



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 704 481

51 Int. Cl.:

C11D 7/50 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01) C23G 5/028 (2006.01) C11D 3/24 (2006.01) C11D 3/43 (2006.01) G03F 7/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 08.05.2015 PCT/US2015/029824

(87) Fecha y número de publicación internacional: 19.11.2015 WO15175330

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 08.05.2015 E 15723105 (1)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 10.10.2018 EP 3143118

(54) Título: Composiciones de éteres de metil-perfluorohepteno, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano y trans-1,2-dichloroetileno y usos de las mismas

(30) Prioridad:

13.05.2014 US 201461992267 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.03.2019

(73) Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%) 1007 Market Street Wilmington, DE 19898, US

(72) Inventor/es:

ROBIN, MARK L. y KIKUCHI, HIDEAKI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Composiciones de éteres de metil-perfluorohepteno, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano y trans-1,2-dichloroetileno y usos de las mismas

Información de los antecedentes

5 Campo de la Divulgación

La presente descripción se encuentra en el campo de las composiciones de metil perfluorohepteno éter. Estas composiciones son ODP cero, composiciones de bajo GWP y son útiles en aplicaciones de limpieza de precisión como agentes de eliminación de fluidos y para eliminar aceites o residuos de una superficie.

Descripción de la técnica relacionada

- La limpieza de precisión es necesaria en una amplia gama de industrias modernas. Industrias tan diversas como la 10 fabricación de tableros de circuitos impresos y la relojería requieren limpieza según los estándares más estrictos para garantizar que el producto final proporcione un rendimiento confiable y sin problemas. Una amplia gama de industrias, incluidas las industrias aeroespacial, de transporte, de telecomunicaciones y de procesamiento de datos, emplean circuitos electrónicos y circuitos críticos cuya falla puede ser catastrófica. Las placas de circuito impreso (PCB) 15 empleadas en estos sistemas deben limpiarse con un disolvente antes de su uso para eliminar el flujo y otras suciedades introducidas durante el proceso de fabricación de PCB. Los productos utilizados en la industria de los semiconductores requieren una limpieza de precisión para cumplir con los estrictos criterios de rendimiento. La industria aeroespacial requiere una limpieza de precisión del tren de aterrizaje para eliminar la fractura de las piezas del tren de aterrizaje debido al agua atrapada. Las industrias de joyería y relojería exigen un producto final que sea estéticamente agradable, libre de manchas y libre de suciedad. Los dispositivos médicos que van desde aquias 20 quirúrgicas hasta válvulas cardíacas artificiales deben limpiarse con estándares estrictos para prevenir infecciones y la propagación de enfermedades. La industria automotriz requiere una limpieza precisa de piezas críticas como inyectores de combustible, frenos ABS, compresores, relés, sensores e interruptores. También se requieren solventes para la limpieza sin manchas de piezas ópticas, incluidos conjuntos ópticos, lentes, fibra óptica y pantallas planas.
- Los disolventes de precisión deberían ser idealmente no inflamables y tener una baja toxicidad para proporcionar seguridad en el uso. También se desea una alta eficacia de disolventes para eliminar los suelos. La efectividad del disolvente se expresa típicamente como un valor de Kauri Butanol (KB), que refleja la capacidad del disolvente para disolver grasas de hidrocarburos pesadas: cuanto más alto es el valor de KB, más alta es la efectividad del disolvente.
- A principios de la década de 1970, el disolvente más popular para la limpieza de precisión fue el tricloroetileno (TCE). 30 Sin embargo, debido a problemas ambientales relacionados con la contaminación del agua y el suelo, el TCE fue reemplazado en muchas aplicaciones por el disolvente a base de flúor CFC-113 que comenzó a fines de los años setenta. TCE sigue enfrentando regulaciones cada vez mayores, tanto a nivel nacional como en el extranjero, y también es un potencial carcinógeno. Sin embargo, el CFC-113 es un disolvente que contribuye a la destrucción del ozono estratosférico y se caracteriza por un gran potencial de agotamiento del ozono (valor ODP). Como resultado, el CFC-113 ha sido prohibido desde entonces debido a sus propiedades que agotan la capa de ozono bajo las 35 disposiciones del Protocolo de Montreal de 1987. Tras la prohibición de CFC-113, se desarrollaron disolventes con ODP bajas, pero no cero, que incluyen disolventes como el HCFC-141b y el HCFC-225. Sin embargo, estos solventes están programados para su eliminación en un futuro próximo debido a sus características de agotamiento de la capa de ozono. Más recientemente, se han desarrollado cero disolventes ODP, incluidos los hidrofluorocarbonos (HFC) y 40 los hidrofluoroéteres (HFE). Aunque estos compuestos no contribuven al agotamiento de la capa de ozono, se caracterizan por un potencial moderado de calentamiento global (GWP) y se clasifican como gases de efecto invernadero (GEI), es decir, gases que contribuyen en cierto grado al calentamiento global/cambio climático. Entre los HFC que se han encontrado útiles para aplicaciones de solventes de precisión se incluyen el 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5decafluoropentano (HFC-43-10mee), conocido comercialmente como Vertrel XF. Composiciones azeotrópicas que comprenden aproximadamente 58-68 por ciento en peso de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC-43-10mee) y 45 aproximadamente 32-42 por ciento en peso de trans-1,2- dicloroetileno se describen en patente de EE.UU. No. 5.196.137. Las composiciones que comprenden trans-1,2-dicloroetileno y HFC-43-10mee, y que tienen un punto de inflamación elevado, se describen enWO 2007/008278.
- Las composiciones azeotrópicas que comprenden de 0,4 a 29 por ciento en peso de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno se describen en patente de EE.UU. No. 8.410.039. Las composiciones que comprenden 13,5 por ciento en peso de MPHE y 86,5 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno no son lo suficientemente inflamables como para usarse en algunas aplicaciones de limpieza con disolventes. Cuando se comprueba el punto de inflamación de tales composiciones según ASTM D56-05, exhibieron algunos destellos cuando se probaron en múltiples réplicas, lo que indica el potencial de inflamabilidad en ciertas condiciones.
- Es obvio que hay una necesidad de solventes de precisión que no solo se caracterizan por su baja toxicidad y alta solvencia, sino que también se caracterizan por cero ODP y bajo GWPs. Aún más deseables son los disolventes que tampoco son inflamables.

