

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf verbesserte Reinigungszusammensetzungen auf der Basis von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, Alkanolen und Estern aus der Gruppe Ethylpropionat, Methylpropionat und Ethylacetat.

Es ist allgemein bekannt, für industrielle Reinigungsverfahren oder für die Dampfentfettung neben reinen chlorierten und/oder fluorierten Kohlenwasserstoffen auch Gemische von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (als Hauptlösungsmittel) mit einem Lösungsmittel einzusetzen. Solche Gemische können sowohl nichtazeotrop als auch azeotrop bzw. azeotropartig sein. Unter azeotropartig wird dabei verstanden, daß Gemische über einen größeren Konzentrationsbereich im wesentlichen konstant sieden (Änderung der Siedetemperatur um nicht mehr als 5 °C) und sich für den praktischen Einsatz daher ähnlich wie Azeotrope verhalten.

Es wurden bereits viele Anstrengungen unternommen, um Reinigungszusammensetzungen mit den gewünschten Eigenschaften zu erzielen. So ist zum Beispiel aus der DE-OS 29 42 799 bekannt, Gemische aus Trichlortrifluorethan mit Ethanol und Methylacetat zur Entfernung von Harzlößflußmitteln einzusetzen.

Die bekannten Gemische sind in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften aber immer noch verbesserungsbedürftig. Insbesondere haben sich im Zusammenhang mit den technischen Weiterentwicklungen im Bereich der Flußmittel neue Anforderungen hinsichtlich der Entfernung dieser neuentwickelten Flußmittel ergeben. Diese Anforderungen werden durch die bekannten Lösungsmittelgemische nicht immer oder häufig nur unbefriedigend erfüllt. Es besteht daher ein Bedarf an neuen Lösungsmittelgemischen mit neuen, speziellen Eigenschaften.

Es bestand daher die Aufgabe, neue Lösungsmittelgemische zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik überwinden und insbesondere zur Entfernung moderner Flußmittel besonders gut geeignet sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die erfindungsgemäßen Verwendungen und Verfahren.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die sich durch einen Gehalt an 98,9 bis 45 Gew.-% eines Fluorchlorkohlenwasserstoffes mit 1 bis 3 C-Atomen, 1,0 bis 50 Gew.-% eines Alkanols mit 1 bis 4 C-Atomen und 0,1 bis 5 Gew.-% eines Esters aus der Gruppe Ethylpropionat, Methylpropionat oder Ethylacetat auszeichnen. Die Fluorchlorkohlenwasserstoff-Komponente in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann hierbei auch ein Gemisch verschiedener Fluorchlorkohlenwasserstoffe mit 1 bis 3 C-Atomen sein. Ebenso kann auch die Ester-Komponente in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Gemisch der vorstehend genannten Ester sein.

In einer Untervariante der Erfindung sind die Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, daß sie 97,5 bis 89,0 Gew.-% des Fluorchlorkohlenwasserstoffes, 2,0 bis 8,0 Gew.-% des Alkanols und 0,5 bis 3,0 Gew.-% des Esters enthalten.

Als Fluorchlorkohlenwasserstoffe kommen bevorzugt solche in Frage, die bei Normaldruck im Temperaturbereich von + 20 °C bis + 120 °C sieden. Diese sind als solche bekannt und beispielsweise aus Kaltron<sup>®</sup>-Taschenbuch, Kali-Chemie AG, 6. Aufl. 1978, Seite 14 bis 16 entnehmbar. Zweckmäßig sind insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen, die ausgewählt sind aus der Gruppe Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethane, Trichlortrifluorethane, Tetrachlormonofluorethane, Trichlordifluorethane, Dichlortrifluorethane, Dichlordifluorethane und Dichlormonofluorethane. Bevorzugt sind Zusammensetzungen mit Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethanen, Trichlortrifluorethanen, Dichlortrifluorethanen und Dichlormonofluorethanen.

Tetrachlordifluorethane im Sinne der Erfindung sind die isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $\text{CCl}_4\text{F}_2$ . Es handelt sich also um den Fluorchlorkohlenwasserstoff 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan (R112) und das Isomere 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-difluorethan (R112a) bzw. deren Gemische.

Trichlortrifluorethane im Sinne der Erfindung sind die isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ . Es handelt sich also um den Fluorchlorkohlenwasserstoff 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113) und das Isomere 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluorethan (R113a) bzw. deren Gemische.

