



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 9/09

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**632 517**

<p>21 Gesuchsnummer: 15477/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 15.12.1977</p> <p>30 Priorität(en): 16.12.1976 JP 51-150359</p> <p>24 Patent erteilt: 15.10.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1982</p>	<p>73 Inhaber: Asahi Glass Company Ltd., Tokyo (JP)</p> <p>72 Erfinder: Takao Hayashi, Zushi-shi/Kanagawa-ken (JP) Shoichi Kawakami, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)</p> <p>74 Vertreter: Walter Fr. Moser Patent Service S.A., Genève</p>
--	---

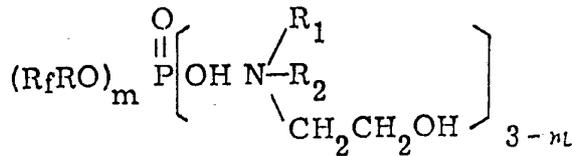
**54 Verfahren zur Herstellung von Polyfluoralkylphosphaten.**

57 Eine wässrige Dispersion eines Äthanolaminsalzes von Polyfluoralkylphosphat wird hergestellt durch Verwendung eines Polyfluoralkanols, eines Phosphoroxyhalogenids, von Wasser und Äthanolamin. Das Verfahren zur Herstellung von Polyfluoralkylphosphat umfasst in erster Stufe die Umsetzung eines Polyfluoralkanols, welches eine geringe Menge Wasser enthält, mit Phosphoroxychlorid und in zweiter Stufe die Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats durch Hydrolyse des Reaktionsprodukts und in dritter Stufe die Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Äthanolamin in einer grossen Menge Wasser.

Die Polyfluoralkylphosphate, welche nach dem beschriebenen Verfahren erhalten werden, sind wirksam als ölabweisende Mittel.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats in Form einer wässrigen Dispersion eines Äthanolaminsalzes desselben der Formel



wobei  $R_f$  eine  $C_{5-14}$ -Perfluoralkylgruppe;  $R$  eine zweiwertige  $C_{1-4}$ -Alkylengruppe;  $R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe der Formel  $-CH_2CH_2OH$  bedeuten und wobei  $m$  im Durchschnitt eine Zahl von 1 bis 2,5 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyfluoralkanol der Formel

$R_nROH$

mit einem Phosphoroxyhalogenid in Anwesenheit von Wasser umsetzt und danach das gebildete partiell hydrolysierte Polyfluoralkylphosphohalogenid hydrolysiert, worauf man das gebildete Polyfluoralkylphosphat mit einem Äthanolamin in Gegenwart einer grossen Menge Wasser umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Molverhältnis des Polyfluoralkanols zum Phosphoroxyhalogenid zum Wasser von 1,0 bis 2,5:1:0,2 bis 2,0 durchführt, so dass das partiell hydrolysierte Polyfluoralkylphosphohalogenid gebildet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse bei einem Molverhältnis von Wasser zum partiell hydrolysierten Polyfluoralkylphosphohalogenid von 1,3 bis 5,0:1,0 durchführt, um das Polyfluoralkylphosphat zu bilden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Molverhältnis von Äthanolamin zu Polyfluoralkylphosphat von 1,5 bis 5,0:1,0 in Gegenwart von mehr als 200 Gew.-% Wasser bezogen auf das Polyfluoralkylphosphat durchführt, um das Äthanolaminsalz des Polyfluoralkylphosphats zu bilden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Polyfluoralkylphosphats mit dem Äthanolamin in Anwesenheit einer grossen Menge Wasser derart durchführt, dass man das gebildete Äthanolaminsalz des Polyfluoralkylphosphats einer Temperatur oberhalb  $80^\circ C$  unterwirft.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion des Polyfluoralkanols, des Phosphoroxyhalogenids und des Wassers bei  $70$  bis  $100^\circ C$  durchführt.

