estos sustitutos se puede encontrar en "Handbook for Critical Cleaning". Véase Handbook for Critical Cleaning, ed. Barbara y Ed Kanegsberg, 2ª Edición, CRC Press, FL, 2011, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento como referencia.

30 Las tecnologías actuales de limpieza se pueden dividir en algunas categorías principales, tales como disolventes, acuosas, semi-acuosas y sin compuestos orgánicos halogenados, que incluyen los denominados flujos "no limpios". La limpieza con disolvente ha incluido varios hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, hidrofloreéteres y muchos otros, y mezclas de estos materiales con alcoholes y otros compuestos. La limpieza acuosa generalmente implica el uso de agua con diversos detergentes. La limpieza semi-acuosa generalmente implica la eliminación de manchas con disolventes a base de terpenos o cítricos y a continuación lavar estos materiales con agua. Cada una de estas 35 alternativas de limpieza tiene desventajas, y ninguna de ellas ha logrado un uso generalizado en muchas aplicaciones, lo que era una ventaja del CFC-113 antes de reconocer sus problemas ambientales.

40 Con las placas de circuitos impresos, por ejemplo, ha surgido un nuevo problema que dificulta la limpieza con dichos disolventes. A medida que avanza la tecnología en el diseño de las placas de circuitos impresos, el espaciado entre líneas se hace más estrecho, los componentes se confinan más próximos a las placas y se utilizan más dispositivos de montaje en superficie. Las técnicas de limpieza semi-acuosa y acuosa fueron favorecidas inicialmente para reemplazar los CFC debido a su falta de inflamabilidad, bajo precio y disponibilidad. Sin embargo, con los avances en el diseño de placas de circuitos impresos, se ha hecho evidente que la tensión superficial relativamente alta del agua dificulta la penetración en espacios más estrechos. La naturaleza corrosiva del agua también puede ser problemática. Además, el secado consume mucha energía y la eliminación de aguas residuales dificulta la 45 operación. En el caso de las técnicas semi-acuosas, se producen los mismos problemas mencionados anteriormente, y además el olor y la inflamabilidad también son problemas a los que los usuarios deben enfrentarse.

50 Existen problemas similares con los materiales de limpieza que tienen espacios estrechos o confinados, como roscas de tornillo, áreas de espacio reducido, orificios sin salida, canales pequeños y cualquier otra área que tenga acceso restringido. En general, se requiere una limpieza de espacio confinado en varias áreas, como la limpieza de precisión de metales, componentes electrónicos y médicos y plásticos.

55 Para la limpieza en seco, el secado y el desplazamiento de agua, se requieren tensioactivos que, junto con el disolvente elegido, confieran a las composiciones de limpieza una serie de propiedades distintas y difíciles de alcanzar. Para la eliminación del aceite de las piezas mecanizadas, el tensioactivo ayudará preferiblemente a la eliminación de las manchas que, de otro modo, solo serían escasamente solubles en dichos disolventes. Además, el desplazamiento del agua requiere un agente tensioactivo que no cause la formación de una emulsión estable con agua. Los solicitantes han llegado a apreciar que los disolventes de olefina halogenados en general, y las cloro-60 fluoro-olefinas en particular, presentan la dificultad adicional de identificar combinaciones de dichos disolventes y tensioactivos que no solo poseen la solvencia deseada y otras propiedades, sino que también exhiben un nivel aceptable de estabilidad ya que generalmente se entiende que las olefinas son reactivas, especialmente en comparación con muchos disolventes usados previamente.

65

El documento WO 2010/062572 se refiere a una mezcla de tipo azeótropo que consiste esencialmente en clorotrifluoropropeno y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un alcohol C₁-C₃, un hidrocarburo C₅-C₆, un hidrocarburo halogenado, metilal, metil acetona, agua, nitrometano y combinaciones de los mismos. El documento WO 2010/085399 se refiere a composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos que comprenden E 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno e isopropanol, y a sus usos. El documento WO 2009/089511 se refiere a diversos usos de alquenos fluorados, particularmente HFO-1234 y HFCO-1233zd en una variedad de aplicaciones, que incluyen refrigeración, espumas, agentes de soplado, aerosoles, propelentes, composiciones de disolventes, agentes de extinción y supresión de incendios, agentes de extracción y deposición de catalizador. El documento WO 2011/019350 se refiere a composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos que comprenden 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) y 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123). El documento WO 2012/024252 se refiere a composiciones que comprenden una mezcla de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233zd) y 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC 141b). El documento WO 2012/069867 se refiere a composiciones, preferiblemente azeótropos o composiciones similares a azeótropos que comprenden 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y clorotrifluoropropeno, particularmente 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) y sus usos. El documento WO 2012/068572 se refiere a una mezcla de tipo azeótropo que consiste esencialmente en una mezcla azeotrópica binaria que consiste esencialmente en trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (trans-HFO-1233zd) y un segundo componente seleccionado del grupo que consiste en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze), y combinaciones de estos y diversos usos de los mismos. El documento WO 98/59105 se refiere a un tensioactivo fluorado para su uso con disolventes halocarbonados e hidrofluoroéteres.

En consecuencia, existe una necesidad en la técnica de nuevos disolventes de limpieza que puedan abordar uno o más de los problemas anteriores.