Tetrachlormonofluorethane im Sinne der Erfindung sind die ein Wasserstoffatom tragenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $\text{C}_2\text{HCl}_4\text{F}$ . Es handelt sich also um die zwei nicht vollhalogenierten isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe 1,1,2,2-Tetrachlor-2-fluorethan (R121) und 1,1,1,2-Tetrachlor-2-fluorethan (R121a) bzw. deren Gemische.

Trichlordifluorethane im Sinne der Erfindung sind die ein Wasserstoffatom tragenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{F}_2$ . Es handelt sich also um die drei nicht vollhalogenierten isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan (R122), 1,1,2-Trichlor-1,2-difluorethan (R122a) und 1,1,1-Trichlor-2,2-difluorethan (R122b) bzw. deren Gemische.

Dichlortrifluorethane im Sinne der Erfindung sind die ein Wasserstoffatom tragenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $C_2HCl_2F_3$ . Es handelt sich also um die drei nicht vollhalogenierten isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan (R123), 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan (R123a) und 1,1-Dichlor-1,2,2-trifluorethan (R123b) bzw. deren Gemische.

- 5 Dichlordifluorethane im Sinne der Erfindung sind die ein Wasserstoffatom tragenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $C_2H_2Cl_2F_2$ . Es handelt sich also um die vier nicht vollhalogenierten isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan (R132), 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan (R132a), 1,2-Dichlor-1,1-difluorethan (R132b) und 1,1-Dichlor-1,2-difluorethan (R132c) bzw. deren Gemische.

- 10 Dichlormonofluorethane im Sinne der Erfindung sind die ein Wasserstoffatom tragenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe der Summenformel  $C_2H_3Cl_2F$ . Es handelt sich also um die drei nicht vollhalogenierten isomeren Fluorchlorkohlenwasserstoffe 1,2-Dichlor-1-fluorethan (R141), 1,1-Dichlor-2-fluorethan (R141a) und 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b) bzw. deren Gemische.

- Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Fluorchlorkohlenwasserstoff Trichlorfluormethan (R11), 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan (R112), 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113), 1,1,2,2-Tetrachlor-2-fluorethan (R121), 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan (R122), 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan (R123), 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan (R132) und 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b). Als besonders günstig erweist sich z.B. 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113). Aber auch Zusammensetzungen mit 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b), 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan (R123), 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan (R112) oder Trichlorfluormethan (R11) liefern sehr gute Ergebnisse.

- 20 Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Alkanole mit 1 bis 4 C-Atomen sind ausgewählt aus der Gruppe Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol und tert. Butanol, vorzugsweise Methanol, Ethanol und i-Propanol. Als besonders günstig erweist sich Ethanol. Aber auch Methanol oder Isopropanol sind gut geeignet.

- 25 In einer sehr vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich diese durch ein azeotropartiges Verhalten und einen Gehalt von annähernd 94,2 Gew.-% 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, 3,5 Gew.-% Ethanol und 2,3 Gew.-% Ethylacetat aus.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bei Raumtemperatur klare Lösungen, denen an sich bekannte Additive zugesetzt werden können.

- 30 Eine Gruppe an sich bekannter Additive sind Stabilisatoren. Unter dieser Gruppe werden solche Verbindungen zusammengefaßt, die eine unerwünschte Reaktion von Bestandteilen der Zusammensetzung untereinander oder mit anderen Reaktionspartnern, wie beispielsweise Luftsauerstoff, Wasser, Metall usw., verhindern. Bekannte Stabilisatoren sind beispielsweise Nitroalkane, insbesondere Nitromethan, Nitroethan, Alkylenoxide, insbesondere Butylenoxid, oder verzweigte Alkinole wie z.B. 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2). Diese Stabilisatoren können allein oder miteinander in Kombination eingesetzt sein, wobei Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch gut geeignet sind.

Eine weitere Gruppe von Additiven umfaßt an sich bekannte Verbindungen aus der Gruppe der Korrosionsinhibitoren, nichtionische oder ionische Emulgatoren und Farbstoffe.

- 40 Die oben genannten Zusammensetzungen haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten auf dem Sektor der Reinigung und/oder Dampffentfettung. Bei diesen an sich bekannten Verfahren wird der zu reinigende Gegenstand in ein oder mehreren Stufen in flüssiges und/oder dampfförmiges Reinigungsgemisch getaucht oder mit flüssigem Reinigungsgemisch besprüht. Die Reinigungswirkung kann in bekannten Verfahren durch Anwendung von erhöhter Temperatur und/oder Ultraschall und/oder Rühren gesteigert werden. Ebenso ist eine Verbesserung der Reinigungswirkung durch mechanische Einwirkung, wie z.B. Bürsten, bekannt.