La presente divulgación proporciona ODP, composiciones de bajo GWP útiles en aplicaciones de limpieza de precisión, como procesos de limpieza de placas chips semiconductores y de circuitos, deflujo y desengrasante. Las presentes composiciones también se caracterizan por un alto poder de solvencia y baja toxicidad.

Compendio

15

20

25

30

35

40

55

La presente divulgación proporciona ODP, composiciones de bajo GWP que comprenden 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno (MPHE) y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso de 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC-43-10mee). La presente divulgación 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 de MPHE, HFC-43-10mee y trans-1,2-dicloroetileno; y (b) recuperar la superficie de la composición.

Descripción detallada

En este documento se describen composiciones de éteres de metilperfluorohepteno (MPHE), trans-1,2-dicloroetileno y HFC-43-10mee. MPHE se describe en el documento de patente de EE.UU. No. 8.399.713. En el presente documento también se describen nuevos métodos para usar composiciones que comprenden MPHE, trans-1,2-dicloroetileno y HFC-43-10mee de la invención. Estas composiciones exhiben una excelente limpieza en aplicaciones de solventes y no exhiben un punto de inflamación cuando se prueban de acuerdo con ASTM D56-05 (2010).

Las composiciones azeotrópicas que comprenden de 0,4 a 29 por ciento en peso de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno se describen en patente de EE.UU. No. 8.410.039. Las composiciones que comprenden 13,5 por ciento en peso de MPHE y 86,5 trans-1,2-dicloroetileno no son lo suficientemente inflamables como para usarse en algunas aplicaciones de limpieza con disolventes.

Tal como se usa en el presente documento, 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 proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no expresamente enumerados o inherentes a dicho proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un inclusivo o no a un exclusivo o. Por ejemplo, una de las siguientes condiciones satisface una condición A o B: 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 verdaderas (o presentes). Tal como se usa en el presente documento, el término "que consiste esencialmente en" pretende cubrir composiciones que contienen el material mencionado y otros componentes que no afectan las características básicas y novedosas de la composición reivindicada.

