(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 19/08

(45) 공고일자 2000년07월01일
(11) 등록번호 10-0261402
(24) 등록일자 2000년04월18일

(21) 출원번호 10-1999-7006792(분할)
(22) 출원일자 1999년07월28일
(62) 원출원 특허 특1993-0701091
원출원일자 : 1993년04월10일 심사청구일자 1996년10월10일
번역문제출일자 1999년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US 91/07240
(86) 국제출원일자 1991년10월10일
(65) 공개번호 특0000-0000000
(43) 공개일자 0000년00월00일
(87) 국제공개번호 WO 91/06941
(87) 국제공개일자 1991년04월30일

(30) 우선권주장 595,840 1990년10월11일 미국(US)

(73) 특허권자 이.아이.듀우판드네모아앤드캄파니
미합중국19898델라웨어주윌밍톤마킷트스트리트1007
(72) 발명자 크레스펀,칼,죠지
미국19807델라웨어주윌밍톤모차르트드라이브웨스트8
레오,벨리여,노트,맬리카뤼나
미국19809델라웨어주윌밍톤죠지타운애비뉴1
(74) 대리인 주성민

심사관 : 고태욱

(54) 포화 선형 폴리플루오로히드로카본을 포함하는 세척 조성물

요약

화합물 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$ 을 포함하는 조성물이 제공된다. 더욱 구체적으로는 폴리플루오로펜탄, 폴리플루오로헥산 및 폴리플루오로헵탄, 폴리플루오로올레핀 출발 물질을 환원시켜 제조된 불소 치환된 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 용매로서의 용도에 관한 것이다.

색인어

폴리플루오로히드로카본, 세척 조성물, 불소 치환, 폴리플루오로펜탄, 혼화성 용매

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 불소 치환된 탄화수소 화합물을 포함하는 고상 표면 세척용 조성물에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 폴리플루오로펜탄, 폴리플루오로헥산 및 폴리플루오로헵탄, 폴리플루오로올레핀 출발 물질을 환원시켜 제조된 불소 치환된 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 용매로서의 용도에 관한 것이다.

발명의 배경

각종 유기 용매가 오염된 물품 및 재료로부터 오염물을 제거시키기 위한 세척액으로서 사용되어 왔다. 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 같은 특정 불소 함유 유기 화합물이 이러한 목적, 특히 트리클로로에틸렌 또는 퍼클로로에틸렌과 같은 보다 일반적이고 보다 강력한 다른 용매에 민감할 수 있는 유기 중합체 및 플라스틱을 세척하는데 유용한 것으로 보고되었다. 그러나, 최근에 오존을 고갈시켜 지구 표면의 자외선으로부터의 보호에 중요한 오존층에 영향을 준다는 관심 때문에, 또한 염소를 함유하는 트리클로로트리플루오로에탄과 같은 특정 화합물의 사용을 억제하려는 노력이 계속되어 왔다.

비점, 가연성 및 용매능은 흔히 용매 혼합물을 제조함으로써 조절될 수 있다. 예를 들면, 1,1,2-트

리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 다른 용매(예를 들면, 이소프로판올 및 니트로메탄)의 특정 혼합물은, 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리클로로에탄 단독으로는 제거되지 않는 오염물을 제거하고, 세척 용매용 장치가 비교적 절박한 전자 회로판과 같은 물품을 세척하는데 유용한 것으로 보고되었다(즉, 저비점을 갖고 비가연성이며 낮은 독성을 갖고 고용매능을 갖는 용매를 사용하여, 전자 부품을 회로판에 납땜시킴으로써 생성되는 송진과 같은 융제 및 융제 잔류물이 회로 기판을 손상시키지 않고 제거될 수 있도록 기판 세척에 일반적을 바람직하다).

비등성, 가연성 및 용매능은 흔히 용매의 혼합물을 제조함으로써 조절될 수 있으나, 이들 혼합물이 사용 동안에 바람직하지 않을 정도로 분별되기 때문에 생성되는 혼합물의 유용성은 특정 사용에 한정될 수 있다. 혼합물은 또한 회수 과정 동안에 분별되어 용매 혼합물을 원래 조성물로 회수하기가 보다 어렵게 된다. 따라서, 그의 일정한 비등성 및 일정한 조성물 특성을 갖는 공비 조성물이 특히 유용한 것으로 간주된다.

공비 조성물은 최대 또는 최소 비점을 나타내고, 비등시 분별되지 않는다. 이들 특성은 또한 인쇄된 회로판으로부터 땜납 융제 및 융제 잔류물을 제거하는 것과 같은 특정 세척 조작에 용매 조성물을 사용함에 있어서 중요하다. 혼합물이 공비물 또는 공비 유사물이 아닌 경우에 용매 혼합물의 보다 휘발성 성분의 선택적 증발로 인해, 덜 바람직한 성질(예를 들면, 송진 융제와 같은 오염물에 대한 저용매능 및 (또는) 전기 부품과 같은 기판에의 보다 적은 불활성도)을 가질 수 있는 변화된 조성을 갖는 혼합물이 생성된다.

공비 특성은 또한 재증류된 물질이 최종 수세-세척에 통상 사용되는 증기 탈지 조작에 바람직하다. 따라서, 증기 배출 또는 탈지 시스템은 증류기로서 작용한다. 용매 조성물이 일정한 비점을 나타내지(즉, 공비물 또는 공비 유사물이지) 않는다면, 분별이 일어나고, 바람직하지 않은 용매 분포가 세척 조작의 안전성 및 효율성을 나쁘게 하는 작용을 할 수 있다.

불소를 함유하는 할로히드로카본 기재의 많은 공비 조성물이 발견되었고, 몇몇 경우에는 인쇄된 회로판으로부터 땜납 융제 및 융제 잔류물의 제거 및 미소 증기 탈지 응용에서의 용매로서 사용되어 왔다. 예를 들면, 미합중국 특허 제2,999,815호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 아세톤의 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제3,903,009호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 니트로에탄 및 에탄올의 삼원 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제3,573,213호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 니트로메탄의 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제3,789,006호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 니트로메탄 및 이소프로판올의 3원 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제3,728,268호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄과 아세톤 및 에탄올의 3원 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제2,999,817호에는 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄 및 염화메틸렌(즉, 디클로로메탄)의 2원 공비물이 개시되어 있고, 미합중국 특허 제4,715,900호에는 트리클로로트리플루오로에탄, 디클로로디플루오로에탄, 및 에탄올 또는 메탄올의 3원 조성물이 개시되어 있다.