- 45 Beispielsweise verwendet die elektronische Industrie für Lötverfahren vorherrschend organische Harzflußmittel, deren Überschüsse nach dem Lötvorgang von Leiterplatten entfernt werden müssen. Dies erfolgt mit organischen Lösungsmitteln, die mit den Leiterplatten und den elektronischen Teilen verträglich sind, d.h. das Lösungsmittel darf nicht mit diesen reagieren. Die zu entfernenden Harzflußmittel sind Gemische polarer und nicht-polarer Verbindungen und enthalten oftmals zusätzlich spezielle Aktivatoren. Fluorierte Kohlenwasserstoffe allein, die nicht polar sind, sind zur Entfernung der polaren Komponenten der Harze nicht wirksam. Ebenso wenig sind an sich bekannte Gemische, die neben fluorierten Kohlenwasserstoffen einen Alkohol enthalten in der Lage, insbesondere spezielle hochaktivatorhaltige Flußmittel vollständig zu entfernen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jedoch sowohl die polaren als auch die nicht-polaren Komponenten entfernen und sind daher als Entfernungsmittel für Harzflußmittel, insbesondere für solche mit hohem Aktivatorgehalt, auf breiter Basis wirksam. Besonders gut geeignet für diese Anwendung sind Zusammensetzungen aus R113/Ethanol/Ethylacetat, insbesondere in azeotropartiger Zusammensetzung von 94,2 %/ 3,5 %/ 2,3 %. Aber auch andere Zusammensetzungen von R113, z.B. auch mit den Alkoholen Methanol oder Isopropanol und einem Ester aus der Gruppe Ethylpropionat, Methylpro-

pionat oder Ethylacetat, zeigen sehr gute Ergebnisse, ebenso wie erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit R141b, R123, R112 oder R11.

So lassen sich unbestückte und bestückte (insbesondere auch SMD-bestückte) Leiterplatten auch bei Verwendung von Flußmitteln mit hohem Aktivatoranteil problemlos mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reinigen, ohne daß es zu den bei Einsatz der üblichen Reinigungsmittel gefürchteten "weißen Beläge" kommt.

Die neuen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung sind auch erwünschte Systeme für Kühl- und Schmiermittel, da die Zusammensetzungen eine niedrige Oberflächenspannung, eine niedrige Viskosität und zum größten Teil eine hohe Dichte von etwa 1,4 bis 1,6 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C besitzen. Die obigen physikalischen Eigenschaften sind jene, die für Schmiermittelanwendungen erwünscht sind. Beispielsweise sind die Zusammensetzungen nach der Erfindung erwünscht, wenn das Gemisch als ein Schmiermittel in metallverarbeitenden Maschinen verwendet wird, wie z.B. beim Bohren, Fräsen, Drehen, Gewindeschneiden, Stanzen oder dergleichen, wo eine rückstandsfreie Oberfläche erforderlich ist. Für diese Anwendungen können insbesondere auch an sich bekannte Schmiermitteladditive (wie z.B. in DE-OS 33 42 852 oder DE-OS 33 35 870 beschrieben) zugesetzt werden.

Die niedrige Oberflächenspannung, die hohe Benetzungsfähigkeit und Dichte der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung machen diese besonders geeignet zur Reinigung von Kapillarsystemen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise auch wie folgt eingesetzt werden:

- zur Reinigung von Kleinteilen bzw. Schüttgut (vorzugsweise in geschlossenen Anlagen),
- zum Strippen von Lack,
- als spezielles Lösungs-, Extraktions- und/oder Umkristallisationsmittel in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

Wie eingangs erwähnt, sind zwar aus der DE-OS 29 42 799 bereits Reinigungszusammensetzungen bekannt, die als Fluorchlorkohlenwasserstoff 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, als Alkanol Ethanol und als Ester Methylacetat enthalten, und die zur Entfernung von Harzlößflußmitteln eingesetzt werden. Die Anwendung dieser Methylacetat-haltigen Zusammensetzungen gewährleistet jedoch nicht in jedem Fall den sehr hohen Reinheitsgrad, der in speziellen Einsatzgebieten, z.B. bei der Reinigung von Bauteilen und Leiterplatten in der elektronischen Industrie, erforderlich ist. Sie sind daher in ihren Eigenschaften teils ebenso unzureichend wie die im Stand der Technik bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoff/Alkanol-Zusammensetzungen ohne einen Zusatz wie Methylacetat. Es überrascht daher umso mehr, daß die neuen erfindungsgemäßen Gemische, die Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Alkanole und als Zusatz die Ester Ethylpropionat, Methylpropionat oder Ethylacetat enthalten, überlegene Reinigungseigenschaften zeigen und für die genannten Anwendungen sehr gut geeignet sind. Durch die erfindungsgemäßen Gemische werden auf einem breiten Anwendungsgebiet neue Problemlösungen ermöglicht. Insbesondere weisen z.B. auch Gemische aus 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113), Ethanol und Ethylacetat (siehe Tabelle 1, Nr. 15, Siedepunkt ca. 44,3 °C) bzw. aus 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113), Ethanol und Ethylacetat/Methylpropionat (siehe Tabelle 1, Nr. 14, Siedepunkt ca. 45,6 °C) keine Flammpunkte (Methode offener Tiegel) auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen. Sofern nicht anders angegeben sind % immer Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1: Reinigung von Leiterplatten

