

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C409/24
C07C407/00 A01N 37/16



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99809886.8

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170818C

[22] 申请日 1999. 6. 1 [21] 申请号 99809886. 8
[30] 优先权
[32] 1998. 6. 22 [33] EP [31] 98304892. 7
[86] 国际申请 PCT/EP1999/003837 1999. 6. 1
[87] 国际公布 WO1999/067213 英 1999. 12. 29
[85] 进入国家阶段日期 2001. 2. 20
[71] 专利权人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
[72] 发明人 G·卡尔 A·P·詹姆斯
审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 生产过氧羧酸单酯水溶液的方法
[57] 摘要

视需要加有酸催化剂的条件下, 使过氧化物与至少一种多羧酸以及至少一种醇反应, 生产过氧羧酸单酯水溶液的方法, 以该方法得到的过氧羧酸单酯水溶液, 以及该过氧羧酸单酯水溶液作为消毒剂的用途。

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

1. 在视需要加有酸催化剂的条件下, 使过氧化合物与至少一种多羧酸, 以及至少一种醇反应, 生产过氧羧酸单酯水溶液的方法, 其中:

5 所述氧化合物选自过氧化氢、无机过酸、有机过酸和过酸盐;

所述多羧酸为相应于公式 COOH-R-COOH 有线型主链的二酸, 其中, R 是含最多 6 个碳原子的亚烷基;

所述醇为含最多 20 个碳原子的单醇。

10 2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中二羧酸的用量为反应混合物的 0.05 至 65 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中过氧化合物的用量为反应混合物重量的 0.05 至 30%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中醇的用量为反应混合物重量的 0.05 至 45%, 而醇与二羧酸的摩尔比为 0.1:1 至 10:1。

15 5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中使用的酸催化剂选自 Pka 为 3 或更低的无机酸或有机酸, 其中该酸催化剂的用量为反应混合物重量的 0.05 至 10%。

20

生产过氧羧酸单酯水溶液的方法

本发明涉及一种生产过氧羧酸单酯水溶液的方法。还涉及通过该方法得到的过氧羧酸单酯水溶液，以及该溶液在消毒剂组合物中的用途。

含过羧酸单酯的组合物，及其通过脂族二羧酸的单酯和过氧化氢反应的制备方法，公开于 SOLVAY INTEROX LIMITED 的国际专利申请 WO 95/34537 中。这种组合物没有可辨识的气味，并且是有效的杀菌剂。虽然该组合物存在一定氧化稳定性，使之在数月的储存过程中保持有效，但人们仍不断需要找到新的过羧酸单酯溶液。

本发明的目的是提供一种生产过氧羧酸单酯溶液的新方法或替代方法，并提供新的过氧羧酸单酯溶液。

因此，本发明涉及一种过氧羧酸单酯水溶液的生产方法，该方法是在视需要存在酸催化剂的条件下使过氧化合物与至少一种多羧酸以及至少一种醇反应。优选多羧酸是二羧酸。尽管本发明集中以该优选实施方案加以介绍，但本发明并不局限于此。

本发明方法的基本特征之一在于原料的属性，尤其是使工艺具体进行的二羧酸和醇的属性。实际上，借助使用这些原料可以产生新的溶液。应认识到使用本发明的方法将得到一种复杂混合物，该混合物含有所需的过氧羧酸单酯（下文称过酸酯）、水、也可以含有残留量未消耗的二羧酸（下文称二酸）、过氧化合物、醇和视需要存在的酸催化劑，以及原位产生的相应的二酯、羧酸单酯、单羧基过氧羧酸和二过氧羧酸。本发明方法的优点在于有可能控制所需的过酸酯与其他原位产生的产物的相对量。实际上，通过改变反应混合物中醇的量，可以产生相对于其他产物的量或多或少的过酸酯。因此，使用单一的方法就能获得许多不同的溶液。

从原料的不同属性产生的另一个优点在于工艺所需时间。实际上，同在国际专利申请 WO 95/34537 中所述的已知方法中使用的二羧酸的单酯相比，本发明中用作原料的二酸通常在反应混合物中的溶解度更高。更高的溶解度导致更快的溶解速率，并因此缩短了生产时