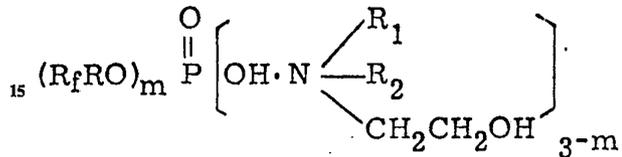
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse des partiell hydrolysierten Polyfluoralkylphosphohalogenids bei  $70$  bis  $100^\circ C$  durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion des Polyfluoralkylphosphats mit dem Äthanolamin in Gegenwart einer grossen Menge Wasser bei  $80$  bis  $100^\circ C$  durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den als Nebenprodukt gebildeten Halogenwasserstoff im wesentlichen aus dem Polyfluoralkylphosphat entfernt, bevor man dieses mit dem Äthanolamin in Gegenwart einer grossen Menge Wasser umsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats in Form einer wässrigen Dispersion eines Äthanolaminsalzes des Polyfluoralkylphosphats durch Verwendung eines Polyfluoralkanols, eines Phosphoroxyhalogenids, von Wasser und Äthanolamin.

Bei den Äthanolaminsalzen von Polyfluoralkylphosphaten, welche erfindungsgemäss erhalten werden, handelt es sich um Polyfluoralkylphosphate der folgenden allgemeinen Formel

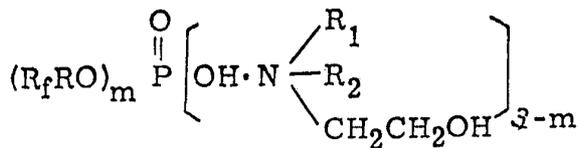


wobei  $R_f$  eine  $C_{5-14}$ -Perfluoralkylgruppe;  $R$  eine zweiwertige  $C_{1-4}$ -Alkylengruppe;  $R_1$  und  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe der Formel  $-CH_2CH_2OH$  bedeuten und wobei  $m$  im Durchschnitt 1 bis 2,5 bedeutet.

Es ist bekannt, dass Polyfluoralkylphosphate brauchbare wasserlösliche oberflächenaktive Mittel und ölabweisende Mittel für Textilien, Papier oder dgl. bilden (jap. Patent 4770/1973 und US-PS 3 083 224). In dem jap. Patent Nr. 4770/1973 werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, nämlich ein Verfahren zur Reaktion eines Polyfluoralkanols mit einem Phosphoroxyhalogenid; ein Verfahren zur Umsetzung eines Polyfluoralkanols mit Phosphorpentachlord und die Umsetzung eines Polyfluoralkanols mit einem Dialkylphosphit. Ferner soll auch die Umsetzung eines Polyfluoralkanols mit einem Phosphoroxyhalogenid in Anwesenheit eines tertiären Amins und eines aprotischen Lösungsmittels bei  $0$  bis  $110^\circ C$  möglich sein.

Untersuchungen haben gezeigt, dass das Verfahren zur Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats durch Umsetzung eines Polyfluoralkanols mit Phosphoroxyhalogenid verschiedene Nachteile hat. Wenn man das Polyfluoralkanol mit Phosphoroxyhalogenid umsetzt und das gebildete Polyfluoralkylphosphohalogenid hydrolysiert und danach das gebildete Polyfluoralkylphosphat mit Äthanol umsetzt, so eignet sich das gebildete Polyfluoralkylphosphat nicht sonderlich zur ölabweisenden Ausrüstung von Papier. Diese Nachteile können durch Umsetzung des Polyfluoralkanols mit dem Phosphoroxyhalogenid in Anwesenheit eines tertiären Amins und eines aprotischen Lösungsmittels, wie Benzol, Tetrahydrofuran oder Dioxan nicht überwunden werden.