In einer handelsüblichen 2-bzw. 3-Kammer-Reinigungsanlage wurden Reinigungsversuche mit Leiterplatten, die mit stark aktivatorhaltigem Lößflußmittel verunreinigt waren, vorgenommen. Die Reinigungszusammensetzungen, Reinigungsbedingungen und Reinigungsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

| Nr. | Zusammensetzungen für<br>Bad 1                                    | Reinigungsbe-<br>dingungen                                                                 | Ergebnis |
|-----|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 5.  | 1   R141b/Ethanol/Methyl-<br>propionat:<br>95,0 % / 3,0 % / 2,0 % | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113) | +        |
| 10  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 15  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 20  | 2   R141b/Ethanol/Ethyl-<br>acetat:<br>95,0 % / 3,0 % / 2,0 %     | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113) | +        |
| 25  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 30  | 3   R141b/Methanol/Ethyl-<br>acetat:<br>94,0 % / 3,7 % / 2,3 %    | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113) | ++       |
| 35  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 40  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 45  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 50  |                                                                   |                                                                                            |          |
| 55  |                                                                   |                                                                                            |          |

|    |   |                        |                  |    |
|----|---|------------------------|------------------|----|
| 5  | 4 | R123/Ethanol/Ethyl-    | 2-Bad:           | +  |
|    |   | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    |   | 95,8 % / 2,5 % / 1,7 % | schall           |    |
| 10 |   |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |   |                        | entfettung       |    |
|    |   |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 15 | 5 | R123/Ethanol/Ethylace- | 2-Bad:           | ++ |
|    |   | tat:                   | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    |   | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall           |    |
| 20 |   |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |   |                        | entfettung       |    |
|    |   |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 25 | 6 | R123/Methanol/Ethyl-   | 2-Bad:           | ++ |
|    |   | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra- |    |
| 30 |   | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall           |    |
|    |   |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |   |                        | entfettung       |    |
| 35 |   |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 40 | 7 | R113/Isopropanol/Ethyl | 2-Bad:           | +  |
|    |   | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    |   | 95,7 % / 2,3 % / 2,0 % | schall           |    |
| 45 |   |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |   |                        | entfettung       |    |
|    |   |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 50 |   |                        |                  |    |
| 55 |   |                        |                  |    |

|    |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
|----|----|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5  | 8  | R113/Isopropanol/<br>Ethylacetat:<br>47,0 % / 50,0 % / 3,0 % | 3-Bad:<br>1) 3 Min Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Ultra-<br>schall<br>3) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2 und 3:<br>R113)  | ++ |
| 10 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 15 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 20 | 9  | R113/Isopropanol:<br>97,4 % / 2,6 %<br>(azeotrop)            | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113)                                        | -  |
| 25 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 30 | 10 | R113/Isopropanol:<br>65,0 % / 35,0 %                         | 3-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Ultra-<br>schall<br>3) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2 und 3:<br>R113) | -  |
| 35 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 40 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 45 | 11 | R113/Ethanol/Ethyl-<br>propionat:<br>94,2 % / 3,5 % / 2,3 %  | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113).                                       | ++ |
| 50 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |
| 55 |    |                                                              |                                                                                                                                   |    |

