



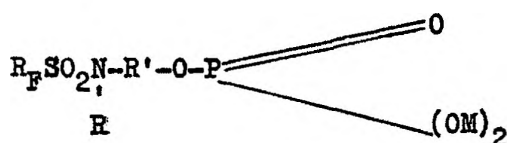
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|---------|-----------------------|---------|
| (10) ES | (11) NUMERO | (10) A1 |
| (21) | 468143 | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 22 MAR. 1973 | |

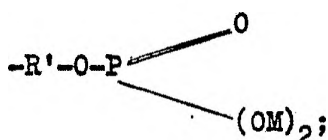
PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|----------------------------------|--|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| P 27 13 498.1 | 26 de marzo de 1.977 | Alemania. |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C07F 9/09 | |
| (64) TITULO DE LA INVENCION | | |
| PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO PER-FLUORALQUIL-SUSTITUIDOS. | | |
| (71) SOLICITANTE (S) | | |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. | | |
| (72) INVENTOR (ES) | | |
| Karl-Heinz Mitschke, Hans Niederprfm. | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| | | |
| (74) REPRESENTANTE | | |
| GOMEZ ACEBO. | | |

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico perfluoralquil-sustituidos de fórmula general

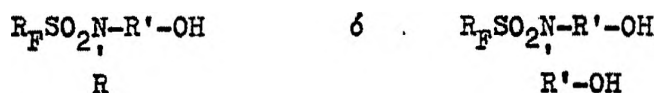


5 donde R_F significa un resto perfluoralquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 3-5 átomos de carbono; R significa hidrógeno, o un resto alquilo, alquenilo, aralquilo, arilo o cicloalquilo con hasta 20
10 átomos de carbono y, en caso dado, sustituido por un resto inerte no interferente, o por el grupo



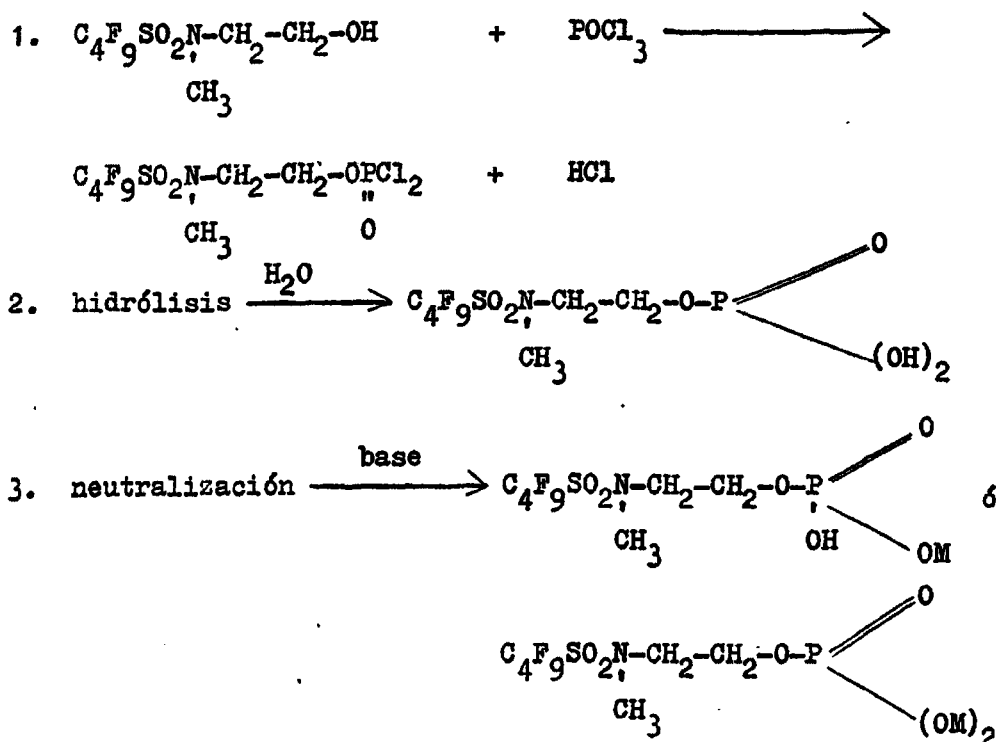
R' significa un grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ó $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$; y M significa hidrógeno y/o un metal alcalino, un resto amonio o un grupo amónico sustituido.

