



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 443 911 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **18.01.95** 51 Int. Cl.⁶: **C11D 7/50, C23G 5/028**

21 Numéro de dépôt: **91400353.8**

22 Date de dépôt: **12.02.91**

54 Application des (perfluoroalkyl)-éthylènes comme agents de nettoyage ou de séchage.

30 Priorité: **20.02.90 FR 9002011**

43 Date de publication de la demande:
28.08.91 Bulletin 91/35

45 Mention de la délivrance du brevet:
18.01.95 Bulletin 95/03

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

56 Documents cités:

Éléments de la technique relevés: néant.

73 Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

72 Inventeur: **Desbiendras, Daniel**
7 Rue Maurice Ravel
F-93430 Villetaneuse (FR)
Inventeur: **Martin, Jean-Jacques**
17 Avenue Vitel
F-92270 Bois-Colombes (FR)
Inventeur: **Michaud, Pascal**
35 Boulevard Pasteur
F-95210 Saint-Gratien (FR)

74 Mandataire: **Leboulenger, Jean et al**
ATOACHEM
Département Propriété Industrielle
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42 (FR)

EP 0 443 911 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet l'utilisation des (perfluoroalkyl)-éthylènes comme agents de nettoyage ou de séchage de surfaces solides.

En raison de ses caractéristiques physicochimiques, notamment son ininflammabilité, son pouvoir mouillant élevé, son faible pouvoir solvant et son bas point d'ébullition, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation F113) est actuellement largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides très diverses (pièces métalliques, verres, plastiques ou composites). En électronique, le F113 a notamment trouvé une application importante dans le défluxage et le nettoyage à froid des circuits imprimés. Comme autres exemples d'applications du F113, on peut mentionner le dégraissage de pièces métalliques et le nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire, aérospace ou médical. Dans ses diverses applications, le F113 est souvent associé à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), en particulier sous forme de mélanges azéotropiques ou pseudo-azéotropiques qui ne démixent pas et qui, employés au reflux, ont sensiblement la même composition dans la phase vapeur que dans la phase liquide.

Le F113 est aussi utilisé dans l'industrie pour le séchage de divers substrats solides (pièces métalliques, plastiques, composites ou verres) après leur nettoyage en milieu aqueux. Dans cette application, destinée à éliminer l'eau subsistant sur la surface des substrats nettoyés, le F113 est souvent additionné d'un ou plusieurs tensio-actifs (voir notamment les brevets FR 2 353 625, FR 2 527 625, EP 0 090 677 et 0 189 436 et les références citées dans ces brevets).

Malheureusement, le F113 fait partie des chlorofluorocarbures complètement halogénés qui sont actuellement suspectés d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique. On cherche donc des produits dépourvus d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone et capables de remplacer le F113 dans ses diverses applications.

Il a maintenant été trouvé que les (perfluoroalkyl)-éthylène de formule



dans laquelle R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 6 atomes de carbone, présentent des caractéristiques physicochimiques similaires à celles du F113 et, contrairement à ce dernier, ne sont pas susceptibles de dégrader l'ozone stratosphérique.

De plus, ces composés sont particulièrement stables à l'oxydation et n'endommagent pas les matières plastiques (polystyrène, ABS, ...) ni les élastomères tels que les copolymères éthylène-propylène.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un (perfluoroalkyl)-éthylène de formule (I) comme substitut au F113 dans les diverses applications de ce dernier. Font également partie de la présente invention, les compositions de nettoyage ou de séchage à base d'un (perfluoroalkyl)-éthylène.

Les composés de formule (I) peuvent être obtenus industriellement par des procédés connus en soi, par exemple par un procédé en deux étapes consistant successivement en :

- l'addition d'éthylène sur l'iodure de perfluoroalkyle R_F-I correspondant en présence d'un catalyseur à base de cuivre et d'éthanolamine, et
- la déhydroiodation du iodure $R_F-CH_2CH_2I$ ainsi obtenu, en présence de potasse alcoolique.

Parmi les composés de formule (I) selon l'invention, on préfère plus particulièrement le (n.perfluorobutyl)-éthylène $C_4F_9-CH=CH_2$ qui, comme indiqué dans le tableau suivant, présente des caractéristiques très proches de celles du F113, sauf en ce qui concerne le potentiel d'appauvrissement de l'ozone (O.D.P. : ozone-depletion potential).