|    |                        |                  |    |
|----|------------------------|------------------|----|
| 12 | R113/Ethanol/Methyl-   | 2-Bad:           | ++ |
|    | propionat:             | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    | 93,9 % / 3,5 % / 2,6 % | schall           |    |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |                        | entfettung       |    |
|    |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 13 | R113/Methylpropionat:  | 2-Bad:           | -  |
|    | 97,3 % / 2,7 %         | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    | (azeotropartig)        | schall           |    |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |                        | entfettung       |    |
|    |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 14 | R113/Ethanol/Methyl-   | 2-Bad:           | +  |
|    | propionat/Ethylacetat: | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    | 93,8 % / 3,4 % / 1,3 % | schall           |    |
|    | / 1,5 %                | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    | (azeotropartig)        | entfettung       |    |
|    |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 15 | R113/Ethanol/Ethylace- | 2-Bad:           | ++ |
|    | tat:                   | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall           |    |
|    | (azeotropartig)        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |                        | entfettung       |    |
|    |                        | (im Bad 2: R113) |    |
| 16 | R113/Ethanol:          | 2-Bad:           | -  |
|    | 96,2 % / 3,8 %         | 1) 3 Min. Ultra- |    |
|    | (azeotrop)             | schall           |    |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf- |    |
|    |                        | entfettung       |    |
|    |                        | (im Bad 2: R113) |    |

|    |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5  | 17 | R113/Ethanol/Methyl-<br>acetat:<br>94,2 % / 3,7 % / 2,1 %<br>(azeotropartig)                          | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113)                                        | -  |
| 10 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 15 | 18 | R113/Ethanol/Methyl-<br>acetat/Nitromethan:<br>94,15 % / 3,7 %<br>/ 2,1 % / 0,05 %<br>(azeotropartig) | 2-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2: R113)                                        | -  |
| 20 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 25 | 19 | R113/Ethanol/Ethylace-<br>tat:<br>68,0 % / 30,0 % / 2,0%                                              | 3-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Ultra-<br>schall<br>3) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2 und 3:<br>R113) | ++ |
| 30 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 35 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 40 | 20 | R113/Ethanol:<br>65,0 % / 35,0 %                                                                      | 3-Bad:<br>1) 3 Min. Ultra-<br>schall<br>2) 1 Min. Ultra-<br>schall<br>3) 1 Min. Dampf-<br>entfettung<br>(im Bad 2 und 3:<br>R113) | -  |
| 45 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 50 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |
| 55 |    |                                                                                                       |                                                                                                                                   |    |

|    |                        |                      |        |
|----|------------------------|----------------------|--------|
| 21 | R113/Methanol/Ethyl-   | 2-Bad:               | ++     |
| 5  | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra-     |        |
|    | 92,5 % / 6,0 % / 1,5 % | schall               |        |
|    |                        | 2) 1 Min. Ultra-     |        |
|    |                        | schall               |        |
| 10 |                        | (im Bad 2: R113)     |        |
|    |                        |                      |        |
|    |                        |                      |        |
|    | 22                     | R113/Methanol/Ethyl- | 2-Bad: |
| 15 | acetat/Nitromethan:    | 1) 3 Min. Ultra-     | ++     |
|    | 92,2 % / 6,0 % / 1,5 % | schall               |        |
|    | / 0,3 %                | 2) 1 Min. Dampf-     |        |
|    |                        | entfettung           |        |
| 20 |                        | (im Bad 2: R113)     |        |
|    |                        |                      |        |
|    |                        |                      |        |
|    | 23                     | R113/Methanol:       | 2-Bad: |
| 25 | 93,5 % / 6,5 %         | 1) 3 Min. Ultra-     | -      |
|    | (azeotrop)             | schall               |        |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf-     |        |
|    |                        | entfettung           |        |
| 30 |                        | (im Bad 2: R113)     |        |
|    |                        |                      |        |
|    |                        |                      |        |
|    | 24                     | R112/Ethanol/Ethyl-  | 2-Bad: |
| 35 | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra-     | ++     |
|    | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall               |        |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf-     |        |
|    |                        | entfettung           |        |
| 40 |                        | (im Bad 2: R113)     |        |
|    |                        |                      |        |
|    |                        |                      |        |
|    | 25                     | R11/Ethanol/Ethyl-   | 2-Bad: |
| 45 | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra-     | +      |
|    | 96,5 % / 2,0 % / 1,5 % | schall               |        |
|    |                        | 2) 1 Min. Dampf-     |        |
|    |                        | entfettung           |        |
| 50 |                        | (im Bad 2: R113).    |        |
|    |                        |                      |        |

|    |    |                        |                  |
|----|----|------------------------|------------------|
|    |    |                        |                  |
|    |    |                        |                  |
| 5  | 26 | R11/Ethanol/Ethyl-     | 2-Bad:   ++      |
|    |    | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra- |
|    |    | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall           |
|    |    |                        | 2) 1 Min. Dampf- |
| 10 |    |                        | entfettung       |
|    |    |                        | (im Bad 2: R113) |
|    |    |                        |                  |

15

In den in der Spalte "Ergebnis" mit "+ + " gekennzeichneten Fällen ist eine sehr gute, in den mit "+ " gekennzeichneten Fällen eine gute Reinigungswirkung erzielt worden und es kam nicht zur Bildung "weißer Beläge". In den mit "-" gekennzeichneten Fällen kam es zur Bildung "weißer Beläge".