间。

本发明方法的另一个优点还在于原料的易得性。实际上，二酸和醇比二羧酸单酯更易于获得。

5 本发明的另一个优点在于该酯的有机基的很大选择余地。实际上，在国际专利申请 W0 95/34537 的已知方法中，酯的有机基的选择是通过对于用作原料的二羧酸单酯加以选择而决定的，而在本发明中，酯的有机基源于醇。很明显本发明方法中使用醇，而不使用单酯。

10 本发明方法中使用的二酸可选自任何含至少两个羧基基团、并可在本发明方法中转化为过酸酯的化合物。所述二酸可含最多 20 个碳原子，优选最多 10 个碳原子。由两个羧基取代的二酸的主链可以是线型的、分支的、环状或芳香族的，视需要是不饱和的和/或含一个杂原子。例如草酸是适宜的。也可以使用通常相应于公式 COOH-R-COOH 有线型主链的二酸，其中，R 是含最多 6 个碳原子的亚烷基。适合的例子是己二酸、戊二酸和丁二酸。具有分支主链的二酸的例子是甲基
15 丁二酸和乙基丙二酸。其他的例子是马来酸、富马酸和苹果酸。优选的二酸是己二酸、戊二酸和丁二酸。在本发明的方法中可以使用两种或多种不同的二酸的混合物。

20 二酸通常的用量为反应混合物的至少 0.05 重量%，优选至少 5 重量%。二酸的用量至多为 65 重量%，特别是至多为 25 重量%。二酸的量以 0.05 到 65 重量%为宜。

在本发明方法中使用的过氧化物可选自过氧化氢，或在本发明方法的反应混合物中能释放过氧化氢的任何其他过氧化物。“本发明方法的反应混合物”表示含水、二酸、醇、过氧化物、视需要加入的酸催化剂、过酸酯、相应的二酯、羧酸单酯、单羧基过氧羧酸和二过氧羧酸的混合物。具体地说，该过氧化物可选自过氧化氢、无机过酸、有机过酸和过酸盐。无机过酸的例子是过一硫酸。以含最多
25 10 个碳原子的有机酸为宜。这种有机过酸的一个实例是过乙酸。过酸盐的实例是过碳酸钠和过硼酸钠一或四水合物。优选过氧化氢。

30 过氧化物的用量通常至少为反应混合物的 0.01 重量%，特别是至少为 5 重量%。过氧化物的用量通常至多为反应混合物的 30 重量%，优选至多 25 重量%。过氧化物的量以 0.05 到 30 重量%为宜。当使用过氧化氢时，可以以含 1 到 85 重量%过氧化氢的水溶液形式把它

加入到反应混合物中。过氧化物与二酸的摩尔比可以在较大的范围内变化。通常该摩尔比为至少 0.1:1, 优选至少为 1:1。该摩尔比通常至多 35:1。特别是至多为 7:1。

5 本发明方法中使用的醇可选自含至少一个羟基的任何化合物。以含最多 20 个碳原子的单醇为宜, 优选含最多 10 个碳原子的单醇。合适的单醇的实例为甲醇和乙醇。也可以使用含最多 20 个碳原子、优选最多 10 个碳原子的二醇。适合的二醇的实例是乙二醇和丙二醇。也可以使用含最多 20 个碳原子的多元醇。合适的多元醇实例包括山梨醇和甘露醇。也可以使用醇乙氧基化物。本发明方法中可以使用两种或多种醇的混合物。
10

醇的用量通常至少为反应混合物的 0.01 重量%, 特别是至少为 2 重量%。醇的用量通常至多为 45 重量%, 特别是至多 25 重量%。醇的量以 0.05 到 45 重量%为宜。醇与二酸的摩尔比可以在较大范围内变化。通常该摩尔比为至少 0.1:1, 优选至少为 0.5:1。该摩尔比通常至多为 10:1, 特别是至多为 1:1。
15

本发明方法中可选择使用的酸催化剂可以是 pKa 值约 3 或更低者, 优选 pKa 低于 1 的无机或有机酸。特别希望使用非卤无机酸, 例如硫酸或磷酸或氨基磺酸, 或有机磺酸, 例如甲基或甲苯磺酸, 或掺杂有酸的阳离子交换树脂。也可以使用有机酸, 以含最多 10 个碳原子的有机酸为宜。有机酸的实例是柠檬酸。
20