상기한 바와 같이, 세척에 유용한 것으로 증명된 많은 용매 조성물은 염소를 함유하는 할로겐 치환된 탄화수소인 성분을 적어도 하나 함유하고, 이러한 염소를 함유하는 할로겐 치환된 탄화수소의 강력한 오존 고갈에 대해 관심이 고조되어 왔다. 염소를 함유하는 이들 성분을 보다 낮은 오존 고갈능을 갖는 다른 성분으로 적어도 부분적으로 대체시킬 수 있는 조성물을 개발하기 위한 노력이 계속되고 있다. 이들 유형의 공비 조성물이 특히 중요하다.

각종 불소 치환된 알칸을 합성하는 방법이 보고되었다.

미합중국 특허 제2,550,953호에는 불포화된 플루오로히드로카본의 촉매 수소화가 개시되어 있다.

미합중국 특허 제2,844,636호에는 1,1,2,3,4,4-헥사플루오로부텐이 촉매로서 원소 요오드를 사용하여 퍼플루오로시클로부텐을 수소와 반응시킴으로써 제조될 수 있음이 개시되어 있다.

브이. 에이. 그린버그(Grinberg) 등의 문헌[Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 988(1979년)]에 이론량(전류에 기초한)의 30 %로 단리되는 3가지 성분 혼합물 5 %로서 수성 아세토니트릴 중에서 트리플루오로아세트산, 나트륨 트리플루오로아세테이트 및 트리플루오로에틸렌의 전기 화학 반응에 의한 3,4-디히드로퍼플루오로헥산($CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$)의 합성이 보고되어 있다.

브이. 에프. 스네기레프(Snegirev) 등의 문헌[Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1983, No 12, pp. 2775-2781]에는 분지 퍼플루오로올레핀, 퍼플루오로-4-메틸-2-펜텐 및 퍼플루오로-2-메틸-2-펜텐을 금속 수소화물 착제에 의한 또는 팔라듐/탄소 촉매 상에서의 수소화 반응에 의한 모노-, 디- 및 트리히드로 유도체의 환원이 보고되어 있다.

제이. 리(Li) 등의 문헌[Yonji Huaxue, 1984, 40-2, p. 24]에는 헥사플루오로프로필렌 이량체를 알루미나 상의 팔라듐으로 촉매 반응시켜 디히드로 및 트리히드로 환원 생성물을 얻는 것이 보고되어 있다.

아이. 엘. 크눈얀츠(Knunyants) 등의 문한[Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk, 1960, No. 8, pp. 1412-1418]에는 퍼플루오로에틸렌, 프로펜 및 부텐의 촉매 수소화 반응이 논의되어 있다.

미합중국 특허 제4,902,839호에는 퍼플루오로부탄, 퍼플루오로펜탄 및 퍼플루오로헥산의 특정 테트라히드로 유도체 뿐만 아니라 그의 제조 방법이 개시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고상 표면을 세척하기 위한 제제로서, 폴리플루오로히드로카본과 다른 혼화성 용매(예를 들면, 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 아세토니트릴 및 니트로메탄과 같은 질소 함유 유기 화합물, 및 할로겐화 탄화수소)가 혼합하여 사용될 수 있는 신규한 세정 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명에 의하면, 고상 표면을 세척하기 위한 제제로서, 염소를 함유하지 않는 폴리플루오로히드로카본과 다른 혼화성 용매(예를 들면, 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 아세토니트릴 및 니트로메탄과 같은 질소 함유 유기 화합물, 및 할로겐화 탄화수소)가 혼합하여 사용될 수 있는 신규한 조성물이 제공된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 신규 화합물은 구조식 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, CF_3CHFCH_2 $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2$ $CHFCF_2CF_2CF_3$로 표시되는 선형 디히드로 및 트리히드로 폴리플루오로펜탄, 폴리플루오로헥산 및 폴리플루오로헵탄으로 이루어지는 군이 포함된다.

본 발명에 의하면, 액상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매 상에서 수소와(바람직하게는 극성 용매의 존재 하에) 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, CF_3CF_2 $CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 트리히드로폴리플루오로알칸의 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 트리히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 트리히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

본 발명에 의하면, 올레핀계 출발 물질을 요오드 및 요오드화수소로 이루어지는 군 중에서 선택된 물질 중 적어도 하나의 존재 하에 승온에서 수소와 반응시키거나, 또는 요오드화수소와 반응시키는 단계로 이루어지는 $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 트리히드로폴리플루오로알칸의 다른 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 트리히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 트리히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

또한, 본 발명에 의하면, 증기상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매 상에서 수소와 반응시키는 단계로 이루어지는 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2$ CF_2CF_3, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=$ $CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

본 발명에 의하면, 액상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매 상에서 수소와(바람직하게는 극성 용매의 부재 하에) 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2$ CF_2CF_3 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 다른 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

본 발명에 의하면, 올레핀계 출발 물질을 요오드 및 요오드화수소로 이루어진 군 중에서 선택된 물질중 적어도 하나의 존재 하에 승온에서 수소와 반응시키거나, 또는 요오드화수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF$ $_3$ 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 제3의 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF$ $_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF$ $_2$ CF_2CF_3로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 분자 당 2 또는 3개의 수소 원자를 함유하는 신규한 포화 선형 폴리플루오로히드로카본(즉, 폴리플루오로알칸)을 제공한다. 본 발명의 트리히드로폴리플루오로알칸은 구조식 $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 및 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$로 표시되는 트리히드로폴리플루오로펜탄, 구조식 $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$로 표시되는 트리히드로폴리플루오로헥산, 및 구조식 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF$ $_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 표시되는 트리히드로폴리플루오로

헵탄이 포함된다.

본 발명에 의하면, 액상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매, 바람직하게는 팔라듐족(즉, Pd, Rh 및 (또는) Ru) 상에서의 수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, 이들 트리히드로폴리플루오로알칸의 제조 방법이 제공된다. 팔라듐 및 로듐이 보다 바람직한 금속이고, 팔라듐이 가장 바람직하다. 금속 촉매는, 예를 들면 탄소 상에서 또는 알루미나 상에서 지지될 수 있다. 이 방법에 사용된 올레핀계 출발 물질은 목적하는 트리히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소 원자수를 갖고, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 퍼플루오로올레핀 군으로부터 선택된다. 따라서, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 및 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 폴리플루오로알칸은 본 발명에 의하면 금속 촉매 상에서 $CF_3CF=CFCF_2CF_3$를 수소화시킴으로써 생성될 수 있고, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 폴리플루오로알칸은 본 발명에 의하면 금속 촉매 상에서 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 출발 물질을 수소화시킴으로써 생성될 수 있고, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 폴리플루오로알칸은 본 발명에 의하면 $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 출발 물질을 금속 촉매 상에서 수소화시킴으로써 생성될 수 있다. 어떤 경우이든, 올레핀계 출발 물질은 목적하는 트리히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 가져야 한다.