	Caractéristiques	F113	C ₄ F ₉ CH=CH ₂
5	Point d'ébullition (°C)	47,6	59
	Tension superficielle à 25°C (mN.m ⁻¹)	19	13,3
10	Densité à 20°C	1,57	1,46
	Inflammabilité	néant	néant
	Point éclair	néant	néant
15	Pouvoir solvant (IKB à 25°C)	31	9
	Solubilité de l'eau (ppm)	110	72
20	O.D.P.	0,78	0

Les techniques de nettoyage ou de séchage utilisant du F113, ainsi que les diverses compositions à base de F113 mises en oeuvre pour ces applications, sont bien connues de l'homme du métier et sont décrites dans la littérature. Par conséquent, pour la mise en oeuvre de la présente invention, il suffit à l'homme du métier de remplacer le F113 sensiblement par la même quantité en volume d'un (perfluoroalkyl)-éthylène de formule (I), de préférence le (n.perfluorobutyl)-éthylène C₄F₉CH=CH₂.

Comme dans le cas du F113, les (perfluoroalkyl)-éthylène de formule (I) peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux ou avec d'autres solvants organiques liquides à température ambiante, par exemple avec des alcools comme le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol, des cétones comme l'acétone, des esters comme l'acétate de méthyle ou d'éthyle et le formiate d'éthyle, des éthers comme le méthyl tertibutyl éther et le tétrahydrofurane, des acétals comme le diméthoxy-1,1 éthane et le 1,3-dioxolanne, des hydrocarbures chlorés ou non comme le chlorure de méthylène, le trichloroéthylène et le trichloro-1,1,1 éthane, le méthyl-2 pentane, le diméthyl-2,3 butane, le n.hexane et l'hexène-1.

Un mélange particulièrement intéressant pour les opérations de nettoyage est celui qui comprend en poids de 85 à 98 % du composé C₄F₉CH=CH₂ et de 2 à 15 % de méthanol. Dans ce domaine, il existe en effet un azéotrope dont la température d'ébullition est de 46,3°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar) et le mélange a un comportement pseudo-azéotropique, c'est-à-dire que la composition des phases vapeur et liquide est sensiblement la même, ce qui est particulièrement avantageux pour les applications visées. De préférence, la teneur en composé C₄F₉CH=CH₂ est choisie entre 90 et 95 % en poids et celle de méthanol entre 5 et 10 % en poids. Un tel mélange a en outre l'avantage important de ne pas présenter de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM-D 3828) et est donc ininflammable. L'azéotrope C₄F₉CH=CH₂/méthanol est un azéotrope positif puisque son point d'ébullition (46,3°C) est inférieur à ceux des deux constituants (C₄F₉CH=CH₂ : 59°C et méthanol : 65°C).

D'autres exemples de mélanges binaires ou ternaires, particulièrement intéressants, sont les suivants (% en poids) :

- . C₄F₉CH=CH₂ (91 à 98 %) + isopropanol (9 à 2 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (41 à 51 %) + chlorure de méthylène (59 à 49 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (89 à 97 %) + trichloroéthylène (11 à 3 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (83 à 90 %) + 1,3-dioxolanne (17 à 10 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (84,8 à 97,8 %) + méthanol (15 à 2 %) + acétate de méthyle (0,2 à 2,2 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (90 à 98 %) + isopropanol (9 à 1 %) + 1,3-dioxolanne (1 à 7 %)
- . C₄F₉CH=CH₂ (90,95 à 97,95 %) + isopropanol (9 à 2 %) + diméthoxy-1,1 éthane (0,05 à 1 %)

Comme dans les compositions de nettoyage connues à base de F113, les compositions de nettoyage à base de (perfluoroalkyl)-éthylène selon l'invention peuvent, si on le désire, être stabilisées contre l'hydrolyse et/ou les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, un nitroalcane (nitrométhane, nitroéthane, ...) un oxyde d'alkylène (propylène, butylène, isoamylène, ...) ou un mélange de ces composés, la proportion de stabilisant pouvant

aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

L'aptitude des (perfluoroalkyl)-éthylènes selon l'invention à éliminer l'eau subsistant sur la surface de substrats après leur nettoyage en milieu aqueux a été mise en évidence, comparativement au F113, par un test consistant à déterminer la quantité d'eau restant sur un support humide après immersion dans le solvant de séchage. Le test est effectué de la manière suivante :

Une grille de tissu en polyamide 100 % pesant 8,4 mg/cm² et de dimensions 5 x 2 cm est immergée dans l'eau pendant 30 secondes, puis laissée s'égoutter sans agitation et ensuite plongée pendant 10 secondes dans 50 ml d'alcool absolu. On détermine alors la concentration en eau de l'alcool par la méthode Karl-Fisher et cette concentration sert de témoin.