催化剂所希望使用的浓度至少为反应混合物的 0.05 重量%, 特别是至少 0.1 重量%。在许多情况下酸催化剂的浓度为至多 10 重量%, 特别是至多 2.5 重量%。酸催化剂的量以 0.05 到 10 重量%为宜。

本发明方法可以在室温或较高的温度下进行。实际上该温度可以为至少 10℃, 特别是至少 15℃。当希望迅速达到平衡, 可使用至少 30℃ 的温度。所述温度通常至多为 60℃, 特别是至多 30℃。
25

本发明工艺所需时间可以在较大范围内变化, 并取决于希望获得平衡溶液还是非平衡溶液而定。在经过至少 5 分钟的持续时间后就可以达到平衡。持续时间通常为至多 24 小时。

30 本发明方法可以在任何适用于将原料(二酸、过氧化物、醇、水和酸催化剂)混合的装置中进行。

根据本发明的方法, 可以以任何顺序加入原料(二酸、过氧化物

物、醇、水和酸催化剂)。

在本发明方法中可以搅拌反应混合物。

本发明的方法对生产含有过氧羧酸单酯、水、残留量未消耗的过
氧化合物、二羧酸、醇和视需要加的酸催化剂，以及原位产生的相应
5 二酯、羧酸单酯、单羧基过氧羧酸和二过氧羧酸的过氧羧酸单酯水溶
液是非常有用的。

因此，本发明还涉及通过上述方法得到的过氧羧酸单酯水溶液，
该溶液含有过酸酯、水、残留量未消耗的过氧化合物、一种或多种二
酸、一种或多种醇和视需要加的酸催化剂，以及原位产生的相应的二
10 酯、羧酸单酯、单羧基过氧羧酸和二过氧羧酸。特别有益的溶液是通
过这样的方法得到的，即其中的醇和二羧酸的用量要使醇中的羟基与
二羧酸中的羧基摩尔比不等于 1。

本发明溶液的 pH 可以在较大范围内变化。pH 通常至少为 2，更
通常至少为 1。pH 可以至多为 8，优选至多为 5。

15 本发明溶液中的过酸酯的浓度通常至少为 0.001 重量%，尤其至
少为 0.005 重量%。过酸酯的浓度通常至多为 35 重量%，特别是至多
为 5 重量%。

由于溶液可以是非常稀也可以是非常浓的，因此，本发明溶液中的
水量可以在非常大的范围内变化。水的含量通常至少为 10 重量%，
20 至多为 90 重量%。

本发明的溶液通常含有 0.1 到 30 重量%残留量的未消耗过氧化合
物。

在本发明溶液中的二酸残留量通常至少为 0.05 重量%，至多为 10
重量%。本发明的溶液可以含有两种或多种不同的二酸混合物。

25 如果在本发明的溶液中发现有残留量的醇，其含量通常至少为
0.1 重量%，至多为 10 重量%。本发明的溶液可含有两种或多种不同醇
的混合物。

本发明溶液中视需要加入的酸催化剂残留量通常为 0 到 5 重量%。

本发明的溶液也可含有 0 到 5 重量%原位产生的二酯。

30 原位产生的羧酸单酯在本发明的溶液中可以有 0 到 10 重量%。

本发明溶液中可发现的原位产生的单羧基过氧羧酸的浓度通常
为 0 到 30 重量%。

存在于本发明溶液中的原位产生的二过氧羧酸的量通常为0到10重量%。

特别有利的溶液含至少0.01重量%过氧羧酸单酯、至少0.1重量%过氧化物、至少0.05重量%二羧酸和至少0.1重量%醇。

- 5 本发明的溶液可以含其他的添加剂。这些添加剂可以选自稳定剂、表面活性剂和增稠剂。这些添加剂通常加入的量为溶液的0.02到20重量%，在许多情况下为0.1到10重量%。

合适的稳定剂包括羟基取代的芳香羧酸及其酯衍生物，特别是酚羧酸，例如对-羟基苯甲酸及其酯衍生物，例如甲基或乙基酯。还包括有机聚磷酸螯合剂，例如亚乙基二膦酸、和氨基聚亚甲基膦酸、吡啶羧酸，特别是吡啶二羧酸和它们的混合物。此外可以使用无机稳定剂。无机稳定剂的实例是胶体锡。

