



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 395 T2** 2006.08.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 423 496 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11D 7/50** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 395.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/23405**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 744 880.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/022981**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **28.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(30) Unionspriorität:

<b>948600</b>	<b>07.09.2001</b>	<b>US</b>
<b>955789</b>	<b>19.09.2001</b>	<b>US</b>

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US**

(72) Erfinder:

**OWENS, G., John, Saint Paul, US; MILBRATH, S., Dean, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **AZEOTROPÄHNLICHE ZUSAMMENSETZUNGEN UND IHRE VERWENDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Azeotrope, azeotropähnliche Zusammensetzungen und Verfahren für das Verwenden von Azeotropen und azeotropähnlichen Zusammensetzungen zum Reinigen von Substraten, Absetzen von Beschichtungen, Übertragen von Wärmeenergie, Schmieren von Arbeitsvorgängen und Erleichtern von Schaumblasen.

**[0002]** Chlorfluorkohlenstoffe (CFK), Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW) und Chlorkohlenwasserstoffe (CKW), z.B. 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff sind schon bei einer umfangreichen Reihe verschiedener Lösungsmittelanwendungen wie Trocknen, Reinigen (z.B. der Entfernung von Lötmittelrückständen von Leiterplatten) und Dampffentfetten verwendet worden. Diese Materialien sind auch bei Kühlhalte- und Wärmeübertragungsvorgängen verwendet worden. Während diese Materialien zu Beginn als umweltfreundlich betrachtet worden waren, sind sie nun mit dem Ozonabbau in Verbindung gebracht worden. Dem Protokoll von Montreal und seiner entsprechenden Änderungen gemäß muss die Herstellung und Verwendung von CFK eingestellt werden (man vergleiche z.B. P.S. Zurer, „Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes“ – Bevorstehendes Verbot der Herstellung von CFK, Halone geben den Antrieb zum Übergang auf Ersatzstoffe –, Chemical and Engineering News, Seite 12, 15. November 1993). Die als Ersatz zusätzlich zu einem geringen Ozonabbaupotential gesuchten charakteristischen Eigenschaften haben typischerweise Siedepunktbereiche, die für eine Reihe verschiedener Lösungsmittel-Reinigungsanwendungen geeignet sind, eine geringe Entzündlichkeit und eine geringe Toxizität umfasst. Lösungsmittlersatzstoffe sollten auch die Fähigkeit besitzen, Schmutzstoffe sowohl auf der Basis von Kohlenwasserstoffen als auch von Fluorkohlenstoffen zu lösen. Bevorzugt weisen Lösungsmittlersatzstoffe auch eine geringe Toxizität auf, besitzen keine Flammpunkte (wie durch ASTM D3278-98 e-1, „Flammpunkt von Flüssigkeiten mit dem geschlossenen Tiegelapparat kleinen Maßstabs“, ansonsten als SETAFLASH bekannt, gemessen), weisen eine akzeptable Stabilität auf, besitzen eine kurze Lebensdauer an der Luft und weisen geringe globale Erwärmungspotentiale auf.

**[0003]** Gewisse perfluorierte (PFK) und stark fluorierte Fluorkohlenwasserstoff-(FKW) Materialien sind als CFK- und CFKW-Ersatzmittel bei Lösungsmittelanwendungen beurteilt worden. PFK und nichtentzündliche FKW besitzen jedoch starke globale Erwärmungspotentiale. Während diese Materialien im Allgemeinen ausreichend chemisch stabil, nicht toxisch und nichtentzündlich sind, um bei Lösungsmittelanwendungen verwendet zu werden, neigen PFK zur Persistenz in der Atmosphäre, und PFK und FKW sind im Allgemeinen weniger wirksam zum Lösen oder Dispergieren von Kohlenwasserstoffmaterialien als CFK und CFKW. Einige FKW sind auch entzündlich.

**[0004]** Hydrofluorether (HFE) oder stark fluorierte Ether haben auch das Interesse auf sich gezogen als Ersatz für CFK und CFKW. HFE sind ebenfalls chemisch beständig, besitzen eine geringe Toxizität, sind nicht-entzündlich und nicht ozonabbauend. Mischungen von PFK, CFKW oder HFE mit anderen Lösungsmitteln neigen dazu, bessere Lösungsmittel und Dispergiermittel für Kohlenwasserstoffe zu sein als PFK, FKW oder HFE als solche.

**[0005]** Fluorierte Ketone sind als Brandlöschmittel und als Magnesiumabdeckgas besonders nützlich. Sie sind kostenwirksam und besitzen ein geringes globales Erwärmungspotential. Jedoch haben sie eine begrenzte Lösungsmittelfestigkeit.

**[0006]** Viele Azeotrope weisen Eigenschaften auf, die sie zu nützlichen Lösungsmitteln machen. Beispielsweise besitzen Azeotrope einen gleichbleibenden Siedepunkt, der Siedetemperaturverschiebungen während des Verarbeitens und der Verwendung vermeiden. Außerdem bleiben, wenn ein Azeotrop als Lösungsmittel verwendet wird, die Eigenschaften des Lösungsmittels konstant, weil die Zusammensetzung des Lösungsmittels sich während des Siedens oder Rückflusskochens nicht ändert. Azeotrope, die als Lösungsmittel verwendet werden, können auch auf bequeme Weise durch Destillation wiedergewonnen werden.

**[0007]** Es besteht daher ein Bedarf für Azeotrope oder azeotropähnliche Zusammensetzungen, die eine gute Lösungsmittelfestigkeit, geringe Entzündlichkeit aufweisen, nicht ozonabbauend sind und eine relativ kurze Lebensdauer in der Atmosphäre aufweisen, so dass sie nicht signifikant zur globalen Erwärmung beitragen (d.h. sie ein geringes globales Erwärmungspotential aufweisen).

**[0008]** Die vorliegende Erfindung bietet Azeotrope und azeotropähnliche Zusammensetzungen eines Fluorkohlenwasserstoffs und von fluorierten Ketonen. Vorteilhafterweise sind diese Zusammensetzungen nichtentzündlich, weisen eine gute Lösekraft auf, sind nicht ozonabbauend und weisen eine relativ kurze Lebensdauer in der Atmosphäre auf. Des Weiteren sind sie kostenwirksam.

**[0009]** In einer Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung Azeotrope und azeotropähnliche Zusammensetzungen umfassend oder bestehend im Wesentlichen aus einem Fluorkohlenwasserstoff und einem fluorierten Keton. Der Fluorkohlenwasserstoff ist 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan. Das fluorierte Keton wird durch die allgemeine Formel  $R_fC(O)CF(CF_3)_2$  dargestellt, wobei  $R_f$   $CF_3CF_2$ -,  $CF_3CF_2CF_2$ - oder  $(CF_3)_2CF$ - ist.

**[0010]** Während die Konzentration des Fluorkohlenwasserstoffs und des fluorierten Ketons, die in der azeotropähnlichen Zusammensetzung enthalten sind, bis zu einem gewissen Grad von den Konzentrationen verschieden sein kann, die in dem Azeotrop vorzufinden sind, der zwischen ihnen gebildet wird, liegen die Siedepunkte der azeotropähnlichen Zusammensetzungen unterhalb des Siedepunkts der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt. So enthalten die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung den entsprechenden Azeotrop. Bevorzugt sind die azeotropähnlichen Zusammensetzungen nichtentzündlich.

**[0011]** In einer anderen Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen durch Kontaktieren des zu reinigenden Gegenstands mit einer oder mehreren der azeotropähnlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder des Dampfs dieser Zusammensetzungen, bis unerwünschte Verunreinigungen oder Schmutzarten auf dem Gegenstand gelöst, dispergiert oder verdrängt oder weggespült sind.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung bietet auch Beschichtungszusammensetzungen umfassend eine azeotropähnliche Zusammensetzung und Beschichtungsmaterial, die bei dem Beschichtungsverfahren nützlich sind.

**[0013]** In noch einer anderen Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für das Absetzen von Beschichtungszusammensetzungen auf Substraten unter Anwendung der azeotropähnlichen Zusammensetzungen als Lösungsmittel oder Träger für das Beschichtungsmaterial. Das Verfahren umfasst den Schritt des Aufbringens auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche eines Substrats einer Beschichtungszusammensetzung umfassend: (a) eine azeotropähnliche Zusammensetzung; und (b) mindestens ein Beschichtungsmaterial, das in der azeotropähnlichen Zusammensetzung löslich oder dispergierbar ist. Bevorzugt umfasst das Verfahren des Weiteren den Schritt des Entferns der azeotropähnlichen Zusammensetzung aus der Beschichtungszusammensetzung, beispielsweise durch Verdampfen.

**[0014]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind auch in vollständig flüchtigen Arbeitsfluiden nützlich. Diese Arbeitsfluide haben die Wirkung, bei Schneide- oder Verformungsvorgängen zu schmieren, die zum Herstellen von Metall-, Cermet-, und Verbundteilen verwendet werden und verdampfen vollständig von den Oberflächen unter Zurücklassen von wenig, falls überhaupt einem, Rückstand.

**[0015]** Bei noch einer anderen Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Übertragung von Wärmeenergie unter Anwendung der azeotropähnlichen Zusammensetzungen als Wärmeübertragungsmittel.

**[0016]** [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung des Siedepunkts in Abhängigkeit von der Konzentration von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ . Die Punkte A und B zeigen die Endpunkte für die azeotropähnliche Zusammensetzung an.

**[0017]** [Fig. 2](#) ist eine grafische Darstellung des Siedepunkts in Abhängigkeit von der Konzentration von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ . Die Punkte A und B zeigen die Endpunkte für die azeotropähnliche Zusammensetzung an.

**[0018]** [Fig. 3](#) ist eine grafische Darstellung des Siedepunkts in Abhängigkeit von der Konzentration von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ . Die Punkte A und B zeigen die Endpunkte für die azeotropähnliche Zusammensetzung an.