La même grille est à nouveau immergée dans l'eau pendant 30 secondes, puis laissée s'égoutter sans agitation et ensuite plongée pendant 5 minutes sous ultra-sons dans 50 ml de F113 ou de (n.perfluorobutyl)-éthylène. La grille est ensuite plongée pendant 10 secondes dans 50 ml d'alcool absolu et la concentration en eau de l'alcool est alors mesurée comme précédemment. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Concentration en eau de l'alcool (en ppm)
Alcool (témoin)	1966
F 113	301
C ₄ F ₉ CH=CH ₂	445

Ces résultats indiquent que le (n.perfluorobutyl)-éthylène élimine l'eau sensiblement de la même façon que le F113.

Les compositions selon l'invention contenant des (perfluoroalkyl)-éthylènes destinées au séchage (élimination de l'eau) des substrats solides après nettoyage en milieu aqueux peuvent contenir, en une proportion allant de 0,01 à 5 % en poids (de préférence de 0,1 à 3 %), les mêmes additifs que les compositions de séchage à base de F113. Ces additifs bien connus sont généralement des agents tensio-actifs tels que, par exemple, des mono- ou dialkylphosphates d'amines, des sels du type dioléate de N-oléylpropylènediamine, des diamides du type dioléyl-oléylamidopropylèneamide, des composés cationiques dérivés de l'imidazoline, ou des composés résultant de la réaction d'un chlorhydrate d'ammonium quaternaire avec un acide alkylphosphorique en présence d'une amine fluorée ou non.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 : Azéotrope C₄F₉CH=CH₂/méthanol

a) Mise en évidence de l'azéotrope

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g de (n.perfluorobutyl)-éthylène et 100 g de méthanol. Le mélange est ensuite mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre. Au palier de température (46,3 °C), on recueille une fraction d'environ 50 g qu'on analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope C₄F₉CH=CH₂/méthanol.

5	Mélange initial	COMPOSITION (% poids)	
		$C_4F_9CH=CH_2$	CH_3OH
		50	50
10	Fraction recueillie à 46,3°C	91,8	8,2

b) Vérification de la composition azéotrope

15

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller adiabatique (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 92 % en poids de $C_4F_9CH=CH_2$ et 8 % en poids de méthanol. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre, puis on soutire une fraction d'environ 50 g et on procède à son analyse par chromatographie en phase gazeuse ainsi que celle du pied de distillation.

20 Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la présence d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition est inférieur à ceux des deux constituants purs : $C_4F_9CH=CH_2$ et méthanol.

25	Mélange initial	COMPOSITION (% poids)	
		$C_4F_9CH=CH_2$	CH_3OH
		92	8
30	Fraction recueillie	91,7	8,3
	Pied de distillation	91,8	8,1
35	Température du bouilleur : 64°C		
	Température d'ébullition corrigée pour 1,013 bar : 46,3°C		

40 Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne de bons résultats.

EXEMPLE 2 : Composition stabilisée au nitrométhane

45

Dans une cuve de nettoyage à ultra-sons, on introduit 150 g d'un mélange contenant en poids 91,9 % de $C_4F_9CH=CH_2$, 8 % de méthanol, et 0,1 % de nitrométhane comme stabilisant. Après avoir mis le système à reflux pendant une heure, on prélève un aliquot de la phase vapeur. Son analyse par chromatographie en phase gazeuse montre la présence de nitrométhane ce qui indique que le mélange est

50 stabilisé dans la phase vapeur.