환원 반응은 약 0 ℃ 내지 약 200 ℃에서 수행될 수 있다. 바람직한 온도 범위는 약 25 ℃ 내지 약 100 ℃이다. 수소화 반응의 압력은 1 기압 미만 내지 초고압으로 광범위할 수 있으나, 통상적으로 1 기압 내지 약 10 기압의 압력이 바람직하다. 이 방법에서 올레핀계 출발 물질에 대한 수소의 몰비는 바람직하게는 약 1:1 내지 100:1이고, 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 10:1이다. 배치(batch) 공정에서, 수소는 목적하는 비(출발 물질의 초기량에 기초하여)에 도달할 때까지 올레핀계 출발 물질 및 촉매를 함유하는 반응기에 연속 또는 간헐 첨가함으로써 제공될 수 있다.

수소화 반응은 바람직하게는 극성 용매의 존재하에 수행된다. 극성 용매의 존재는 퍼플루오로올레핀계 출발 물질로부터 트리히드로 유도체를 고선택적으로 얻는데 필수적이다. 사용될 수 있는 적합한 극성 용매에는 물, 알콜, 글리콜, 아세트산, 디메틸포름아미드, N-메틸 피롤리돈 및 트리에틸아민, 또는 그의 혼합물이 포함된다. 메탄올이 바람직한 극성 용매이다.

이 방법에서 올레핀계 출발 물질은 본 명세서의 참고 문헌인 미합중국 특허 출원[일람 번호 CR-8897]에 제시되어 있는 바에 따라 제조될 수 있다. 여기에 제시된 바에 따라, 탄소수 5 이상의 폴리플루오로올레핀은 일반식 AlX_3[여기서, X는 1개 이상의 F, Cl 또는 Br(X가 전부 F는 아닌 경우)임]의 촉매의 존재 하에 2개의 선택된 폴리플루오로올레핀과 함께 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 본 명세서 중의 실시예 A에서 예로 든 바와 같이, 탄소수 5개의 퍼플루오로올레핀계 출발 물질은 헥사플루오로프로펜(HFP)과 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 탄소수 6개의 퍼플루오로올레핀계 출발 물질을 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2,3-디클로로-2-부텐과 TFE를 실질적으로 실시예 A의 방법에 의해 반응시켜 퍼플루오로-2,3-디클로로-2-헥센으로 이루어지는 중간 생성물을 얻고, 이어서 N-메틸 피롤리돈을 환류시키면서 불화칼륨과 반응시켜 퍼플루오로-2-헥센 및 퍼플루오로-2-헥센의 혼합물로 전환시킬 수 있다. 탄소수 7개의 퍼플루오로올레핀계 출발 물질의 혼합물은 헥사플루오로프로펜을 TFE 2몰과 실질적으로 실시예 A의 방법에 의해 반응시켜 제조될 수 있다.

본 발명에 의하면, 올레핀계 출발 물질을 요오드 및 요오드화수소로 이루어지는 군 중에서 선택된 물질 중 적어도 하나의 존재 하에 승온에서 수소와 반응시키거나, 또는 요오드화수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 트리히드로폴리플루오로알칸의 또다른 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 트리히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 트리히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다. 수소 함유 올레핀계 출발 물질은 퍼플루오로 화합물 대신에 모노히드로 화합물(예를 들면, HFP 대신에 2H-펜타플루오로프로펜)을 사용하는 것을 제외하고 실질적으로는 실시예 A의 방법에 의해 제조될 수 있다.

요오드 및(또는) HI는 미합중국 특허 출원 제07/533,333호에 제시된 바에 따라 수소화 반응에 사용된다. 이러한 반응용 요오드화수소는 몇가지 방법에 의해 제공될 수 있다. 예를 들면, 이 반응은 화학양론적 양의 HI와 수행될 수 있다. 별법으로는, 이 반응은 수소의 존재 하에 촉매량의 HI와 수행될 수 있다. 또한, 이 반응은 요오드 촉매량을 사용하여 수소와 수행될 수 있다. 후자의 방법은 배치 반응에 바람직하고, 조작이 용이하다. 이 반응은 지지된 금속 촉매의 부재 하에 수행될 수 있고, 이러한 반응용 촉매는 통상적으로는 요오드 및(또는) 요오드화수소로 필수적으로 이루어진다. 반응의 온도는 일반적으로 100 ℃ 내지 500 ℃이어야 한다. 바람직한 온도 범위는 200 ℃ 내지 400 ℃이다. 이 반응은 약 3.4 atm(50 psi) 내지 340 atm(5000 psi), 바람직하게는 34 atm(500 psi) 내지 102 atm(1500 psi)의 압력에서 수행될 수 있다.

올레핀계 출발 물질과 접촉하기 위해 제공된 수소량(HI의 첨가 또는 H_2 가스의 공급에 의해)은 포화되는 각각의 올레핀성 결합에 대해 수소 1 분자 이상이어야 하고, 바람직하게는 상기 최소량의 10배 이하(즉, 올레핀계 출발 물질에 반응시키기에 유용한 수소의 몰비는 바람직하게는 10:1 내지 1:1임)이다. 수소 가스가 사용될 때, 수소는 순수한 상태로 또는 불활성 가스(예를 들면, 질소, 헬륨 또는 아르곤)로 희

석되어 공급될 수 있다.

본 발명의 디히드로폴리플루오로알칸은 구조식 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$로 표시되는 디히드로폴리플루오로펜탄, 구조식 $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$로 표시되는 디히드로폴리플루오로헥산, 및 구조식 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 표시되는 디히드로폴리플루오로헵탄이 포함된다.

본 발명에 의하면, 증기상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매 상에서 수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 제조 방법이 제공된다. 바람직하게는, 촉매는 팔라듐족으로부터 선택된다. 본 방법의 올레핀계 출발 물질은 목적하는 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소 원자수를 갖고, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택되고, 상기 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

금속이 팔라듐, 로듐 또는 루테늄인 비지지된 금속 촉매 및 지지된 금속 촉매가 본 방법에서 사용하기에 특히 적합하다. 탄소 또는 알루미나와 같은 지지체가 사용될 수 있다. 지지된 팔라듐 촉매가 바람직하다.

증기상 환원 반응은 약 50 ℃ 내지 약 250 ℃, 바람직하게는 약 100 ℃ 내지 약 200 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 수소화 반응의 압력은 1 기압 미만 내지 20 기압 이상으로 광범위하게 변화될 수 있다. 본 방법에서 올레핀계 출발 물질에 대한 수소의 몰비는 바람직하게는 약 0.5:1 내지 4:1, 더욱 바람직하게는 약 0.5:1 내지 1.5:1이다.