Sumario de la invención

En la presente invención se proporciona un método para la limpieza de precisión al poner en contacto un espacio estrecho de un sustrato con una composición que comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y a continuación eliminar la composición del sustrato, donde el espacio estrecho tiene un diámetro máximo que es inferior a 0,2 mm y en el que dicha composición tiene una tensión superficial no superior a 16 dinas/cm y un valor de Kauri-Butanol de no menos de 25. En una realización, la composición consiste en trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La composición puede comprender además uno o más de agua, un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, un halocarbono, un alcohol, un tensioactivo, una cetona, un éster, un éter o un acetal. La composición puede comprender además un alcohol, en el que el método sirve para limpiar con precisión una placa de circuito impreso y en el que el alcohol se proporciona en una cantidad de entre el 0,1 y el 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. El alcohol puede seleccionarse entre metanol, etanol, isopropanol y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de la presente solicitud se pueden usar en una variedad de aplicaciones. En un aspecto, dicha(s) composición(es) se usa(n) en un método para limpiar un sustrato que comprende las etapas de poner en contacto el sustrato con una cantidad eficaz de la composición proporcionada en este documento y a continuación eliminar la composición del sustrato. Este método puede llevarse a cabo, en el que la composición comprende además uno o más codisolventes o coagentes, tales como los identificados en este documento.

Las ventajas y realizaciones adicionales serán evidentes para un experto en la materia, en base a la divulgación proporcionada en este documento.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra la configuración utilizada para probar la estabilidad de 1233zd.

La Figura 2 es una imagen de diferentes metales después de calentar a reflujo con 1233zd durante 100 horas.

La Figura 3 ilustra la capacidad de limpieza comparativa de percloroetileno, 1233zd(E) y 1233zd (Z) en la eliminación de aceite Mobile 600W, como se expone en el Ejemplo 16.

La Figura 4 ilustra la capacidad de limpieza comparativa de percloroetileno, tricloroetileno, 50 % en peso de trans-dicloroetileno + 50 % en peso de HFE-7100, 53 % de 43-10mee + 43 % de dicromato de etilo + 4 % de metanol, 1233zd(E) y 1233zd (Z) en eliminar aceite de corte usado, como se expone en el Ejemplo 17.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para la limpieza de precisión al poner en contacto un espacio estrecho de un sustrato con una composición que comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y a continuación eliminar la composición del sustrato, en el que el espacio estrecho tiene un diámetro máximo que es inferior a 0,2 mm y en el que dicha composición tiene una tensión superficial de no más de 16 dinas/cm y un valor de Kauri-Butanol de no menos de 25.

El término HCFO-1233zd se usa en el presente documento genéricamente para referirse a 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans. Los términos "cis HCFO-1233zd" y "trans HCFO-1233zd" se usan en este documento para describir las formas cis y trans del 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, respectivamente. El término "HCFO-1233zd" por lo tanto incluye dentro de su alcance cis HCFO-1233zd, trans HCFO-1233zd, y todas las combinaciones y mezclas de estos.

Los sustratos no limitantes destinados para el uso con las presentes composiciones incluyen: algodón, poliéster, nailon, rayón, seda, lana, felpa, piel sintética, tapicería, terciopelo, tafetán, pana, tweed, gamuza, gamuza, cuero y diversos tipos de materiales utilizados en la industria de la confección; metales, como acero, acero inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio, cobre y latón; superficies de vidrio y cerámica, tales como vidrio de borosilicato y alúmina no vidriada; sílice, tal como obleas de silicio; alúmina cocida; y similares. Los sustratos adicionales incluyen plásticos y elastómeros que incluyen, entre otros, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), nailon, policarbonato, polipropileno, polieterimida, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno de alto impacto, acrílico, Viton[®]B, epíclorohidrina, Buna N, caucho de butilo, poliuretano 390, neopreno, silicona, y Kalrez[®].

Las composiciones descritas en este documento pueden usarse como disolvente para limpiar varias manchas de dichos sustratos, incluidos, a modo no taxativo, manchas a base de agua, aceite mineral, fundentes basados en colofonia, aceites de silicona, lubricantes, aceites a base de refrigerante, aceite de bomba de vacío, aceite de corte, fundente de soldadura, etc. Los métodos para eliminar dichas manchas, en términos generales, incluyen limpieza en seco, limpieza, desengrasado por vapor, pulverización u otros medios identificados en el presente documento o conocidos de otro modo en la técnica.

Aplicación de limpieza industrial

Después de extensos estudios, pruebas y análisis, los solicitantes determinaron que el rendimiento de HCFO-1233zd(E) se compara bastante favorablemente con los disolventes existentes, como CFC-113, lo que lo convierte en un excelente sustituto, a la vez que proporciona propiedades ambientales drásticamente superiores. De hecho, HCFO-1233zd(E) tiene un punto de ebullición ligeramente inferior a CFC-113, lo que le proporciona una ventaja en ciertas aplicaciones donde se requiere una evaporación más rápida. Otra ventaja de HCFO-1233zd(E) es su alto calor de vaporización. Debido al alto calor de vaporización, se vaporiza lentamente incluso cuando se usa a temperaturas superiores al punto de ebullición del material. Es importante destacar que 1233zd(E) tiene una tensión superficial muy baja de 12,7 dinas/cm y un valor de Kauri-Butanol de 25. Como resultado, es excelente para usar en aplicaciones de limpieza. En particular, y como se demuestra en el presente documento, es excelente para usar en aplicaciones donde existe la necesidad de penetrar en espacios estrechos, por ejemplo, debajo de montajes superficiales de placas de circuitos impresos, roscas de tornillos, áreas de espacio reducido, orificios sin salida, canales pequeños y cualquier otra área que tenga acceso restringido. En el presente documento se describe un espacio confinado o estrecho, tal como se usa de acuerdo con la presente invención, que puede incluir un espacio que tiene un diámetro o distancia máxima entre dos paredes de menos de 1 cm, en ciertos aspectos de menos de 1 mm. La presente invención se refiere a espacios estrechos que tienen un diámetro máximo de menos de 0,5 mm, y en aspectos adicionales, de menos de 0,2 mm.