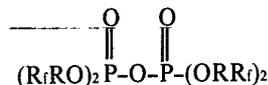
Die Erfinder haben verschiedene Verfahren zur Herstellung von Polyfluoralkanol mit einem Phosphoroxyhalogenid untersucht, um die bekannten Probleme zu lösen. Dabei wurden die folgenden Beobachtungen gemacht. Die ölabweisende Wirkung kann wesentlich gesteigert werden, wenn man Äthanolaminsalze von Polyfluoralkylphosphaten verwendet, welche hergestellt wurden durch Umsetzung eines Polyfluoralkanols, welches eine geringe Menge Wasser enthält, mit einem Phosphoroxyhalogenid unter Bildung eines Polyfluoralkylphosphohalogenids in Form eines partiell hydrolysierten Produkts, gefolgt von einer Hydrolyse und einer Umsetzung mit einem Äthanolamin. Die Erfinder haben ferner festgestellt, dass es wichtig ist, eine wässrige Dispersion eines Äthanolaminsalzes des Polyfluoralkylphosphats herzustellen durch Umsetzung des Polyfluoralkylphosphats mit einem Äthanolamin in Anwesenheit einer grossen Menge Wasser. Somit besteht ein wesentliches Merkmal der Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyfluoralkylphosphats in Form einer wässrigen Dispersion eines Äthanolaminsalzes des Polyfluoralkylphosphats der Formel



zu schaffen, wobei  $R_f$  eine  $C_{5-14}$ -Perfluoralkylgruppe; R eine zweiwertige  $C_{1-4}$ -Alkylengruppe;  $R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und m im Durchschnitt eine Zahl von 1 bis 2,5 bedeuten, und zwar durch Umsetzung eines Polyfluoralkanols der Formel  $R_f\text{ROH}$  mit einem Phosphoroxyhalogenid in Anwesenheit von Wasser und Hydrolyse des partiell hydrolysierten Polyfluoralkylphosphohalogenids unter Bildung des Polyfluoralkylphosphats, welches sodann mit einem Äthanolamin in Anwesenheit einer grossen Menge Wasser umgesetzt wird.

Es ist ferner möglich, die Umsetzung unter Bildung des Polyfluoralkylphosphohalogenids und die Hydrolyse des Reaktionsproduktes gleichzeitig durchzuführen, indem man ein Polyfluoralkanol verwendet, welches eine für die Hydrolyse ausreichende Menge Wasser enthält.

Bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es wichtig, die Umsetzung eines Polyfluoralkanols mit einem Phosphoroxyhalogenid in Anwesenheit von Wasser durchzuführen. Wenn die Reaktion ohne Wasserzusatz durchgeführt wird, so ist die ölabweisende Wirkung des gebildeten Äthanolaminsalzes des Polyfluoralkylphosphats unzureichend. Der Grund hierfür ist nicht geklärt. Der Effekt kann jedoch auf die thermische Instabilität des Polyfluoralkylphosphohalogenids zurückzuführen sein. Zum Beispiel wird bei der Reaktion ein oligomeres Nebenprodukt, nämlich



leicht durch thermische Zersetzung des Produktes gebildet. Die partielle Hydrolyse des Produktes findet in Anwesenheit des Wassers statt, so dass das Polyfluoralkylphosphohalogenid stabilisiert wird. Durch diese Überlegungen soll jedoch die Erfindung nicht beschränkt werden.

Erfindungsgemäss wird das partiell hydrolysierte Polyfluoralkylphosphohalogenid hydrolysiert unter Bildung von Polyfluoralkylphosphat und das erhaltene Produkt wird durch Umsetzung mit Äthanolamin in ein Äthanolaminsalz umgewandelt.

Es ist ferner wichtig, die Reaktion des Polyfluoralkylphosphats mit Äthanolamin in Anwesenheit einer grossen Menge Wasser durchzuführen. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ist es bevorzugt, die Reaktion des Polyfluoralkylphosphats mit Äthanolamin mit 400 bis 500 Gew.-% Wasser zum Polyfluoralkylphosphat durchzuführen. Wenn die Wassermenge nicht ausreichend ist, so ist die Viskosität des Reaktionssystems äusserst hoch, so dass eine homogene Reaktion verhindert wird und eine glatte Reaktion nicht stattfindet. Es ist möglich, eine homogene und glatte Reaktion bei geringer Viskosität durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels, wie Dioxan, herbeizuführen. Die ölabweisenden Eigenschaften sind jedoch nicht zufriedenstellend, wenn die gebildete Lösung des Äthanolaminsalzes des Polyfluoralkylphosphats verwendet wird.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren können die Polyfluoralkanele der Formel  $R_f\text{ROH}$  aus bekannten Verbindungen ausgewählt werden. In der Formel bedeutet  $R_f$  eine  $C_{5-14}$ -Perfluoralkylgruppe und insbesondere eine  $C_{6-12}$ -Perfluoralkylgruppe und R bedeutet eine zweiwertige  $C_{1-4}$ -Alkylengruppe und speziell eine zweiwertige  $C_{1-2}$ -Alkylengruppe.

