



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193044.0

[51]Int.Cl⁶

C11D 11/02

[43]公开日 1996 年 8 月 14 日

[22]申请日 94.8.3

[30]优先权

[32]93.8.11 [33]DE[31]P4326975.3

[86]国际申请 PCT/EP94/02574 94.8.3

[87]国际公布 WO95/04810 德 95.2.16

[85]进入国家阶段日期 96.2.9

[71]申请人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 伯恩德·法布里 威尔弗里德·拉西
约翰·F·菲斯

奥里奥尔·庞萨蒂奥比奥尔斯

纽里亚·博纳斯特里

乔奎姆·比高拉劳萨斯

埃斯特·普特拉奎拉尔特

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

C11D 1/62 C11D 1/52

C11D 3/00

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种制备无水含氮化合物的方法

[57]摘要

一种制备无水含氮化合物的方法,即在过热水蒸汽存在下,将季铵化合物、esterquats(参说明书中的“季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐”)或脂肪酸酰胺的含水和/或含醇溶液或分散液喷雾干燥,得到在冷水中具有改善的溶解性或分散性的无水含氮化合物。

权 利 要 求 书

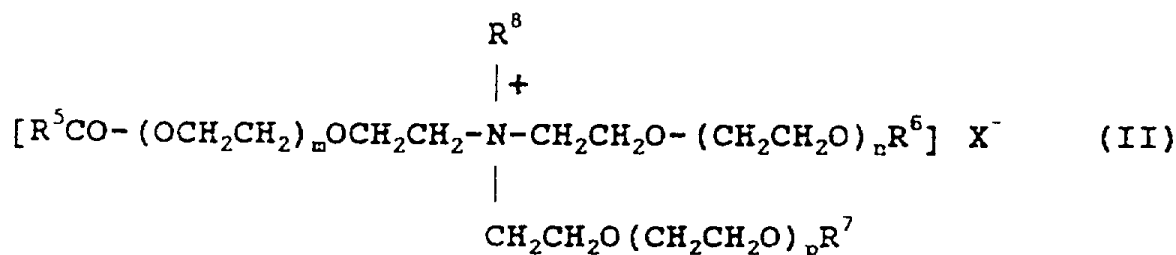
1、一种制备在冷水中具有改善的溶解性成分散性的无水含氮化合物的方法，其中在过热水蒸汽存在下将季铵化合物、esterquats（参说明书中的“季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐”）或脂肪酸酰胺的含水和/或含醇溶液或分散液进行喷雾干燥。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于使用相应于式(I)的季铵化四烷基铵盐：



其中 R^1 和 R^2 彼此独立地代表含6-22个碳原子的脂族烷基或苄基， R^3 是含1-4个碳原子的烷基或羟烷基， R^4 是甲基，X是卤离子、烷基硫酸根离子或烷基磷酸根离子。

3、根据权利要求1的方法，其特征在于使用相应于式(II)的季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐：



其中 R^5CO 是含有6-22个碳原子的酰基， R^6 和 R^7 彼此独立地代表H或 R^1CO ，

R^8 是含1-4个碳原子的烷基或 $(CH_2CH_2O)_qH$ 基团, m , n , 和 p 均是0或其和为1-12的数字, q 是1-12的数字, X 是卤离子、烷基硫酸根离子或烷基磷酸根离子。

4、根据权利要求1的方法, 其特征在于使用相应于式(III)的脂肪酸酰胺:



其中 R^9CO 是含有8-22个碳原子和0和/或1-3个双键的脂族酰基, R^{10} 是氢、甲基、乙基、羟乙基或 $-(CH_2)_n-NHR^{11}$ 基团, R^{11} 是氢、甲基、乙基或羟乙基, x 是2-4的数字, y 是1-4的数字。