La presente invención proporciona composiciones de disolvente y un método para la limpieza de precisión de artículos o porciones de artículos que tienen espacios estrechos o confinados. En algunas de dichas realizaciones, se prefiere que el disolvente o la composición limpiadora comprenda trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y al menos un codisolvente en cantidades efectivas para proporcionar a dicha composición una tensión superficial no superior a aproximadamente 16 dinas/cm, y aún más preferiblemente no superior a aproximadamente 15 dinas/cm. En ciertas de dichas realizaciones, la composición tiene una tensión superficial no superior a aproximadamente 14 dinas/cm e incluso más preferiblemente no superior a aproximadamente 13 dinas/cm.

En ciertas realizaciones preferidas, la presente invención proporciona un método para la limpieza de precisión de artículos o partes de artículos que tienen espacios estrechos o confinados en los que el disolvente o la composición de limpieza comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y al menos un co-disolvente en cantidades efectivas para proporcionar a dicha composición un valor de Kauri-Butanol de al menos aproximadamente 50, más preferiblemente de al menos aproximadamente 40 dinas/cm, más preferiblemente de al menos aproximadamente 30 dinas/cm. En algunas de dichas realizaciones, la composición tiene un valor de Kauri-Butanol de acuerdo con los valores preferidos mencionados en este documento y al mismo tiempo una tensión superficial según uno de los valores preferidos mencionados en este documento.

Las composiciones de la presente invención, en ciertos aspectos, pueden incluir el compuesto de disolvente solo, particularmente HCFO-1233zd(E) donde se requiere la penetración de un espacio estrecho o una limpieza de precisión. Sin embargo, en ciertas aplicaciones, se puede usar un codisolvente o coagente, que se puede adaptar específicamente para uno o más de los usos proporcionados en este documento. Los coagentes o codisolventes pueden incluir, entre otros, uno o más hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, halocarbonos (incluidos halocarbonos fluorados, bromados y/o clorados, por ejemplo, bromuro de n-propilo y trans-1, 2-dicloroetileno), alcoholes (incluidos alcoholes C₁-C₅), tensioactivos, cetonas, ésteres y éteres acetales. Los codisolventes y

coagentes adicionales serán fácilmente evidentes para un experto en la materia, en particular, aunque no exclusivamente, en base a los usos identificados en este documento.

5 En las aplicaciones de placas de circuitos impresos, el coagente/codisolvente puede ser un alcohol. El alcohol puede proporcionarse en cualquier cantidad efectiva o suficiente para facilitar las aplicaciones de limpieza discutidas en este documento. Como se usa en el presente documento, los términos "alcohol" o "codisolventes de alcohol" incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que contienen alcohol que son solubles en HCFO-1233zd(E). Dichos alcoholes pueden incluir, en ciertas realizaciones no limitantes, uno o más restos de carbono alifático de cadena lineal o ramificada que tienen entre 1 y 5 átomos de carbono. En realizaciones adicionales, los alcoholes pueden incluir entre 1 y 3 carbonos. En incluso otras realizaciones, los alcoholes incluyen metanol, etanol, isopropanol, isómeros o combinaciones de los mismos.

15 La cantidad efectiva de alcohol puede incluir cualquier cantidad, tal como la anterior, donde las composiciones de alcohol disolvente de la invención limpian y/o desplazan la suciedad de una amplia gama de sustratos, tales como placas de circuitos impresos. Con este fin, la cantidad efectiva puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación y será fácilmente evidente para los expertos en la técnica. En un aspecto, la cantidad efectiva de disolvente y alcohol co-disolvente usado puede ser cualquier cantidad para eliminar suciedad o residuos de la superficie del sustrato a limpiar. Una cantidad efectiva de alcohol es cualquier cantidad que se necesite para la capacidad de repeler la suciedad del HCFO-1233zd en cualquier medida. A modo de ejemplo no limitante, la cantidad de alcohol utilizada puede ser cualquier cantidad entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 50 por ciento en peso o aproximadamente el 1 y aproximadamente el 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

25 La manera de poner en contacto el sustrato con la composición de acuerdo con lo anterior no es crítica y puede variar ampliamente. Por ejemplo, el sustrato puede sumergirse en un recipiente de la composición o el sustrato puede pulverizarse con la composición en una pulverización en aerosol, o aplicarse de otra manera usando métodos conocidos en la técnica. Se prefiere la inmersión completa del sustrato, aunque no de forma limitante, porque asegura el contacto entre todas las superficies expuestas del sustrato y la composición. Se puede usar cualquier método que pueda proporcionar dicho contacto. Normalmente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 10 minutos a 30 minutos, pero este tiempo no es crítico y se pueden usar tiempos más largos si se desea.

35 La temperatura de contacto también puede variar ampliamente dependiendo del punto de ebullición de las composiciones. En general, la temperatura es igual o inferior a aproximadamente dicho punto de ebullición. Después de la etapa de contacto, el sustrato se elimina del contacto con la composición y la eliminación de la composición que se adhiere a las superficies expuestas del sustrato se efectúa por cualquier medio convencional tal como la evaporación.