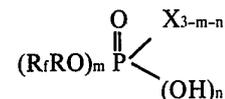
$R_f$  und R können geradkettig oder verzweigt sein. Man kann bei dem erfindungsgemässen Verfahren auch ein Gemisch von Polyfluoralkanolen mit Gruppen  $R_f$  mit verschiedener Kohlenstoffzahl verwenden.

5 Als Phosphoroxyhalogenid verwendet man vorzugsweise Phosphoroxychlorid, da es leicht zugänglich ist. Man kann aber auch Phosphoroxybromid und Phosphoroxychlorbromid einsetzen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Reaktion des Polyfluoralkanols mit dem Phosphoroxyhalogenid bei einem Molverhältnis von Polyfluoralkanol: Phosphoroxyhalogenid von 1,0 bis 2,5: 1,0 und vorzugsweise 1,5 bis 1,8: 1,0 durchgeführt. Bei der Reaktion soll Wasser zugegeben werden. Es ist bevorzugt, Wasser in einem Molverhältnis von 15 Wasser: Phosphoroxyhalogenid von 0,2 bis 2,0: 1,0 und vorzugsweise 0,5 bis 1,0: 1,0 einzusetzen. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 70 bis 100°C und vorzugsweise 80 bis 90°C. Die Reaktionsdauer liegt im Bereich von 1 bis 4 h und vorzugsweise etwa 2 bis 3 h.

20 Wenn die Reaktionstemperatur niedriger ist, so ist die Viskosität zu hoch oder es kommt zur Schaumbildung, so dass das Rühren Schwierigkeiten bereitet. Wenn die Reaktionstemperatur zu hoch ist oder wenn die Reaktionszeit zu lang ist, so kommt es in hohem Masse zu Nebenreaktionen und insbesondere zur Bildung von Oligomeren, so dass die ölabweisende Wirkung des Produktes herabgesetzt ist.

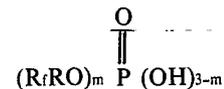
In der ersten Reaktionsstufe werden partiell hydrolysierte Polyfluoralkylphosphohalogenide der folgenden Formel gebildet:



35

wobei  $R_f$  und R und m die oben angegebene Bedeutung haben und wobei n im Durchschnitt 0,2 bis 2,0 bedeutet und wobei X ein Halogenatom ist.

40 Sodann wird das partiell hydrolysierte Polyfluoralkylphosphohalogenid hydrolysiert, wobei das Polyfluoralkylphosphat der folgenden Formel



45

gebildet wird. Die zweite Reaktionsstufe wird bei einem Molverhältnis des Wassers zum partiell hydrolysierten Polyfluoralkylphosphohalogenid von 1,3 bis 5,0: 1,0 und vorzugsweise 2,0 bis 3,0: 1,0 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 70 bis 100°C und vorzugsweise im Bereich von 80 bis 90°C. Die Reaktionszeit liegt im Bereich von 0,5 bis 4 h und vorzugsweise 1 bis 2 h.

