



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104741033 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201510047057.1

(22)申请日 2015.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104741033 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(73)专利权人 北京工商大学

地址 100048 北京市海淀区阜成路11号北
京工商大学

(72)发明人 徐宝财 张桂菊 周雅文 韩富

赵莉 刘红芹 谭婷婷 柴晨星

(51)Int.Cl.

B01F 17/28(2006.01)

C07C 233/47(2006.01)

C07C 231/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 103894105 A,2014.07.02,全文.

JP 2005126740 A,2005.05.19,全文.

徐宝财.以脂肪酸甲酯为原料制备N-酰基谷氨酸的工艺研究.《表面活性剂工业》.1994,(第4期),第43-45页.

审查员 杨鹏远

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种制备脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的方法,属于精细化工技术领域。本发明提供的合成脂肪酰甘氨酸钾类表面活性剂的技术,以天然油脂来源的脂肪酸甲酯为原料合成脂肪酰基甘氨酸钾类表面活性剂,即以脂肪酸甲酯和甘氨酸钾在相转移催化剂PEG2000存在条件下反应制备脂肪酰基甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物。该方法原料利用率高,收率高,产物不用分离提纯即可直接使用,且活性物含量高、表面活性高、合成路线简单、不产生污染环境,是一种绿色合成技术。还描述了包含脂肪酰甘氨酸钾的表面活性剂组合物。

1. 一种制备椰油酰甘氨酸钾表面活性剂的方法,其特征在于在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol椰子油酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应8小时,分出产生的甲醇,得到辛酰基甘氨酸钾含量1.8%、癸酰基甘氨酸钾含量2.4%、月桂酰基甘氨酸钾含量36.1%、肉豆蔻酰基甘氨酸钾含量14.2%、棕榈酰基甘氨酸钾含量7.9%、亚油酰基甘氨酸钾含量1.7%、油酰基甘氨酸钾含量12.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量1.8%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.4%、PEG2000含量20.4%的椰油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

2. 一种制备棕榈仁油酰甘氨酸钾表面活性剂的方法,其特征在于在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol棕榈仁油酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至160℃,恒定温度反应6小时,分出产生的甲醇,得到己酰基甘氨酸钾含量0.1%、辛酰基甘氨酸钾含量1.8%、癸酰基甘氨酸钾含量2.1%、月桂酰基甘氨酸钾含量35.2%、肉豆蔻酰基甘氨酸钾含量14.3%、棕榈酰基甘氨酸钾含量7.9%、亚油酰基甘氨酸钾含量1.8%、油酰基甘氨酸钾含量13.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量1.8%、花生酰基甘氨酸钾含量0.1%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.5%、PEG2000含量20.2%的棕榈仁油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

3. 一种制备葵花籽油酰甘氨酸钾表面活性剂的方法,其特征在于在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol葵花籽酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应8小时,分出产生的甲醇,得到棕榈酰基甘氨酸钾含量5.3%、亚油酰基甘氨酸钾含量48.4%、油酰基甘氨酸钾含量22.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量4.3%、二十二碳酰基甘氨酸钾含量0.5%、甘氨酸钾含量0.3%、脂肪酸钾含量0.5%、PEG2000含量17.9%的葵花籽油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

4. 一种制备橄榄油酰甘氨酸钾表面活性剂的方法,其特征在于在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol橄榄油酸甲酯和8.5gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应9小时,分出产生的甲醇,得到棕榈酰基甘氨酸钾含量8.3%、棕榈油酰基甘氨酸钾含量0.6%、油酰基甘氨酸钾含量68.9%、硬脂酰基甘氨酸钾含量2.8%、花生酰基甘氨酸钾含量0.3%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.4%、PEG2000含量18.5%的橄榄油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

一种制备脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的方法,具体地说是在相转移催化剂聚乙二醇2000(PEG2000)存在条件下,利用脂肪酸甲酯和甘氨酸钾反应合成脂肪酰甘氨酸钾类表面活性剂,属于精细化工技术领域。

背景技术

[0002] 表面活性剂是一种重要的功能性精细化学品,由于具有特殊的功能,被广泛应用于各工业部门和领域。脂肪酰基氨基酸类表面活性剂是通过普通皂类进行结构改造而制得的一种类蛋白质的温和型阴离子表面活性剂,它除了具有表面活性剂的乳化、洗涤、分散、发泡、渗透、增溶等基本性能外,与普通皂类表面活性剂相比,由于引入了酰胺基团和氨基酸部分,因而具有更加优良的抗硬水性、低刺激性、低毒性、良好生物降解性和对人体较好的亲和性等优点,可广泛用于洗涤剂、化妆品、医药、食品、生物、材料、环保等领域。随着人们越来越关注表面活性剂产品的安全性、温和性以及对环境保护要求的提高,该类表面活性剂将越来越受到人们的重视,应用领域会越来越广泛,具有很好的研究价值和应用前景。