La frase de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, paso o ingrediente no especificado. Si en la reclamación, tal cierre la reclamación de la inclusión de materiales distintos a los citados, excepto las impurezas que normalmente se asocian con ellos. Cuando la frase "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reclamación, en lugar de seguir inmediatamente el preámbulo, limita solo el elemento establecido en esa cláusula; Otros elementos no están excluidos de la reclamación en su conjunto.

La frase de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, pasos, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, siempre que estos materiales adicionales incluidos, pasos, características, componentes, o los elementos no afectan materialmente las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. El término "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

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

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento se pueden usar en la práctica o el ensayo de realizaciones de la presente divulgación, los métodos y materiales adecuados se describen a continuación. En caso de conflicto, la presente especificación, incluidas las definiciones, prevalecerá. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

Muchos aspectos y realizaciones se han descrito anteriormente y son meramente ejemplares y no limitativos. Después de leer esta especificación, los expertos en la técnica aprecian que otros aspectos y realizaciones son posibles sin apartarse del alcance de la invención.

Como se usa en este documento, una composición azeotrópica es una mezcla líquida en ebullición constante de dos o más sustancias en donde la mezcla se destila sin cambio sustancial de la composición y se comporta como una composición en ebullición constante. Las composiciones de ebullición constante, que se caracterizan como

ES 2 704 481 T3

azeotrópicas, exhiben 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 sustancia única, en el sentido de que el vapor, producido por evaporación parcial o destilación del líquido, tiene la misma composición que el líquido. Las composiciones azeotrópicas, como se usan en este documento, también incluyen 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 dos fases líquidas de equilibrio de un azeótropo heterogéneo se combinan y se calcula la composición de la fase líquida global, esto sería idéntico a la composición de la fase de vapor.

- Como se usa en el presente documento, el término "composición similar a azeótropo" también se refiere a veces como "composición casi azeotrópica" significa una mezcla líquida de ebullición constante o 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 por evaporación parcial o destilación del líquido tiene sustancialmente la misma composición que el líquido del cual se evaporó o destiló. Es decir, la mezcla se destila o refluye sin un cambio sustancial en la composición. Alternativamente, una composición similar a un 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.
- Además, otra forma de caracterizar una composición similar a un 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 azeotrópicas cercanas exhiben presión de punto de rocío y presión de punto de burbuja prácticamente sin diferencial de presión. Por lo tanto, la diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. Se puede afirmar que las composiciones con una diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja inferior o igual al 3 por ciento (en función de la presión del punto de burbuja) pueden considerarse un azeotrópico cercano.
- 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: CF3CF2CF=CFCF(OR)CF2CF3, CF3CF2CF(OR)CF2CF3, y CF3CF2CF=C(OR)CF2CF2CF3; en donde R = CH₃.
- 30 Las composiciones que comprenden MPHE y trans-1,2-dicloroetileno que contienen 13,5 por ciento en peso de MPHE son útiles en aplicaciones de limpieza. Sin embargo, la observación intermitente de los puntos de inflamación cuando se realizan pruebas múltiples para el punto de inflamación según los métodos de prueba de ASTM hace que los presentes inventores busquen otras composiciones no inflamables.
- Los presentes inventores han descubierto que la adición de pequeñas cantidades de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC-43-10mee) a las composiciones binarias de MPHE y trans-1,2-dicloroetileno da como resultado composiciones que muestran características de ebullición constantes y tienen una inflamabilidad reducida. La adición de 0,6 por ciento en peso o más de (HFC-43-10mee) da como resultado composiciones que no exhiben un punto de inflamación medible en la prueba de punto de inflamación de copa cerrada.
- En una realización de la invención, las composiciones comprenden 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de MPHE y de 0.6 a 1,0 por ciento en peso de HFC-4310mee.
 - En otra realización de la invención, las composiciones consisten esencialmente en 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de MPHE y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso de HFC-43-10mee.
- En una realización, las presentes composiciones pueden comprender además un propulsor. El propulsor de aerosol puede ayudar a suministrar 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 en aerosol representativos incluyen 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 (CF₂H₂, HFC-32), trifluorometano (CF₃H, HFC-23), difluoroetano (CH₂CH₃, HFC-143a; o CH₂CH₂F, HFC-143h, tetrafluoroetano (CF₃CH₂F, HFC-134a; o CF₂HCF₂H, HFC-134), pentafluoroetano (CF₃CF₂H, HFC-125), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), e hidrocarburos, tales como propano, butanos o pentanos, dimetil éter, o combinaciones de los mismos.
 - En otra realización, las presentes composiciones pueden comprender además al menos un tensioactivo. Los tensioactivos de la presente divulgación incluyen todos los tensioactivos conocidos en la técnica para deshidratar o secar sustratos. Los tensioactivos representativos incluyen sales de alquil fosfato amina (tales como una sal 1:1 de 2-etilhexilamina y fosfato de isooctilo); 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. Los compuestos tensioactivos fluorados adicionales se describen en la patente de EE.UU. No. 5.908.822.