Es ist deutlich sichtbar, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Versuche 1 bis 8, 11, 12, 14, 15, 19, 21, 22, 24 bis 26) den Gemischen gemäß dem Stand der Technik (Versuche 9, 10, 13, 16 bis 18, 20 und 23) überlegen sind.

#### Beispiel 2: Reinigung von Schüttgut

25 Schüttgut (Transistoren-Kappen) wurden zur Entfernung von Ziehölen in einer 2-Kammer-Anlage (3 Minuten Ultraschall, 1 Minute Dampfantfettung) mit einem azeotropartigen Gemisch aus 94,2 % R113, 3,5 % Ethanol und 2,3 % Ethylacetat gereinigt. Nach Behandlung war das Schüttgut einwandfrei sauber.

#### Patentansprüche

30

1. Zusammensetzungen gekennzeichnet durch einen Gehalt an 98,9 bis 45 Gew.-% mindestens eines Fluorchlorkohlenwasserstoffes mit 1 bis 3 C-Atomen, 1,0 bis 50 Gew.-% eines Alkanols mit 1 bis 4 C-Atomen und 0,1 bis 5 Gew.-% eines Esters aus der Gruppe Ethylpropionat, Methylpropionat oder Ethylacetat oder eines Gemisches der vorstehend genannten Ester.

35

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 97,5 bis 89,0 Gew.-% des Fluorchlorkohlenwasserstoffes, 2,0 bis 8,0 Gew.-% des Alkanols und 0,5 bis 3 Gew.-% des Esters enthalten.

40

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorchlorkohlenwasserstoff für sich einen Siedepunkt im Bereich von 20 °C bis 120 °C besitzt.

45

4. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fluorchlorkohlenwasserstoff mit 1 bis 2 C-Atomen ausgewählt ist aus der Gruppe Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethane, Trichlortrifluorethane, Tetrachlormonofluorethane, Trichlordifluorethane, Dichlortrifluorethane, Dichlordifluorethane und Dichlormonofluorethane, vorzugsweise aus der Gruppe Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethane, Trichlortrifluorethane, Dichlortrifluorethane und Dichlormonofluorethane.

50

5. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorchlorkohlenwasserstoff mit 1 oder 2 C-Atomen ausgewählt ist aus der Gruppe Trichlorfluormethan (R11), 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan (R112), 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113), 1,1,2,2-Tetrachlor-2-fluorethan (R121), 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan (R122), 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan (R123), 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan (R132) und 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b).

55

6. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanol ausgewählt ist aus der Gruppe Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol und tert. Butanol, vorzugsweise Methanol, Ethanol und i-Propanol.



|    |    |                        |                  |
|----|----|------------------------|------------------|
|    |    |                        |                  |
|    |    |                        |                  |
| 5  | 26 | R11/Ethanol/Ethyl-     | 2-Bad:   ++      |
|    |    | acetat:                | 1) 3 Min. Ultra- |
|    |    | 94,2 % / 3,5 % / 2,3 % | schall           |
|    |    |                        | 2) 1 Min. Dampf- |
| 10 |    |                        | entfettung       |
|    |    |                        | (im Bad 2: R113) |
|    |    |                        |                  |

15

In den in der Spalte "Ergebnis" mit "++" gekennzeichneten Fällen ist eine sehr gute, in den mit "+" gekennzeichneten Fällen eine gute Reinigungswirkung erzielt worden und es kam nicht zur Bildung "weißer Beläge". In den mit "-" gekennzeichneten Fällen kam es zur Bildung "weißer Beläge".

Es ist deutlich sichtbar, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Versuche 1 bis 8, 11, 12, 20 14, 15, 19, 21, 22, 24 bis 26) den Gemischen gemäß dem Stand der Technik (Versuche 9, 10, 13, 16 bis 18, 20 und 23) überlegen sind.

#### Beispiel 2: Reinigung von Schüttgut

25 Schüttgut (Transistoren-Kappen) wurden zur Entfernung von Ziehölen in einer 2-Kammer-Anlage (3 Minuten Ultraschall, 1 Minute Dampfentfettung) mit einem azeotropartigen Gemisch aus 94,2 % R113, 3,5 % Ethanol und 2,3 % Ethylacetat gereinigt. Nach Behandlung war das Schüttgut einwandfrei sauber.