40 En general, la eliminación o evaporación de la composición se efectúa en menos de aproximadamente 30 segundos, preferiblemente menos de aproximadamente 10 segundos. Ni la temperatura ni la presión son críticas. Se puede emplear presión atmosférica o subatmosférica y se pueden usar temperaturas superiores e inferiores al punto de ebullición de HCFO-1233zd. Opcionalmente, se pueden incluir tensioactivos adicionales en la composición global según se desee.

45 Los siguientes son ejemplos de la invención y no deben interpretarse como limitantes.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1

50 El rendimiento de la composición de disolvente-tensioactivo de la invención en el desplazamiento de agua se evaluó colocando 35 ml del disolvente 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (en un aspecto el isómero cis y en otro aspecto, el isómero trans) que contiene 5000 ppm en peso de tensioactivo Soft-Kleen[®] de ADCO, Inc. A continuación, se introdujeron muestras especialmente preparadas con manchas típicas solubles en agua de DLI y el recipiente se agitó durante un período de 30 minutos. Al finalizar el ciclo, se observó una cantidad significativa de eliminación de suciedad de las muestras para composiciones que contienen trans-1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno y para aquellas que contienen cis-1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Ejemplo de referencia 2

60 El experimento del Ejemplo 1 se repitió con Top Cat[®] de ADCO, Inc., otro tensioactivo disponible en el mercado. Los resultados mostraron una eliminación significativa de la suciedad de las muestras.

Ejemplo de referencia 3

65 El experimento del Ejemplo 1 se repite pero usando aproximadamente el 2 % de metanol en lugar del tensioactivo y los resultados muestran de forma similar una eliminación significativa de la suciedad de las muestras.

Ejemplo de referencia 4

El experimento del Ejemplo 1 se repite con un tensioactivo de nonilfenol etoxilado y los resultados muestran una eliminación significativa de la suciedad.

Ejemplo de referencia 5

El experimento del Ejemplo 1 se repite con un agente tensioactivo no iónico de dodecilbenceno sulfónico y los resultados muestran una eliminación significativa de la suciedad.

Ejemplo de referencia 6

El experimento del Ejemplo 1 se repite con una mezcla de ácido dodecilbenceno sulfónico y noliifenol etoxilado y los resultados muestran una eliminación significativa de la suciedad.

Ejemplo 7

Algunas de las propiedades de 1233zd(E), junto con las propiedades correspondientes de otros disolventes existentes que se usan en la actualidad, se muestran a continuación. Después de extensos estudios, pruebas y análisis, se encontró que el rendimiento de 1233zd(E) se compara bastante favorablemente con CFC-113, lo que lo convierte en un excelente sustituto de CFC-113, a la vez que proporciona propiedades ambientales drásticamente superiores. Además, el hecho de que 1233zd tenga un punto de ebullición ligeramente inferior a CFC-113 es ventajoso en ciertas aplicaciones.

Una de estas ventajas es el alto calor de vaporización de 1233zd(E). Debido a que tiene un alto calor de vaporización, se vaporiza lentamente incluso cuando se usa a temperaturas superiores al punto de ebullición del material. Contrariamente a la percepción de que el disolvente se evaporará fácilmente a temperatura ambiente, se ha encontrado que si el disolvente se vierte en un vaso de precipitados a temperatura ambiente alrededor de 25 °C, el disolvente tarda bastante en evaporarse. Sin embargo, debido a la mayor presión de vapor, tiene que envasarse y manejarse de manera diferente.

Su punto de ebullición más bajo también puede ser una ventaja en muchas aplicaciones donde se requerirá una evaporación más rápida. Además de ser completamente no inflamable, 1233zd(E) tiene una tensión superficial muy baja (aproximadamente 12,7 dinas/cm) y un valor de Kauri-Butanol de 25, lo que le proporciona un equilibrio en la capacidad de penetración (baja tensión superficial, en comparación con el agua a 72,1 dinas/cm) y poder disolvente (Kauri-Butanol, en comparación con CFC-113 a 32). Estas cualidades lo convierten en un excelente candidato para convertirse en el nuevo caballo de batalla de disolventes respetuoso con el medio ambiente, especialmente en aplicaciones donde existe la necesidad de penetrar espacios estrechos. Una comparación de 1233zd(E) con otros disolventes usados habitualmente se muestra en la Tabla 1 a continuación. En la tabla, se utiliza Perc como abreviatura de perchloroetileno.

Tabla 1. Propiedades físicas seleccionadas de los disolventes

| | 1233zd | HFC 43-10mee | HFE-7100 | HCFC-225 | CFC-113 | Bromuro de n-propilo | Perc |
|--|---------|--------------|----------|-------------|---------|----------------------|---------|
| Peso molecular | 130,5 | 252 | 250 | 203 | 187,4 | 122 | 165,8 |
| Punto de ebullición (°C) | 19,52 | 54 | 61 | 54 | 47,6 | 71 | 121,3 |
| Presión de vapor, psi a 20 °C | 15,23 | 4,4 | 3,2 | 5,6 | 5,27 | 2,1 | 0,27 |
| Calor de vaporización (kJ/kg) en el pe | 193,9 | 129,7 | 112,4 | 145 a 25 °C | 144,7 | 246 | 207 |
| Punto de inflamación (°C) | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno |

Ejemplo 8

La Tabla 2, a continuación, proporciona una comparación de 1233zd(E) y otro disolvente con respecto a varias consideraciones ambientales, incluida la Vida Atmosférica, el Potencial de Depleción de Ozono (ODP), el Potencial de Calentamiento Global (GWP) y la Volatilidad (VOC).