본 발명에 의하면, 액상의 올레핀계 출발 물질을 (VIII)족 금속 촉매(바람직하게는 팔라듐족) 상에서 수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 또다른 제조 방법이 제공된다. 여기서, 상기 올레핀계 출발 물질은 상기 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖는 것으로서, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택되고, 상기 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 갖는다.

팔라듐 및 로듐이 바람직한 금속이고, 팔라듐이 가장 바람직하다. 금속 촉매는, 예를 들면 탄소 또는 알루미나, 바람직하게는 탄소로 지지될 수 있다.

액상 환원 반응은 약 0 ℃ 내지 약 200 ℃, 바람직하게는 약 25 ℃ 내지 약 100 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 수소화 반응의 압력은 1 기압 미만 내지 30 기압 이상으로 광범위하게 변화될 수 있다. 본 방법에서 올레핀계 출발 물질에 대한 수소의 몰비는 바람직하게는 약 1:1 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 10:1이다.

이러한 수소화 반응은, 바람직하게는 극성 용매의 부재 하에 수행된다. 환원 반응은 순수한(즉, 용매 또는 희석제를 사용하지 않고) 또는 비극성 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 사용될 수 있는 적합한 비극성 용매에는 불활성 저유전성 알칸(예를 들면, 노난 및 시클로헥산) 또는 저유전성 방향족(예를 들면, 톨루엔, 벤젠 및 오르토-크실렌)이 포함된다.

본 발명에 의하면, 올레핀계 출발 물질을 요오드 및 요오드화수소로 이루어지는 군 중에서 선택되는 물질 중 적어도 하나의 존재하에 승온에서 수소와 반응시키거나, 또는 요오드화수소와 반응시키는 단계로 이루어지는, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 선형 디히드로폴리플루오로알칸의 또다른 제조 방법이 제공된다. 여기서, 올레핀계 출발 물질은 상기 디히드로폴리플루오로알칸과 동일한 탄소수를 갖고, $CF_3CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$로 이루어진 군 중에서 선택된다. 이 올레핀계 출발 물질은 목적하는 디히드로폴리플루오로알칸 중의 수소를 갖는 탄소에 대응하는 탄소 원자 사이에 올레핀성 결합을 가져야 한다.

요오드 및(또는) HI는 미합중국 특허 출원 제07/533,333호에 제시된 바에 따라 수소화 반응에 사용된다. 이러한 반응용 요오드화수소는 몇가지 방법에 의해 제공될 수 있다. 예를 들면, 이 반응은 화학양론적 양의 HI와 수행될 수 있다. 별법으로는, 이 반응은 수소의 존재하에 촉매량의 HI와 수행될 수 있다. 또한, 이 반응은 촉매량의 요오드를 사용하여 수소와 수행될 수 있다. 후자의 방법은 배치 반응에 바람직하고 조작이 용이하다. 이 반응은 지지된 금속 촉매의 부재하에 수행될 수 있고, 이 반응용 촉매는 통상적으로 요오드 및(또는) 요오드화수소로 필수적으로 이루어진다. 이러한 반응의 온도는 일반적으로 100 ℃ 내지 500 ℃이어야 한다. 바람직한 온도 범위는 200 ℃ 내지 400 ℃이다. 이 반응은 약 3.4 atm (50 psi) 내지 340 atm(5000 psi), 바람직하게는 34 atm(500 psi) 내지 102 atm(1500 psi)의 압력에서 수행될 수 있다.

올레핀계 출발 물질과 접촉하기 위해 제공된 수소량(HI의 첨가 또는 H_2 가스의 공급에 의해)은 포화되는 각각의 올레핀성 결합에 대해 수소 1 분자 이상이어야 하고, 바람직하게는 상기 최소량의 10배 이하(즉, 올레핀계 출발 물질에 반응시키기에 유용한 수소의 몰비는 바람직하게는 10:1 내지 1:1임)이다. 수소 가스가 사용될 때, 수소는 순수한 상태로 또는 불활성 가스(예를 들면, 질소, 헬륨 또는 아르곤)로 희석되어 공급될 수 있다.

올레핀계 출발 물질이 팔라듐족 금속 촉매 상에서 수소화되는 본 발명의 방법은, 주생성물(즉, 수소화된 올레핀계 출발 물질의 양에 기초하여 50몰 퍼센트 이상)이 디히드로폴리플루오로알칸인 방법 및 주생성물이 트리히드로폴리플루오로알칸인 방법 중에서 선택할 수 있다. 특히, 극성 용매가 사용되는 액상

방법은 트리히드로폴리플루오로알칸의 생성에 유리하므로, 주생성물로서 트리히드로폴리플루오로알칸을 생성시키는데 사용될 수 있다. 바람직한 방법에서, 고수율의 트리히드로폴리플루오로알칸을 목적하는 경우, 극성 용매를 사용하는 액상 방법은 약 65몰 퍼센트 이상의 트리히드로폴리플루오로알칸 생성물을 생성시키는데 사용될 수 있다. 본 명세서 중의 실시예 1, 2, 4, 7, 10 및 15는 트리히드로노나플루오로펜탄의 제조예로서 참조된다.

한편, 증기상 방법, 순수한 액상 방법, 및 비극성 용매를 사용하는 액상 방법(즉, 극성 용매가 본질적으로 없는 방법)은 디히드로폴리플루오로알칸의 생성에 유리하므로, 방법의 주생성물로서 디히드로폴리플루오로알칸을 생성시키는데 사용될 수 있다. 바람직한 방법에서, 고수율의 디히드로폴리플루오로알칸을 목적하는 경우에, 증기상 방법, 순수한 액상 방법 또는 비극성 용매를 사용하는 액상 방법은 약 65몰 퍼센트 이상의 디히드로폴리플루오로알칸 생성물을 생성시키는데 사용될 수 있다. 본 명세서에서 실시예 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13 및 14는 디히드로폴리플루오로알칸 제조예로서 참조된다. 실시예 13 및 14는 또한 적당한 용매의 사용으로 하나의 부분 입체 이성질체 디히드로 화합물을 선택적으로 형성시킬 수 있음을 보여준다. 실시예 8은 팔라듐 촉매를 사용하는 증기상 반응에서 가능한 2개의 수소를 고선택적으로 도입시킴을 설명한다.