5、根据权利要求1-4的方法, 其特征在于喷雾干燥是在200-250°C温度下进行。

6、根据权利要求1-5的方法, 其特征在于得到的无水含氮化合物是以低尘、自由流动粉末形式并且具有表观密度为至少150 g/l。

7、根据权利要求1-6的方法, 其特征在于用过热水蒸汽干燥是在其他助剂和添加剂存在下进行的。

8、根据权利要求1-7的方法得到的无水含氮化合物在制备表面活性剂中的应用。

说明书

一种制备无水含氮 化合物的方法

本发明涉及一种在冷水中具有改善的溶解性或分散性的无水含氮化合物的制备方法，其中优选用过热水蒸汽干燥季铵化合物、esterquats（参见下文的“季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐”）或脂肪酸酰胺的水溶液或醇溶液，以及该干燥物料在制备表面活性剂中的应用。

人们已经提出用各种化合物或化合物的混合物来处理织物纤维、纱或织物。所提到的化合物或化合物的混合物对处理过的织物提供了所需的性能，或者这些化合物或化合物的混合物是织物护理制剂的组分。根据所用活性物质的类型，织物的处理特性和磨损性能及其护理可以得到改善。为此目的，季铵化合物(QUATS)，例如氯化二硬脂酰基二甲基铵(DSDMAC)，或更季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐，即所谓的“esterquats”，通常被用作活性物质。这些活性物质的概述已被例如O. Pansati在C.R.CED Congress, Barcelona, 1992, 167页中和R. Puchta等人在C.R.CED Congress, Sitges, 1993, 59页中所公开。最后，脂肪酸酰胺也可用作活性物质。

用常规方法干燥QUATS和esterquats需要大量的设备费用，除此之外，如此干燥的QUATS和esterquats不易溶于水。因此，它们通常以稀释水溶液或分散液或醇基浓缩物的形式销售。在脂肪酸酰

胺的干燥中所存在的技术问题要小一些，因此其工业产品一般是小片状物的形式。虽然在冷水中不足的分散性问题存在于所有的三种上述类型含氮化合物中，但是大量可能的脂肪酸酰胺溶液的详细情况目前可从下列现有技术中得知。

例如，US 2,340,881叙述了由羟基烷基多胺和脂肪酸甘油酯制备的缩合产物的含水分散液处理织物可改善织物的滑润性和柔软性。US 3454494涉及含分散的聚乙二醇酯添加物和脂肪酸缩合产物。DE - PS 1922046叙述了含有脂肪酸缩合产物的洗涤剂，该缩合产物含有由其制备产生的分散的脂肪酸甘油酯。在DE - PS 1922047中，也叙述了这些物质作为洗衣后处理制剂，尤其是液体制剂的织物柔软剂。这些和类似的制剂可通过将其加入到热水中并通常施加强烈的剪切力而分散在水中，或者通过将该缩合产物由其制品静止溶化而分散在水中。因此，从必要费用来看，由于分散过程通常是由生产者进行，生产者向使用者提供分散液，这样在贮存和运输中就有大量的水，因此，这在经济上是获利较小的。根据德国专利申请DE - A1 3530302，DE - A1 3730792，DE - A1 3901820和DE - A1 4111648 (Henkel) 的介绍，上述类型物质的分散性可通过加入下列适合的分散促进剂得到改善，例如葡萄糖、山梨醇、甘露糖醇、季戊四醇、烷基聚葡萄糖苷、脱水山梨糖醇酯、明胶以及不饱和脂肪醇和脂肪酸。作为分散促进剂的含有高乙氧基化的动物脂肪醇和1, 2-丙二醇的混合物的产品在市场上也有销售。

得到例如在冷水中具有改善的溶解性或分散性的esterquats的其他途径在于精心选择脂肪酸组分和在烷基化反应中使用乳化剂或分散剂（如脂肪醇或非离子表面活性剂）而不用异丙醇作为溶剂，