**[0019]** Eine azeotropähnliche Zusammensetzung oder ein Azeotrop ist eine konstant siedende flüssige Mischung von zwei oder mehr Substanzen, die sich wie eine einzige Substanz verhalten, indem der durch teilweise Verdampfung der Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt gebildete Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit aufweist. Azeotrope Zusammensetzungen sind konstant siedende Mischungen, die entweder einen maximalen oder einen Mindestsiedepunkt im Vergleich mit anderen Zusammensetzungen der gleichen Substanzen aufweisen.

**[0020]** Eine azeotropähnliche Zusammensetzung umfasst den entsprechenden Azeotrop. Azeotropähnliche Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind Mischungen von einem Fluorkohlenwasserstoff und ei-

nem fluorierten Keton, die eine starke thermodynamische Nichtidealität aufweisen. Eine thermodynamisch ideale oder leicht nichtideale Mischung besitzt einen Siedepunkt zwischen den Siedepunkten der beiden Komponenten. Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sieden jedoch bei Temperaturen, die unterhalb des Siedepunkts der Komponente mit dem Mindestsiedepunkt liegen. Man vergleiche die Figuren. Bevorzugt sind die azeotropähnlichen Zusammensetzungen nichtentzündlich.

**[0021]** Die Konzentrationen des Fluorkohlenwasserstoffs und des fluorierten Ketons in einer spezifischen azeotropähnlichen Zusammensetzung kann von der entsprechenden azeotropen Zusammensetzung wesentlich verschieden sein, und die Größe dieser zulässigen Variation hängt von dem fluorierten Keton ab. Noch bevorzugter enthält die azeotropähnliche Zusammensetzung im Wesentlichen die gleichen Konzentrationen des Fluorkohlenwasserstoffs und des fluorierten Ketons, wie sie in dem Azeotrop enthalten sind, der zwischen ihnen bei Umgebungstemperatur gebildet wird. Die bevorzugten Zusammensetzungen weisen keine signifikante Änderung bezüglich des Lösevermögens der Zusammensetzung im Laufe der Zeit auf.

**[0022]** Azeotrope behalten viele der Eigenschaften der einzelnen Komponentenlösungsmittel bei, die die Leistung und Nützlichkeit im Vergleich mit den einzelnen Komponenten aufgrund der kombinierten Eigenschaften verbessern können.

**[0023]** Die erfindungsgemäßen azeotropähnlichen Zusammensetzungen können auch zusätzlich zu dem Fluorkohlenwasserstoff und dem fluorierten Keton geringe Mengen anderer Verbindungen enthalten, die die Bildung des Azeotrops nicht stören. Beispielsweise können Hilfslösungsmittel oder geringe Mengen an Tensiden in den azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zum Verbessern der Dispergierbarkeit oder der Löslichkeit der Materialien, wie Wasser, Schmutzstoffe oder Beschichtungsmaterialien (z.B. Perfluoropolyetherschmiermittel und Fluorpolymere) in der azeotropähnlichen Zusammensetzungen oder geringe Mengen an schmierfähigen Zusatzmitteln zum Verbessern der Schmiereigenschaften der azeotropähnlichen Zusammensetzung vorliegen.

**[0024]** Der Fluorkohlenwasserstoff der vorliegenden Erfindung ist 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan. Der Fluorkohlenwasserstoff der vorliegenden Erfindung ist im Handel als SOLKANE<sup>WZ</sup> 365 mfc von Solvay (Societe Anonyme, Brüssel, Belgien) erhältlich.

**[0025]** Fluorierte Ketone, die bei dieser Erfindung nützlich sind, umfassen diejenigen, die durch die allgemeine Formel



dargestellt sind, wobei  $R_f$   $CF_3CF_2$ -,  $CF_3CF_2CF_2$ - oder  $(CF_3)_2CF$ - ist.

**[0026]** Die erfindungsgemäßen fluorierten Ketone (d.h. Perfluorketone) können wie beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 3,185,734 (Fawcett et al.) und J. Am. Chem. Soc., Band 84, Seite 4285–88, 1962, durch Hexafluorpropylenaddition an Perfluoracylhalogenid (z.B.  $CF_3CF_2COF$ ) in einer wasserfreien Umgebung (z.B. in Diethylenglykoldimethylether oder „Diglyme“) in Gegenwart von Fluoridion bei erhöhter Temperatur, typischerweise bei etwa 50 bis 80 °C, zubereitet werden. Die Diglyme/Fluorid-Ionenmischung kann für darauffolgende fluorierte Ketonzubereitungen, z.B. zum Minimieren der Exposition Feuchtigkeit gegenüber, recycelt werden. Wenn dieses Reaktionsschema angewendet wird, so kann eine geringe Menge Hexafluorpropylen-dimer und/oder -trimer als Nebenprodukt in dem verzweigten Perfluorketonprodukt zugegen sein. Die Menge an Dimer und/oder Trimer kann durch allmähliches Zugeben von Hexafluorpropylen zum Perfluoracylhalogenid über eine längere Zeitspanne, z.B. mehrere Stunden, minimiert werden. Diese Dimer und/oder Trimer-Verunreinigungen können gewöhnlich durch Destillation von dem Perfluorketon entfernt werden. In Fällen, wo die Siedepunkte für die fraktionierte Destillation zu nahe liegen, kann die Dimer- und/oder Trimerverunreinigung auf geeignete Weise auf oxidative Art und Weise durch Behandeln des Reaktionsprodukts mit einer Mischung von Alkalimetallpermanganat in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Aceton, Essigsäure oder einer Mischung derselben bei Raum- oder erhöhten Temperaturen, bevorzugt in einem geschlossenen Gefäß, entfernt werden. Essigsäure ist ein für diesen Zweck bevorzugtes Lösungsmittel. Man hat beobachtet, dass Essigsäure dazu neigt, das Keton nicht abzubauen, während in einigen Fällen ein gewisser Abbau des Ketons festgestellt wurde, wenn Aceton verwendet wurde. Die Oxidationsreaktion wird bevorzugt bei einer erhöhten Temperatur, d.h. über der Raumtemperatur, bevorzugt bei etwa 40 °C oder höher, zum Beschleunigen der Reaktion durchgeführt. Die Reaktion kann unter Druck, insbesondere wenn das Keton niedrig siedend ist, durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion unter Rühren durchgeführt, um das vollständige Mischen der beiden Phasen, die nicht vollständig mischbar sein können, zu erleichtern.

**[0027]** Azeotropähnliche Zusammensetzungen, die im Wesentlichen 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und die fluorierten Ketone umfassen oder daraus bestehen, umfassen Folgende:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 12,5 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 87,5 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 61,0 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 39,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 73,5 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 26,5 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet.

**[0028]** Bevorzugt sind die azeotropähnlichen Zusammensetzungen nichtentzündlich. Das heißt, sie besitzen keinen Flammpunkt im geschlossenen Tiegel. Diese bevorzugten azeotropähnlichen Zusammensetzungen, die im Wesentlichen 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und das fluorierte Keton umfassen, umfassen Folgendes:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 12,5 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 87,5 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 61,0 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 39,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 73,5 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 26,5 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet.

**[0029]** Azeotropähnliche Zusammensetzungen, die 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und die fluorierten Ketone enthalten, umfassen Folgendes:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 48,3 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 51,7 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 35,4 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 79,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 21,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 39,6 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 86,70 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 13,3 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 39,9 °C bei ca. 760 Torr siedet.

**[0030]** Bevorzugt sind die azeotropähnlichen Zusammensetzungen homogen, d.h. sie bilden eine einzige Phase unter Raumbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und unter Luftdruck.

**[0031]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen werden durch Zusammenmischen der erwünschten Mengen Fluorkohlenwasserstoff, fluorierten Ketons und irgendwelcher anderer geringer Komponenten wie Tenside oder schmierfähiger Zusatzmittel mit Hilfe einer herkömmlichen Mischvorrichtung zubereitet.

**[0032]** Insbesondere können die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bei Reinigungsverfahren, bei Wärmeübertragungsverfahren, als Kühlmittel, als Arbeitsfluid, als Schaumblasmittel oder als Beschichtungsmittel verwendet werden.

**[0033]** Das Reinigungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann durch Kontaktieren eines verschmutzten Substrats mit einer der azeotropähnlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durchgeführt werden, bis die Verschmutzungen auf dem Substrat in der oder durch die azeotropähnliche Zusammensetzung gelöst, dispergiert oder verdrängt sind und darauffolgendes Entfernen (beispielsweise durch Spülen des Substrats mit frischer, nicht verschmutzter azeotropähnlicher Zusammensetzung oder durch Entfernen eines in eine azeotropähnliche Zusammensetzung eingetauchten Substrats aus dem Bad und Gestatten, dass die kontaminierte azeotropähnliche Zusammensetzung von dem Substrat abfließt), wobei die azeotropähnliche Zusammensetzung die gelöste, dispergierte oder verdrängte Verschmutzung von dem Substrat enthält. Die azeotropähnliche Zusammensetzung kann entweder im Dampf- oder flüssigen Zustand (oder beiden) verwendet werden und irgendeine der bekannten Techniken für das „Kontaktieren“ eines Substrats kann angewendet werden. Beispielsweise kann die flüssige azeotropähnliche Zusammensetzung auf das Substrat gespritzt oder mit dem Pinsel aufgebracht werden, die dampfförmige azeotropähnliche Zusammensetzung kann über das Substrat geblasen werden, oder das Substrat kann entweder in eine dampfförmige oder flüssige azeotropähnliche Zusammensetzung eingetaucht werden. Erhöhte Temperaturen, Ultraschallenergie und/oder Rühren kann zum Erleichtern des Reinigens angewendet werden. Mehrere verschiedene Lösungsmittelreinigungstechniken sind von B.N. Ellis in *Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies – Reinigen und Kontaminierung elektronischer Komponenten und Systeme – Electrochemical Publications Limited, Ayr, Schott-*

land, Seiten 182–94 (1986) beschrieben.

