

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07F 9/38

C07F 9/30

C09K 3/18 C14C 9/00

B05D 7/26

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94100611.5

[45]授权公告日 1999 年 3 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1042634C

[22]申请日 94.1.14 [24]颁证日 98.12.18

[21]申请号 94100611.5

[30]优先权

[32]93.1.14 [33]DE [31]P4300800.3

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱苯沃库森

[72]发明人 K·波默 R·韦伯

H·D·布洛克

H·H·莫列托

[56]参考文献

DE2424243 1975.11.26 C07F9/38

DE2439281 1976. 2.26 C07F9/38

US4824886 1989. 4.25 C07F9/38

审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 6 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯类及其制备方法和用途

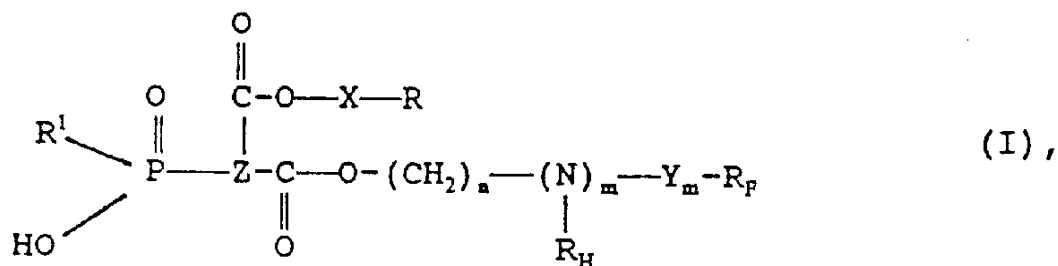
[57]摘要

本发明涉及含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯及其作为防水剂和/或抗油剂的用途和制备方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.通式(I)所示的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯及其盐类:



式中

R^1 是羟基,

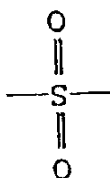
R_F 是含有 1-18 个碳原子的直链或支链的氟化烷基, 或含有 1-18 个碳原子的氟化的支链或直链的单体醚或聚醚,

R_H 是含有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基,

R 是羟基或巯基基团,

X 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的亚烷基或含有 1-20 个碳原子且带有一个或多个 R 取代基的直链或支链的亚烷基, 其中 R 的定义同上,

Y 代表如下基团:



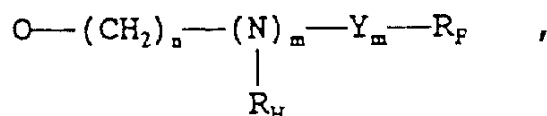
Z 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的链烷三价基团, 或是由氨基基团断开的含有 1-20 个碳原子的直链或支链的链烷三价基团, 而氨基基团本身可含有 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基基团或芳基基团作为取代基, 或是含有 1-20 个碳原子并带有一个或多个结构为 $-\text{COR}^2$ 的取代基的直链或支链链烷三价基团, 或是含有 1-20 个碳原子并

带有一个或多个结构为 $-\text{PO}_2\text{HR}^1$ 的取代基的直链或支链的链烷三价基团，式中 R^1 的定义同上，

m 可为 0 或 1，

n 是 0 或 6 的整数，和

R^2 代表羟基，或如下结构的基团：



或结构为 $\text{O}-\text{X}-\text{R}$ 的基团，或含有 1-30 个碳原子的直链或支链的烷氧基，其中 n 、 m 、 R_H 、 R_F 、 R 、 X 和 Y 的定义同上。