这些途径是一些至今未公开的专利申请的内容。

然而，在实践中屡次发现用已知方法制备的含氮化合物用任何方式都不能充分的溶解或分散。关于产品质量的不可靠性在经济上是个主要的缺点，它限制了上述化合物的应用性，例如用作所需织物处理制剂。另一个问题是即使那些显示出令人满意的溶解性或分散性的已知化合物，当它们在空气中存放时也会经常不可逆失去该性能。

因此，本发明提出的主题是提供一种在冷水中具有改善的溶解性或分散性和改善的贮存稳定性的无水含氮化合物的新制备方法，该方法不存在上述缺点。

本发明涉及一种在冷水中具有改善的溶解性或分散性的无水含氮化合物的制备方法，其中将季铵化合物、esterquats或脂肪酸酰胺的水溶液和/或醇溶液在过热水蒸汽存在下进行喷雾干燥。

意外地发现在过热水蒸汽存在下喷雾干燥上述化合物产生了具有特别有利的颗粒结构的干性物质，该物质显示出良好的流动性和低的粉尘释放，并能高度溶于或分散于水中。特别是，在其性能方面明显地优于对比的用常规方法（用旋转蒸发器，喷雾干燥法）制备的干产物。本发明方法的另一个优点是即使非水溶剂也能够通过干燥过程除去，并且不需管件装置和不会对环境造成任何污染，因为本发明方法完全是在密闭系统中操作的。本发明还包括在干燥过程中将含氮化合物脱臭和纯化，因为难处理的蒸汽挥发性的杂质，例如微量的未反应烷基化剂、烷基醚和有臭味的物质几乎被定量地除去。得到的干产物具有好的贮存稳定性，并且甚至能满足最严格的质量要求，例如对化妆品的质量规定。

季铵化合物 (QUATS)

适合的季铵化合物是相对应于式 (I) 的四烷基季铵盐:

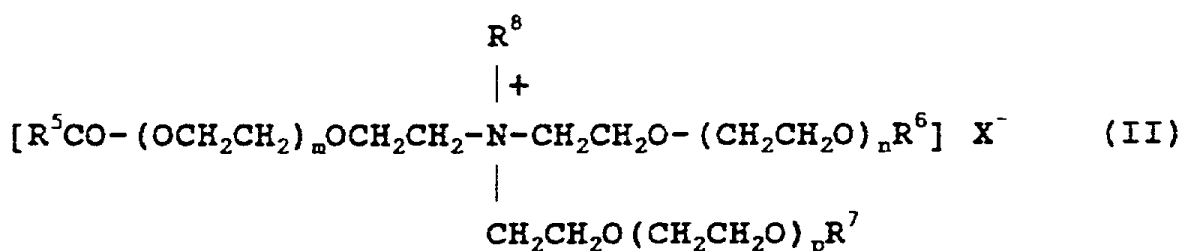


其中 R^1 和 R^2 彼此独立地代表含6-22个碳原子的脂族烷基或苄基, R^3 是含1-4个碳原子的烷基或羟烷基, R^4 是甲基, X是卤离子、烷基硫酸根离子或烷基磷酸根离子。

相应于式 (I) 的化合物优选是常规的阳离子表面活性剂, 其含有两个含6-22个, 优选16-18个碳原子的脂肪族烷基和两个甲基。最重要的例子是二硬脂酰基二甲基氯化铵。

esterquats

适合的季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐 (esterquats) 是相应于式 (II) 的化合物:



其中 R^5CO 是含6-22个碳原子的酰基, R^6 和 R^7 彼此独立地代表H或 R^1CO , R^8 是含1-4个碳原子的烷基或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ 基团, m, n, 和p均为0或其和为1-12的数字, q是1-12的数字, X是卤离子、烷基硫酸根离子或烷基磷酸根离子。