**[0034]** Sowohl organische als auch anorganische Substrate können durch die erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden. Repräsentative Beispiele der Substrate umfassen Metalle; Keramikmaterialien; Glas; Siliciumwafer; Polymere wie: Polycarbonat, Polystyrol und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer; Naturfasern (und davon derivierte Stoffe) wie beispielsweise: Baumwolle, Seide, Leinen, Wolle, Ramie; Pelz; Leder und Wildleder; Synthefasern (und davon derivierte Stoffe) wie beispielsweise: Polyester, Rayon, Acrylfasern, Nylon, Polyolefin, Acetate, Triacetate und Mischungen derselben; Stoffe umfassend eine Mischung von Natur- und Synthefasern; und Verbundstoffe der oben erwähnten Materialien. Das Verfahren ist beim Präzisionsreinigen von elektronischen Komponenten (z.B. Leiterplatten), optischen oder magnetischen Medien und medizinischen Geräten und medizinischen Gegenständen wie Spritzen, chirurgischen Geräten und implantierbaren Geräten und Prothesen besonders nützlich.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren kann zum Lösen oder Entfernen der meisten Verschmutzungen von einer Oberfläche eines Substrats verwendet werden. Beispielsweise können Materialien wie leichte Kohlenwasserstoffverschmutzungen; hochmolekulare Kohlenwasserstoffverschmutzungen wie Mineralöle, Schmiermittel, Schneide- und Stanzöle und -wachse; Fluorkohlenstoffverschmutzungen wie Perfluorpolyether, Bromtrifluorethylenoligomere (Gyroskopfluide) und Chlortrifluorethylenoligomere (Hydraulikfluide, Schmiermittel); Siliconöle und -schmiermittel; Lötzuschläge; teilchenförmige Materialien und andere Verschmutzungen, die beim Präzisionsreinigen, Reinigen elektronischer Geräte, Metall und medizinischer Geräte entfernt werden. Das Verfahren ist für das Entfernen von Kohlenwasserstoffverschmutzungen (insbesondere leichten Kohlenwasserstoffölen), Fluorkohlenstoffverschmutzungen und teilchenförmigen Substanzen besonders nützlich.

**[0036]** Azeotropähnliche Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind auch für das Extrahieren nützlich. Hier involviert das Reinigen das Entfernen von Verschmutzungen (z.B. Fetten, Wachsen, Ölen oder anderen Lösungsmitteln) durch Lösen oder Verdrängen dieser Materialien von Substanzen (z.B. natürlich vorkommenden Materialien, Nahrungsmitteln, Kosmetika und pharmazeutischen Produkten).

**[0037]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen können auch bei Beschichtungsabsetzungsanwendungen verwendet werden, wo die azeotropähnliche Zusammensetzung als Träger für ein Beschichtungsmaterial wirkt, um das Absetzen des Materials auf der Oberfläche eines Substrats zu ermöglichen. Die Erfindung bietet daher auch eine Beschichtungszusammensetzung umfassend die azeotropähnliche Zusammensetzung und ein Verfahren für das Absetzen einer Beschichtung auf einer Substratoberfläche unter Anwendung der azeotropähnlichen Zusammensetzung. Das Verfahren umfasst den Schritt des Aufbringens auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche eines Substrats einer Beschichtung aus einer flüssigen Beschichtungszusammensetzung umfassend (a) eine azeotropähnliche Zusammensetzung; und (b) mindestens ein Beschichtungsmaterial, das in der azeotropähnlichen Zusammensetzung löslich oder darin dispergierbar ist. Die Beschichtungszusammensetzung kann des Weiteren ein oder mehrere Zusatzmittel (z.B. Tenside, Färbemittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Flammverzögerungsmittel) umfassen. Bevorzugt umfasst das Verfahren des Weiteren den Schritt des Entferns der azeotropähnlichen Zusammensetzung von der abgesetzten Beschichtung durch beispielsweise Erlauben der Verdampfung (die durch Anwenden von beispielsweise Wärme oder Vakuum noch unterstützt werden kann).

**[0038]** Die Beschichtungsmaterialien, die durch das Verfahren abgesetzt werden können, umfassen Pigmente, schmierfähige Silikonzusatzmittel, Stabilisatoren, Klebstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Polymere, pharmazeutische Produkte, Kosmetika, Trennmittel, anorganische Oxide und Kombinationen derselben. Bevorzugte Materialien umfassen Perfluorpolyether, Kohlenwasserstoffe und schmierfähige Silikonzusatzmittel; amorphe Copolymere von Tetrafluorethylen; Polytetrafluorethylen; und Kombinationen derselben. Repräsentative Beispiele von Materialien, die zur Verwendung bei dem Verfahren geeignet sind, umfassen Titandioxid, Eisenoxide, Magnesiumoxid, Perfluorpolyether, Polysiloxane, Stearinsäure, Acryklebstoffe, Polytetrafluorethylen, amorphe Copolymere von Tetrafluorethylen und Kombinationen derselben. Irgendeines der oben (für Reinigungsanwendungen) beschriebenen Substrate kann durch das erfindungsgemäße Verfahren beschichtet werden. Das Verfahren kann für das Beschichten magnetischer Hartplatten oder elektrischer Verbindungen mit Perfluorpolyetherschmiermitteln oder medizinischer Geräte mit schmierfähigen Silikonzusatzmitteln besonders nützlich sein.

**[0039]** Zum Bilden einer Beschichtungszusammensetzung können die Komponenten der Zusammensetzung (d.h. die azeotropähnliche Zusammensetzung, das bzw. die Beschichtungsmaterial(ien) und irgendein Zusatzmittel bzw. irgendwelche Zusatzmittel, das bzw. die verwendet wird/werden) durch irgendeine herkömmliche Mischtechnik kombiniert werden, die für das Lösen, Dispergieren oder Emulgieren von Beschichtungsmateri-

alien verwendet wird, z.B. durch mechanisches Rühren, Ultraschallrührung oder Rühren von Hand. Die azeotropähnliche Zusammensetzung und das bzw. die Beschichtungsmaterial(ien) können je nach der erwünschten Dicke der Beschichtung in irgendeinem Verhältnis kombiniert werden, das bzw. die Beschichtungsmaterial(ien) machen jedoch bevorzugt bei den meisten Beschichtungsanwendungen 0,1 bis 10 Gewichtsprozent der Beschichtungszusammensetzung aus.

**[0040]** Das erfindungsgemäße Absetzverfahren kann durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat durch irgendeine herkömmliche Technik durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Zusammensetzung auf das Substrat mit dem Pinsel aufgebracht oder aufgespritzt (z.B. als Aerosol) werden, oder das Substrat kann einer Aufschleuderung unterzogen werden. Bevorzugt wird das Substrat durch Eintauchen in die Zusammensetzung beschichtet. Das Eintauchen kann bei irgendeiner geeigneten Temperatur durchgeführt und für irgendeine geeignete Zeitspanne fortgesetzt werden. Wenn das Substrat eine Röhre wie beispielsweise ein Katheter ist, und es erwünscht ist, sicherzustellen, dass die Zusammensetzung die Lumenwand beschichtet, so kann es vorteilhaft sein, die Zusammensetzung durch Aufbringen von reduziertem Druck in das Lumen hineinzuziehen.

**[0041]** Nachdem eine Beschichtung auf ein Substrat aufgebracht worden ist, kann die azeotropähnliche Zusammensetzung von der abgesetzten Beschichtung durch Verdampfen entfernt werden. Falls erwünscht, kann die Verdampfungsrate durch Aufbringen von reduziertem Druck oder milder Hitze beschleunigt werden. Die Beschichtung kann irgendeine geeignete Dicke aufweisen und in der Praxis wird die Dicke durch Faktoren wie die Viskosität des Beschichtungsmaterials, die Temperatur, bei der die Beschichtung aufgebracht wird, und die Herausziehgeschwindigkeit (wenn Eintauchen angewendet wird) bestimmt.

**[0042]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen können als Wärmeübertragungsfluide bei Wärmeübertragungsverfahren verwendet werden, wo die Wärmeübertragungsfluide Wärmeenergie (d.h. Hitze) entweder auf direkte oder indirekte Weise übertragen können. Die direkte Wärmeübertragung (manchmal als „Direktkontaktwärmeübertragung“ bezeichnet) bezieht sich auf ein Wärmeübertragungsverfahren, bei dem ein Wärmeübertragungsfluid Wärme direkt (d.h. durch Leitung und/oder Konvektion) zu und/oder von einem Wärmesenker oder einer Wärmequelle zu einem Fluid durch direktes Kontaktieren des Fluids mit dem Wärmesenker oder der Wärmequelle führt. Beispiele einer direkten Wärmeübertragung umfassen das Tauchkühlen elektrischer Komponenten und das Kühlen eines Verbrennungsmotors.

**[0043]** Indirekte Wärmeübertragung bezieht sich auf ein Wärmeübertragungsverfahren, bei dem ein Wärmeübertragungsfluid (das manchmal als „Arbeitsfluid“ bezeichnet wird) Wärme zu und/oder von einem Wärmesenker oder einer Wärmequelle ohne direktes Inkontaktbringen des Fluids mit dem Wärmesenker oder der -quelle führt. Beispiele einer indirekten Wärmeübertragung umfassen Kühlen, Klimaanlage und/oder Heizvorgänge (z.B. unter Anwendung von Heizpumpen), wie sie in Gebäuden, Fahrzeugen und feststehenden Maschinen verwendet werden. Bei einer Ausführungsform bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für das Übertragen von Wärme, umfassend das Anwenden einer azeotropen Zusammensetzung bei dieser Erfindung als sekundäres Schleifenkühlmittel. Bei dieser Ausführungsform bietet das sekundäre Schleifenkühlmittel (d.h. eine Flüssigkeit von breitem Temperaturbereich) ein Mittel für das Übertragen von Wärme zwischen der Wärmequelle (d.h. dem zu kühlenden Gegenstand) und dem primären Schleifenkühlmittel (d.h. einem niedrig siedenden Fluid, das Wärme durch Ausdehnen zu einem Gas aufnimmt und Wärme durch Kondensieren zu einer Flüssigkeit, typischerweise unter Anwendung eines Kompressors, zurückweist). Beispiele von Geräten, bei denen die erfindungsgemäße azeotrope Zusammensetzung nützlich sein kann, umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Zentrifugenkühler, Haushaltskühlschränke/gefroretruhen, Klimaanlage für Fahrzeuge, gekühlte Transportvehikel, Wärmepumpen, Nahrungsmittelkühler für Supermärkte und Ausstellungsschränke und Kaltlagerhäuser.