Tabla 2

| Propiedades ambientales de disolventes seleccionados | | | | | | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------|-------------------|
| Propiedad | 1233zd(E) | HFC 43-10mee | HFE-7100 | HCFC-225 | Bromuro de n-propilo | Perc |
| Vida Atmosférica | 26 días | 17,1 años | 4,1 años | 2,1/6,2 años | 16 días | 111 d |
| OCP | ~0 ⁽¹⁾ | ~0 ⁽¹⁾ | ~0 ⁽¹⁾ | 0,03 | 0,002-0,03 | ~0 ⁽¹⁾ |
| GWP ₁₀₀ | 7 | 1700 | 320 | 180/620 | N/A | 10 |
| VOC | No ⁽²⁾ | No | No | No | Sí ⁽³⁾ | Sí |

(1) Sin impacto en el agotamiento de la capa de ozono y se conoce comúnmente como estadísticamente de cero.
 (2) MIR medida por BA de 0,27.
 (3) Aplicado pero no otorgado

La tabla muestra que 1233zd(E) tiene un bajo potencial de calentamiento global (GWP) en comparación con otros disolventes. No es fotoquímicamente reactivo para producir niebla tóxica en la atmósfera inferior. Esto se mide mediante un número determinado experimentalmente llamado reactividad incremental máxima (MIR). Para ser no VOC, una sustancia química tiene que tener una MIR inferior a la MIR de etano (0,27 g de ozono producido/g de VOC). La MIR de 1233zd(E) está muy por debajo de ese valor, por lo tanto, se espera que se regule como no VOC. Los compuestos de menor duración tienen un menor GWP, ya que no permanecen en la atmósfera por más tiempo y eso resulta en un menor calentamiento de la tierra por efecto invernadero.

Ejemplo 9

Los solicitantes compararon la solubilidad de diversos materiales que pueden considerarse como manchas a limpiar en 1233zd(E) en la Tabla 3. La prueba de miscibilidad se realizó cuando se mezclaron partes iguales en peso de disolvente y aceites y se hizo una observación visual para ver si las manchas y el 1233zd(E) permanecían en una sola fase, lo que indica que las manchas se disolvieron por completo en el disolvente. En todos los casos, el disolvente parecía transparente y las mezclas se presentan como miscibles a continuación. Este es un modo inicial de prueba para verificar cómo de bien se comporta el disolvente al disolver las manchas.

Tabla 3

| Disolución de la suciedad en disolventes | | |
|--|-----------|----------------------|
| Aceite | 1233zd(E) | Bromuro de n-propilo |
| Aceite mineral | Miscible | Miscible |
| Flujo de soldadura | Miscible | Miscible |
| Aceite refrigerante | Miscible | Miscible |
| Lubricante de silicona | Miscible | Miscible |

La tabla mostró que 1233zd(E) tiene propiedades de miscibilidad similares al bromuro de n-propilo que es un disolvente muy bueno. Además, se evaluó la solubilidad de algunas otras manchas en 1233zd(E). Las manchas, tales como, lubricantes perfluorados, y polialquilenglicoles, mostraron todos solubilidad en el 1233zd(E) a más del 10 por ciento.

Ejemplo 10

Los solicitantes evaluaron la capacidad del disolvente para limpiar partes manchadas con aceites. En estas pruebas, los solicitantes ensuciaron pequeños lingotes de acero inoxidable de 2" por 1" con diversos aceites comerciales utilizados en el campo y los lingotes se sumergieron en 1233zd(E) en ebullición aproximadamente a presión ambiente durante 2 minutos y se secaron en los vapores de disolvente. Esta prueba se realizó en pequeños vasos con serpentines condensadores cerca del labio que emularon condiciones similares a las de un desengrasante de vapor de laboratorio. Los lingotes se observaron visualmente para la limpieza y también se anotaron los cambios de peso de los lingotes. Los resultados de la limpieza se muestran en la tabla a continuación y muestra que eliminó las manchas de los lingotes de acero inoxidable bastante bien para casi todas las manchas excepto una. Esto demuestra una buena eficacia desengrasante del disolvente 1233zd.

Tabla 4

| Eliminación de la suciedad de lingotes con 1233zd(E) | | | |
|--|-------------|--------------------|-------------|
| Prueba de suciedad | % Eliminado | Prueba de suciedad | % Eliminado |
| Aceite de la bomba de vacío | 99,7 | Mil-PRF-83282 | 100 |
| Aceite de corte | 99,3 | Mil-PRF-C-81309 | 98,8 |
| Aceite de silicona | 99,4 | VV-D-1078 | 97,7 |
| Aceite mineral | 99,8 | Aceite Nye 438 | 72,4 |

Ejemplo 11

Los solicitantes realizaron un estudio de eliminación de fundente con una mezcla de 1233zd(E) y alcohol. Pequeñas piezas de lingotes de acero inoxidable se sumergieron en un disolvente en ebullición a presión ambiente durante 2 minutos y se secaron en el vapor. La configuración experimental de laboratorio es la misma que la mencionada anteriormente con el líquido en ebullición en vaso de precipitados con serpentines condensadores cerca del labio. Se utilizó una soldadura comercial en esta prueba. Los resultados de la prueba mostraron que la eliminación fue buena mediante observaciones visuales y análisis gravimétrico. La composición mostró un rendimiento igual o mejor en comparación con otras mezclas comerciales de disolvente/alcohol como se muestra en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

| Eliminación de fundente de soldadura de lingotes | |
|--|---------------------------------|
| Disolvente | % en peso de fundente eliminado |
| Mezcla 1233zd/alcohol | 96,9 |
| Mezcla HFC-43-10/alcohol | 95,3 |