15 Los compuestos de la presente invención se obtienen haciendo reaccionar N-hidroxialquilperfluoralcansulfonamidas de fórmula general:



20 con un exceso en oxiclорuro de fósforo, seguido de hidrólisis de los dicloruros que se forman primariamente y, en caso dado, por neutralización con un hidróxido alcalino, amoniaco o una amina. Por ejemplo, si se emplea N-(2-hidroxietil)-N-metilperfluorbutansulfonamida, el procedimiento de la invención se

desarrolla según las siguientes ecuaciones:



5

10

15

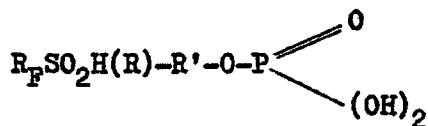
20

Sorprendentemente se logra, con ayuda del procedimiento de la presente invención, que en rendimiento prácticamente cuantitativo solo se formen los productos de monosustitución del POCl₃ y el cloruro de hidrógeno o el ácido clorhídrico, formado como producto secundario, no entren en ninguna reacción secundaria durante la etapa de hidrólisis. En especial no se presenta ninguna disociación de la agrupación sulfonamida ni formación de cloruro alquílico (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 1964, Vol. XII/2, página 164, y Vol. IX, página 630). Las N-(hidroxialquil)-perfluoralcansulfonamidas utilizables como productos de partida según la presente invención se obtienen fácilmente (por ejemplo según la publicación alemana DOS 2. 024.909 por reacción de perfluoralcansulfonamidas con etilen- o propilen carbonato en presencia de bases). Ejemplos de productos de partida adecuados son:

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$; y
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.

5 El procedimiento de la presente invención se efectúa generalmente empleando un componente (oxicloruro de fósforo) simultáneamente como disolvente. La temperatura de reacción debiera encontrarse convenientemente entre 10 y 30°C, si bien la reacción se efectúa preferentemente a temperatura ambiente.
 10 El cloruro de hidrógeno formado se retira bajo presión reducida (aproximadamente 200 a 300 Torr) durante la reacción. Hacia finales de la reacción la temperatura se puede elevar durante breve tiempo a 40-60°C y, al mismo tiempo, recuperar por destilación en vacío el oxicloruro de fósforo en exceso.

15 Los dicloruros de éster de ácido fosfórico formados se transforman en los ácidos de éster



con agua, en caso dado bajo calor, y en presencia de un disolvente orgánico que permita la eliminación azeotrópica del exceso de agua, por ejemplo, un hidrocarburo clorado, tal como dicloroetano. Los ácidos de éster se hacen reaccionar en caso
 20 dado en una proporción molar de 1:1 ó 1:2 con hidróxidos alcalinos, amoniaco, aminas primarias, secundarias o terciarias o compuestos de nitrógeno heterocíclicos, tales como piridina o morforlina en disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes o
 25 hidrocarburos halogenados, obteniendose las sales ácidas o neutras.

Los productos según la presente invención se pue-

den emplear para una variedad de propósitos. Se pueden utilizar como biocidas, agentes humectadores, agentes de nivelación, agentes desespumantes, emulsionantes, agentes impregnantes, por ejemplo, para el acabado hidrofóbico o oleofóbico de papel y otros materiales a base de fibras, o como aditivos a agentes extintores de fuego.

Es sorprendente que los compuestos según la presente invención sean también adecuados como agentes tensioactivos. Los efectos interfacialmente activos se obtienen también ya con grupos de perfluoralquilo de cadena corta, por ejemplo, grupos C_3F_7 , C_4F_9 ó C_5F_{11} .

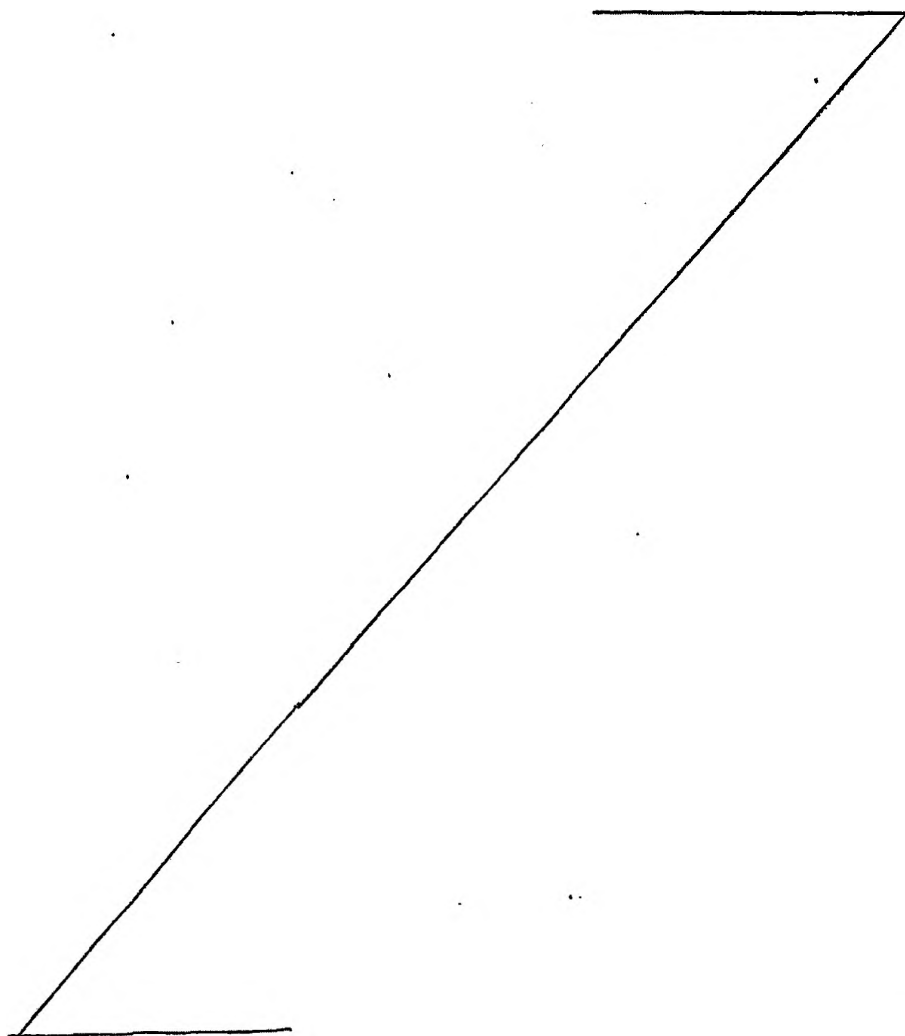
El procedimiento de la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.-