[0003] 脂肪酰基氨基酸类表面活性剂的合成方法主要有酰氯法、脂肪酸酐法、脂肪腈水解法、酰胺羰基化法、酶法等。脂肪酸酐法、脂肪腈水解法、酰胺羰基化法、酶法这四种方法虽然研究较早,但由于种种原因均未取得工业上应用。目前在工业上应用的方法是酰氯法,是采用Schotten-Baumann反应,但该方法主要问题是合成中使用有强腐蚀性及刺激性的原料,如三氯化磷、亚硫酰氯或光气及脂肪酰氯,存在环境污染问题,在酰胺化反应时对酰氯质量要求很高,必须隔绝湿气贮存,以减少其水解,否则水解产物引入产品后,除去非常困难,而且还有含盐量高、副产物多、产品色泽差并有异味等缺点。

[0004] 对酰氯法改进的技术是在有机溶剂存在的情况下进行制备,如丙酮、异丙醇、异丁醇或叔丁醇等,需要回收有机溶剂,会使该方法成本提高。

[0005] 专利ZL 200110162146.2中描述了一种甲酯制备脂肪酰基氨基酸钠类表面活性剂的方法。然而ZL 200110162146.2中描述的方法的缺点在于,没有使用廉价的脂肪酸甲酯,因此仍然存在经济改进的可能性。此外,所得表面活性剂的性质仍然需要进一步改进,也没有涉及脂肪酰基氨基酸钾类表面活性剂的制备方法。

[0006] 因此本发明的目的是提供用于制备脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的方法,具有如下优点:所述方法可以使用廉价和市售的脂肪酸甲酯,如市售天然油脂来源的脂肪酸甲酯,且不使用有机溶剂,并且提供具有高活性物含量和高表面活性的脂肪酰甘氨酸钾和包含这种表面活性剂的组合物的制备方法。

发明内容

[0007] 本发明的目的是以脂肪酸甲酯和甘氨酸钾为原料,制备脂肪酰甘氨酸钾类表面活性

剂。本发明的脂肪酰甘氨酸钾类表面活性剂的化学结构式如下：

[0008] $\text{RCNHCH}_2\text{COOK}$

[0009] 式中：R为 $\text{C}_4\sim\text{C}_{24}$ 饱和或不饱和、直链或支链的脂肪酸的烷基，如癸酸，月桂酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，硬脂酸，油酸，亚油酸等的烷基；

[0010] 本发明的目的可通过如下的技术方案达到：

[0011] 本发明的合成方法是利用脂肪酸甲酯和甘氨酸钾在催化剂条件下反应生成脂肪酰甘氨酸钾表面活性剂。合成路线如下：



[0013] 本发明提供的甲酯为各种天然油脂来源的脂肪酸甲酯，包括椰子油脂脂肪酸甲酯、棕榈仁油脂脂肪酸甲酯、棕榈油脂脂肪酸甲酯、棉籽油脂肪酸甲酯、橄榄油脂肪酸甲酯、稻米油甲酯、菜籽油脂肪酸甲酯、大豆油脂脂肪酸甲酯、玉米油脂脂肪酸甲酯、花生油脂脂肪酸甲酯、牛油油脂脂肪酸甲酯、氢化牛油油脂脂肪酸甲酯、猪油脂脂肪酸甲酯等。

[0014] 本发明提供的催化剂为PEG2000。

[0015] 本发明提供的技术合成脂肪酰甘氨酸钾表面活性剂，产物为不同碳链脂肪酰甘氨酸钾同系物的组合物，符合表面活性剂复配原则，可发挥协同增效作用，具有产物性能优异、活性物含量高、表面活性高等优点，并可降低有毒副作用的杂质含量，使产物有更好的生物相容性和更高的安全性。

[0016] 本发明提供的技术所采用的相转移催化剂PEG2000是洗涤剂、化妆品、医药等基质原料及活性成分，起调节粘度、稳定、乳化、保湿等作用，在此特别有利的是，根据本发明的方法获得的组合物，产物无需分离提纯即可直接使用。

[0017] 本发明的另一个主题涉及根据本发明的方法制备的组合物，含75-85wt%的不同碳链脂肪酰甘氨酸钾同系物、15-25wt% PEG2000、0.2-2wt%甘氨酸钾及0.2-3wt%脂肪酸钠。