55

La cantidad de tensioactivo incluida en las composiciones de deshidratación de la presente invención puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación de secado particular en la que se usará la composición, pero es evidente para los expertos en la materia. En una realización, la cantidad de tensioactivo disuelto en el disolvente 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 un disolvente que no contiene tensioactivo o ninguno. En una realización, la cantidad de tensioactivo es de al menos aproximadamente 50 partes por millón (ppm, 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 usada es de aproximadamente 200 a aproximadamente 2000 ppm en base al peso total de la composición de deshidratación.

Opcionalmente, se pueden incluir otros aditivos en las presentes composiciones que comprenden disolventes y tensioactivos para uso en deshidratación. 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 de deshidratación de la presente invención puede ser necesario para prevenir manchas y manchas al secar agua o soluciones acuosas de partes eléctricamente no conductoras, como lentes de vidrio y espejos. La mayoría de los disolventes de fluoroéter insaturado de la presente invención también tienen utilidad como fluidos dieléctricos, es decir, son malos conductores de corriente eléctrica y no disipan fácilmente la carga estática.

La ebullición y la circulación general de las composiciones de deshidratación en los equipos convencionales de secado y limpieza pueden crear una 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 las superficies no conductoras del sustrato y evita la liberación de agua de la superficie. El agua residual se seca en su lugar, lo que da lugar a manchas y manchas indeseables en el sustrato. La carga estática que permanece en los sustratos, puede sacar impurezas del proceso de limpieza o puede atraer impurezas como la pelusa del aire, lo que resulta en un rendimiento de limpieza inaceptable.

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 cercano al del disolvente éter fluorado insaturado y tienen una solubilidad mínima o nula en 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 (CH₃NO₂).

En una realización, la composición de deshidratación que contiene un aditivo antiestático es eficaz en las etapas de deshidratación y secado y enjuague de un método para deshidratar o secar un sustrato como se describe a continuación.

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

a) poner en contacto el sustrato con una composición que comprende 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano, que además comprende un tensioactivo, deshidratando así el sustrato; y

b) recuperar el sustrato deshidratado de la composición.

5

10

15

30

40

45

50

55

En una realización, el tensioactivo para deshidratación y secado es soluble hasta al menos 1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de disolvente/tensioactivo. En otra realización, el método de deshidratación o secado de la presente divulgación es muy eficaz para desplazar el agua de una amplia gama de sustratos que incluyen metales, tales como tungsteno, cobre, oro, berilio, acero inoxidable, aleaciones de aluminio, latón y similares; de vidrios y superficies de cerámica, tales como vidrio, zafiro, vidrio de borosilicato, alúmina, sílice, tales como obleas de silicio usadas en circuitos electrónicos, alúmina cocida y similares; y de plásticos tales como poliolefina ("Alathon", Rynite®, "Tenite"), cloruro de polivinilo, poliestireno (Styron), politetrafluoroetileno (Teflon®), copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno (Tefzel®), polivinilidenofluoruro ("Kynar")) Surlyn®), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (Kralac®), copolímeros de fenol-formaldehído, celulósicos ("Ethocel"), resinas epoxi, poliacetal (Delrin®), poli (óxido de fenileno) (Noryl®), polietercetona ("Ultrapek"), polieteretercetona ("Victrex"), poli (tereftalato de butileno) ("Valox"), poliarilato (Arylon®), polímero de cristal líquido, polimida (Vespel®), polieterimidas ("Ultem"), poliamidaimidas ("Torlon"), poli (sulfuro de p-fenileno) ("Rython"), polisulfona ("Udel") y poliaril sulfona ("Rydel"). En otra realización, las composiciones para uso en el presente método de deshidratación o secado son compatibles con elastómeros.