上述化合物是已知的化合物，它们可由相关的有机化学方法制备得到。参考其相关的国际专利申请WO 91/01295 (Henkel)，根据该专利申请，在次磷酸存在下用脂肪酸部分酯化三乙醇胺，通入空气，然后反应产物用硫酸二甲酯或环氧乙烷季铵化。

esterquats的脂肪酸部分的例子有己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、异硬脂酸、硬脂酸、油酸、反油酸、花生酸、山萆酸、芥酸及其天然混合物，例如，由加压水解天然脂肪和油得到的。优选使用并干燥基于专门的C_{12/18}椰子油脂肪酸，特别是，部分氢化的C_{16/18}动物脂或棕榈油脂肪酸以及富含反油酸的C_{16/18}脂肪酸馏分的esterquats。

对于制备季铵化酯，脂肪酸和三乙醇胺可以以1.1:1 - 3:1的摩尔比使用。考虑到esterquats的性能，1.2:1 - 2.2:1，优选1.5:1 - 1.9:1的比率已经被证明是特别有利的。优选的esterquats是具有平均酯化度为1.5 - 1.9的单酯、双酯和三酯的天然混合物并且是由天然的C_{16/18}动物脂或棕榈油脂肪酸(碘值0 - 40)得到的。

脂肪酸酰胺

适合的脂肪酸酰胺是相应于式(III)的化合物:



其中R⁸CO是含有8 - 22个碳原子和0 和/或1 - 3个双键的脂族酰基，R¹⁰是氢、甲基、乙基、羟乙基或-(CH₂)_n-NHR¹¹基团，R¹¹是氢、甲基、乙基或羟乙基，X是2 - 4的数字，Y是1 - 4的数字。优选的相

应于式(III)和脂肪酸酰胺是其中 R^9CO 是饱和和/或单不饱和的含有16-18个碳原子的酰基, R^{10} 是羟乙基或 $(CH_2)_2NH_2$ 基团, R^{11} 是氢, $X=2$ 和 $Y=1$ 或2的那些脂肪酸酰胺。

在制备脂肪酸酰胺中, 脂肪酸或其酯和多官能胺可以以1:1到2.5:1, 优选1.3:1到1.7:1的摩尔比使用。将这些组分加热0.5-5小时, 优选1-2小时, 至温度170-210°C, 优选180-200°C, 直到脂肪酸或脂肪酸酯几乎完全反应, 然后在反应温度下将混合物再留给后继反应5-60分钟, 优选15-30分钟。如果需要制备特别淡颜色的产物, 建议在没有大气氧存在下和任选地有还原剂, 例如次磷酸存在下进行缩合反应。

缩合之后, 用低分子量有机羧酸、羟基羧酸或无机酸, 例如乙酸、乳酸或磷酸中和未反应的氨基, 例如通过将脂肪酸缩合产物的熔体与计算量的酸混合形成盐, 或者通过将反应产物溶解或分散于有机酸或有机酸的水溶液中形成胺盐来进行。根据本发明, 形成盐所需的酸量可达到20-80摩尔%, 优选30-60摩尔%的中和程度。

用过热水蒸汽干燥

在本发明中, “用过热水蒸汽干燥”是在无大气氧存在但有过热水蒸汽存在下的一种喷雾干燥的特殊形式。申请人在其德国专利申请DE-A1 4030688中公开了这种新的工业方法的原理。

称作“用过热水蒸汽干燥”或“蒸汽干燥”的方法是根据这样的原理, 即通过过热水蒸汽在较冷的起始原料上冷凝并冷凝热释放给要干燥的物料, 从而在该方法条件下含水液滴被自然地加热到水的沸腾温度, 即在常压下加热到约100°C的温度。在干燥的整个过程中, 该沸腾温度作为物料的液滴中的最低温度保持。用过热水蒸

汽干燥含氮化合物的满意效果是得到的干燥过的物料具有大的内表面并且特别容易溶解或分散于水中。

该方法基本上是在具有水蒸汽循环回路的封闭系统中操作，从正在干燥的物料中蒸发出的水从该回路除出，同时特别是在干燥步骤中释放出的能量又返回到水蒸汽循环回路中。在常规喷雾干燥方法中，在相当高温下操作总会带来要干燥物料的部分碳化的危险，而在水蒸汽干燥中由于不存在大气氧，可使干燥温度容易地达到 $200-250^{\circ}\text{C}$ 。当水蒸汽中不含任何的物料颗粒之后，排出的水蒸汽可作为加工水蒸汽有利地用于其它方面。