- 15 表面活性剂可以是非离子、阴离子或两性型的。所述表面活性剂可以是肥皂或合成表面活性剂。典型的实例描述于A. Davidson和B/M Milwidsky所著、由George Godwin Limited 1978年出版的《合成去垢剂》(Synthetic Detergents)第六版第2章。阳离子表面活性剂包括季铵盐，非-卤化物实例包括硫酸盐、偏硫酸盐、乙硫酸盐、氢氧化物、乙酸盐、糖精酸盐、磷酸盐和丙酸盐。

- 20 合适的非表面活性剂增稠剂的典型实例是交联聚丙烯酸酯、天然树胶，例如黄原胶或鼠李(rhamsan)胶、纤维素衍生物，例如羧甲基纤维素和硅酸盐。

本发明的溶液也可含有其他的非卤无机酸。这些酸可选自硫酸、磷酸或氨基磺酸，或有机磺酸。该酸在溶液中的浓度可以是0.05到10重量%。

- 25 特别符合需要的溶液含最多20重量%的表面活性剂、0.025到5重量%的稳定剂和0.05到10重量的非-卤无机酸。

- 30 本发明的溶液用作消毒剂有利。因此本发明还涉及上述溶液作为消毒剂的用途。根据本发明的消毒方法包括把要消毒的被作用物与该过酸酯的储存稳定性酸性水溶液或由其配制的溶液接触。该溶液可经稀释或不稀释使用。当稀释该组合物时，根据被作用物具体情况，选择稀释溶液中的过酸酯的浓度为约一百万分之一和一百万分之一万之间。该消毒法可以使用很宽的温度范围，通常是约4℃到消毒剂的

沸点。本发明的溶液可以在一定范围的消毒领域中使用：例如消毒微生物污染的水介质，比如来自造纸工业纸浆、食品加工，如炼糖、酿造、酿酒等行业，从污水处理厂、肉类加工厂、屠宰和养畜业排放的含细菌、藻类、酵母和病毒的生产用水。其他被处理物包括园艺工业中的灌溉用水、污染的冷却水，和在食品加工、园艺、饮食业、家庭或医院环境等中被污染的表面。本发明的组合物还可以用来处理农作物和收获的植物或植物产品。

本发明的溶液也可以用于其他使用过酸的场合，包括漂白或在洗涤过程中作为漂白添加剂。

上文已总体描述了本发明，下面通过实施例详细描述具体的实施方案。

实施例 1

通过搅拌制备含 14.04 g 戊二酸、9.79 g 乙醇、17.65 g 浓过氧化氢（85.5 重量%）、1 g 浓硫酸、57.52 g 软化水、0.1 g 对-羟基苯甲酸、0.17 g 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸（Briquest ADPA 60A）的溶液，并使之达到平衡。通过 HPLC 测定，发现该系统中过酸酯与单羧基过羧酸的摩尔比为 1:8。

实施例 2

通过混合并搅拌 16.5 g 戊二酸、8 g 甲醇、17.65 g 浓过氧化氢（85 重量%）、0.1 g 对-羟基苯甲酸、0.2 g Briquest ADPA 60A，1 g 浓硫酸、56.6 g 水制备溶液。使溶液达到平衡。发现该系统中过酸酯与单羧基过羧酸的摩尔比为 1:3。

实施例 3

如实施例 2 所述制备溶液，但使用较低量的甲醇，以 3 g 甲醇代替 8g 甲醇，较低量的 Briquest ADPA 60A，以 0.17 g 代替 0.2 g，以及较高量水，以 61.6 g 代替 56.6 g。发现该系统中过酸酯与单羧基过羧酸的摩尔比为 1:11。

实施例 4

通过混合和搅拌 16.5 g 己二酸、戊二酸和丁二酸的混合物、8 g 甲醇、17.65 g 浓过氧化氢（85 重量%）、1 g 浓硫酸、56.6 g 软化水制备溶液，并用 0.1 g 对-羟基苯甲酸和 0.17 g Briquest ADPA 60A 溶液使其稳定。使溶液达到平衡。通过 HPLC 检测过酸酯的存在。