#### Patentansprüche

30

1. Zusammensetzungen gekennzeichnet durch einen Gehalt an 98,9 bis 45 Gew.-% mindestens eines Fluorchlorkohlenwasserstoffes mit 1 bis 3 C-Atomen, 1,0 bis 50 Gew.-% eines Alkanols mit 1 bis 4 C-Atomen und 0,1 bis 5 Gew.-% eines Esters aus der Gruppe Ethylpropionat, Methylpropionat oder Ethylacetat oder eines Gemisches der vorstehend genannten Ester.

35

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 97,5 bis 89,0 Gew.-% des Fluorchlorkohlenwasserstoffes, 2,0 bis 8,0 Gew.-% des Alkanols und 0,5 bis 3 Gew.-% des Esters enthalten.

40

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorchlorkohlenwasserstoff für sich einen Siedepunkt im Bereich von 20 °C bis 120 °C besitzt.

45

4. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fluorchlorkohlenwasserstoff mit 1 bis 2 C-Atomen ausgewählt ist aus der Gruppe Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethane, Trichlortrifluorethane, Tetrachlormonofluorethane, Trichlordifluorethane, Dichlortrifluorethane, Dichlordifluorethane und Dichlormonofluorethane, vorzugsweise aus der Gruppe Trichlorfluormethan, Tetrachlordifluorethane, Trichlortrifluorethane, Dichlortrifluorethane und Dichlormonofluorethane.

50

5. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorchlorkohlenwasserstoff mit 1 oder 2 C-Atomen ausgewählt ist aus der Gruppe Trichlorfluormethan (R11), 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan (R112), 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (R113), 1,1,2,2-Tetrachlor-2-fluorethan (R121), 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan (R122), 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan (R123), 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan (R132) und 1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b).

55

6. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanol ausgewählt ist aus der Gruppe Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, sek. Butanol und tert. Butanol, vorzugsweise Methanol, Ethanol und i-Propanol.



7. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine azeotropartige Zusammensetzung von annähernd 94,2 Gew.-% 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoroethan(R113), 3,5 Gew.-% Ethanol und 2,3 Gew.-% Ethylacetat.
- 5 8. Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Stabilisator von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, vorzugsweise aus der Gruppe Nitroalkan, Alkylperoxid und/oder Alkinol.
- 10 9. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Tauch- und/oder Sprüh-Reinigungsverfahren oder bei der Dampffentfettung.
10. Verfahren zum Reinigen von Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen, vorzugsweise zu reinigende Oberflächen von mit Lötflußmittel oder Lötflußmittelrückständen verunreinigten gedruckten Leiterplatten, mit Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelt.

### Claims

1. Compositions, characterised by a content of 98.9 to 45% by weight of at least one fluorochlorohydrocarbon with 1 to 3 C atoms, 1.0 to 50% by weight of an alkanol with 1 to 4 C atoms and 0.1 to 5% by weight of an ester of the group ethyl propionate, methyl propionate or ethyl acetate, or a mixture of the afore-mentioned esters.
2. Compositions according to Claim 1, characterised in that they contain 97.5 to 89.0% by weight of the fluorochlorohydrocarbon, 2.0 to 8.0% by weight of the alkanol and 0.5 to 3% by weight of the ester.
3. Compositions according to Claim 1 or 2, characterised in that the fluorochlorohydrocarbon in itself has a boiling point in the range of 20 °C to 120 °C.
4. Compositions according to one of the preceding Claims, characterised in that a fluorochlorohydrocarbon with 1 to 2 C atoms is selected from the group trichlorofluoromethane, tetrachlorodifluoroethanes, trichlorotrifluoroethanes, tetrachloromonofluoroethanes, trichlorodifluoroethanes, dichlorotrifluoroethanes, dichlorodifluoroethanes and dichloromonofluoroethanes, preferably from the group trichlorofluoromethane, tetrachlorodifluoroethanes, trichlorotrifluoroethanes, dichlorotrifluoroethanes and dichloromonofluoroethanes.
5. Compositions according to one of the preceding Claims, characterised in that the fluorochlorohydrocarbon with 1 or 2 C atoms is selected from the group trichlorofluoromethane (R11), 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-difluoroethane (R112), 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (R113), 1,1,2,2-tetrachloro-2-fluoroethane (R121), 1,1,2-trichloro-2,2-difluoroethane (R122), 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123), 1,2-dichloro-1,2-difluoroethane (R132) and 1,1-dichloro-1-fluoroethane (R141b).
6. Compositions according to one of the preceding Claims, characterised in that the alkanol is selected from the group methanol, ethanol, i-propanol, n-propanol, n-butanol, sec. butanol and tert. butanol, preferably methanol, ethanol and i-propanol.
7. Compositions according to one of the preceding Claims, characterised by an azeotrope-like composition of approximately 94.2% by weight 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (R113), 3.5% by weight ethanol and 2.3% by weight ethyl acetate.
8. Compositions according to one of the preceding Claims, characterised by an additional content of stabiliser of 0.01 to 5% by weight, preferably 0.05 to 1% by weight, relative to the entire mixture, preferably from the group nitroalkane, alkylene oxide and/or alkinol.
9. Use of the compositions according to one of the preceding Claims in immersion and/or spray cleaning processes or in vapour de-greasing.
10. Process for cleaning surfaces, characterised in that the surfaces, preferably surfaces to be cleaned of printed circuit boards contaminated with soldering flux or residues of soldering flux, are treated with