En una realización, la divulgación está dirigida a un proceso para eliminar al menos una porción de agua de la superficie de un sustrato humedecido (deshidratación), el cual comprende poner en contacto el sustrato con la composición de deshidratación mencionada anteriormente, y después eliminar el sustrato del contacto con la

composición deshidratante. En otra realización, el agua unida originalmente a la superficie del sustrato se desplaza por el disolvente y/o el tensioactivo y se va con la composición de deshidratación. Como se usa en este documento, el término "al menos una porción de agua" significa que al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de agua en la superficie de un sustrato se elimina por ciclo de inmersión. Como se usa en el presente documento, 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 de deshidratación.

Opcionalmente, las cantidades mínimas de tensioactivo que quedan adheridas al sustrato pueden ser eliminadas aún más poniendo en contacto el sustrato con un disolvente de halocarbono libre de tensioactivo. Manteniendo el artículo en el vapor de disolvente o disolvente a reflujo disminuirá aún más la presencia de tensioactivo que permanece en el sustrato. La eliminación del disolvente que se adhiere a la superficie del sustrato se efectúa por evaporación. Se puede emplear la evaporación del disolvente a presiones atmosféricas o subatmosféricas y se pueden usar temperaturas por encima y por debajo del punto de ebullición del disolvente halocarbonado.

Los métodos para poner en contacto el sustrato con la composición de deshidratación no son críticos y pueden variar ampliamente. Por ejemplo, el sustrato se puede sumergir en la composición, o el sustrato se puede rociar con la composición utilizando equipos convencionales. 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 utilizar cualquier otro método que pueda proporcionar fácilmente dicho contacto completo.

El período de tiempo durante el cual el sustrato y la composición de deshidratación se ponen en contacto 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 proceso de deshidratación, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 5 minutos. En otra realización, el tiempo de contacto del proceso de deshidratación es de aproximadamente 15 segundos a aproximadamente 4 minutos.

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 divulgación pueden contener además un co-disolvente. Tales co-disolventes son deseables cuando las presentes composiciones se emplean para limpiar residuos de procesos convencionales de sustratos, por ejemplo, eliminando flujos de soldadura y desengrasando componentes mecánicos que comprenden sustratos de la presente invención. Tales co-disolventes incluyen alcoholes (como metanol, etanol, isopropanol), éteres (como dietil éter, metil terciario-butil éter), cetonas (como acetona), ésteres (como acetato de etilo, dodecanoato de metilo, distecanoato de metilo, miristato de isopropilo y los ésteres dimetílicos o diisobutílicos de los ácidos succínico, glutárico o adípico o mezclas de los mismos), los alcoholes etéreos (como el propilenglicol monopropil éter, el dipropilenglicol monobutil éter y el tripropilenglicol monometil éter) y los hidrocarburos (como el pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano e hidroclorocarburos (como el trans-1,2-dicloroetileno). Cuando se emplea un co-disolvente de este tipo con la presente composición para la deshidratación o limpieza del 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.

Otra realización de la divulgación se refiere a un método para limpiar una superficie que comprende:

- a) poner en contacto la superficie con una composición que comprende 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano, y
 - b) recuperar la superficie de la composición.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

- En una realización, las composiciones de la invención son útiles como composiciones de limpieza, agentes de limpieza, disolventes de deposición y como disolventes de deshidratación o secado. En otra realización, la invención se refiere a un proceso para eliminar residuos de una superficie o sustrato que comprende poner en contacto la superficie o el sustrato con una composición limpiadora o un agente de limpieza de la presente divulgación y, opcionalmente, recuperar la superficie o el sustrato sustancialmente libre de residuos de la composición limpiadora o agente limpiador.
- En otra realización más, la presente divulgación 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 anteriormente, los contaminantes o residuos que pueden eliminarse con el presente método incluyen, entre otros, aceites y grasas, residuos de flujo y contaminantes en partículas.