[0018] 本发明的合成技术克服了酰氯法中产生大量废酸需要处理、操作工艺复杂、原料三氯化磷或氯化亚砷及脂肪酰氯刺激性大、存在环境污染等缺点，本发明以天然油脂来源的脂肪酸甲酯为原料，直接制备脂肪酰甘氨酸钾表面活性剂，反应步骤少，有利于提高原子利用率及原子经济性，符合绿色化学原则，是一种清洁生产技术。

具体实施方式

[0019] 在本发明的一个优选实施方案中，脂肪酸甲酯与甘氨酸钾的摩尔比为：1:2~2:1，优选1:1~1:1.5。

[0020] 在本发明的一个优选实施方案中，反应温度为60~220℃，优选100~180℃。

[0021] 在本发明的一个优选实施方案中，催化剂加入量为反应物总量的15-30wt%，优选18-25wt%。

[0022] 在本发明的一个优选实施方案中，反应时间2~15小时，优选5~10小时。

[0023] 作为反应产物的甲醇优选通过减压除去，得到脂肪酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

[0024] 实施例1：

[0025] 在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol椰子油酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应8小时,分出产生的甲醇,得到辛酰基甘氨酸钾含量1.8%、癸酰基甘氨酸钾含量2.4%、月桂酰基甘氨酸钾含量36.1%、肉豆蔻酰基甘氨酸钾含量14.2%、棕榈酰基甘氨酸钾含量7.9%、亚油酰基甘氨酸钾含量1.7%、油酰基甘氨酸钾含量12.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量1.8%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.4%、PEG2000含量20.4%的椰油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

[0026] 实施例2:

[0027] 在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol棕榈仁油酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至160℃,恒定温度反应6小时,分出产生的甲醇,得到己酰基甘氨酸钾含量0.1%、辛酰基甘氨酸钾含量1.8%、癸酰基甘氨酸钾含量2.1%、月桂酰基甘氨酸钾含量35.2%、肉豆蔻酰基甘氨酸钾含量14.3%、棕榈酰基甘氨酸钾含量7.9%、亚油酰基甘氨酸钾含量1.8%、油酰基甘氨酸钾含量13.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量1.8%、花生酰基甘氨酸钾含量0.1%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.5%、PEG2000含量20.2%的棕榈仁油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

[0028] 实施例3:

[0029] 在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol葵花籽酸甲酯和8.2gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应8小时,分出产生的甲醇,得到棕榈酰基甘氨酸钾含量5.3%、亚油酰基甘氨酸钾含量48.4%、油酰基甘氨酸钾含量22.8%、硬脂酰基甘氨酸钾含量4.3%、二十二碳酰基甘氨酸钾含量0.5%、甘氨酸钾含量0.3%、脂肪酸钾含量0.5%、PEG2000含量17.9%的葵花籽油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

[0030] 实施例4:

[0031] 在配有搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的反应瓶中加入0.1mol橄榄油酸甲酯和8.5gPEG2000,升温至50℃搅拌融化后加入0.1mol甘氨酸钾,加热至150℃,恒定温度反应9小时,分出产生的甲醇,得到棕榈酰基甘氨酸钾含量8.3%、棕榈油酰基甘氨酸钾含量0.6%、油酰基甘氨酸钾含量68.9%、硬脂酰基甘氨酸钾含量2.8%、花生酰基甘氨酸钾含量0.3%、甘氨酸钾含量0.2%、脂肪酸钾含量0.4%、PEG2000含量18.5%的橄榄油酰甘氨酸钾表面活性剂组合物。

[0032] 对比实施例:

[0033] 本发明的组合物的表面活性测定:表面活性是采用DCAT11全自动表面张力仪,在25℃下进行测量,在表1中列出了产物的临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度下的表面张力(γ_{cmc})。

[0034] 表1 临界胶束浓度和临界胶束浓度下的表面张力

产物	cmc /mol·L ⁻¹	γ_{cmc} /mN·m ⁻¹
实施例 1	3.4×10^{-4}	29
实施例 2	3.3×10^{-4}	30
实施例 3	1.7×10^{-4}	29
实施例 4	1.8×10^{-4}	30
月桂酰基甘氨酸钾	5.1×10^{-3}	32

[0035]

[0036] 表1中列出的对比结果显示,根据本发明的脂肪酰甘氨酸钾表面活性剂组合物能够实现比市售月桂酰甘氨酸钾更低的cmc和 γ_{cmc} ,表明有更高的降低表面张力的效率和效能,即有更高的表面活性。