Ejemplo 12

El experimento del Ejemplo 10 se repitió con una mezcla azeotrópica de 1233zd(E) y metanol como limpiador en la eliminación de fundente con pulverización en aerosol. El pulverizador en aerosol generalmente se usa en varios casos, especialmente para refundir. Para esta prueba, la mezcla de disolventes se usó junto con un propelente y se pulverizó sobre placas de circuitos impresos. Los resultados muestran que las placas de circuito se veían limpias, y fueron superiores a los resultados producidos en la misma prueba usando una mezcla azeotrópica de 1HFC-43-10 y metanol que se muestra en la Tabla 5 para su comparación.

Ejemplo 13

La estabilidad química del compuesto 1233zd(E) por sí misma y también en presencia de agua, metales, fundente es otro factor importante a considerar en la identificación de un disolvente exitoso. Para probar esto, los solicitantes utilizaron una configuración que se muestra en la Figura 1. Como se muestra en la Figura 1, se conectaron condensadores enfriados con agua enfriada a pequeños matraces y los disolventes se hirvieron en los matraces y se refluyeron de nuevo al matraz. Esta prueba continuó durante 2 semanas.

El disolvente se hirvió solo con agua o en presencia de varios lingotes metálicos tales como acero inoxidable 304, acero laminado en frío, acero galvanizado, cobre y aluminio. Los lingotes se sumergieron parcialmente en el disolvente, lo que permitió ver el estado de los lingotes en la interfaz de líquido y vapor. El experimento consistió en refluir HFO-1233zd(E) con metales individuales y humedad añadida (0,20 % de H₂O) durante un período de 100 horas. Después de la prueba, los lingotes se observaron visualmente para determinar la oxidación o picadura y se examinó el disolvente restante en el matraz para detectar productos de degradación que incluyen cloruros y fluoruros que son buenos indicadores de la descomposición de los disolventes. Las pruebas mostraron que no hubo un aumento de cloruros y fluoruros en el disolvente con respecto al valor inicial y ningún otro producto de degradación que indique que el disolvente es bastante estable en estas condiciones. Estos resultados se muestran en la Tabla 6 (sin humedad añadida) y la Tabla 7 (humedad adicional).

Tabla 6

| Análisis de cromatografía de iones (ppm)/Sin humedad adicional | | | | | | | | |
|--|----------------|---------|----------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Lavado acuoso | F ⁻ | Acetato | Formiato | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻² | PO ₄ ⁻³ |
| 1233zd (virgen/sin reflujo) | 0,08 | 0,13 | 0,35 | 0,11 | <0,05 | 0,06 | 0,21 | <0,10 |
| 1233zd (sin metal) | 0,09 | 0,13 | 0,19 | 0,16 | <0,05 | 0,12 | 0,29 | <0,10 |
| 1233zd (A.I. 304) | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,11 | <0,05 | 0,06 | 0,18 | <0,10 |
| 1233zd (CRS) | 0,08 | 0,08 | 0,17 | 0,12 | <0,05 | 0,06 | 0,17 | <0,10 |
| 1233zd (GAL) | 0,08 | 0,12 | 0,22 | 0,12 | <0,05 | 0,14 | 0,30 | <0,10 |
| 1233zd (AL) | 0,09 | 0,12 | 0,26 | 0,14 | <0,05 | 0,19 | 0,45 | <0,10 |
| 1233z (CU) | 0,09 | 0,12 | 0,10 | 0,9 | <0,05 | 0,12 | 0,41 | <0,10 |

Tabla 7

| Análisis de cromatografía de iones (ppm)/con el 0,2 % de humedad añadida | | | | | | | | |
|--|----------------|---------|----------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Lavado acuoso | F ⁻ | Acetato | Formiato | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻² | PO ₄ ⁻³ |
| 1233zd (sin metal) | 0,05 | 0,08 | 0,12 | 0,08 | <0,05 | <0,05 | 0,23 | <0,10 |
| 1233zd (A.I. 304) | 0,06 | 0,04 | 0,08 | 0,07 | <0,05 | <0,05 | 0,18 | <0,10 |
| 1233zd (CRS) | 0,05 | 0,07 | 0,14 | 0,07 | <0,05 | 0,10 | 0,26 | <0,10 |
| 1233zd (GAL) | 0,05 | 0,04 | 0,08 | 0,07 | <0,05 | <0,05 | 0,19 | <0,10 |
| 1233zd (AL) | 0,05 | 0,04 | 0,10 | 0,08 | <0,05 | <0,05 | 0,18 | <0,10 |
| 1233z (CU) | 0,06 | 0,09 | 0,16 | 0,08 | <0,05 | 0,15 | 0,31 | <0,10 |

Los lingotes de prueba tampoco mostraron oxidación ni picaduras. Ensayos similares también continuaron con la adición de fundente de soldadura en el líquido y en ese caso también el disolvente mostró una estabilidad excelente en estas condiciones adversas. Además, el disolvente no se volvió ácido, lo que ha sido un problema con algunas mezclas de disolventes que usan tr-1,2-dicloroetileno. Estos resultados se muestran en la Figura 2.