55 In den Reaktionen der ersten und zweiten Stufe wird Halogenwasserstoff (HCl) als Nebenprodukt gebildet. Es ist bei dem erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt, den Halogenwasserstoff abzutrennen. Wenn der Halogenwasserstoff im Reaktionsansatz verbleibt, so reagiert er mit dem Äthanolamin unter Bildung des Salzes in der dritten Reaktionsstufe, so dass eine glatte und vorteilhafte Reaktion des Polyfluoralkylphosphats mit dem Äthanolamin unterbleibt und die ölabweisende Wirkung und Viskosität des Produktes beeinträchtigt wird. Das als Nebenprodukt gebildete Halogenwasserstoffgas kann mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, herausgespült werden. Der Halogenwasserstoff kann vollständig aus dem Reaktionssystem der ersten und zweiten Reaktionsstufe durch Einführung von Inertgas entfernt werden.

Es ist bei dem erfindungsgemässen Verfahren möglich, die Abtrennung des Halogenwasserstoffs durch Verwendung eines Säureakzeptors, z.B. eines tertiären Amins ohne funktionelle Gruppen gemäss der jap. Patentschrift Nr. 4770/1973 durchzuführen. Es ist jedoch bevorzugt, den Halogenwasserstoff mit einem Inertgas herauszuspülen, da der Säureakzeptor, z.B. das tertiäre Amin, aus dem Reaktionssystem entfernt werden muss und ein Verbleiben von Resten des Säureakzeptors oder des Hydrohalogenids des Säureakzeptors zu ähnlichen Nachteilen in der dritten Reaktionsstufe führt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Umsetzung des Perfluoralkylphosphats mit Äthanolamin in Anwesenheit einer grossen Menge Wasser in der dritten Reaktionsstufe durchgeführt. Dabei beträgt das Molverhältnis von Äthanolamin:Perfluoralkylphosphat 1,5 bis 5,0:1,0 und vorzugsweise 2,0 bis 3,0:1,0. Das Verhältnis von Wasser zu Perfluoralkylphosphat beträgt mehr als 200 Gew.-% und vorzugsweise etwa 400 bis 600 Gew.-%. Wenn die Wassermenge zu gering ist, so ist die Viskosität des Reaktionssystems zu hoch, so dass die Reaktion nicht homogen und glatt vonstatten geht und das Produkt nicht in Form einer wässrigen Dispersion anfällt. Wenn die Menge des Wassers zu gering ist, so ist die ölabweisende Wirkung des Produkts nicht zufriedenstellend.

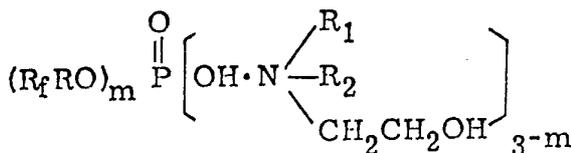
In der dritten Reaktionsstufe kann die Reaktionstemperatur im Bereich von Zimmertemperatur bis 100°C liegen.

Es ist bei dem erfindungsgemässen Verfahren wichtig, die Temperatur auf oberhalb 80 bis 100°C zu halten, damit man in der dritten Reaktionsstufe eine stabile Dispersion des Äthanolaminsalzes in Wasser erhält. Die Zeitdauer, während der man die Temperatur oberhalb 80°C halten sollte, liegt im Bereich von 3 bis 12 h und vorzugsweise 5 bis 8 h. Gewöhnlich behält man somit oberhalb 80°C während mindestens der letzteren Hälfte der dritten Reaktionsstufe bei. Es ist möglich, die Temperatur oberhalb 80°C während der gesamten Zeitdauer der dritten Reaktionsstufe beizubehalten. Es ist ferner möglich, während der ersten Hälfte der dritten Reaktionsstufe eine niedrigere Temperatur zu wählen. Man kann z.B. die Reaktion bei Zimmertemperatur bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 60°C während 1 bis 3 h und vorzugsweise 1 bis 2 h durchführen gefolgt von einer Umsetzung während 3 bis 12 h und vorzugsweise 5 bis 8 h bei 80 bis 100°C.

In der dritten Reaktionsstufe kann man als Äthanolamine Monoäthanolamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin oder ein Gemisch derselben einsetzen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wirkt sich die Zugabe eines aprotischen Lösungsmittels zum Reaktionssystem nachteilig auf die ölabweisenden Eigenschaften des Produktes aus. Demgemäss ist es nicht bevorzugt, derartige organische Lösungsmittel einzusetzen.