En una realización de la presente divulgación, el método de contacto puede realizarse pulverizando, enjuagando, limpiando con un sustrato, por ejemplo, limpiando un paño o papel, que tenga la composición de limpieza incorporada

ES 2 704 481 T3

en ella o sobre ella. En otra realización de la presente divulgación, el método de contacto puede realizarse sumergiendo o sumergiendo el artículo en un baño de la composición de limpieza.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de recuperación se lleva a cabo eliminando la superficie que se ha puesto en contacto con el baño de la composición de limpieza. En otra realización de la invención, el proceso de recuperación se lleva a cabo permitiendo que la composición de limpieza que se ha rociado, enjuagado o limpiado en el disco se drene. Además, cualquier composición de limpieza residual que se pueda dejar después de completar los pasos anteriores se puede evaporar de una manera similar a la del método de deposición.

El método para limpiar una superficie puede aplicarse a los mismos tipos de superficies que el método de deposición que se describe a continuación. Las superficies semiconductoras o los discos de medios magnéticos de sílice, vidrio, metal u óxido de metal o carbono pueden tener contaminantes eliminados por el proceso de la invención. En el método descrito anteriormente, el contaminante puede eliminarse de un disco poniendo en contacto el disco con la composición de limpieza y recuperando el disco de la composición de limpieza.

10

15

20

35

40

45

50

55

En otra realización más, el presente método también proporciona métodos para eliminar contaminantes de un producto, parte, componente, sustrato, o cualquier otro artículo o porción del mismo, poniendo en contacto el artículo con una composición limpiadora de la presente divulgación. Como se menciona aquí, el término "artículo" se refiere a todos los productos, partes, componentes, sustratos y similares, y además pretende referirse a cualquier superficie o porción del mismo.

Tal como se usa en el presente documento, 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 este documento, pretende cubrir y abarcar dicho material fotorresistente. Los aceites y grasas a base de hidrocarburos y el dioctilftalato son ejemplos de los contaminantes que se pueden encontrar en los discos recubiertos de carbono.

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

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 limpieza. Acción de la composición limpiadora. En una realización de este tipo, dichos procesos también se usan generalmente para operaciones de líneas de montaje de gran volumen en las que la limpieza del artículo, particularmente piezas metálicas y conjuntos, debe realizarse de manera eficiente y rápida.

En una realización, los métodos de limpieza de la presente divulgación 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 divulgación comprenden sumergir el artículo a limpiar en una composición de limpieza líquida en aproximadamente el punto de ebullición de la composición de limpieza. En una de tales realizaciones, este paso elimina una cantidad sustancial del contaminante objetivo del artículo. En otra realización más, este paso elimina una parte importante del contaminante objetivo del artículo. En una realización, a continuación se sigue esta etapa sumergiendo el artículo en una composición de limpieza recién destilada, que está a una temperatura por debajo de la temperatura de la composición de limpieza líquida en la etapa de inmersión anterior. En una de tales realizaciones, la composición de limpieza recién destilada está a aproximadamente la temperatura ambiente o local. En otra realización más, el método también incluye la etapa de poner en contacto después el artículo con el vapor relativamente caliente de la composición de limpieza exponiendo el artículo a 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 puede pulverizarse con una composición de limpieza destilada antes del enjuaque final.

Se contempla que numerosas variedades y tipos de equipos de desengrasado por vapor son adaptables para su uso en relación con los métodos actuales. Un ejemplo de dicho equipo y su funcionamiento es divulgado por el documento de patente de EE.UU. No. 3.085.918. El equipo descrito allí incluye un colector de ebullición para contener una composición de limpieza, un colector de limpieza para contener una composición de limpieza destilada, un separador de agua y otros equipos auxiliares.

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 divulgación bajo condiciones de temperatura ambiente o local o se limpia bajo tales condiciones con trapos u objetos similares empapados en la composición de limpieza.