55

	COMPOSITION (% poids)		
	$C_4F_9CH=CH_2$	CH_3OH	CH_3NO_2
Mélange initial	91,9	8	0,1
Phase vapeur	91,85	8,1	0,05

EXEMPLE 3 : Composition stabilisée à l'oxyde de propylène

Si on répète l'exemple 2 en remplaçant le nitrométhane par l'oxyde de propylène, on obtient les résultats suivants :

	COMPOSITION (% poids)		
	$C_4F_9CH=CH_2$	CH_3OH	C_3H_6O
Mélange initial	91,9	8	0,1
Phase vapeur	91,68	8,3	0,02

EXEMPLE 4 : Composition bistabilisée

On répète l'exemple 2 en utilisant 0,1 % de nitrométhane et 0,1 % d'oxyde de propylène. On obtient les résultats suivants :

	COMPOSITION (% poids)			
	$C_4F_9CH=CH_2$	CH_3OH	CH_3NO_2	C_3H_6O
Mélange initial	91,8	8	0,1	0,1
Phase vapeur	91,73	8,2	0,05	0,02

EXEMPLE 5 : Nettoyage de flux de soudure

Dans une cuve à ultra-sons Annemasse, on introduit 200 g de la composition azéotropique $C_4F_9CH=CH_2$ /méthanol, puis on porte le mélange à la température d'ébullition.

Des circuits imprimés enduits de flux de soudure et recuits à l'étuve pendant 30 secondes à 220 °C, sont plongés durant 3 minutes dans le liquide à l'ébullition sous ultra-sons, puis rincés dans la phase

vapeur pendant 3 minutes.

Après séchage à l'air, on constate l'absence totale de résidu de flux de soudure.

5

EXEMPLES 6 à 22

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le méthanol par d'autres solvants. Le tableau suivant indique la température d'ébullition normale (à 1,013 bar) et la composition des azéotropes.

10

. Ex	Second solvant	<u>Composition pondérale de l'azéotrope</u>		Eb. (°C)
		$C_4F_9CH=CH_2$	Second solvant	
15	6 Ethanol	93,4 %	6,6 %	52,4
	7 Isopropanol	94,5 %	5,5 %	54,7
20	8 Acétate de méthyle	33,3 %	66,7 %	51,7
	9 Formiate d'éthyle	55 %	45 %	49
25	10 Acétone	28,5 %	71,5 %	50,8
	11 Méthyl-2 pentane	77,1 %	22,9 %	50,7
30	12 Diméthyl-2,3 butane	70,3 %	29,7 %	49,5
	13 n.Hexane	83,4 %	16,6 %	53,7
35	14 Hexène-1	77,3 %	22,7 %	52,5
	15 n.Propanol	97 %	3 %	56,6
40	16 Dichlorométhane	46 %	54 %	35,3
	17 Trichloroéthylène	93 %	7 %	58,2
	18 Trichloro-1,1,1 éthane	83,5 %	16,5 %	57,4
45	19 Méthyl tertiobutyl éther	57,2 %	42,8 %	52,5
	20 Tétrahydrofuranne	82,6 %	17,4 %	56,3
50	21 1,3-Dioxolanne	86,5 %	13,5 %	56,3
	22 Diméthoxy-1,1 éthane	80 %	20 %	55,5
55				

EXEMPLES 23 à 29 : Azéotropes ternaires

5 Dans une colonne à distiller (30 plateaux) on introduit 200 g de la composition azéotropique $C_4F_9CH=CH_2$ /méthanol de l'exemple 1 et 50 g d'un tiers solvant. Le mélange est ensuite mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre, puis un aliquot de la phase condensée est soutiré au palier de température et analysé par chromatographie en phase gaz.

10 Les températures d'ébullition observées pour les compositions ternaires sont inférieures à celles de l'azéotrope $C_4F_9CH=CH_2$ /méthanol, ce qui indique qu'on est en présence d'azéotropes ternaires dont la composition pondérale et le point d'ébullition normal (à 1,013 bar) sont rassemblés dans le tableau suivant :

EXEMPLE	23	24	25	26
<u>Constituants</u>	<u>Composition pondérale (%)</u>			
$C_4F_9CH=CH_2$	61	90,8	71,35	75,6
Méthanol	6,5	8,0	8,05	8
Formiate d'éthyle	32,5			
Acétate de méthyle		1,2		
Hexène-1			20,6	
n.Hexane				16,4
Ebullition (°C)	44,4	46,1	42,7	43,3

35 La composition et le point d'ébullition normal de trois autres azéotropes ternaires sont indiqués dans le tableau suivant.