In der dritten Reaktionsstufe, wenn das gebildete Äthanolaminsalz nicht über 80°C gehalten wird oder die Zeitdauer der Temperaturerhöhung über 80°C zu kurz ist, kommt es nicht zu einer stabilen Dispersion des Äthanolaminsalzes und die ölabweisenden Eigenschaften des Produkts sind nicht zufriedenstellend. Somit kann das Äthanolaminsalz des Polyfluoralkylphosphats der Formel



in Form einer wässrigen Disperison erhalten werden, wenn in der Formel  $R_f$  und  $R$  die oben angegebene Bedeutung haben und wenn  $R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  bedeuten und wenn  $m$  im

Durchschnitt 1 bis 2,5 beträgt. Die wässrige Dispersion des Äthanolaminsalzes wird vorzugsweise derart hergestellt, dass sie eine Viskosität von etwa 50 bis 250 cp hat.

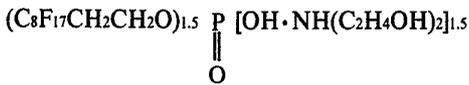
Die Polyfluoralkylphosphate, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden, sind insbesondere wirksam als ölabweisende Mittel. Sie können z.B. zur ölabweisenden Ausrüstung verschiedener fester Erzeugnisse, z.B. Textilien, Garne, Leder, Papier, Kunststoff-Folien, Wolle, Keramik, Ton verwendet werden sowie bei Erzeugnissen aus diesen Materialien, wie Stoffen, Tapeten, Papiertüten, Schachteln und porösen Porzellanen. Sie sind insbesondere wirksam zur ölabweisenden Ausrüstung von Papier für ölige Nahrungsmittel oder von Behältern für die Verpackung von Margarine, Fettgebäck, Schokolade oder Hundefutter.

Bei ihrer Anwendung zur ölabweisenden Ausrüstung sind die erfindungsgemässen Bis(fluoralkyl)-phosphate ( $m = 2$ ) wesentlich wirksamer als die Monoverbindungen ( $m = 1$ ). Falls Mischungen unvermeidlich sind, ist es bevorzugt, solche Mischungen einzusetzen, bei denen die Bis(fluoralkyl)-Verbindungen überwiegen, d.h.  $m$  im Durchschnitt grösser als 1,5 ist. Voll alkylierte Phosphate (d.h.  $m = 3$ ) führen nicht zu einer ölabweisenden Ausrüstung. Wenn jedoch bei wirtschaftlicher Verfahrensführung eine Mischung anfällt, so bilden diese Bestandteile inerte aber harmlose Verdünnungsmittel der aktiven Bis-Verbindungen. Daher können Mischungen von Polyfluoralkylphosphaten mit einem  $m$ -Wert von mehr als 2, z.B. von bis zu 2,5, eingesetzt werden. Insgesamt sind somit durchschnittliche Werte im Bereich von 1 bis 2,5 brauchbar.

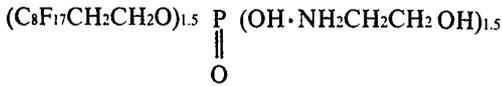
Es ist bei dem erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt, das Äthanolaminsalz des Polyfluoralkylphosphats in Form einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise etwa 15 bis 20 Gew.-% in der dritten Reaktionsstufe zu bilden. Es ist ferner möglich, zum Zwecke der ölabweisenden Ausrüstung eine Verdünnung vorzunehmen. Es ist gewöhnlich bevorzugt, die Dispersion in einer Konzentration von etwa 0,3 bis 1,0 Gew.-% des Polyfluoralkylphosphats in Wasser einzusetzen, wenn man die Dispersion zur ölabweisenden Ausrüstung von Papier verwendet. Die Dispersion kann direkt bei der Papierherstellung verwendet werden. Sie kann aber auch in Form eines Tauchverfahrens, eines Sprühverfahrens oder eines Bürstenbeschichtungsverfahrens oder dgl. aufgebracht werden. Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Bei den Teilangaben und Prozentangaben handelt es sich, falls nichts anderes angegeben ist, um Gewichtsangaben.