compositions according to one of Claims 1 to 8.

### Revendications

- 5 1. Compositions caractérisées par une teneur de 98,9 à 45 % en poids d'au moins un hydrocarbure fluorochloré comportant 1 à 3 atomes de carbone, 1,0 à 50 % en poids d'un alcanol ayant 1 à 4 atomes de carbone et 0,1 à 5 % en poids d'un ester choisi parmi le propionate d'éthyle, le propionate de méthyle ou l'acétate d'éthyle, ou un mélange des esters précités.
- 10 2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent 97,5 à 89,0 % en poids de l'hydrocarbure fluorochloré, 2,0 à 8,0 % en poids de l'alcanol et 0,5 à 3 % en poids de l'ester.
3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que l'hydrocarbure fluorochloré présente par lui-même un point d'ébullition situé entre 20 °C et 120 °C.
- 15 4. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'un hydrocarbure fluorochloré comportant 1 à 2 atomes de carbone est choisi dans l'ensemble formé par le trichlorofluorométhane, les tétrachlorodifluoroéthanes, les trichlorotrifluoro-éthanes, les tétrachloro-monofluoroéthanes, les trichlorodifluoroéthanes, les dichlorotrifluoroéthanes, les dichloreodifluoroéthanes et les dichloromonofluoroéthanes, avantageusement dans l'ensemble formé par le trichlorofluorométhane, les tétrachlorodifluoroéthanes, les trichlorotrifluoroéthanes, les dichlorotrifluoroéthanes et les dichloromonofluoroéthanes.
- 20 5. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce que l'hydrocarbure fluorochloré comportant un ou deux atomes de carbone est choisi dans l'ensemble formé par le trichlorofluorométhane (R11), le 1,1,2,2-tétrachloro-1,2-difluoroéthane (R112), le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane (R113), le 1,1,2,2-tétrachloro-2-fluoroéthane (R121), le 1,1,2-trichloro-2,2-difluoro-éthane (R122), le 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane (R123), le 1,2-dichloro-1,2-difluoro-éthane (R132), et le 1,1-dichloro-1-fluoro-éthane (R141b).
- 25 6. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce que l'alcanol est choisi dans l'ensemble formé par le méthanol, l'éthanol, l'i-propanol, le n-propanol, le n-butanol, le sec.-butanol et le tert.-butanol, avantageusement parmi le méthanol, l'éthanol et l'i-propanol.
- 30 7. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées par une composition de type azéotrope comportant environ 94,2 % en poids de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane (R113), 3,5 % en poids d'éthanol et 2,3 % en poids d'acétate d'éthyle.
- 35 8. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées par une teneur supplémentaire en du stabilisant représentant 0,01 à 5 % en poids, avantageusement 0,05 à 1 % en poids, par rapport au mélange total et qui est choisi avantageusement parmi un nitroalcane, un oxyde d'alkylène et/ou un alcynol.
- 40 9. Utilisation des composition selon l'une des revendications précédentes, dans des procédés de nettoyage par immersion et/ou projection par pulvérisation ou dans le dégraissage à la vapeur.
- 45 10. Procédé pour nettoyer des surfaces, caractérisé en ce qu'on traite les surfaces, avantageusement les surfaces à nettoyer, de plaques de circuits imprimés, plaques qui sont souillées par du fondant pour soudure ou brasure ou par des résidus de fondant pour soudure ou brasure, par des compositions selon l'une des revendications 1 à 8.
- 50