금속 촉매를 사용하지 않고, 올레핀계 출발 물질을 요오드 및(또는) 요오드화 수소의 존재하에 수소와 반응시키거나, 또는 요오드화수소와 반응시키는 본 발명의 방법은 정확히 2개의 수소가 상기 올레핀계 출발 물질에 첨가되는 폴리플루오로알칸을 주생성물로서 생성시킬 수 있다. 바람직한 방법에서, 정확히 2개의 수소가 올레핀계 출발 물질에 첨가되는 고수율의 폴리플루오로알칸을 목적하는 경우, 요오드 및(또는) 요오드화수소를 사용하는 방법은 정확히 2개의 수소가 올레핀계 출발 물질에 첨가되는 생성물을 약 95몰 퍼센트 이상 생성시키는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 99 % 순도를 넘는 2,3-디히드로데카플루오로펜탄은 퍼플루오로펜텐-2 1부를 과량의 수소 및 요오드 약 0.5부와 약 300 ℃ 및 68 atm(1000 psi)에서 20시간 동안 반응시킴으로써 얻어질 수 있다(본 명세서의 실시예 3 참조).

본 발명의 디히드로 및 트리히드로 선형 폴리플루오로펜탄, 폴리플루오로헥산 및 폴리플루오로헵탄은 용매(특히, 100 ℃ 이하의 비점을 갖는 화합물)로서 유용하다. 이들은 트리클로로트리플루오로에탄과 같은 현재 환경적으로 의심스러운 클로로플루오로카본의 대체물이다. 이들은 오존 고갈능이 0 이다. 이들은 비가연성이다. 이들 폴리플루오로알칸은 고상 표면, 예를 들면 인쇄된 와이어판용 세척제 또는 배출제로서 단독으로 또는 다른 혼화성 용매와 혼합하여 사용될 수 있다. 75 ℃ 이상의 비점을 갖는 화합물은 증기 탈지제로서 유용하다. 또한, 본 발명의 화합물은 건조제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 디히드로폴리플루오로알칸 및 트리히드로폴리플루오로알칸은 세척 조작에 통상 사용되는 각종 용매와 혼화성이다. 본 발명의 디히드로- 및(또는) 트리히드로폴리플루오로알칸과, 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 니트로메탄, 아세토니트릴 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 화합물의 혼합물로 이루어지는, 세척 조작에 사용하기에 적합한 조성물이 제조될 수 있다. 바람직한 알콜 및 할로겐화 탄화수소는 1 내지 4의 탄소 원자를 함유하고, 바람직한 에테르는 2 내지 6의 탄소 원자를 함유하고, 바람직한 에스테르 및 케톤은 3 내지 6의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올이 포함된다. 바람직한 에테르의 예로는 테트라히드로푸란 및 디에틸에테르가 포함된다. 적합한 케톤의 예로는 아세톤 및 메틸에틸케톤이 포함한다. 적합한 할로겐화 탄화수소의 예로는 염화메틸렌(즉, 디클로로메탄), 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄, 디클로로디플루오로에탄, 트리클로로에탄, 및 트랜스-1,2-디클로로에틸렌이 포함된다. 바람직하게는, 이러한 조성물은 본 발명의 폴리플루오로알칸을 총 약 5 중량% 이상 함유하고, 99 중량% 이하, 심지어는 그이상 함유할 수 있다. 바람직한 조성물에는 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, CF_3CH_2 $CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$(특히 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$)와 1종 이상의 상기 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 니트로메탄, 아세토니트릴 및 할로겐화 탄화수소의 혼합물이 포함된다. 오존 고갈능에 대해서는 염소 성분을 전혀 함유하지 않는 조성물이 가장 바람직하다.

본 발명의 혼합물은 상기 표면을 처리하는 것으로 이루어지는, 고상 표면을 세척하기 위한 광범위한 방법에 유용하다. 오염된 인쇄 회로판으로부터 융제 및 융제 잔류물의 제거에 사용된다.

공비물 또는 공비 유사 혼합물을 형성하기 위한, 본 발명의 1종 이상의 디히드로폴리플루오로알칸 및 트리히드로폴리플루오로알칸 유효량과, 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 니트로메탄, 아세토니트릴 및 할로겐화 탄화수소로 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 용매의 혼합물로 이루어지는 조성물이 특히 유용한 것으로 간주된다. 특정 공비 혼합물의 예에 대한 참조 문헌은 미합중국 특허 출원[일람 번호 CH-1927, 미국 특허 제5,064,559호] 및 미합중국 특허 출원[일람 번호 CH-1929, 미국 특허 제5,064,560호]이다. 특히, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ 약 95.3 중량% 및 메탄올(비점: 약 39.9 ℃) 약 4.7 중량%로 필수적으로 구성되는 공비 조성물, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ 약 97.1 중량% 및 에탄올(비점: 약 43.4 ℃) 약 2.9 중량%로 필수적으로 구성되는 공비 조성물, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ 약 97.4 중량% 및 이소프로판올(비점: 약 45.5 ℃) 약 2.6 중량%로 필수적으로 구성되는 공비 조성물, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ 약 60.5 중량%, 트랜스 1,2-디클로로에틸렌 약 36.2 중량% 및 메탄올(비점 : 약 35.3 ℃) 약 3.3 중량%로 필수적으로 구성되는 공비 조성물, 및 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ 약 63.9 중량%, 트랜스 1,2-디클로로에틸렌 약 35.1 중량% 및 에탄올(비점: 약 35.1 ℃) 약 1.0 중량%로 필수적으로 구성되는 공비 조성물은 융제 및 융제 잔류물로 오염된 인쇄 회로판을 세척시키는데 유용한 것으로 생각된다.

본 발명의 조성물은 통상의 조작 기술을 사용하여 통상의 장치 내에서 사용될 수 있다. 이 용매(들)은 목적에 따라 가열하지 않고 사용될 수 있으나, 이 용매의 세척 작용은 통상의 방법(예를 들면, 가열, 교반 등)에 의해 보조될 수 있다. 몇몇 응용(예를 들면, 납땜 성분으로부터 특정 점착성 융제의 제거)에서, 용매와 혼합하여 초음파 조사를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

본 발명에 의해 제공된 조성물은 본 명세서의 참고 문헌인 미합중국 특허 제3,881,949호 및 미합중국 특허 제4,715,900호에 기재된 바와 같이 세척 방법에 사용될 수 있다.

본 발명의 혼합물은 소정량의 성분을 혼합 또는 배합하는 방법을 포함하는 편리한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 각각의 성분의 소정량을 칭량하여 적합한 용기 내에서 이들을 합하는 것이다.

본 발명의 실행은 또한 하기 비제한 실시예로부터 뚜렷하게 될 것이다.