**[0044]** Bei indirekten Wärmeübertragungsverfahren können schmierfähige Zusatzmittel für die Wärmeübertragung in das Arbeitsfluid dort eingearbeitet werden, wo sich bewegende Teile involviert sind, um sicherzustellen, dass die sich bewegenden Teile (z.B. Pumpen und Ventile) über lange Zeitspannen weiterarbeiten. Diese schmierfähigen Zusatzmittel sollten eine gute Wärme- und hydrolytische Stabilität besitzen und in dem Fluid mindestens eine teilweise Löslichkeit aufweisen. Beispiele geeigneter schmierfähiger Zusatzmittel umfassen Mineralöle, Fettester, stark halogenierte Öle wie Chlortrifluorethylen enthaltende Polymere und synthetische schmierfähige Zusatzmittel wie Alkylendioxydpolymere.

**[0045]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zum Formulieren von Arbeitsfluiden oder Schmiermitteln verwendet werden, die die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung und mindestens ein vollständig flüchtiges schmierfähiges Zusatzmittel umfassen.

Ein schmierfähiges Zusatzmittel für Arbeitsvorgänge wird hier als Zusatzmittel definiert, das den Reibungskoeffizienten zwischen einem Arbeitsstück und einem Werkzeug modifiziert. Die azeotropähnliche Zusammensetzung mit dem schmierfähigen Zusatzmittel bildet das Arbeitsfluid für den Arbeitsvorgang. Arbeitsvorgänge umfassen Metall-, Cermet- und Verbundarbeitsstücke.

**[0046]** Metalle umfassen: Feuerfeste Metalle wie Tantal, Niob, Molybdän, Vanadium, Wolfram, Hafnium, Rhenium und Titan; Edelmetalle wie Silber, Gold und Platin; Hochtemperaturmetalle wie Nickel, Titanlegierungen und Nickelchrome; und andere Metalle, einschließlich Magnesium, Kupfer, Aluminium, Stahl (einschließlich Edelstähle) und andere Legierungen wie Messing und Bronze. Diese Arbeitsfluide schmieren die maschinell zu bearbeitenden Oberflächen, was zu einer glatten und im Wesentlichen rückstandsfreien maschinell bearbeiteten Arbeitsstückoberfläche führt. Die Arbeitsfluide der vorliegenden Erfindung kühlen bei diesen Arbeitsvorgängen auch die Bearbeitungsumgebung (d.h. die Oberflächengrenzfläche zwischen dem Arbeitsstück und einem Werkzeug für die maschinelle Bearbeitung), indem sie Wärme und teilchenförmiges Material davon entfernen.

**[0047]** Cermets werden als halbsynthetisches Produkt definiert, das aus einer Mischung von Keramik- und Metallkomponenten mit physikalischen Eigenschaften besteht, die nicht nur in einem derselben allein aufzufinden sind. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Metallcarbide, -oxide und -silicide. Man vergleiche Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 12. Ausgabe, Van Nostrand Reinhold Company, 1993.

**[0048]** Verbundstoffe werden hier als Lamine aus Hochtemperaturfasern in einer Polymermatrix, beispielsweise Glas- oder Kohlenstofffaser in einem Epoxidharz, beschrieben.

**[0049]** Dieses Arbeitsfluid wird so formuliert, dass die Schneide- und Formungsvorgänge zum Reduzieren der Reibung, der Wärmeansammlung in dem Werkzeug oder Arbeitsstück und zum Verhindern der Materialübertragung von dem Arbeitsstück auf das Werkzeug geschmiert werden. Das Arbeitsfluid benetzt das Arbeitswerkzeug vollständig und die azeotropähnliche Zusammensetzung verdampft von dem Werkzeug oder Arbeitsstück derart, dass das schmierfähige Zusatzmittel als dünne Schicht vorliegt, die die Reibung und Wärmeansammlung an den Oberflächen des Werkzeugs und des Arbeitsstücks reduziert und die Materialübertragung von dem Arbeitsstück auf das Werkzeug verhindert. Das schmierfähige Zusatzmittel wird derart ausgewählt, dass es einen ausreichend hohen Siedepunkt, um den Arbeitsvorgang zu schmieren, ohne sich vorzeitig zu verdampfen, jedoch einen immer noch ausreichend niedrigen Siedepunkt aufweist, um aus dem Arbeitsvorgang vollständig zu verdampfen, so dass kaum ein oder kein Rückstand zurückbleibt. Beispiele schmierfähiger Zusatzmittel für Arbeitsvorgänge umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Ester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Fettsäuren, Alkylenglykolether, Kohlenwasserstoffdestillate und Ester von Milchsäure.

**[0050]** Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind auch als Schaumblasmittel für verschäumbare thermoplastische und duroplastische Polymere zur Bildung von polymerem Schaum nützlich. Die azeotropähnlichen Zusammensetzungen können in Anwesenheit mindestens eines verschäumbaren Polymers (d.h. für thermoplastische Polymere) oder Vorläufers von verschäumbaren Polymeren (d.h. bei duroplastischen Polymeren) verdampft (oder mit einer anderen Verbindung wie beispielsweise einem Perfluorkohlenstoff, kombiniert und verdampft) werden.

**[0051]** Verschäumbare Polymere, die zur Verwendung in erfindungsgemäßen thermoplastischen verschäumbaren Zusammensetzungen geeignet sind, umfassen Polymere wie Polyolefine, z.B. Polystyrol, Poly(vinylchlorid) und Polyethylen. Beispielsweise können Schäume aus Styrolpolymeren unter Anwendung herkömmlicher Extrusionsmethoden hergestellt werden. Die Blähmittelzusammensetzung kann in einen Strom von durch Wärme plastifiziertem Styrolpolymer innerhalb eines Extruders injiziert und vor dem Extrudieren unter Bildung von Schaum damit vermischt werden. Repräsentative Beispiele geeigneter Styrolpolymere umfassen die festen Homopolymere von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, ringalkylierten Styrolen und ringhalogenierten Styrolen sowie Copolymere dieser Monomere mit geringen Mengen anderer leicht copolymerisierbarer olefinischer Monomere, z.B. Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Acrylsäure, N-Vinylcarbazol, Butadien und Divinylbenzol. Geeignete Vinylchloridpolymere umfassen Vinylchloridhomopolymere und -copolymere von Vinylchlorid mit anderen Vinylmonomeren. Ethylenhomopolymere und -copolymere von Ethylen mit z.B. 2-Buten, Acrylsäure, Propylen oder Butadien sind ebenfalls nützlich. Mischungen verschiedener Typen von Polymeren können verwendet werden.

**[0052]** Vorläufer verschäumbarer Polymere, die zum Herstellen duroplastischer Polymere verwendet werden, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen verschäumbaren Zusammensetzungen geeignet sind, umfassen Vorläufer von phenolischen Polymeren, Siliconpolymere und Polymere auf Isocyanatbasis, z.B. Polyure-



than, Polyisocyanurat, Polyharnstoff, Polycarbodiimid und Polyimid. Vorläufer von Polymeren auf Isocyanatbasis werden bevorzugt, da die erfindungsgemäßen Blähmittelzusammensetzungen für die Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanuratschäumen besonders nützlich sind.

**[0053]** Polyisocyanate, die zur Verwendung bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind umfassen aliphatische, alicyclische, arylaliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate oder Kombinationen derselben. Irgendein Polyisocyanat, das zur Verwendung bei der Herstellung polymerer Schäume geeignet ist, kann verwendet werden. von besonderer Wichtigkeit sind aromatische Diisocyanate wie beispielsweise Toluol- und Diphenylmethandiisocyanate in reiner, modifizierter oder roher Form. MDI-Varianten (Diphenylmethandiisocyanat, das durch Einführen von Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Carbodiimid-, Uretonimid- oder Isocyanurat-Rückständen modifiziert worden ist) und die Mischungen von Diphenylmethandiisocyanaten und Oligomeren derselben, die im Stand der Technik als reine oder polymere MDI (Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanate) bekannt sind, sind besonders nützlich.

**[0054]** Repräsentative Beispiele geeigneter Polyisocyanate umfassen Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat (und Mischungen dieser Isomere), Diisocyanat-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatmethylcyclohexan, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat (und Mischungen dieser Isomere), Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, die Reaktionsprodukte von vier Äquivalenten der oben erwähnten isocyanathaltigen Verbindungen mit Verbindungen, die zwei isocyanatreaktive Gruppen enthalten, Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat, Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanate, m- und p-Isocyanatphenylsulfonylisocyanate, perchlorierte Arylpolyisocyanate Carbodiimidgruppen enthaltende Polyisocyanate, Norbornandiisocyanate, Allophanatgruppen enthaltende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate, Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate, acrylierte Harnstoffgruppen enthaltende Polyisocyanate, Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, Estergruppen enthaltende Polyisocyanate, Reaktionsprodukte der oben erwähnten Diisocyanate mit Acetalen, polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate und Mischungen derselben. Destillationsrückstände (die bei der handelsmäßigen Herstellung von Isocyanaten enthalten werden) mit Isocyanatgruppen können ebenfalls als solche oder in Lösung in einem oder mehreren der oben erwähnten Polyisocyanate verwendet werden.