5

Ejemplo 14

También se estudió la compatibilidad de plásticos comunes con 1233zd(E). Este experimento consistió en sumergir plásticos usados habitualmente como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polietileno de alta densidad (HDPE), nailon, policarbonato, polipropileno, polieterimida, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno de alto impacto, acrílico en el disolvente durante 2 semanas a temperatura ambiente en celdas cerradas. Al cabo de 2 semanas, se retiraron y se registraron los cambios de peso y volumen. A excepción del poliestireno y el acrílico de alto impacto, todos los demás plásticos tienen un efecto mínimo o nulo.

Ejemplo 15

El experimento del Ejemplo 14 se repitió con elastómeros. Los elastómeros utilizados en la prueba de compatibilidad son Viton[®]B, epiclorohidrina, Buna N, caucho de butilo, buna-nitrilo, poliuretano 390, neopreno, silicona, Kalrez[®] y EPDM. Nuevamente se llevaron a cabo cambios de peso y cambios dimensionales junto con la observación visual de grietas u otras degradaciones. Para todos los elastómeros, con la excepción de Buna-nitrilo y EPDM, solo se observaron cambios mínimos.

Ejemplo 16

En la limpieza de precisión, es esencial que los aceites se eliminen por completo después del paso de limpieza. Un área que ha sido muy difícil de limpiar está en espacios reducidos. Los espacios confinados (como se define anteriormente) en ciertos aspectos pueden ser elementos con diámetros o distancias entre dos paredes adyacentes, como roscas de tornillo, áreas de espacio libre estrecho, orificios sin salida, canales pequeños y cualquier otra área que tenga acceso restringido. En general, se requiere una limpieza de espacio confinado en varias áreas, como la limpieza de precisión de metales, componentes electrónicos y médicos y plásticos. Se diseñó una prueba para evaluar la limpieza de espacios confinados. Esta prueba consiste en una varilla de vidrio que tiene un agujero mecanizado en el centro. El aceite se almacena dentro de la varilla y se limpia mediante procesos típicos de limpieza por inmersión.

Se construyó un capilar de vidrio que tiene un radio de 0,16 mm y una longitud de 15 mm. El capilar de vidrio se llenó con aceite Mobile 600W. El aceite Mobile 600W fluoresce fácilmente bajo luz ultravioleta para que todos los residuos se puedan ver fácilmente. El capilar se sumergió luego en disolvente y se sonicó durante un período de tiempo dado. La luz ultravioleta se usó para inspeccionar la limpieza del capilar. Los resultados para la limpieza con percloroetileno, 1233zd(E) y 1233zd (Z) se dan en la Figura 3. Los isómeros E y Z de 1233zd se limpiaron de manera más eficiente y a temperaturas más bajas que el percloroetileno. 1233zd(E) mostró un mayor rendimiento de limpieza sobre 1233zd (Z).

Ejemplo 17

La capacidad de usar 1233zd(E) como un limpiador de precisión se determinó en el siguiente ejemplo. Más específicamente, y de acuerdo con el Ejemplo 16, se construyó un capilar de vidrio que tiene un radio de 0,16 mm y una longitud de 15 mm. El capilar de vidrio se llenó con aceite de corte usado. El capilar se sumergió luego en disolvente y se sonicó durante un período de tiempo dado. El capilar se inspeccionó visualmente para ver si quedaba algo de aceite de corte usado. Los resultados para la limpieza con percloroetileno, tricloroetileno, 50 % en peso de trans-dicloroetileneno + 50 % en peso de HFE-7100, 53 % de 43-10 mee + 43 % de trans-dicloroetileno + 4 % de metanol, 1233zd(E) y 1233zd (Z) se dan en la Figura 4. Los isómeros 1233zd son los limpiadores más eficientes de todos los disolventes probados. 1233zd(E) mostró un mayor rendimiento de limpieza sobre 1233zd (Z).

50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la limpieza de precisión al poner en contacto un espacio estrecho de un sustrato con una composición que comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y a continuación eliminar la composición del sustrato, en el que el espacio estrecho tiene un diámetro máximo que es inferior a 0,2 mm y en el que dicha composición tiene una tensión superficial de no más de 16 dinas/cm y un valor de Kauri-Butanol de no menos de 25.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición consiste en trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además uno o más de agua, un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, un halocarbono, un alcohol, un tensioactivo, una cetona, un éster, un éter o un acetal.
- 15 4. El método de la reivindicación 1 en el que la composición comprende además un alcohol, en el que el método sirve para limpiar con precisión una placa de circuito impreso y en el que el alcohol se proporciona en una cantidad entre el 0,1 y el 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 20 5. El método de la reivindicación 4, en el que el alcohol se selecciona entre metanol, etanol, isopropanol y combinaciones de los mismos.