En un matraz de tres cuellos, provisto de un embudo goteador calentable, refrigerador de reflujo, termómetro inferior y agitador se le gotean bajo enfriamiento, a 457 g (3 moles) de oxiclورو de fósforo a 20-25°C 165 g (0,45 moles) de N-(2-hidroxietil)-N-metil-perfluormetansulfonamida fundida. El cloruro de hidrógeno desarrollado se retira mediante aplicación de un vacío (200 - 300 Torr). 5 horas después de la adición por goteo se eleva la temperatura a aproximadamente 30 - 35°C y, después de otra hora, se traslada el oxiclورو de fósforo en exceso en vacío (aproximadamente 1 - 3 Torr) a un receptor refrigerado. El residuo se recoge con 250 cc de dicloroetano, se agregan 25 g de agua y la mezcla se calienta gradualmente a temperatura de reflujo. Después de dos horas se separan por destilación azeotrópica el exceso de agua y el dicloroetano. Después de secar en vacío se obtienen 192 g (95,5% de la teoría) del compuesto:

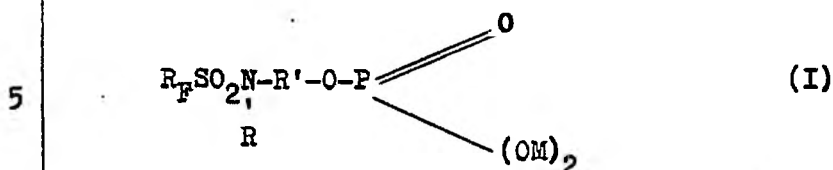
se obtienen según el método descrito en el ejemplo 7 a partir de 153 g (1 mol) de oxiclورو de fósforo, 42,7 g (0,1 mol) de N-hexil-N-(2-hidroxietyl)-perfluorbutansulfonamida y 5,4 g (0,3 moles) de agua.

- 5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

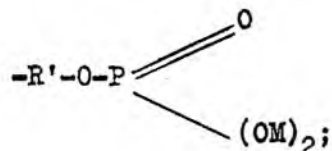


REIVINDICACIONES

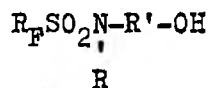
1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico perfluoralquil-sustituídos de fórmula general I:



10 donde R_F significa un resto perfluoralquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 3-5 átomos de carbono; R significa hidrógeno, o un resto alquilo, alquenoilo, aralquilo, arilo o cicloalquilo con hasta 20 átomos de carbono y, en caso dado, sustituido por un resto inerte no interferente, o por el grupo



15 R' significa un grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ó $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$; y M significa hidrógeno y/o un metal alcalino, un resto amonio o un grupo amónico sustituido, caracterizado porque una N-hidroxiálquilperfluoralcansulfonamida de fórmula general



20 donde R_F , R' y R tienen el significado arriba indicado y R también puede significar el grupo R'OH, se hace reaccionar con un exceso de oxiclóruo de fósforo a una temperatura de 0 a 60°C después de lo cual se aísla el dicloruro formado y se hidroliza con agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 15°C a 25°C.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el dicloruro se hace reaccionar con una base.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la base es un hidróxido alcalino, amoníaco o una amina.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_p significa un resto perfluoralquilo de cadena recta o ramificada con 3 a 5 átomos de carbono.

6.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico perfluoralquilo sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 2 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López