**[0055]** Reaktive wasserstoffhaltige Verbindungen, die zur Verwendung bei den verschäumbaren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, sind diejenigen, die mindestens isocyanatreaktive Wasserstoffatome, bevorzugt in Form von Hydroxyl-, primären oder sekundären Amin-, Carbonsäure- oder Thiolgruppen oder eine Kombination derselben aufweisen. Polyole, d.h. Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül, werden aufgrund ihrer erwünschten Reaktivität mit Polyisocyanaten besonders bevorzugt. Bevorzugte Polyole sind diejenigen, die 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 8, noch bevorzugter 2 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisen. Derartige Polyole können beispielsweise z.B. Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Polymethacrylate, Polyesteramide oder hydroxylhaltige Präpolymere dieser Verbindungen und einer weniger als stöchiometrischen Menge Polyisocyanat sein. Im Allgemeinen besitzen die reaktiven wasserstoffhaltigen Verbindungen, die bei den bevorzugten verschäumbaren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, eine gewichtsmittlere Molmasse von 50 bis 50.000, bevorzugt von 500 bis 25.000.

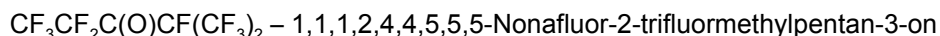
**[0056]** Repräsentative Beispiele geeigneter reaktiver wasserstoffhaltiger Verbindungen sind beispielsweise von J.H. Saunders und K.C. Frisch in High Polymers (Hochpolymere), Band XVI „Polyurethanes“ (Polyurethane), Teil I, Seite 32–54 und 65–88, Interscience, New York (1962) beschrieben worden. Mischungen derartiger Verbindungen sind ebenfalls nützlich und in einigen Fällen ist es besonders vorteilhaft, niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxyl enthaltende Verbindungen miteinander zu kombinieren, wie es in DE 2 706 297 (Bayer AG) beschrieben ist. Nützliche Polyole umfassen Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4- und 2,3-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylethanol, Pentaerythrit, Chinitol, Mannit, Sorbit, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan und Dihydroxymethylhydrochinon.

**[0057]** Phenolische Polymervorläufer, die zur Verwendung bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, umfassen das Reaktionsprodukt eines Phenols und eines Aldehyds in Gegenwart eines Katalysators. Das Herstellungsverfahren ist demjenigen für die Bildung von Polyurethanschaumstoffen bis zu einem gewissen Grad ähnlich und führt zu einem Produkt mit einem Gehalt an geschlossenen Zellen von mehr als 90 %. Veranschaulichende Verwendungen phenolischer Schaumstoffe dieser Erfindung umfassen die Ver-

wendung für Dachisolierungen, als Ummantelungsprodukte für Außenwandisolationen für Bauanwendungen und für geformte Teile wie Rohr- und Blockisolationen für Industrieanwendungen, wie in „Thermal Insulation“ (Wärmeisolierung), Encyclopedia of Chemical Technology, Band 14, Seite 648–662 (4. Ausgabe, John Wiley & Sons, 1995) beschrieben.

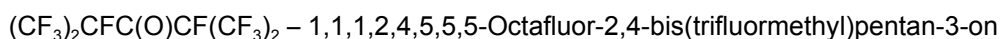
## BEISPIELE

**[0058]** Die Herstellung, Identifizierung und Prüfung der erfindungsgemäßen azeotropähnlichen Zusammensetzungen werden noch weiter in den folgenden Beispielen beschrieben. Die einzelnen Materialien und Mengen derselben, die in diesen Beispielen angegeben sind, sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollten nicht so ausgelegt werden, dass sie diese Erfindung nicht übermäßig einschränken. Alle Prozentsätze und Verhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, es sei denn, es wird etwas anderes angegeben.



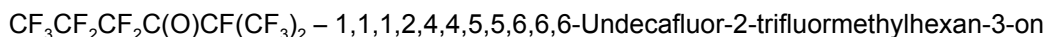
**[0059]** In einen sauberen trockenen Parr-Reaktor von 600 ml, der mit einem Rührer, einer Heizvorrichtung und einem Schutzrohr ausgestattet ist, wurden 5,6 g (0,10 Mol) wasserfreies Kaliumfluorid und 250 g wasserfreier Diglyme (wasserfreier Diethylenglykoldimethylether, der von Sigma Aldrich Chemical Co. erhältlich und bei allen folgenden Synthesen verwendet wird) hineingegeben. Das bei dieser Synthese und bei allen darauffolgenden Synthesen verwendete wasserfreie Kaliumfluorid wurde sprühgetrocknet, bei 125 °C aufbewahrt und kurz vor der Verwendung gemahlen. Die Reaktorinhalte wurden gerührt, während 21,0 g (0,13 Mol)  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$  (Reinheit etwa 95,0 Prozent) in den dicht verschlossenen Reaktor hineingegeben wurden. Der Reaktor und seine Inhalte wurden dann erhitzt und, als eine Temperatur von 70 °C erreicht worden war, wurde eine Mischung von 147,3 g (0,98 Mol)  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  (Hexafluorpropylen) und 163,3 g (0,98 Mol)  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$  über eine Zeitspanne von 3,0 Stunden hinzugegeben. Während der Zugabe der Mischung von Hexafluorpropylen und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$  wurde der Druck bei weniger als 95 psig (5670 Torr absolut) gehalten. Der Druck am Ende der Hexafluorpropylenzugabe betrug 30 psig (2300 Torr absolut) und änderte sich im Laufe der 45 Minuten langen Haltezeit nicht. Man ließ die Reaktorinhalte abkühlen und sie wurden dann auf einen Boden unter Erzielung von 307,1 g, die 90,6 % 1,1,1,2,4,4,5,5,5-Nonafluor-2-trifluormethylpentan-3-on und 0,37 %  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  (Hexafluorpropyldimer) enthielten, wie durch Gaschromatographie bestimmt, destilliert. Das rohe fluoriierte Keton wurde mit Wasser gewaschen, destilliert und durch Kontaktieren mit Kieselgel unter Bildung eines fraktionierten fluoriierten Ketons einer Reinheit von 99 % und 0,4 % Hexafluorpropyldimere enthaltend getrocknet.

**[0060]** Ein fraktioniertes fluoriiertes Keton, das dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 entsprechend hergestellt worden war, wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens von Dimeren gereinigt. In einen sauberen, trockenen Parr-Reaktor von 600 ml, der mit einem Rührer, einer Heizvorrichtung und einem Schutzrohr ausgestattet war, wurden 61 g Essigsäure, 1,7 g Kaliumpermanganat und 301 g des oben beschriebenen fraktionierten 1,1,1,2,4,4,5,5,5-Nonafluor-2-trifluormethylpentan-3-ons hineingegeben. Der Reaktor wurde dicht verschlossen und unter Rühren auf 60 °C erhitzt, wobei ein Druck von 12 psig (1400 Torr absolut) erreicht wurde. Nach 75 Minuten langem Rühren bei 60 °C wurde eine flüssige Probe mit Hilfe einer Tauchröhre abgenommen, die Probe wurde in Phasen aufgeteilt und die untere Phase wurde mit Wasser gewaschen. Die Probe wurde durch Gasflüssigchromatographie analysiert und wies unnachweisbare Mengen an Hexafluorpropylen-dimeren und geringe Mengen an Hexafluorpropylen-trimeren auf. Eine zweite Probe wurde 60 Minuten später abgenommen und auf ähnliche Weise behandelt. Die Gasflüssigchromatographie-Analyse der zweiten Probe zeigte keine bestimmbar Dimere oder Trimere auf. Die Reaktion wurde nach 3,5 Stunden abgebrochen und das gereinigte Keton wurde von der Essigsäure in Phasen abgetrennt und die untere Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Es wurden 261 g des Ketons aufgefangen, das eine Reinheit von mehr als 99,6 %, durch Gasflüssigchromatographie bestimmt, aufwies und keine nachweisbaren Hexafluorpropyldimere oder -trimere enthielt.

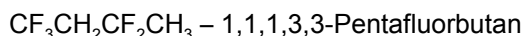


**[0061]** 8,1 g (0,14 Mol) wasserfreies Kaliumfluorid, 216 g (0,50 Mol) Perfluor(isobutylisobutyrate) und 200 g wasserfreier Diglyme wurden in einen sauberen, trockenen Parr-Druckreaktor von 600 ml eingegeben. Nach dem Kühlen des Reaktors auf < 0 °C, wurden 165 g (1,10 Mol) Hexafluorpropylen der dabei gebildeten Mischung zugegeben. Man ließ die Reaktorinhalte über Nacht bei 70 °C unter Rühren reagieren, dann ließ man den Reaktor abkühlen und der Überdruck im Reaktor wurde an die Atmosphäre abgelassen. Die Reaktorinhalte wurden dann in Phasen aufgespaltet, wobei 362,5 g der unteren Phase erhalten wurden. Die untere Phase wurde zurückbehalten und mit den unteren Phasen gemischt, die von den vorherigen analogen Reaktionen aufbewahrt worden waren. Zu 604 g der sich ansammelnden unteren Phasen, die 22 % Perfluorisobutyrylflu-

orid und 197 g (1,31 Mol) Hexafluorpropylen enthielten, wurden 8 g (0,1 Mol) wasserfreies Kaliumfluorid und 50 g wasserfreier Diglyme zugegeben und die dabei gebildete Mischung ließ man in dem Parr-Reaktor auf die gleiche Weise wie vorher reagieren. Dieses Mal entstanden 847 g der unteren Phase, die 54,4 % erwünschtes Material und nur 5,7 % Perfluorisobutyrylfluorid enthielt. Die untere Phase wurde dann mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter Bildung von 359 g 1,1,1,2,4,4,5,5,5-Octafluor-2,4-bis(trifluormethyl)pentan-3-on einer fraktionierenden Destillation unterworfen, das eine Reinheit von 95,2 %, wie durch Gaschromatographie oder Massenspektrometrie („GCMS“) bestimmt (47 % theoretische Ausbeute) und einen Siedepunkt von 73 °C aufwies.