#### Beispiel 1

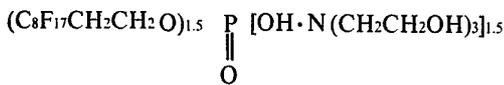
In einen mit einem Rührer, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr ausgerüsteten 300 ml-Kolben gibt man 44,5 g Phosphoroxchlorid, welches sodann auf 85°C unter Einleitung von trockenem Stickstoffgas erhitzt wird. Dann gibt man 200 g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  mit einem Gehalt von 0,6% Wasser tropfenweise durch einen Tropftrichter während 60 min hinzu. Das Gemisch wird während 1 h bei 85°C weitergerührt, worauf man 5 g Wasser tropfenweise während 15 min zugibt. Die Reaktion wird fortgesetzt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwickelt wird. 80 g des gebildeten Zwischenproduktes werden tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von 22 g Diäthanolamin und 395 g Wasser bei 85°C während 15 min gegeben. Die Temperatur steigt durch exotherme Reaktion auf 90°C. Das Gemisch wird während 10 h gerührt und nach Absinken der Viskosität auf 30 cp wird die Reaktion abgestoppt. Die Infrarot-Spektalanalyse bestätigt, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine Verbindung der folgenden Formel handelt:

*Beispiel 2*

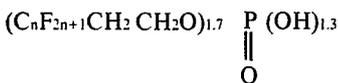
Man arbeitet nach dem Verfahren des Beispiels 1, wobei man 50 g des Zwischenprodukts mit einer wässrigen Lösung von Monoäthanolamin neutralisiert. Dabei erhält man 280 g einer 20%igen wässrigen Dispersion einer Verbindung der folgenden Formel:

*Beispiel 3*

Man arbeitet nach dem Verfahren des Beispiels 1, wobei man 50 g der Zwischenstufe des Beispiels 1 mit einer wässrigen Lösung von Triäthanolamin neutralisiert. Dabei erhält man 320 g einer 20%igen wässrigen Dispersion der Verbindung der Formel:

*Beispiel 4*

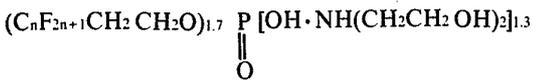
Eine Verbindung der Formel



wird erhalten durch Umsetzung von 100 g einer Verbindung der Formel



wobei n jeweils 6, 8, 10 und 12 bedeutet und wobei diese Verbindungen in den Mengenverhältnissen 20%, 45%, 22% und 13% vorliegen, mit 17 g Phosphoroxchlorid und 3,5 Wasser, lässt man eine Neutralisation des Produkts mit einer wässrigen Lösung von Diäthanolamin bei 90°C während 10 h folgen. Dabei erhält man eine wässrige Dispersion einer Verbindung der Formel

*Vergleichsbeispiel 1*

In einen 300 ml-Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr ausgerüstet ist, gibt man 11 g Phosphoroxchlorid und 50 g Tetrahydrofuran und 50 g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  mit 0,6% Wasser werden tropfenweise durch den Tropftrichter während 60 min unter Einleitung von trockenem Stickstoffgas bei 50°C eingeführt und die Umsetzung wird noch während 1 h weitergeführt. Sobald die Chlorwasserstoffgasentwicklung beendet ist, gibt man 1,5 g Wasser tropfenweise während 15 min zu dem Gemisch und dieses wird noch während 30 min weiter gerührt. Sodann gibt man eine Lösung von 15 g Diäthanolamin, 20 g Tetrahydrofuran und 80 g Wasser tropfenweise hinzu, wobei das Diäthanolaminsalz gebildet wird. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhält 338 g einer blasgelben transparenten Lösung.