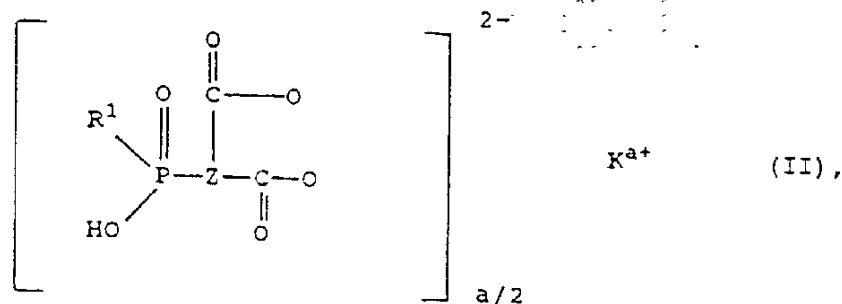
2.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯，其中 R_F 是含有 3-10 个碳原子的直链或支链的氟烷基。

3.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯，其中 R_H 代表含有 1 个或 2 个碳原子的烷基。

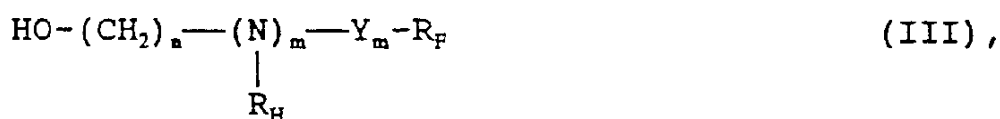
4.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯，其中 n 是 1 或 2。

5.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯，其中 m 是 1。

6 制备按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基基团的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯的方法，其中所述方法包括一种多级合成法，在该方法中，第一步使式(II)的适当的膦酰基羧酸或其盐与式(III)的含有氟基团的适当的醇类进行酯化反应，



式中 K 是氢阳离子、铵阳离子或一个一价或多价金属阳离子，a 是对应于该阳离子 K 电荷的一个整数，R¹ 和 Z 的定义如权利要求 1 所述，



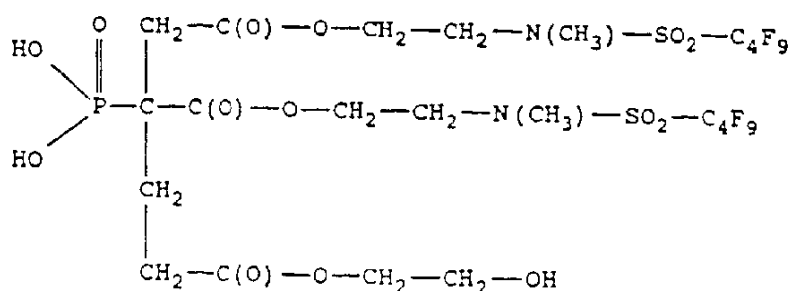
式中 n、m、R_H、Y 和 R_F 的定义如权利要求 1 所述，第二步使在第一步骤中所形成的酯与式(IV)的适当的多元醇或含羟基官能团的硫醇进行酯化反应，



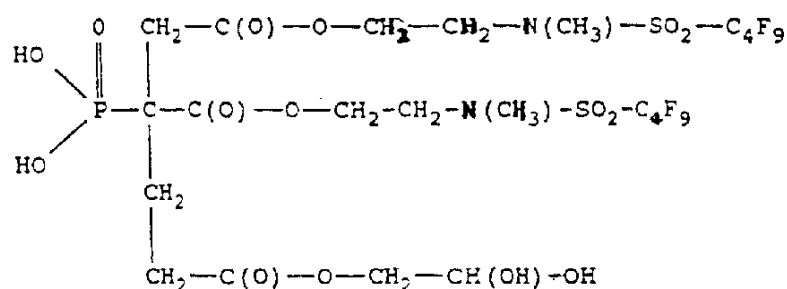
式中 X 和 R 的定义如权利要求 1 所述。

7.使用按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的磷酰基羧酸的氟化羧酸酯或其盐的方法，其中把所述的酯或盐涂敷在下列至少一种材料上作为防水剂和/或抗油剂，这些材料是：天然纤维、合成纤维、纸张、卡片纸板、皮革、陶瓷、石块、木材和塑料。