EXEMPLE	27	28	29
<u>Constituants</u>	<u>Composition pondérale (%)</u>		
C ₄ F ₉ CH=CH ₂	91	56	94,2
Isopropanol	5		5,6
Ethanol		4,5	
1,3-Dioxolanne	4		
Méthyl tertibutyléther		39,5	
Diméthoxy-1,1 éthane			0,2
Ebullition (°C)	54,7	52,5	54,5

EXEMPLES 30 à 32 :

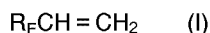
On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant C₄F₉CH=CH₂ par C₆F₁₃CH = CH₂ ou par l'iso-C₃F₇CH = CH₂ et éventuellement en remplaçant le méthanol par l'éthanol ou l'isopropanol.

La composition pondérale et le point d'ébullition normal des azéotropes sont indiqués dans le tableau suivant :

EXEMPLE	30	31	32
<u>Constituants</u>	<u>Composition pondérale (%)</u>		
iso-C ₃ F ₇ CH=CH ₂	94,1		
C ₆ F ₁₃ CH = CH ₂		78	67,4
Méthanol	5,9		
Ethanol		22	
Isopropanol			32,6
Ebullition (°C)	25,5	72,8	72,3

Revendications

1. Application d'un (perfluoroalkyl)-éthylène de formule :



dans laquelle R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 6 atomes de carbone, comme agent de nettoyage ou de séchage de surfaces solides.

5

2. Application selon la revendication 1, dans laquelle le composé de formule (I) est le (n.perfluorobutyl)-éthylène $C_4F_9CH=CH_2$.

10

3. Composition pour le nettoyage de surfaces solides, caractérisée en ce qu'elle consiste d'un mélange d'un (perfluoroalkyl)-éthylène selon la revendication 1 ou 2 avec au moins un solvant organique choisi parmi les alcools, les cétones, les esters, les éthers, les acétals et les hydrocarbures chlorés ou non.

15

4. Composition selon la revendication 3 comprenant en poids de 85 à 98 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et de 2 à 15 % de méthanol.

20

5. Composition selon la revendication 4 contenant en poids de 90 à 95 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et de 5 à 10 % de méthanol.

6. Composition selon la revendication 4 sous forme d'azéotrope bouillant à 46,3°C à la pression atmosphérique normale.

25

7. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 91 à 98 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et 2 à 9 % d'isopropanol.

30

8. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 41 à 51 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et 49 à 59 % de chlorure de méthylène.

9. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 89 à 97 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et 3 à 11 % de trichloroéthylène.

35

10. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 83 à 90 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène et 10 à 17 % de 1,3-dioxolanne.

11. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 84,8 à 97,8 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène, 2 à 15 % de méthanol et 0,2 à 2,2 % d'acétate de méthyle.

12. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 90 à 98 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène, 1 à 9 % d'isopropanol et 1 à 7 % de 1,3-dioxolanne.

40

13. Composition selon la revendication 3, comprenant en poids 90,95 à 97,95 % de (n.perfluorobutyl)-éthylène, 2 à 9 % d'isopropanol et 0,05 à 1 % de diméthoxy-1,1 éthane.

14. Composition selon l'une des revendications 3 à 13, comprenant en outre au moins un stabilisant.

45

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle le stabilisant est un nitroalcane, un oxyde d'alkylène ou un mélange de tels composés.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle la proportion de stabilisant est de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

50

17. Composition pour le séchage de surfaces solides, caractérisée en ce qu'elle consiste d'un mélange de (perfluoroalkyl)-éthylène selon la revendication 1 ou 2 avec au moins un agent tensio-actif.

55

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle la teneur en agent tensio-actif est de 0,01 à 5 % en poids, de préférence 0,1 à 3 %.

Claims

1. Application of a (perfluoroalkyl)ethylene of formula:



in which R_F denotes a linear or branched perfluoroalkyl radical containing from 3 to 6 carbon atoms, as a cleaning or drying agent for solid surfaces.

- 10 2. Application according to Claim 1, in which the compound of formula (I) is (n-perfluorobutyl)ethylene $C_4F_9CH = CH_2$.

3. Composition for cleaning solid surfaces, characterized in that it consists of a mixture of a (perfluoroalkyl)ethylene according to Claim 1 or 2 with at least one organic solvent chosen from alcohols, ketones, esters, ethers, acetals and chlorinated or unchlorinated hydrocarbons.

4. Composition according to Claim 3, comprising from 85 to 98 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and from 2 to 15 % of methanol.

- 20 5. Composition according to Claim 4, containing from 90 to 95 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and from 5 to 10 % of methanol.