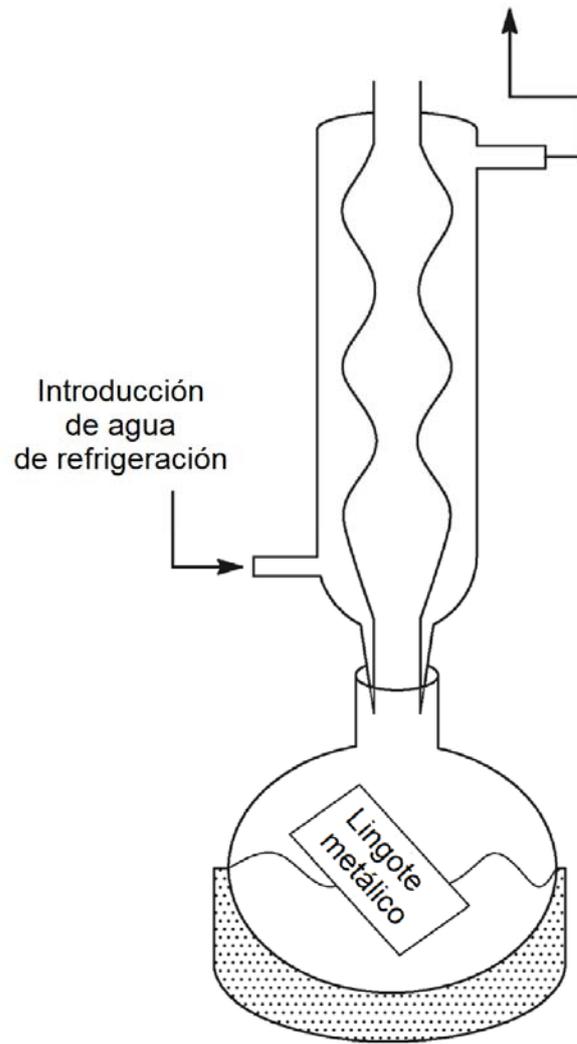


FIG. 1

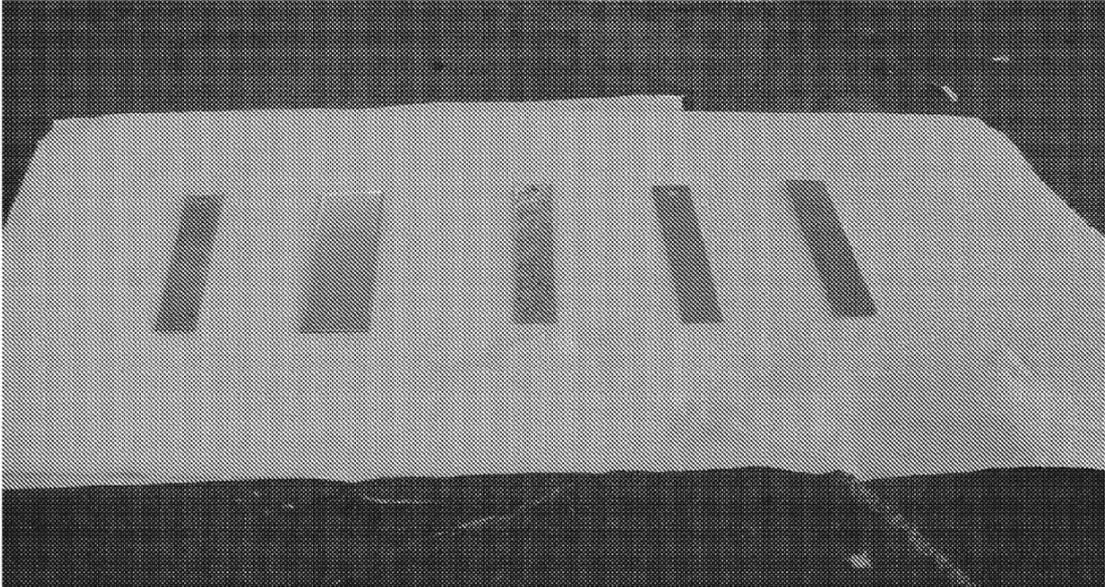


FIG. 2

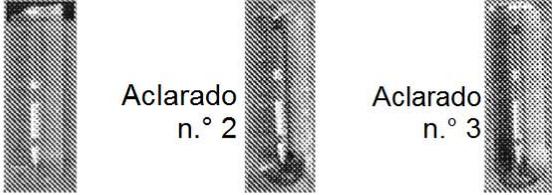
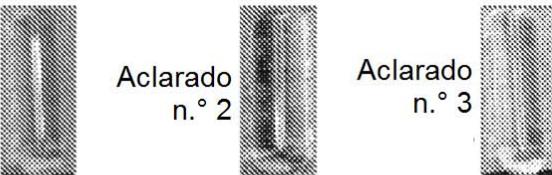
| Disolvente | Tiempo de sonicado | Observación visual |
|--|--|---|
| Percloroetileno | 1 ^{er} aclarado - 72 min 2 ^o aclarado - 72 min 3 ^{er} aclarado - 72 min a 60 °C | Aceite a granel remanente Aceite a granel remanente Aceite a granel remanente |
| <p>Aclarado n.º 1 Aclarado n.º 2 Aclarado n.º 3</p>  | | |
| 1233zd(Z) | 1 ^{er} aclarado – 10 min 2 ^o aclarado – 20 min | Sin aceite a granel remanente Algo de aceite cerca de la punta |
| <p>Aclarado n.º 1 Aclarado n.º 2</p>  | | |
| 1233zd(E) | 1 ^{er} aclarado – 10 min 2 ^o aclarado – 20 min 3 ^{er} aclarado – 10 min | Sin aceite a granel remanente Ligera fluorescencia cerca de la punta Completamente limpio |
| <p>Aclarado n.º 1 Aclarado n.º 2 Aclarado n.º 3</p>  | | |

FIG. 3

| Tiempo de limpieza | 1233zd(E) | 1233zd(Z) | 50 % en peso de trans-dicloroetileno + 50 % en peso de HFE-7100 | 53 % de 43-10mee + 43 % de trans-dicloroetileno + 4 % de metanol | HCFC-225 | Percloroetileno |
|--------------------|----------------------------------|-----------|---|--|----------|-----------------|
| 10 min | | | | | | |
| 1 h + 10 min | Limpio después de 10 minutos | | | | | |

FIG. 4