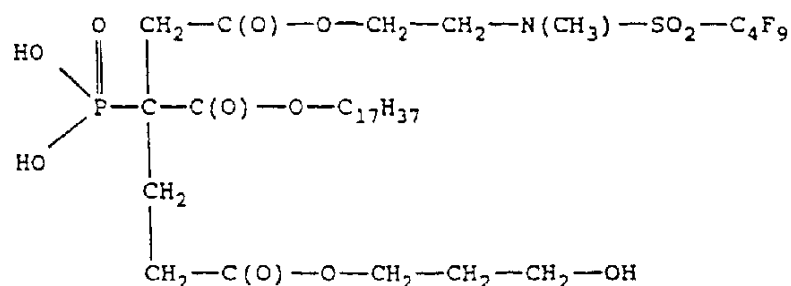
8.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的磷酰基羧酸的氟化羧酸酯，其中所述的酯的化学式如下：



9.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的磷酰基羧酸的氟化羧酸酯, 其中所述的酯的化学式如下:

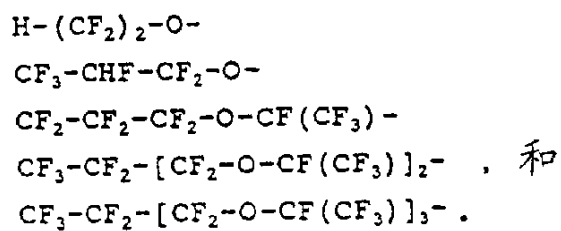


10.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的磷酰基羧酸的氟化羧酸酯, 其中所述的酯的化学式如下:

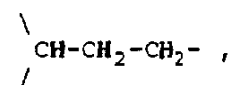
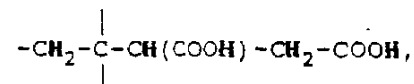
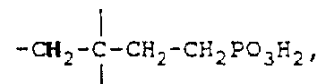
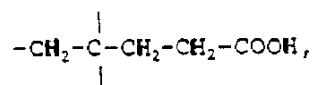
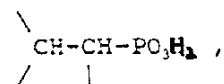
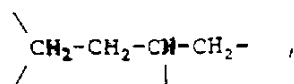
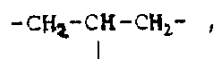
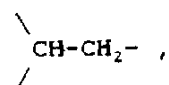
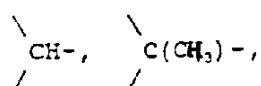


11.按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的磷酰基羧酸的氟化羧酸酯, 其中 R_F 是选自下列基团的基团:

$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-$
 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_3-$
 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-$
 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-$
 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-$
 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_{11}-$
 C_3F_5-
 $\text{CF}_3-\text{C}_5\text{F}_4-$
 $\text{H}-(\text{CF}_2)_6-$



12. 按照权利要求 1 的含有羟基和/或巯基的膦酰基羧酸的氟化羧酸酯, 其中 Z 是选自下列基团的基团:



说明书

含羟基和/或巯基基团的磷酰基 羧酸的氟化羧酸酯类及 其制备方法和用途

本发明涉及含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 和磷基羧酸的氟化羧酸酯类及其作为防水剂和/或抗油剂的用途和制备方法。

含有全氟烷基基团的化合物因具有防水和抗油的性能在工业上广泛地用于浸渍剂中 (参见 Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie, 第 4 版, 1976, 11 卷, 644 页; 及上文第五版, 1988, A11 卷, 373 - 374 页)。典型的应用包括用作浸渍剂, 用于使纺织品 (参见 Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie, 第 4 版, 1983, 23 卷, 87 页)、皮革 (参见 Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie, 第 4 版, 1978, 16 卷, 卷 168 页) 和纸张 (参见 J. N. Meubdoerffer 和 H. Niederprum, Chemikerzeitung 104 (1980) 45 - 52) 防水并使这些材料抗油。