**[0062]** In einen sauberen, trockenen Parr-Reaktor von 600 ml, der mit einem Rührer, einer Heizvorrichtung und einem Schutzrohr ausgestattet war, wurden 5,8 g (0,10 Mol) wasserfreies Kaliumfluorid und 108 g wasserfreier Diglyme hineingegeben. Die Inhalte des Reaktors wurden gerührt und mit Trockeneis gekühlt, während 232,5 g (1,02 Mol)  $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COF}$  (Reinheit etwa 95,0 Prozent) in den dicht geschlossenen Reaktor hineingegeben wurden. Der Reaktor und seine Inhalte wurden dann erhitzt und als eine Temperatur von 72 °C erreicht worden war, wurden 141 g (0,94 Mol)  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  (Hexafluorpropylen) bei einem Druck von 85 psig (5150 Torr absolut) über eine Zeitspanne von 3,25 Stunden hinzugegeben. Während der Zugabe von Hexafluorpropylen wurde die Temperatur des Reaktors langsam auf 85 °C erhöht, während der Druck bei weniger als 90 psig (5400 Torr absolut) gehalten wurde. Der Druck am Ende der Hexafluorpropylenzugabe betrug 40 psig (2800 Torr absolut) und er änderte sich über eine zusätzliche Haltezeit von 4 Stunden nicht. Die untere Phase wurde einer fraktionierten Destillation unter Erzielung von 243,5 Gramm 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-Undecafluor-2-trifluormethylhexan-3-on unterzogen, das einen Siedepunkt von 72,5°C und eine Reinheit von 99,9 %, wie durch Gaschromatographie bestimmt, aufwies. Die Struktur wurde durch GCMS bestätigt.



**[0063]** Dieser Fluorkohlenwasserstoff ist als SOLKANE<sup>WZ</sup> 365 mfc fluoriertes Fluid von Solvay (Societe Anonyme), Brüssel, Belgien, erhältlich.

#### Beispiele 1–3 und Vergleichsbeispiele C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>

**[0064]** Verschiedene Mischungen von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und verschiedenen fluorierten Ketonen wurden bei 760 Torr destilliert, um zu identifizieren, ob sie binäre Azeotrope bildeten und, falls das der Fall ist, die Zusammensetzung (Gewichts-%) und den Siedepunkt (SP) des Azeotrops mit Hilfe des folgenden Verfahrens zu bestimmen. Die Mischungen wurden hergestellt und bei Laborumgebungsdruck (760 ± 1 Torr) in einer konzentrischen Röhrendestillationssäule (Modell 9333, von Ace Glass, Vineland, NJ, erhältlich) destilliert. In jedem Fall ließ man die Destillation sich unter Totalrückfluss mindestens 60 Minuten lang äquilibrieren. Bei jeder Destillation wurden sechs aufeinanderfolgende Destillatproben von jeweils etwa 5 Volumenprozent der gesamten Flüssigkeitsladung abgenommen, während die Säule unter einem Flüssigkeitsrückflussverhältnis von 20 zu 1 betrieben wurde. Die Zusammensetzungen der Destillatproben wurden dann mit Hilfe eines HP-5890 Gaschromatographen der Serie II Plus mit einer RTX-200-Kapillarsäule (von Restek Corporation, Bellefonte, PA, erhältlich) und einem Wärmeleitdetektor analysiert. Der Siedepunkt jedes Destillats wurde mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Mit Hilfe dieses Prüfverfahrens wurden Azeotrope von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan als  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  identifiziert.

**[0065]** Flammpunkte im geschlossenen Tiegel wurden für jeden identifizierten Azeotrop und jedes Mutterlösungsmittel der in ASTM D-3278 beschriebenen Vorgehensweise entsprechend ebenfalls gemessen.

**[0066]** Die Azeotrope und ihre reinen Mutterlösungsmittel wurden daraufhin auf ihre Fähigkeit hin geprüft, normale Kohlenwasserstoffe steigender Molmasse einem Prüfverfahren entsprechend zu lösen, das dem in der US-Patentschrift Nr. 5,275,669 (Van der Puy et al.) beschriebenen ähnlich ist. Auf diesen Prüfungsgang hin wurden 0,5 bis 2 ml der azeotropähnlichen Prüfzusammensetzung in eine Phiole eingegeben. Ein gleiches Volumen an n-Hexan ( $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ ) wurde der gleichen Phiole zugegeben. Die Phiole wurde dann durch Schließen des Deckels dicht verschlossen, dann wurde die Phiole zum Mischen der beiden Komponenten geschüttelt. Wenn eine wolkige Mischung oder eine Phasentrennung auf das ungestörte Absetzen einige Minuten lang hin erfolgte, wurde der azeotropähnlichen Zusammensetzung eine GLK („größte lösliche Kohlenwasserstoff“-) Bewertung von < 6 zugeteilt. Wenn sich eine klare Lösung mit n-Hexan ergab, wurde der Test wiederholt, wobei n-Hexan durch n-Heptan ( $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ ) ersetzt wurde. Wenn dann mit n-Heptan eine wolkige Mischung oder Phasentrennung erfolgte, so wurde der azeotropähnlichen Zusammensetzung eine GLK-Bewertung von 6 zu-

geteilt. Der Test wurde kontinuierlich mit höheren homologen n-Alkanen wiederholt, bis eine wolkige Mischung oder eine Phasentrennung zu beobachten war. Die zugeteilte GLK-Bewertung entsprach der Kohlenstoffkettenlänge des größten löslichen n-Alkans, das eine homogene Lösung in gleichen Volumen mit azeotropähnlichen Prüfmischzusammensetzung bildete. Beispielsweise wurde, wenn n-Nonan ( $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ) das größte lösliche n-Alkan war, n-Dekan ( $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ) jedoch eine Phasentrennung verursachte, die GLK-Bewertung als 9 aufgezeichnet. Alle GLK-Bewertungen wurden bei Raumtemperatur bestimmt.

**[0067]** In der unten gezeigten TABELLE 1 sind die Zusammensetzungen (Gewichts-%), Siedepunkte (bei 760 Torr) und Flammpunkte im geschlossenen Tiegel der drei Azeotrope und reinen Mutterlösungsmittel als Beispiele 1–3 bzw. Vergleichsbeispiele  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  aufgeführt. Auch sind in der TABELLE 1 die GLK-Bewertungen für jeden Azeotrop und jedes Mutterlösungsmittel aufgeführt.

TABELLE 1

Bsp .	Zusammensetzung	Siedepunkt (°C)	Flammpunkt im geschlossenen Tiegel (°C)	GLK
1	48,3 % $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 51,7 % $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	35,4	Kein Flammpunkt	9
2	79,0 % $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 21,0 % $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	39,6	Kein Flammpunkt	9
3	86,7 % $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 13,3 % $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	39,9	Kein Flammpunkt	9
C1	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	40,0	-22	9
C2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	49	Kein Flammpunkt	6
C3	$(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	71,5	Kein Flammpunkt	6
C4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	74	Kein Flammpunkt	6

**[0068]** Die Daten in TABELLE 1 zeigen, dass niedriger siedende Azeotrope zwischen 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und jeweils  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , und  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  gebildet werden. Die Daten zeigen auch, dass diese Azeotrope keine Flammpunkte im geschlossenen Tiegel besitzen, was anzeigt, dass die Azeotrope nichtentzündlich sind. Auch war der GLK-Wert, der für jeden Azeotrop gemessen wurde, demjenigen äquivalent, der für reines 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, dem besser Löslichmachenden der beiden Mutterlösungsmittel in jedem Azeotrop, äquivalent war.

**[0069]** In dieser Versuchsreihe wurden Flammpunkte im geschlossenen Tiegel (ASTM D-3278) für verschiedene Mischungen von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) und entweder  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (C6 PFK),  $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (i,i-C7 PFK) oder  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (n,i-C7 PFK) bestimmt.

**[0070]** Die Ergebnisse sind in TABELLE 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Bei- sp- iel	Gewichtsprozent von:				Flammpunkt im geschlos- senen Tiegel (°C)
	PFB	C6 PFK	i,i-C7 PFK	n,i-C7 PFK	
4	70	30	---	---	Kein Flamm- punkt
5	80	20	---	---	Kein Flamm- punkt
6	85	15	---	---	Kein Flamm- punkt
7	90	10	---	---	Kein Flamm- punkt
8	95	5	---	---	Kein Flamm- punkt
9	60	---	40	---	Kein Flamm- punkt
10	70	---	30	---	Kein Flamm- punkt
11	80	---	20	---	Kein Flamm- punkt
12	90	---	10	---	Kein Flamm- punkt
13	95	---	5	---	Kein Flamm- punkt
14	90	---	---	10	Kein Flamm- punkt
15	95	---	---	5	Kein Flamm- punkt

**[0071]** Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass die azeotropähnlichen Zusammensetzungen, die 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und alle drei fluorierten Ketone enthalten, keine Flammpunkte im geschlossenen Tiegel bei PFB-Niveaus von mindestens 95 % aufweisen.

## Beispiele 16–18

**[0072]** Die Prozentsatzbereiche von azeotropähnlichen Zusammensetzungen dieser Erfindung wurden durch Bestimmen der Siedepunkte der Testmischungen von 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) mit entweder  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (C6 PFK),  $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (i,i-C7 PFK) oder  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (n,i-C7 PFK) unter Anwendung eines Ebullioskops oder Siedepunktapparats (spezifisch eines MBP-100-Modells, das von Cal-Glass for Research, Inc., Costa Mesa, CA, erhältlich ist) identifiziert. Um diesen Test durchzuführen, wurde die niedriger siedende Komponente der Testzusammensetzungen (typischerweise eine Menge von 25 bis 30 ml) in den Siedepunktapparat hineingegeben, erhitzt und auf ihren Siedepunkt (typischerweise für 30 Minuten) äquilibriert. Nach dem Äquilibrieren wurde der Siedepunkt aufgezeichnet, etwa 1,0 ml Aliquot der höher siedenden Komponente wurde in den Apparat eingegeben und die sich dabei bildende neue Zusammensetzung wurde etwa 15 Minuten äquilibriert, zu welchem Zeitpunkt der Siedepunkt aufgezeichnet wurde. Der Test wurde grundsätzlich wie oben beschrieben fortgesetzt, wobei Zugaben zu der Testmischung von etwa 1,0 ml der höher siedenden Komponente alle 15 Minuten erfolgten, bis 25 bis 30 ml der höher siedenden Komponente zugegeben worden waren. Das Vorliegen einer azeotropähnlichen Zusammensetzung wurde dann verzeichnet, als die Testmischung einen niedrigeren Siedepunkt aufwies als der Siedepunkt der niedriger siedenden Komponente (d.h. 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan).