6. Composition according to Claim 4 in the form of an azeotrope boiling at 46.3 °C at normal atmospheric pressure.

- 25 7. Composition according to Claim 3, comprising 91 to 98 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and 2 to 9 % of isopropanol.

8. Composition according to Claim 3, comprising 41 to 51 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and 49 to 59 % of methylene chloride.

9. Composition according to Claim 3, comprising 89 to 97 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and 3 to 11 % of trichloroethylene.

- 35 10. Composition according to Claim 3, comprising 83 to 90 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene and 10 to 17 % of 1,3-dioxolane.

11. Composition according to Claim 3, comprising 84.8 to 97.8 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene, 2 to 15 % of methanol and 0.2 to 2.2 % of methyl acetate.

- 40 12. Composition according to Claim 3, comprising 90 to 98 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene, 1 to 9 % of isopropanol and 1 to 7 % of 1,3-dioxolane.

13. Composition according to Claim 3, comprising 90.95 to 97.95 % by weight of (n-perfluorobutyl)ethylene, 2 to 9 % of isopropanol and 0.05 to 1 % of 1,1-dimethoxy-ethane.

14. Composition according to one of Claims 3 to 13, additionally comprising at least one stabilizer.

15. Composition according to Claim 14, in which the stabilizer is a nitroalkane, an alkylene oxide or a mixture of such compounds.

16. Composition according to Claim 14 or 15, in which the proportion of stabilizer is from 0.01 to 5 % of the total weight of the composition.

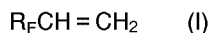
- 55 17. Composition for drying solid surfaces, characterized in that it consists of a mixture of (perfluoroalkyl)ethylene according to Claim 1 or 2 with at least one surface-active agent.

18. Composition according to Claim 17, in which the content of surface-active agent is from 0.01 to 5 % by weight, preferably 0.1 to 3 %.

Patentansprüche

5

1. Verwendung von Perfluoralkylethylen der Formel:



10

in der R_F einen linearen oder verzweigten Perfluoralkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, als Reinigungs- oder Trocknungsmittel für Feststoffoberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) n-Perfluorbutylethylen $C_4F_9CH = CH_2$ ist.

15

3. Zusammensetzung zur Reinigung von Feststoffoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung eines Perfluoralkylethylens nach Anspruch 1 oder 2 mit wenigstens einem organischen Lösemittel, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen, Estern, Ethern, Acetalen und chlorierten oder nicht-chlorierten Kohlenwasserstoffen besteht.

20

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 85 bis 98 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 2 bis 15 Gew.-% Methanol umfaßt.

25

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, die 90 bis 95 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 5 bis 10 Gew.-% Methanol umfaßt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, das als Azeotrop mit einem Siedepunkt von 46,3 °C bei Atmosphärendruck vorliegt.

30

7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 91 bis 98 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 2 bis 9 Gew.-% Isopropanol umfaßt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 41 bis 51 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 49 bis 59 Gew.-% Methylenchlorid umfaßt.

35

9. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 89 bis 97 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 3 bis 11 Gew.-% Trichlorethylen umfaßt.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 83 bis 90 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen und 10 bis 17 Gew.-% 1,3-Dioxolan umfaßt.

40

11. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 84,8 bis 97,8 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen, 2 bis 15 Gew.-% Methanol und 0,2 bis 2,2 Gew.-% Methylacetat umfaßt.

45

12. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 90 bis 98 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen, 1 bis 9 Gew.-% Isopropanol und 1 bis 7 Gew.-% 1,3-Dioxolan umfaßt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 3, die 90,95 bis 97,95 Gew.-% n-Perfluorbutylethylen, 2 bis 9 Gew.-% Isopropanol und 0,05 bis 1 Gew.-% 1,1-Dimethoxyethan umfaßt.

50

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 13, die ferner wenigstens einen Stabilisator umfaßt.

55

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei der Stabilisator ein Nitroalkan, ein Alkylenoxid oder eine Mischung dieser Verbindungen ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 14 oder 15, wobei der Anteil des Stabilisators 0,01 bis 5 % in bezug auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt.

17. Zusammensetzung für die Trocknung von Feststoffoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung aus Perfluoralkylethylen nach Anspruch 1 oder 2 und wenigstens einem oberflächenaktiven Mittel besteht.

5 **18.** Zusammensetzung nach Anspruch 17, wobei der Gehalt des oberflächenaktiven Mittels 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55