防护剂的实例如包括醇类和含有全氟基团的丙烯酸酯类, 或其聚合物分散体 (参见 J. N. Meubdoerffer 和 H. Niederprum, Chemikerzeitung 104 (1980) 45 - 52; 和 Ullmann, Enzyklopadie, 第 4 版, 1983, 23 卷, 87 页)。其合成路线可参见 J. N. Meubdoerffer 和 H. Niederprum, Chemikerzeitung 104 (1980) 45 - 52。

用作上述氟化表面活性剂起始原料的全氟化合物在工业上用

三种不同路线生产:

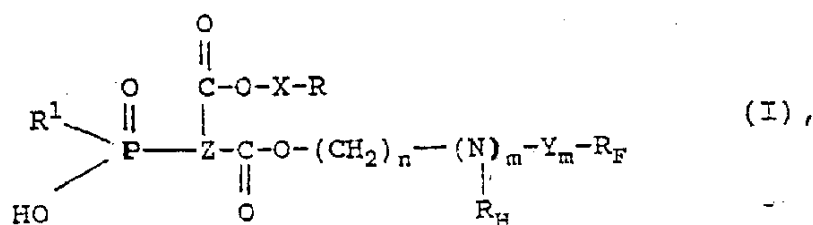
- a) 电化学氟化;
- b) 全氟烯烃, 尤其是四氟乙烯的调聚反应;
- c) 四氟乙烯的低聚反应。

制备全氟化原料的上述方法在工业规模上是很昂贵的, 这就使得所希望的含全氟基团的化合物的造价高。

本发明的目的是提供具有防水和/或抗油性能, 且生产方法简单造价低的含氟基团的改性有机化合物。

借助于按照本发明的含有羟基和/或巯基基团的磷酰基-或磷基羧酸的氟化羧酸酯达到了这一目的。

本发明涉及通式 (I) 的含有羟基和/或巯基基团的磷酰基-或磷基羧酸的氟化羧酸酯及其盐类



式中

R^1 是羟基、甲基、乙基或苯基,

R_F 是含有 1-18 个碳原子的直链或支链的氟化烷基, 或含有 1-18 个碳原子的氟化的支链或直链的单体醚或聚醚,

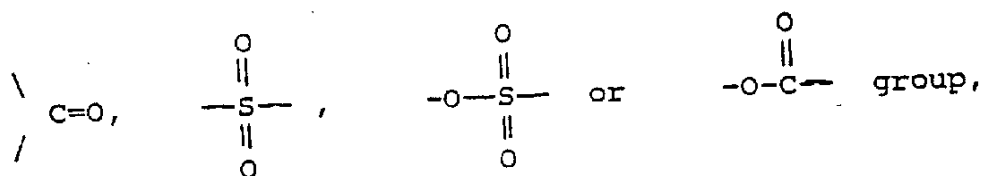
R_H 是含有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基,

R 是羟基或巯基基团:

X 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的亚烷基或含有

1-20 个碳原子且带有一个或多个 R 取代基的直链或支链的亚烷基, 其中 R 的定义同上,

Y 代表如下基团:

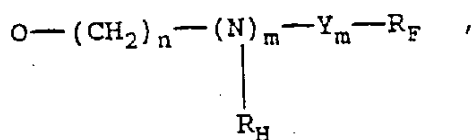


Z 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的链烷三价基团 (三价烷基), 或是由氨基基团断开的含有 1-20 个碳原子的直链或支链链烷三价基团, 而氨基基团本身可含有 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 的烷基基团或芳基基团作为取代基, 或是含有 1-20 个碳原子并带有一个或多个结构为 $-\text{COR}^2$ 的取代基的直链或支链链烷三价基团, 或是含有 1-20 个碳原子并带有一个或多个结构为 $-\text{PO}_2\text{HR}^1$ 的取代基的直链或支链链烷三价基团, 式中 R^1 的定义同上,

m 可为 0 或 1,

n 是 0 或 6 的整数,

R^2 代表羟基, 或如下结构的基团:



或结构为 $\text{O}-\text{X}-\text{R}$ 的基团, 或含有 1-30 个碳原子的直链或支链的烷氧基, 其中 n、m、 R_H 、 R_F 、R、X 和 Y 的定义同上。

含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 或磷基羧酸的氟化羧酸酯

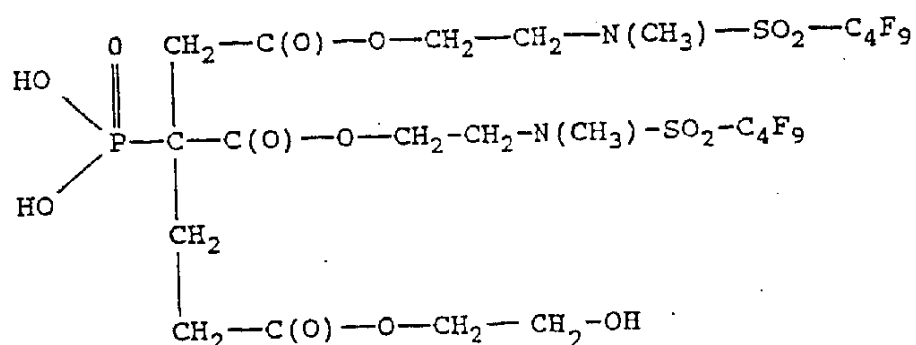
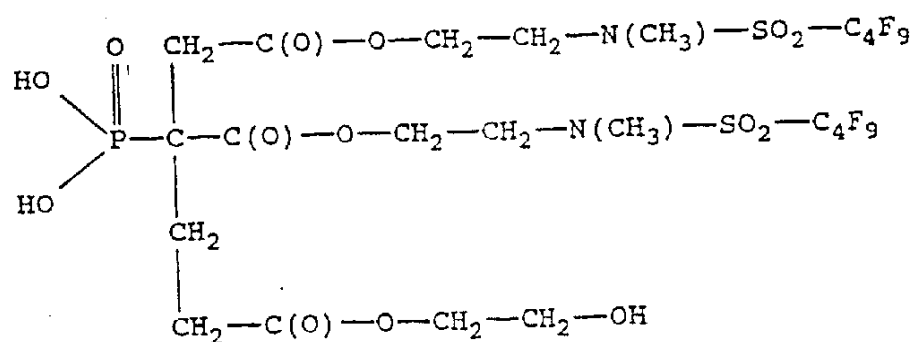
中较好的是其中 R_F 是含有 3-10 个碳原子直链或支链的氟烷基的那些化合物。

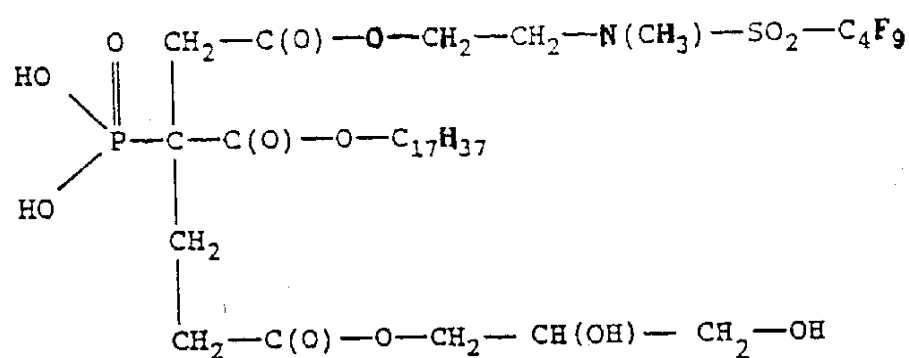
其中 R_H 代表含有 1 个或 2 个碳原子的烷基的那些含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 或磷基羧酸的氟化羧酸酯是比较好的。

其中 n 是 1 或 2 的那些含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 或磷基羧酸的氟化羧酸酯是特别优选的。