**[0073]** Die Bereiche der dabei entstehenden azeotropähnlichen Zusammensetzungen sind in TABELLE 3 aufgeführt. Alle Siedepunktbestimmungen wurden bei einem Druck von  $760 \pm 1$  Torr durchgeführt.

TABELLE 3

Beispiel	Fluoriertes Keton	Konzentration des fluorierten Ketons (Gew.-%-Bereich)	PFB-Konzentration (Gew.-%-Bereich)
16	C6 PFK	1,0 - 87,5	12,5 - 99,0
17	i,i-C7 PFK	1,0 - 39,0	61,0 - 99,0
18	n,i-C7 PFK	1,0 - 26,5	73,5 - 99,0

## Beispiele 19–22

**[0074]** Die Löslichkeit einer Reihe verschiedener fluorierter und nicht fluorierter Öle in azeotropähnlichen Zusammensetzungen (beide nichtentzündlich) von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (C6 PFK)/1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) von 50/50 und 20/80 wurde durch Wiegen einer Probe der azeotropähnlichen Zusammensetzung oder einer der Mutterlösungsmittel (d.h. reinem PFB oder C6 PFK) in einer tarierten Schraubdeckelglasphiole bestimmt. Das Testöl wurde dann in kleinen Mengen der azeotropen Mischung oder dem Mutterlösungsmittel zugegeben, bis das Testöl nicht mehr löslich war. Dieser Unlöslichkeitspunkt wurde visuell als dem Punkt bestimmt, bei dem die Mischung nicht homogen wurde, d.h. nach kräftigem Schütteln wurden zwei Phasen oder eine wolkige Mischung gebildet. Die Phiole und ihre Inhalte wurden dann nochmals gewogen, um die Menge des Testöls zu bestimmen, das zugegeben worden war, um die Unlöslichkeit zu verursachen, und die maximale Konzentration des Öls in dem Lösungsmittel wurde berechnet. Es wurden folgende Testöle verwendet: Mineralöl – ein weißes, leichtes Paraffinöl (Dichte –  $0,838 \text{ g/cm}^3$ ), von Sigma Aldrich Chemical Company erhältlich.

Siliconöl -Siliconöl MED-361 (Viskosität – 350 cPs), von NuSil Silicone Technology, Santa Barbara, CA, erhältlich.

PFPE-Öl – Perfluorpolyetheröl BRAYCO<sup>WZ</sup> 815Z, von Castrol Industrial, Irvine, CA, erhältlich.

Polyesteröl – Polyesteröl IGEMATIC<sup>WZ</sup> SW-22, von Castrol Industrial erhältlich.

**[0075]** Die Löslichkeitsergebnisse sind in TABELLE 4 aufgeführt.

TABELLE 4

Bei- spiel	Testöl	Löslichkeit (%) in			
		C6 PFK	PFB	50/50 C6 PFK/PFB	20/80 C6 PFK/PFB
19	Mineralöl	0,2	0,3	0,1	0,1
20	Siliconöl	0,1	0,1	0,1	0,3
21	PFPE-Öl	Mischbar	2,0	Mischbar	5,3
22	Polyesteröl	0,8	Mischbar	7,3	Mischbar

**[0076]** Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass mit Ausnahme des Mineralöls die erfindungsgemäßen nichtentzündlichen azeotropähnlichen Zusammensetzungen eine Gesamtlöslichmachung der Öle boten, die zumindest einem der beiden Mutterlösungsmittel äquivalent war.

## Beispiele 23–24

**[0077]** Polyurethanschaumstoffe wurden unter Zuhilfenahme erfindungsgemäßer azeotropähnlicher Zusammensetzungen als Blähmittel unter Anwendung des folgenden Testverfahrens gebläht. Eine Mischung von 31,7 g 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 3,5 g entweder von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (C6 PFK) (bei Beispiel 23) oder  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (n,i-C7 PFK) (bei Beispiel 24) wurde mit 122 g POLYOL 1832 A2 (Polyetherpolyol mit einem Hydroxyäquivalenzgewicht von 520 mg KOH/g, einem Wassergehalt von 4,6 Gewichtsteilen, einem Katalysatorgehalt von 3,7 g N,N-Dimethylcyclohexylamin und einer Viskosität von etwa 820 cP bei 25 °C, das von Bayer AG unter der Warenbezeichnung BAYTHERM<sup>WZ</sup> VP-PU 1751 A/2 erhältlich ist), mit 3,5 g Silicontensid B-8423 (von T.H. Goldschmidt erhältlich) unter Anwendung eines Pendraulic LD-50 Mischersatzes mit hoher Schergeschwindigkeit bei 6000 UpM emulgiert. Dieser Emulsion wurden 199 g DESMODUR<sup>WZ</sup> 44V-20 (polymeres Isocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 31,5 Gew.-% und einer Viskosität von 200 ± 40 cP bei 25 °C, das von Bayer AG erhältlich ist) unter Mischen bei 6000 UpM für 15 Sekunden zugegeben. Die dabei gebildete Mischung wurde in eine auf 50 °C vorerhitzte Aluminiumform von 350 cm × 350 cm × 60 cm hineingegossen. Die Dichte, anfängliche Wärmeleitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit nach dem 2 Wochen langen Altern bei 50 °C wurden bei den ausgehärteten Schaumstoffproben gemessen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 5 aufgeführt.

TABELLE 5

Beispiel	Fluoriertes Keton	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	Anfängliche Wärmeleitfähigkeit (mW/mK)	Wärmeleitfähigkeit nach dem Altern (mW/mK)
23	C6 PFK	28,4	21,1	23,6
24	(n,i-C7 PFK)	29,1	21,2	23,1

**[0078]** Die Daten in TABELLE 5 zeigen, dass die azeotropähnlichen Zusammensetzungen dieser Erfindung eine gute Leistung als Schaumblähmittel aufwiesen.

## Beispiele 25–38

**[0079]** Es wurden Beurteilungen von Arbeitsfluiden unter Anwendung von Arbeitsfluidrezepturen durchgeführt, die erfindungsgemäße azeotropähnliche Zusammensetzungen umfassten. Jede Rezeptur bestand aus 2 % schmierfähigem Zusatzmittel für Arbeitsvorgänge, wobei der Rest eine azeotropähnliche Zusammensetzung

zung von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  (C6 PFK)/1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) von 20/80 war. Jede Rezeptur wurde auf den Reibungskoeffizienten (RK) unter Schneidebedingungen für Aluminium unter Zuhilfenahme eines CETR Mikrotribometers (von Center for Tribology, Inc., Mountain View, CA, erhältlich), der mit einer 440C-Stahlkugel eines Durchmessers von 9,5 mm und einer 2024 Aluminiumscheibe (Durchmesser etwa 6,25 cm) ausgestattet war, geprüft. Vor dem Test wurde die Scheibe mit Hilfe einer metallografischen Buehler-Schleifeinheit (von Buehler Ltd, Lake Bluff, IL, erhältlich), die mit Schleifpapier von 400 Korn ausgestattet war, poliert. Die Scheibe wurde auf ein rotierbares Tribometer montiert und die Kugel wurde derart in eine Befestigungsvorrichtung montiert, dass die Kugel stationär war. Jeder Test wurde bei einer konstanten Geschwindigkeit von 125.600 mm/Min am Ball und einer Belastung von 5 Newton auf dem Ball durchgeführt. Die Belastung wurde in den ersten 5 Sekunden des Tests aufgebracht und dann über die nächsten 15 Sekunden bei 5 Newton gehalten. Die Werte der seitlich und nach unten gerichteten Kraft wurden in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe der Belastungszelle des Mikrotribometers aufgezeichnet und der RK wurde durch Teilen der seitlichen Kraft durch die nach unten gerichtete Kraft für jeden Zeitpunkt berechnet. Jede Arbeitsfluidrezeptur wurde durch Aufgeben der Rezeptur in den Mittelpunkt der Drehscheibe mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 ml/Min mit Hilfe einer Spritze geprüft. Die festgehaltene Stahlkugel wurde dann in Kontakt mit der Scheibe gebracht und die Fluidströmung wurde dann gestoppt, wenn die nach unten gerichtete Kraft etwa 1 Newton, wie durch das Instrument angezeigt, überschritt. Daraufhin wurde kein Arbeitsfluid mehr hinzugegeben. Jeder Test in einer Reihe wurde bei einer neuen Position auf der gleichen Scheibe und an einem neuen Abschnitt der Stahlkugel durchgeführt. Jede Arbeitsfluidrezeptur wurde dreimal getestet, wobei die durchschnittlichen RK-Werten aufgezeichnet wurden. Die RK-Werte wurden dann in Abhängigkeit von der Zeit als Kurve aufgezeichnet. Die „Bruchzeit“ wurde als diejenige definiert, bei der der RK begann, mit der Zeit drastisch zu steigen. Gute Arbeitsfluide besitzen RK-Werte von 0,1 bis 0,2, während schlechte Arbeitsfluide RK-Werte von etwa 0,5 oder mehr besitzen. Es ist zu sehen, dass weniger wünschenswerte Arbeitsfluide zu Beginn gute RK-Werte aufweisen können, jedoch im Laufe der Zeit auf schlechte RK-Werte übergehen. Es ist wünschenswert, dass die Bruchzeit bei einem als gut zu betrachtenden Arbeitsfluid zumindest 20 Sekunden betragen sollte. Zusatzmitteln, die nie zu niedrigen RK-Werten führen, wurde eine Bruchzeit von Null zugeteilt. Denjenigen Arbeitsfluiden, die im Laufe der Versuche keinen RK-Bruch aufweisen, wurde eine Bruchzeit von > 20 zugeteilt. Die Ergebnisse sind in TABELLE 6 zusammengefasst.