Los conceptos descritos en el presente documento se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones. Tenga en cuenta que no se requieren todas las actividades descritas anteriormente en la descripción general o en los ejemplos, que puede que no se requiera una parte de una actividad específica y que se pueden realizar una o más actividades adicionales además de las descritas. Aún más, el orden en que se enumeran las actividades no es necesariamente el orden en que se realizan.

En la especificación anterior, los conceptos se han descrito con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, un experto en la técnica aprecia que se pueden realizar varias modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones a continuación. Por consiguiente, la especificación debe considerarse en un sentido ilustrativo, en lugar de restrictivo, y todas estas modificaciones están destinadas a incluirse dentro del alcance de la invención.

Los beneficios, otras ventajas y soluciones a problemas se han descrito anteriormente con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, las ventajas, las soluciones a los problemas y cualquier característica (s) que pueda causar que ocurra algún beneficio, ventaja o solución o que se vuelvan más pronunciados no deben interpretarse como una característica crítica, requerida o esencial de cualquiera o todas las reclamaciones.

Debe apreciarse que ciertas características están, por claridad, descritas en el presente documento en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse en combinación en una única realización. A la inversa, varias características que, por brevedad, se describen en el contexto de una única realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier subcombinación. Además, la referencia a los valores establecidos en los intervalos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

Eiemplo

20

Ejemplo 1: Inflamabilidad de composiciones de MPHE. HFC-4310mee y T-DCE

El punto de inflamación de las composiciones de MPHE, HFC-4310mee y t-DCE se determinó de acuerdo con el método de prueba estándar ASTM D56-05 (2010) para el punto de inflamación mediante el ensayo por copa cerrada. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

t-DCE **MPHE** HFC-4310mee Punto de inflamación copa cerrada 98 2,0 0 -10 0 -10 97 3,0 0 96 4,0 -10 -5 95,5 4 0,5 95,4 4 0,6 ninguna 4 95,3 0,7 ninguna 95,2 4 8,0 ninguna 4 95.1 0.9 ninguna 4 95,0 1,0 ninguna

Tabla 1

Los datos anteriores muestran que las mezclas que contienen 0.6 o más% en peso de HFC-43-10mee son sorprendentemente no inflamables en el ensayo de copa cerrada.

Ejemplo 2: valor de KB de las mezclas

El valor de Kauri-Butanol para una mezcla de 4,0% MPHE, 0,6% HFC-4310mee y 95.4% de t-DCE se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1133 - Método de prueba estándar para el valor de Kauri-Butanol de los disolventes de hidrocarburos. Se determinó que el valor de KB era 100, lo que demuestra el alto poder de solvencia de la mezcla.

35 Ejemplo 3: Comportamiento similar a un azeótropo de MPHE. HFC-4310mee, mezclas t-DCE.

Se prepararon las mezclas ternarias que se muestran en la Tabla 2 y se midió el punto de ebullición de las mezclas en un ebulliómetro. Como se ve en la Tabla 2, las mezclas que contienen 95% en peso de t-DCE y HFC-4310mee y MPHE en intervalos de 0 a 1,8% y 5,0 a 3.2%, respectivamente, muestran un comportamiento similar al azeótropo, es

decir, en este intervalo de composición el punto de ebullición es esencialmente constante, diferenciándose solo por 1°C (de 47,1 a 48,1°C) en todo el intervalo de la composición.

Tabla 2. Mezclas de MPHE/HFC-4310mee/t-DCE

	t-DCE% en peso	MPHE% en peso	HFC-4310mee% en peso	Punto de ebullición °C
1	95,0	5,0	0,0	48,1
2	95,0	4,8	0,2	47,9
3	95,0	4,6	0,4	47,5
4	95,0	4,4	0,6	47,6
5	95,0	4,2	0,8	47,2
6	95,0	4,0	1,0	47,3
7	95,0	3,8	1,2	47,5
8	95,0	3,6	1,4	47,3
9	95,0	3,4	1,6	47,4
10	95,0	3,2	1,8	47,1
11	95,0	3,0	2,0	46,8
12	95,0	2,8	2,2	46,6
13	95,0	2,6	2,4	46,4
14	95,0	2,4	2,6	46,3