<실시예>

실시예 A

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$(F-펜텐-2-)의 제조

-20 ℃에서 $AlF_{2.8}Cl_{0.2}$($AlCl_3$ + $CFCl_3$로부터 제조된) 8.0 g 헥사플루오로프로펜 75 g(0.50 mol) 및 테트라플루오로에틸렌 50 g(0.50 mol)을 담은 400 ml들이 금속 튜브를, 온도를 20 ℃까지 재빨리 상승시키고 압력을 0.544 atm(8 psi)까지 강하시키면서 30분 동안 진탕시켰다. 이 생성물을 증류시켜 F-펜텐-2(비점 : 23-26 ℃) 88.0 g(70 %)을 수득하였고, 이를 IR, NMR 및 GC/MS로 확인하였다. NMR로 분석하여 이 생성물이 89 %의 트랜스-이성질체 89 % 및 시스-이성질체 11 % 임이 밝혀졌다.

실시예 1

퍼플루오로-펜텐-2-(F-펜텐-2;$CF_3CF=CFCF_2CF_3$)의 환원

F-펜텐-2 86 g(0.34 mol), 무수 에탄올 300 ml 및 탄소 상의 5 % Pd 5 g을 담은 1 리터들이 금속 튜브를 14시간 후 압력 강하가 0이 될때까지 3.4 atm(50 psi)-6.8 atm(100 psi)의 수소 분압하의 25 ℃에서 교반시켰다. 튜브를 0 ℃까지 냉각시키고, 가스를 블리드(bleed)시키고, 냉각된 반응 혼합물을 N_2 하에서 가압 여과시켰다. 증류시킴으로써 생성물(주로 비점: 43-46 ℃)을 얻었고, 이를 소량의 에탄올과 동시 증류시켰다. 조 생성물은 트리히드로노나플루오로펜탄(2 이성질체) 및 디히드로데카플루오로펜탄을 약 77:23의 중량비로 함유했다. 물로 세척하여 에탄올을 제거한 후, 생성물 59 g을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시키고, 분별시켰다. ^1H 및 ^{19}F NMR에 의해 포샤트(foreshot)(비점: 27-28 ℃)는 시스- 및 트랜스-F-펜텐-2, $Z-CF_3CH=CFCF_2CF_3$ 및 $Z-CF_3CF=CHCF_2CF_3$의 혼합물임이 밝혀졌다. 이어서, F-2H, 3H-펜탄을 보다 다량 함유하고 F-2H,2H,3H-펜탄 및 F-2H,3H, 3H-펜탄을 보다 적게 함유하는 커트(비점: 46-53 ℃) 37 g이었다. GC/MS 및 NMR에 의해 확인되었다.

이 실시예의 생성물 혼합물은 (Pd/C 촉매 존재 하에 수소에 추가로 노출시킴으로써) 일단 형성되면 환원 조건에 안정함이 밝혀졌고, 이는 올레핀이 촉매 표면 상에서 반응하는 동안 F^- 또는 HF가 손실되어 트리히드로 생성물이 생기는 것을 나타낸다.

실시예 2

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

0 ℃에서 탄소 촉매 상의 5 % Pd 4 g, 무수 에탄올 150 ml 및 퍼플루오로펜텐-2 145 g(0.58 mol)을 담은 500 ml들이 후벽을 가진(heavy-walled) 파아르(Parr) 수소화 장치에 부착시키고, 수소를 사용하여 3.4 atm(50 psi)로 가압시켰다. 반응 혼합물을 25 ℃에서 진탕시키고, 압력 강하 속도가 크게 느려질 때(8시간)까지 수소로 간헐적으로 재가압시켰다. 증류시킴으로써 생성물(비점: 26-77 ℃)이 다량의 포샤트 130.1 g을 얻었고, 이를 퍼플루오로펜텐-2 77 g(0.308 mol)의 유사한 환원 반응으로부터 얻은 포샤트 58.1 g과 합하고, 100 ml로 세척하고, $CaCl_2$ 상에서 건조시키고, 여과하고, 증류시켰다. 이렇게 얻은 생성물(비점: 49-51 ℃) 128.3 g을 트리히드로 유도체 $CF_3CF_2CHFCF_2CF_3/CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$ 약 82 중량% 및 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$(부분 입체 이성질체가 96:4의 비로 구성됨)로 이루어짐이 GC에 의해 밝혀졌다. 양성자 NMR에 의해 분석한 결과, 퍼플루오로-2H, 3H-펜탄 부분입체 이성질체 16 몰%와 함께 트리히드로 유도체 퍼플루오로-2H,2H,3H-펜탄 및 퍼플루오로-2H,3H,3H-펜탄(86:14의 비) 84 몰%임이 밝혀졌다.

실시예 3

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

요오드 97.4 g(0.384 mol) 및 퍼플루오로펜텐-2 191.8 g(0.767 mol)을 담은 금속 로커(rocker) 튜브를 냉각, 진공시키고, 6.8 atm(100 psi)의 수소 분압으로 가압시키고, 300 ℃까지 가열하였다. 수소 분압을 68 atm(1000 psi)까지 상승시키고, 용기를 300 ℃에서 유지시키고, 1일 동안 방치하였다. 용기를 5 ℃까지 냉각시키고, 가스를 배기시키고, 냉각된 생성물(GC에 의해 99 % 순도인) 157.2 g을 냉각된 수성 $Na_2S_2O_3$로 세척시키고, Na_2SO_4 상에서 건조시켜 비가 49:51인 2개의 부분 입체 이성질체로서 퍼플루오로-2H,3H-펜탄(비점: 43-52 ℃)을 얻었다.

실시예 4

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

알루미나 구형 상의 0.5 % Pd 6.0 g, 퍼플루오로펜텐-2 20.4 g(0.082 mol) 및 무수 에탄올 100 ml을 냉각시켜 담은 파아르 수소화기를 N_2로 3회 퍼어징(purging)시키고, 수소로 3.06 atm(45 psi)까지 가압시켰다. 이 혼합물을 25 ℃에서 12시간 동안 진탕시키면서, 압력 강하 속도가 느려질 때까지 수소 분압을 1.7 atm(25 psi)- 3.06 atm(45 psi)으로 유지시켰다. 증류시켜 포샤트(비점: 30 ℃ 이하) 2.5 g에 이어 조생성물(비점: 32-77 ℃) 16.7 g을 얻었다. 증류액은 미반응의 퍼플루오로펜탄-2 5 %, 올레핀인 퍼플루오로-2H-펜텐-2/퍼플루오로-3H-펜텐-2 26 %, 퍼플루오로-2H,2H,3H-펜탄 및 퍼플루오로-2H,3H,3H-펜탄 64 % 및 퍼플루오로-2H,3H-펜탄 13 %로 구성됨이 GC 및 NMR 분석에 의해 밝혀졌다. 따라서, 트리히드

로펜탄 대 디히드로펜탄의 비는 83:17이었다. 이 비는 모노히드로올레핀이 추가로 환원되면 보다 높아질 것으로 예측된다.