其中 m 等于 1 的那些含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 或磷基羧酸的氟化羧酸酯是特别优选的。

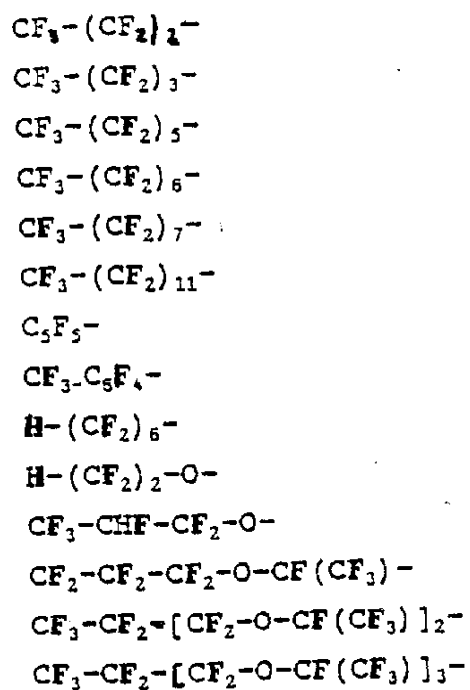
例如, 特别优选的含有羟基和/或巯基基团的磷酰基 - 或磷基羧酸的氟化羧酸酯具有如下结构:



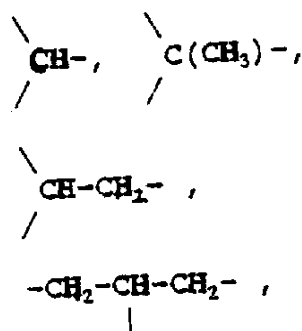


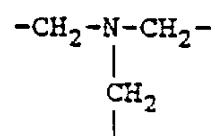
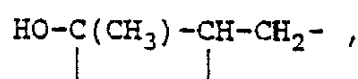
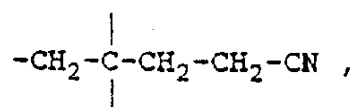
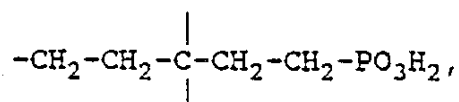
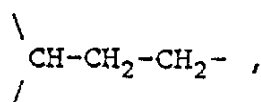
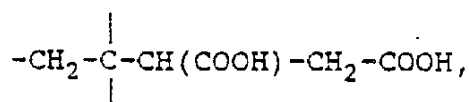
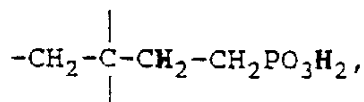
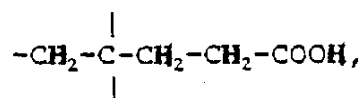
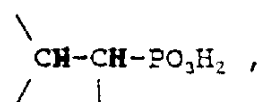
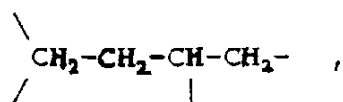
下面所列出的基团是特别优选的:

R_F 的例子:

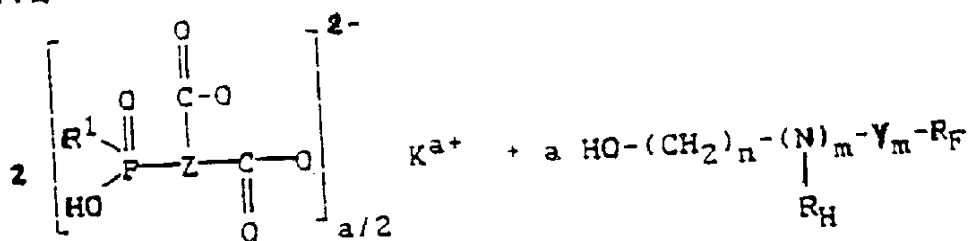


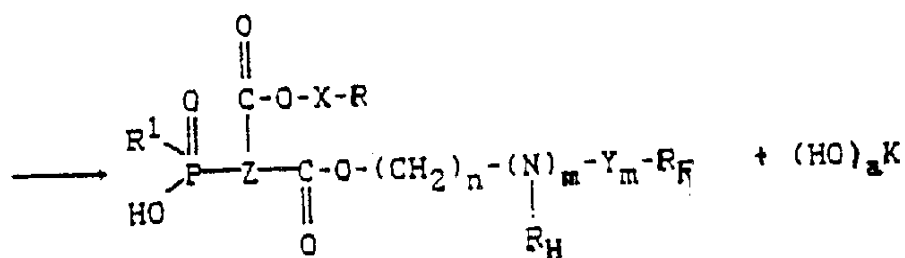
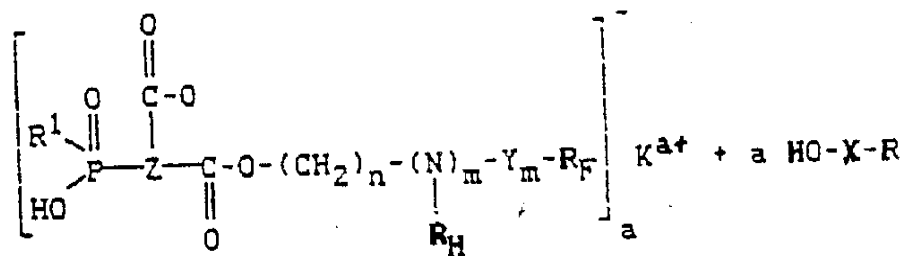
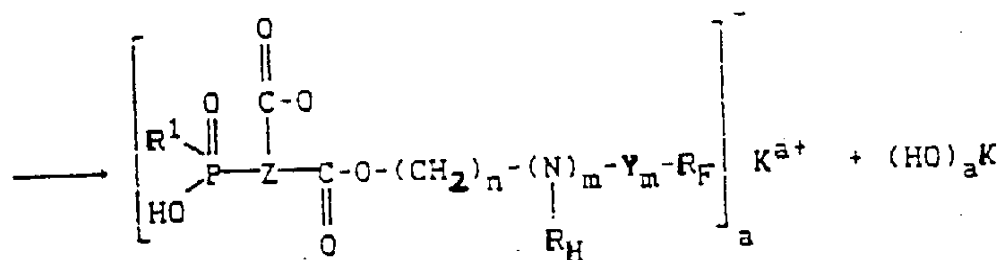
Z 的例子:





按照本发明的含有羟基和/或巯基基团的磷酰基-或磷基羧酸的氟化羧酸酯可利用相应的磷酰基-或磷基羧酸或它们的盐类与含有氟基团的醇类和多元醇或有羟基官能的硫醇的酯化反应通过多级合成制备:





其中

R^1 、 R 、 R_F 、 R_H 、 X 、 Y 、 Z 、 m 和 n 的定义同上，

K 是氢阳离子、铵阳离子或一价或多价金属阳离子，

a 是对应于阳离子 K 电荷的一个整数。

本发明也涉及按照本发明的含有羟基和/或巯基的磷酰基-或磷基羧酸的氟化羧酸酯作为防水剂和/或抗油剂的用途。

由于按照本发明的化合物具有防水性和抗油性，所以这些化合物在各种应用领域中可用作浸渍剂，从而本发明的这些化合物本身可以施用或例如以聚合物分散体的形式施用。

例如，按照本发明的化合物可以用在天然纤维和合成纤维(如用于纺织品、地毯或遮蓬)上，用来防水、防脂、防油和/或防尘。

按照本发明的化合物也可用在纸张和卡片纸板 (如包装材料或羊毛状物) 上, 用来防水、防脂、防油和/或防尘。

此外, 按照本发明的化合物可以用在皮革 (如用于室内装饰、鞋或衣服) 上, 用来防水、防脂、防油和/或防尘。

按照本发明的化合物也可用在陶瓷 (如砖瓦)、天然或人造石块 (如砂石)、木材 (如表面的木制包层) 和塑料 (如聚酯) 等材料上, 作为防水、防脂、防油、防尘、防藻类生长和/或耐气候的浸渍层。