Ejemplo 4: Rendimiento de limpieza de composiciones de MPHE, HFC-4310mee y T-DCE

Como se muestra en el ejemplo 2, el valor de KB es una medida del poder de solvencia de las mezclas. En la siguiente Tabla 3, se muestran ejemplos de rendimiento de limpieza de una composición de 5% en peso de MPHE, 94% en peso de trans-dicloroetileno y 1% en peso de MFC-43-10mee en un desengrasante de vapor para una variedad de suelos utilizados en diferentes industrias

Tabla 3

composición	Suelos	Rendimiento de limpieza	
MPHE/HFC-4310/T-DCE	MIL-PRF-83282 Fluido hidráulico HC sintético	99 (% de tierra eliminada)	
MPHE/HFC-4310/T-DCE	MIL-PRF-81322 Grasa general propuesta	99 (% de tierra eliminada)	
MPHE/HFC-4310/T-DCE	Aceite mineral	97 (% de tierra eliminada)	
MPHE/HFC-4310/T-DCE	Aceite sintético	95 (% de tierra eliminada)	

Ejemplo 5: Destilación de la composición de MPHE, HFC-4310mee y T-DCE. La Tabla 4 a continuación demuestra que después de la destilación de una mezcla que contiene 95,16% de t-DCE, 3,98% de MPHE y 0,86% de HFC-4310mee, la composición del destilado es idéntica en composición a la mezcla original.

Tabla 4

	Concentraciones de componentes, % p/p						
	Recipiente	Destilado	Recipiente	Destilado	Recipiente	Destilador	
	XF	XF	t-DCE	t-DCE	MPHE	MPHE	
Lote original	0,86		95,16		3,98		
90% Destilado	0	0,7	95,55	95,34	4,44		

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición que comprende 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso de 1,1,1,2,2,3,5,5,5-decafluoropentano .
- 2. La composición de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso de 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano.
 - 3. Un método para eliminar residuos de una superficie de un artículo que comprende:
 - a. poner en contacto dicha superficie con una composición que comprende 95 por ciento en peso de trans-1,2-dicloroetileno, de 4,0 a 4,4 por ciento en peso de éteres de metilperfluorohepteno y de 0,6 a 1,0 por ciento en peso de 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano; y
 - b. recuperar dicha superficie de la composición.
 - 4. El método de la reivindicación 3, en el que dicha composición comprende además un propulsor.
 - 5. El método de la reivindicación 4, en el que dicho propulsor comprende aire, nitrógeno, dióxido de carbono, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, difluorometano, trifluorometano, trifluoroetano, tetrafluoroetano, pentafluoroetano, hidrocarburos o dimetil éter, o combinaciones de los mismos
 - 6. El método de la reivindicación 3, en el que dicha composición comprende además al menos un tensioactivo.
 - 7. El método de la reivindicación 3, en el que dicho contacto se realiza mediante desengrasado con vapor.
 - 8. El método de la reivindicación 7, en el que dicho desengrasado por vapor se realiza mediante:
- 20 a. ebullir la composición; y

10

15

- b. exponer el artículo a vapores de dicha composición.
- 9. El método de la reivindicación 3, en el que dicho contacto se realiza mediante un primer paso de sumergir el artículo en dicha composición, en el que la composición está a una temperatura mayor que la temperatura ambiente o la temperatura local.
- 25 10. El método de la reivindicación 9, en el que la composición está a una temperatura de aproximadamente el punto de ebullición de la composición.
 - 11. El método de la reivindicación 9, que comprende además una segunda etapa de sumergir el artículo en dicha composición, en el que dicha composición está a una temperatura inferior a la temperatura de la primera etapa de inmersión.
- 30 12. El método de la reivindicación 11, en el que la composición en la segunda etapa de inmersión es a temperatura ambiente o temperatura local.
 - 13. El método de la reivindicación 11, que comprende además los pasos de ebullir la composición y exponer el artículo a vapores de la composición en ebullición.
 - 14. El método de la reivindicación 3, en el que la composición está a temperatura ambiente o temperatura local.
- 35 15. El método de la reivindicación 3, en el que dicho contacto se realiza limpiando la superficie con un objeto saturado con la composición.