TABELLE 6

Beispiel	Schmierfähiges Zusatzmittel	RK	Bruchzeit (Sek)
25	Ethylenglykol-n-butylether	0,110	>20
26	Diethylenglykol-n-butylether	0,116	>20
27	Propylenglykol-t-butylether	0,480	1,5
28	Propylenglykol-n-butylether	0,161	18,9
29	Dipropylenglykol-t-butylether	0,105	>20



30	Dipropylenglykol-n-butylether	0,104	>20
31	Ethyllactat	0,615	0
32	Ethylhexyllactat	0,182	>20
33	ISOPAR <sup>WZ</sup> G*	0,640	0
34	ISOPAR <sup>WZ</sup> L*	0,224	16,0
35	Ethylhexanoat	0,552	0
36	Ethyl octanoat	0,073	>20
37	Ethyldecanoat	0,064	>20
38	Ethyllaurat	0,064	>20

\* von Exxon Chemical, Houston, TX, erhältlich. Alle anderen schmierfähigen Zusatzmittel sind von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, erhältlich.

**[0080]** Die Ergebnisse in TABELLE 6 zeigen, dass die erfindungsgemäßen azeotropähnlichen Zusammensetzungen in Kombination mit einem schmierfähigen Zusatzmittel als Arbeitsfluid wirksam sind.

### Patentansprüche

#### 1. Azeotropähnliche Zusammensetzung umfassend:

- (a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan; und
- (b) fluoriertes Keton;

wobei die Zusammensetzung aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 12,5 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 87,5 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 61,0 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 39,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 73,5 bis 99,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 1,0 bis 26,5 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet.

#### 2. Azeotropähnliche Zusammensetzung umfassend:

- (a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan; und
- (b) fluoriertes Keton;

wobei die Zusammensetzung aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 12,5 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 87,5 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 61,0 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 39,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 73,5 bis 95,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 5,0 bis 26,5 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das unter ca. 40 °C bei ca. 760 Torr siedet, wobei die Zusammensetzung keinen Flammpunkt im geschlossenen Tiegel besitzt.

#### 3. Azeotropähnliche Zusammensetzung bestehend im Wesentlichen aus:

- (a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan; und
- (b) fluoriertem Keton;

wobei die Zusammensetzung aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus:

- (i) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 48,3 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 51,7 Gewichtsprozent  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$ , das bei ca. 35,4 °C bei ca. 760 Torr siedet;
- (ii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 79,0 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 21,0 Gewichtsprozent  $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ , das bei ca. 39,6 °C bei ca. 760 Torr siedet; und
- (iii) Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus 86,7 Gewichtsprozent 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 13,3 Gewichtsprozent  $CF_3CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ , das bei ca. 39,9 °C bei ca. 760 Torr siedet.

4. Verfahren für das Absetzen einer Beschichtung auf einer Substratfläche umfassend den Schritt des Aufbringens auf mindestens einen Teil mindestens einer Fläche des Substrats einer flüssigen Beschichtungszusammensetzung umfassend:

- (a) eine azeotropähnliche Zusammensetzung nach Anspruch 1; und
- (b) mindestens ein Beschichtungsmaterial, das in der azeotropähnlichen Zusammensetzung löslich oder dispergierbar ist.

5. Beschichtungszusammensetzung bestehend im Wesentlichen aus einer azeotropähnlichen Zusammensetzung nach Anspruch 1 und einem Beschichtungsmaterial.

6. Arbeitsfluid umfassend die azeotropähnliche Zusammensetzung nach Anspruch 1 und ein schmierfähiges Zusatzmittel.

7. Arbeitsfluid nach Anspruch 6, wobei das schmierfähige Zusatzmittel flüchtig ist.

8. Verfahren für das Entfernen von Verschmutzungen von der Fläche eines Substrats, umfassend den Schritt des Kontaktierens des Substrats mit einer oder mehreren der azeotropähnlichen Zusammensetzungen nach Anspruch 1, bis die Verschmutzungen in der oder durch die azeotropähnliche Zusammensetzung gelöst, dispergiert oder verdrängt sind, und Entfernen der azeotropähnlichen Zusammensetzung, die die gelösten, dispergierten oder verdrängten Verunreinigungen enthält, von der Fläche des Substrats.

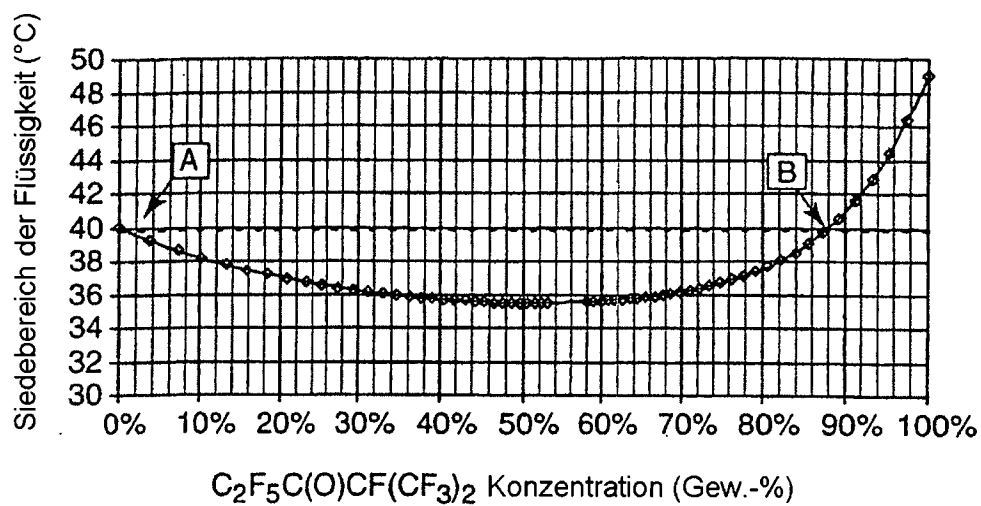
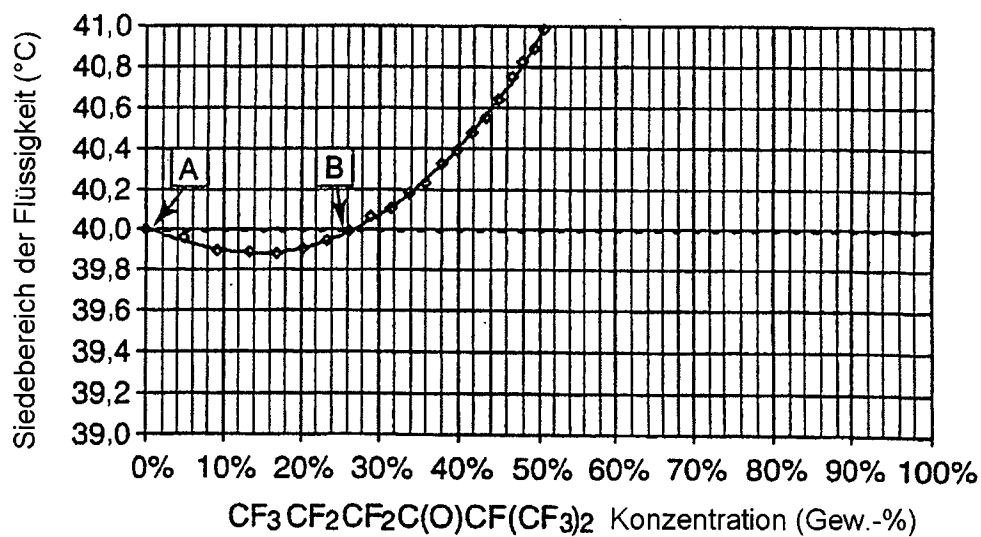
9. Verfahren für die Wärmeübertragung, wobei eine oder mehrere der azeotropähnlichen Zusammensetzungen nach Anspruch 1 als Wärmeübertragungsmittel verwendet wird bzw. werden.

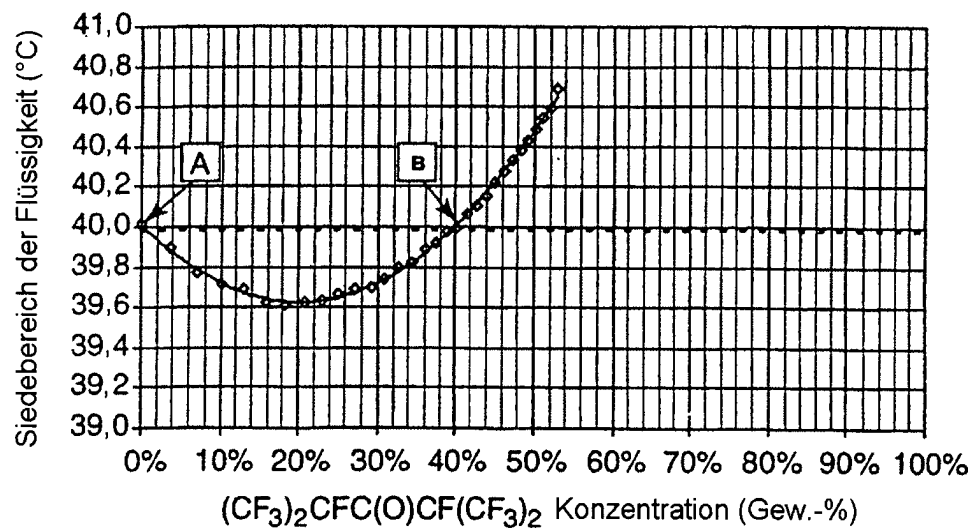
10. Verfahren für das Schaumblasen, wobei eine oder mehrere der azeotropähnlichen Zusammensetzungen nach Anspruch 1 als Schaumblasemittel verwendet wird bzw. werden.

11. Verfahren für Arbeitsfluid für Metall, Cermet oder Verbundstoff, wobei das Verfahren unter Anwendung des Arbeitsfluids aus Anspruch 7 geschmiert wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

**FIG. 1****FIG. 2**



**FIG. 3**