在水蒸汽干燥过程中，得到了具有表观密度为至少 150g/l 的低尘、自由流动粉末形式的无水含氮化合物。

助剂和添加剂

用过热水蒸汽干燥的方法可在其他助剂和添加剂存在下进行，按要干燥的物料的固体成分计，助剂和添加剂的用量为 $0.5-15\%$ （重量），优选为 $1-10\%$ （重量）。

这些助剂和添加剂的例子除作它用外，还是分散促进剂，例如平均1摩尔环氧乙烷和2摩尔环氧丙烷、2摩尔环氧乙烷和4摩尔环氧丙烷、5摩尔环氧乙烷和1摩尔环氧丙烷和2-3摩尔环氧丙烷与 $\text{C}_{12/18}$ 椰子油脂肪醇、 $\text{C}_{12/18}$ 动物脂脂肪醇或 $\text{C}_{16/18}$ 棕榈油脂肪醇的加成物，醛糖和酮糖型单糖及其通过氢化衍生的多羟基化合物、季戊四醇、三甲醇丙烷、烷基低聚葡萄糖苷、脱水山梨糖醇酯、多山梨酸酯和基于糖类或不饱和醇或羧酸的亲水聚合物。

工业应用

本发明方法得到的无水含氮化合物显示出好的流动性和低的粉

尘释放并能很好地溶解或分散于水。该化合物适合制备表面活性剂，特别地适合制备织物软化剂、护发素和纤维调理剂以及抗静电剂，按特定产物计，其中该化合物的含量为1-75%（重量），优选3-50%（重量）。

实施例

实施例1

以甲基硫酸盐形式的甲基季铵化二（动物）脂脂肪酸三乙醇胺酯 (Dehyquart[®] AU-36, 在异丙醇中80%（重量），Pulcra S.A., Barcelona/Spain的产品) 在NIRO ATOMIZER喷雾干燥塔中用过热水蒸汽干燥。工艺数据列于表1中。

表1 工艺数据

水蒸汽输入温度	250°C
水蒸汽输出温度	180°C
塔中压减	16 mbar
进料泵压	5 bar
进料温度	80°C
进料速率	12 kg/h
水蒸汽生产量	350 m ³ /h
二分量喷嘴的推进气	
- 流量	3.3 m ³ /h
- 压力	0.2 bar

得到的产物的干燥物质含量为98.9% (重量), 总体积为350 g/l。

实施例2和3

用与实施例1相同的方法, 用过热水蒸汽干燥另两个基于 $C_{12/18}$ 棕榈油脂肪酸和 $C_{16/18}$ (动物) 脂脂肪酸 (部分氢化) 的esterquats, 这些产物干燥物质含量也为98.9% (重量), 总体积为350 g/l。

实施例4-6, 对此实施例C1和C2

为了试验溶解性, 将10g根据本发明干燥的产物和两个对比物质溶解或分散于100 ml水中 (30°C/16° d)。30秒、120秒和300秒之后, 过滤溶液或分散液, 将残余物干燥并称重。结果列于表2:

表2 溶解试验
重量百分数%

实施例	实施例相应的产物	下述时间之后的残余物(%)		
		30 秒	120 秒	360 秒
4	1	41.2	25.4	20.8
5	2	42.6	29.7	24.2
6	3	43.6	31.5	27.9
C1	-	84.5	72.1	70.7
C2	-	97.2	88.9	88.1

说明: C1: 常规喷雾干燥的对比产物Dehyquart^R AU-36

C2: 在旋转蒸发器中干燥的对比产物Dehyquart^R AU-36