本发明将用下列实例加以更详细的说明。

实施例 1

在装有搅拌器和聚水器的三颈烧瓶中将 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟丁基氨磺酰 (1.0 摩尔/235 克) 溶于 150 毫升 4-甲基-戊-2-酮中, 并加入 0.5 毫升浓硫酸。将该溶液加热到约 116°C。然后缓慢加入溶于 135 克水中的 2-膦酰基丁烷-1, 2, 4-三羧酸 (0.5 摩尔/135 克)。添加完毕之后, 使反应混合物在搅拌下回流直至全部水量 (153 毫升) 蒸出为止。

然后缓慢加入乙二醇 (0.5 摩尔/31 克), 接着在搅拌下回流直至全部水量 (9 毫升) 从反应混合物中蒸出为止。

反应完毕后, 在 70°C 和 70 毫巴条件下将溶剂蒸出, 并将所得产品彻底干燥。产品为 2-膦酰基-丁烷-1, 2, 4-三羧酸与 2 个当量的 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟丁基氨磺酰和 1 个当量的乙二醇的三酯化产物, 产量 491 克 (98.9% 理论产率)。

实施例 2

在装有搅拌器和聚水器的三颈烧瓶中将 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟丁基氨磺酰 (0.6 摩尔/214 克) 溶于 150 毫升 4-

甲基-戊-2-酮中，并加入 0.5 毫升浓硫酸。将该溶液加热至 116°C。然后缓慢加入溶于 81 克水中的 2-膦酰基-丁烷-1, 2, 4-三羧酸 (0.3 摩尔/81 克)。添加完毕之后，使反应混合物在搅拌下回流直至全部水量 (91.8 毫升) 蒸出为止。

然后缓慢加入丙三醇 (0.3 摩尔/28 克)，接着在搅拌下回流直至全部水量 (3.6 毫升) 从反应混合物中蒸出为止。

反应完毕后，在 70°C 和 70 毫巴条件下将溶剂蒸出，并将所得产品彻底干燥。产品为 2-膦酰基-丁烷-1, 2, 4-三羧酸与 2 个当量的 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟丁基氨磺酰和 1 个当量的丙三醇的三酯化产物，产量 305 克 (99.5% 理论产率)。

实施例 3

在装有搅拌器和聚水器的三颈烧瓶中将 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟辛基氨磺酰 (0.1 摩尔/56 克) 溶于 150 毫升 4-甲基-戊-2-酮中，并加入 0.5 毫升浓硫酸。将该溶液加热至 116°C。然后缓慢加入溶于 27 克水中的 2-膦酰基-丁烷-1, 2, 4-三羧酸 (0.1 摩尔/27 克)。添加完毕之后，使反应混合物在搅拌下回流直至全部水量 (28.8 毫升) 蒸出为止。

然后缓慢加入溶于 50 毫升 4-甲基-戊-2-酮的十八(碳)醇 (0.1 摩尔/28 克)，接着在搅拌下回流直至全部水量 (1.8 毫升) 从反应混合物中蒸出为止。

然后缓慢加入乙二醇 (0.1 摩尔/6 克)，接着在搅拌下回流直至全部水量 (1.8 毫升) 从反应混合物中蒸出为止。

反应完毕后，在 70°C 和 70 毫巴条件下将溶剂蒸出，并将所得产品彻底干燥。产品为 2-膦酰基-丁烷-1, 2, 4-三羧酸与各为 1 当

量的 N-(2-羟乙基)-N-甲基-全氟辛基氨磺酰、十八(碳)醇和
乙二醇的三酯化产物, 产量 109 克 (98.8% 理论产率)。