실시예 5

순수한 액상 $CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

탄소 상의 5 % Pd 2.0 g 및 퍼플루오로펜텐-2 22.7 g(0.091 mol)의 혼합물을 수소 분압 2.04 atm(30 psi)-3.06 atm(45 psi) 하의 25 ℃에서 2시간 동안 교반시키고 나서 수소 흡수가 느려졌다. 액상 생성물은 GC 및 NMR에 의해서 비가 90:10인 2개의 부분입체 이성질체로서 존재하는 퍼플루오로-2H,3H-디히드로펜탄과 함께 디히드로펜탄 대 트리히드로펜탄을 83:17의 비로 함유함이 밝혀졌다. 총 생성물 중 단지 1 % 만이 미반응의 퍼플루오로펜텐-2 이었다.

실시예 6

순수한 액상 F-헵텐의 환원

25 ℃에서 파아르 수소화기 내의 퍼플루오로헵텐-3/퍼플루오로헵텐-2 혼합물 44.2 g(0.126 mol)을 탄소 상의 5 % Pd 2.8 g으로 환원시키는 반응은 수소 분압 1.36 atm(20 psi)-3.4 atm(50 psi)에서 용이하게 진행되었다. GC 및 MS로 분석하여, 조 생성물의 3.5 %가 미반응의 퍼플루오로헵텐이고, 그 나머지는 비가 87:13인 디히드로펜탄 대 트리히드로폴리플루오로헵탄임이 밝혀졌다. 이 생성물(비점: 85-94 ℃)의 분획물은 NMR에 의해, 예측된 트리히드로 유도체 이외에 퍼플루오로-3H,4H-헵탄 및 퍼플루오로-2H,3H-헵탄을 함유함이 밝혀졌다.

실시예 7

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

탄소 상의 5 % Pd 2.0 g, 퍼플루오로펜텐-2 20.7 g(0.083 mol) 및 무수 DMF 100 ml를 담은 후벽을 가진 파아르병을 25 ℃에서 3시간 동안 진탕시키면서 수소 분압 1.36 atm(20 psi)-3.4 atm(50 psi) 하에서 방치시킨 후, 수소 흡수가 거의 중지되었다. 혼합물을 NaF 4.2 g으로 처리하고 증류시켜 조생성물(비점: 47-48 ℃) 17.6 g을 얻었다. 냉수로 세척하고 $CaCl_2$ 상에서 건조시킨 후, 비가 81:19 인 퍼플루오로-2H,2H,3H-트리히드로펜탄 및 퍼플루오로-2H,3H,3H-트리히드로펜탄의 혼합물로서 트리히드로플루오로펜탄 16.1 g(83 %)을 얻었고, 이를 GC 및 NMR로 확인하였다. 또한, NMR로 분석하여, 퍼플루오로-2H,3H-디히드로펜탄 4 몰% 및 퍼플루오로-2H,3H,3H-테트라히드로펜탄 1 몰%가 존재함이 밝혀졌다.

이 반응은 온화한 조건하에서 수소 및 금속 촉매를 사용하여 퍼플루오로화 선형 내부 올레핀을 트리히드로 유도체로 매우 선택적으로 환원시키기 위한 바람직한 극성 용매를 제공하였다.

실시예 8

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 증기상 환원

외경이 15.24 cm(6 in) x 1.27 cm(1/2 in)인 해스텔로이(Hastelloy) 튜브에 5 x 8 메쉬 알루미나 구형 상의 0.5 % 팔라듐 10.0 g을 담았다. 이는 캘시캐트(Calsicat)사로부터 시판되는 시료로서, 사용하기 전에 수소로 환원되었다. 증기화된 퍼플루오로펜텐-2(액상으로서 2 ml/hr) 및 수소(2 ml/min) 반응기에 동시 공급하였다. 반응기를 떠나는 생성물 스트림을 온라인(on-line) GC 및 온라인 MS로 분석하고, 이어서 생성물을 조작 동안에 -80 ℃ 트랩 내에 수집하였다. 100-200 ℃의 온도에서, 전환율은 96-99 % 이었고 퍼플루오로-2H,3H-펜탄의 수율은 온도 범위에 걸쳐서 일관성 있게 95 % 이거나, 또는 보다 양호하였다. 트리히드로 부산물의 농도는 1 % 이하였다. 단순 분별에 의하여 용이하게 얻어진 순수한 생성물(비점: 50-55 ℃)은 GC 및 NMR 분석에 의해 비가 약 90:10인 부분입체 이성질체를 가짐이 밝혀졌다.

실시예 9

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

촉매가 탄소 상의 1 % 루테늄 5.0 g이고, 조작 온도가 200 ℃인 것을 제외하고 실시예 8을 실질적으로 반복하였다. 이러한 조건하에서, 퍼플루오로펜텐-2의 전환율은 41.2 %이었고, 퍼플루오로-2H,3H-펜탄 이성질체에 대한 합한 선택도는 70.4 %이었다.

실시예 10

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

메탄올 100 ml를 담은 파아르 병을 질소로 블랭킷(blanket)시키는 동안, 탄소 상의 5 % Pd 2.0 g을 첨가하고 나서, 0 ℃까지 냉각시키면서 퍼플루오로펜텐-2 22.6 g(0.090 mol)을 첨가하였다. 냉각된 반응기를 수소화 장치에 연결시키고, 질소로 3회 퍼어징시키고, 이어서 수소로 3.26 atm(48 psi)으로 가압시켰다. 이 혼합물을 수소 분압 0.82 atm(12 psi)-3.26 atm(48 psi)로 유지시키면서 25 ℃에서 4시간 동안 진탕시키고, 그동안 압력은 재빨리 강하되어 일정하게 되었다. 염화칼슘 20 g을 반응 혼합물에 첨가하고, 조생성물(비점: 45-54 ℃)을 증류시켰다. 증류액을 빙수로 세척하고, 무수 $CaCl_2$ 상에서 건조시켜 트리히드로폴리플루오로펜탄 17.9 g(85 %) (GC 및 MS에 의해 확인됨)을 얻었고, NMR에 의해 80:20의 퍼플루오로-2H,2H,3H-트리히드로펜탄 및 퍼플루오로-2H,3H,3H-트리히드로펜탄의 혼합물임이 밝혀졌다. 또한, NMR에 의해 퍼플루오로-2H,3H-디히드로펜탄 약 3 몰% 및 퍼플루오로-2H,2H,3H,3H-테트라히드로펜탄 약 4 몰%가 존재함이 밝혀졌다.

이 반응은 선형 내부 퍼플루오로올레핀으로부터 트리히드로 유도체의 형성에 대한 고선택성을 증명

하였는데, 이는 극성 액상에서 금속 촉매 환원 반응을 수행함으로써 달성될 수 있었다.