*Vergleichsbeispiel 2*

In einen 100 ml-Kolben, welcher mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgerüstet ist sowie

mit einem Stickstoffeinlassrohr, gibt man 11 g Phosphoroxchlorid und dieses wird auf 85°C unter Einleitung von trockenem Stickstoffgas erhitzt. Danach tropft man 50 g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  mit einem Gehalt von 0,02% Wasser durch den Tropftrichter während 60 min in das Reaktionssystem, worauf man die Umsetzung noch während 1 h fortführt. Danach gibt man 2 g Wasser während 15 min bei 85°C zum Reaktionsgemisch und die Umsetzung wird fortgeführt, bis kein Wasserstoffgas mehr entwickelt wird. Die gebildete Zwischenstufe wird tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von 15 g Diäthanolamin und 250 g Wasser während 15 min gegeben und die Temperatur wird auf 90°C erhöht und das Gemisch wird noch während 10 h gerührt. Die Viskosität der Dispersion bei Zimmertemperatur beträgt 85 cp.

*Testversuche*

Die ölabweisenden Wirkungen der wässrigen Dispersionen des Polyfluoralkylphosphats gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren und der wässrigen Lösung oder Dispersion des Polyfluoralkylphosphats der Vergleichsverfahren 1 und 2 werden getestet. 1 g einer 1%igen wässrigen Lösung von Polyäthylimin werden tropfenweise zu 200 g einer 1%igen wässrigen Dispersion einer Kraft-Pulpe gegeben und das Gemisch wird gerührt und 10 g einer 0,1%igen wässrigen Dispersion des Polyfluoralkylphosphats werden tropfenweise zu dem Gemisch gegeben und dieses wird noch während 5 min weitergerührt und dann mit einer Standard-Papiermaschine für manuelle Papierherstellung gemäss JIS P 8209 zu Papier verarbeitet. Das nasse Papier wird zwischen zwei Filterpapierlagen gepresst, um das Wasser zu absorbieren. Danach wird das Papier in einem Trockner vom Trommeltyp bei 100°C während 60 min getrocknet. Dabei erhält man ölabweisende Papierbahnen. Die ölabweisende Wirkung wird folgendermassen getestet.

1 Tropfen des Testöls gemäss Tabelle 1 wird auf das getestete Papier gegeben und der Zustand der Permeation des Öls wird nach 15 sec beobachtet. Die maximale Bewertung wird angesetzt, wenn keine Permeation stattfindet. Eine höhere Zahl zeigt eine höhere ölabweisende Wirkung an. Es wird die ölabweisende Wirkung der Polyfluoralkylphosphate der Beispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 getestet; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1  
Testöle für die ölabweisende Wirkung

Ölabweisung	Rhizinus-Öl vol.%	Toluol vol.%	Heptan vol.%
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

Tabelle 2

Polyfluoralkylphosphat	Ölabweisung
Beispiel 1	12
Beispiel 2	12
Beispiel 3	11
Beispiel 4	12
Vergleichsbeispiel 1	7
Vergleichsbeispiel 2	9

*Beispiel 5*

In einen 500-ml-Vierhalskolben, welcher mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer und

einem Stickstoffeinlassrohr ausgerüstet ist, gibt man 100 g  $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  und 2,6 g Wasser und das Ganze wird auf  $85^\circ C$  unter Einleitung von trockenem Stickstoffgas gerührt. 22 g Phosphoroxchlorid werden tropfenweise durch den Tropftrichter während 60 min hinzugegeben und die Reaktion wird während 60 min dann fortgeführt. Die Zwischenstufe wird tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von 30 g Diäthanolamin und 450 g Wasser bei  $50^\circ C$  zum Zwecke der Neutralisation gegeben. Das Gemisch wird während 1 h bei  $50^\circ C$  gerührt, um eine gleichförmige Dispersion herzustellen. Danach wird die Temperatur auf  $90^\circ C$  erhöht und das Gemisch wird noch während 6 h weitergerührt. Es wird das gleiche Produkt erhalten wie bei Beispiel 1. Nach dem obigen Testverfahren wird die Pulpe mit dem erhaltenen Produkt behandelt. Die ölabweisende Wirkung des Papiers beträgt 12.