실시예 11

순수한 $CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

냉각된 파아르병을 탄소 상의 5 % Rh 2.05 g 및 퍼플루오로펜텐-2 21.0 g(0.084 mol)로 담고, H_2를 사용하여 3.4 atm(50 psi)까지 가압시켰다. 혼합물을 수소 흡수가 중지될 때(약 11 시간)까지 H_2 분압 2.04 atm(30 psi)-3.4 atm(50 psi) 하의 25 ℃에서 진탕시켰다. 조생성물은 퍼플루오로-2H, 3H-펜탄 비가(88:12인 부분입체 이성질체) 81 % 및 트리히드로노나플루오로펜탄 19 %를 함유함이 GC에 의해 밝혀졌고, $CaCl_2$로부터 증류시켜 생성물(비점: 46-53 ℃) 13.7 g을 얻었다. NMR에 의해 이 조성물이 77 % 디히드로/23 % 트리히드로펜탄임이 밝혀졌다.

실시예 12

순수한 $CF_3CF=CFCF_2CF$의 환원

퍼플루오로펜텐-2 20.9 g(0.08 mol) 및 알루미나 상의 0.5 % Pd 10 g의 환원 반응은 2.04 atm(30 psi)-3.4 atm(50 psi)의 수소 분압 하의 25 ℃에서 13 시간에 걸쳐서 수행되었다. 생성되는 생성물은 GC에 의해 비가 94:6인 부분 입체 이성질체로서 존재하는 퍼플루오로-2H,3H-펜탄과 함께 디히드로- 대 트리히드로폴리플루오로펜탄을 72:28의 비로 함유함이 밝혀졌다.

실시예 13

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

500 ml들이 파아르 수소화기 병에 탄소 상의 5 % Pd 2.0 g, 노난 100 ml 및 퍼플루오로펜텐-2 20.9 g(0.084 mol)을 담고, 수소로 3.20 atm(47 psi)까지 가압하고, 수소 분압을 0.75 atm(11 psi)-3.20 atm(47 psi)로 유지시키면서 25 ℃에서 6시간 동안 진탕시켰다. 증류시킴으로써 생성물(비점: 47-53 ℃) 16.5 g을 얻었고, 이는 NMR에 의해 비가 93:7인 2개의 부분 입체 이성질체로서 존재하는 퍼플루오로-2H,3H-펜탄과 함께 비가 73:27인 디히드로- 및 트리히드로펜탄을 함유함이 밝혀졌다.

실시예 14

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

퍼플루오로펜탄-2 22.7 g(0.091 mol)을 톨루엔 100 ml 중에서 탄소 상의 5 % Pd 2.0 g으로 환원시키는 반응은 수소 흡수가 0.0204 atm/hr(0.3 psi/hr)로 강하될 때까지 약 19.93 atm(20 psi)-3.4 atm(50 psi)의 수소 분압하의 25 ℃에서 수행되었다. 증류시킴으로써 휘발성 물질(비점: 25-62 ℃) 18.3 g을 얻었는데, 이는 몰비가 94:6인 디히드로- 대 트리히드로펜탄으로 구성되는 펜탄 65 중량%를 함유했다. 퍼플루오로-2H,3H-펜탄은 특히 고선택도를 갖는, 비가 97:3인 부분입체 이성질체로 구성되었다.

이 반응은, 금속 촉매 환원 반응이 비극성 매질 중에서 수행될 때, 퍼플루오르화 선형 내부 올레핀의 이수소화에 대한 특이한 고선택성 및, 또한 단 하나의 부분 입체 이성질체 디히드로 생성물의 형성에 대한 현저한 선택성을 증명하였다.

실시예 15

$CF_3CF=CFCF_2CF_3$의 환원

퍼플루오로펜텐-2 20.0 g(0.080 mol), 탄소 상의 5 % Pd 2.0 g 및 아세트산 10 ml를 함유하는 반응기를 25 ℃에서 26시간 동안 진탕시키면서 수소 분압 2.04 atm(30 psi)-3.4 atm(50 psi)으로 유지시켰다. 증류시킴으로써 액체(비점: 46-55 ℃) 10.1 g을 수득하였는데, 이를 빙수로 세척하여도 거의 변화가 없었다. GC 및 NMR 분석으로 트리히드로폴리플루오로펜탄 대 디히드로폴리플루오로펜탄의 비가 66:34임이 밝혀졌다.

본 발명의 특정 실시 태양은 이들 실시예에 포함되어 있다. 다른 실시 태양은 본 명세서에 개시된 발명의 설명 또는 관행을 고려하여 당업자에게 명확할 것이다. 변양 및 변형은 본 발명의 신규한 개념의 정신 및 범위로부터 벗어남이 없이 실행될 수 있음은 물론이다. 또한, 본 발명은 본 명세서에 설명된 특정 형식 및 실시예에 한정되지 않고 하기 특허 청구의 범위 내에 있는 그의 변양된 형태를 포함함은 물론이다.

발명의 효과

본 발명에 따른 포화 선형 폴리플루오로히드로카본을 포함하는 세척 조성물을 사용하면 오염된 물품 및 재료로부터 오염물을 효과적으로 제거할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

5 내지 99 중량%의, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물 1종 이상과 탄소수 1 내지 4의 알콜 1종 이상의 화합물의 혼합물로 이루어지는 고상 표면 세척용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$와 상기 알콜 1종 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$의 혼합물인 조성물.

청구항 4

5 내지 99 중량%의, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물 1종 이상과 탄소수 3 내지 6의 에스테르 1종 이상의 혼합물로 이루어지는 고상 표면 세척용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$와 상기 에스테르 1종 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$의 혼합물인 조성물.

청구항 7

5 내지 99 중량%의, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물 1종 이상과 탄소수 2 내지 6의 에테르 1종 이상의 혼합물로 이루어지는 고상 표면 세척용 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$와 상기 에테르 1종 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$의 혼합물인 조성물.

청구항 10

5 내지 99 중량%의, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물 1종 이상과 탄소수 3 내지 6의 케톤 1종 이상의 혼합물로 이루어지는 고상 표면 세척용 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$와 상기 케톤 1종 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$의 혼합물인 조성물.

청구항 13

5 내지 99 중량%의, $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCHFCF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CHFCH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_3CF_2CHFCH_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_3CF_2CH_2CHFCF_2CF_2CF_3$로 이루어지는 군 중에서 선택된 화합물 1종 이상과 탄소수 1 내지 4의 할로겐화 탄화수소 1종 이상의 혼합물로 이루어지는 고상 표면 세척용 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$, $CF_3CH_2CHFCF_2CF_3$ 또는 $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$와 상기 할로겐화 탄화수소 1종 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 혼합물이 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$의 혼합물인 조성물.