



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974006 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031806.4

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

22165305.8 2022.03.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/058273 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/187044 EN 2023.10.05

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国

(72) 发明人 S·格勒斯尔 J·特罗普施

C·布鲁恩 D·P·孔斯曼-凯特尔

S·霍曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马青霞 刘金辉

(51) Int.Cl.

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 229/10 (2006.01)

C07C 303/22 (2006.01)

C07C 309/14 (2006.01)

C07D 207/16 (2006.01)

C07D 211/60 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

C11D 1/88 (2006.01)

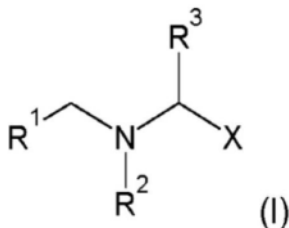
权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

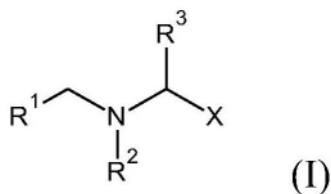
用于生产表面活性剂的方法

(57) 摘要

提供了一种用于生产具有式(I)的表面活性剂的方法,以及一种表面活性剂组合物。此外,提供了特定的表面活性剂及其组合物,以及它们在多种应用如多用途清洁剂中的用途。



1. 一种用于生产以下的方法:具有通式(I)的表面活性剂



或其盐,其中

X选自COOH和CH₂SO₃H;

R¹选自C₅-C₁₇-烷基和C₅-C₁₇-烯基;

R²选自氢、C₁-C₄-烷基和CH₂PO₃H₂;

R³选自氢和C₁-C₈-烷基,其中C₁-C₈-烷基可选地被一个或多个选自羟基、氨基、C₁-C₈-烷基氨基、羧基、C₁-C₈-烷基羧酸酯基、C₁-C₈-烷基酰胺基、硫基、C₁-C₈-烷基硫基、胍基和可选地被羟基取代的芳族基的取代基取代;

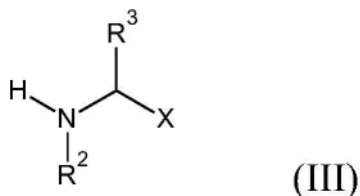
或其中R²和R³与R²所结合的氮原子和R³所结合的碳原子一起形成5元或6元杂环,其可选地被羟基取代,

该方法包括以下的还原胺化:具有通式(II)的醛



其中R¹如上所定义;

与具有通式(III)的氨基化合物



或其盐,其中

R²、R³和X如上所定义;

在分子氢和包含元素周期表第10族元素的非均相催化剂存在下;

其中该还原胺化在进料操作中进行,其中提供了该具有通式(III)的氨基化合物,并且将该具有通式(II)的醛计量加入其中;并且

其中该还原胺化

-在至少1绝巴的分子氢压力下;

-在至少25°C的温度下;以及

-在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数δ的溶剂中,在小于7.0L/kg的溶剂稀释比下进行,该溶剂稀释比是溶剂的总体积与该具有通式(II)的醛和该具有通式(III)的氨基化合物的总重量之比。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,R¹是C₇-C₁₇-烷基,特别是C₇-、C₈-或C₁₁-烷基;或其中R¹是C₉-C₁₇-烯基,特别是C₉-烯基。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,R²是C₁-C₃-烷基,特别是甲基,并且其中R³是氢。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, R^2 和 R^3 与 R^2 所结合的氮原子和 R^3 所结合的碳原子一起形成可选地取代的吡咯烷基或可选地取代的哌啶基。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该非均相催化剂以相对于该具有通式 (III) 的氨基化合物的重量以第10族元素计算的至多2.5wt.-%的量存在。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该第10族元素选自镍、钯和铂, 优选镍和钯, 最优选钯。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中, 该非均相催化剂是载钯活性炭。

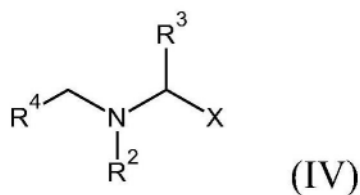
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该溶剂包括质子溶剂和/或包含醚部分的非质子溶剂。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中, 该溶剂是脂肪醇或脂肪醇和水的混合物。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 该溶剂是体积比在1:1至4:1范围内的脂肪醇、特别是乙醇和水的混合物。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该具有通式 (II) 的醛和/或该具有通式 (III) 的氨基化合物是生物基化合物。

12. 一种表面活性剂组合物, 该表面活性剂组合物包含: 如权利要求1至4中任一项所定义的具有通式 (I) 的表面活性剂或其盐, 其量为相对于该表面活性剂组合物的重量至少90wt.-%; 以及具有通式 (IV) 的化合物



或其盐, 其量为相对于该表面活性剂组合物的重量0.01至5.0wt.-%,

其中X、 R^2 和 R^3 如上所定义; 并且 R^4 选自 C_{10} - C_{34} -烷基和 C_{10} - C_{34} -烯基, 前提是 R^4 中的碳原子数不同于该具有通式 (I) 的表面活性剂的 R^1 中的碳原子数。

13. 一种化合物, 该化合物选自

- (2S, 4R) -N-正壬基-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,
- (2S, 4R) -1-(2-乙基己基)-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,
- (2S, 4R) -1-(3,7-二甲基辛基)-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,
- (3,7-二甲基辛基)-L-脯氨酸,
- N-正壬基-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,
- N-(2-乙基己基)-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,
- N-(3,7-二甲基辛基)-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,
- 1-(3,7-二甲基辛基)哌啶-2-甲酸,
- N-(3,7-二甲基辛基)-N-甲基甘氨酸,
- 2-((2-乙基己基)(甲基)氨基)乙烷-1-磺酸,
- 2-((3,7-二甲基辛基)(甲基)氨基)乙烷-1-磺酸,
- N-(2-乙基己基)-N-甲基丙氨酸,
- N-(3,7-二甲基辛基)-N-甲基丙氨酸,
- N-正壬基-L-亮氨酸,

- N-正壬基-L-异亮氨酸,
- 2-(壬基甲基氨基)乙磺酸;以及
- N-正壬基-L-谷氨酸。

14. 一种组合物,该组合物包含至少一种根据权利要求13所述的化合物。

15. 根据权利要求14所述的化合物或根据权利要求12或13所述的组合物作为表面活性剂的用途。

用于生产表面活性剂的方法

[0001] 本发明涉及一种用于生产表面活性剂的方法。本发明进一步涉及表面活性剂,以及表面活性剂组合物的各个实施例。

[0002] 表面活性剂是降低两相之间,特别是两种液体之间的表面张力的化合物。表面活性剂通常是有机两亲性化合物,即包含疏水基团和亲水基团两者的化合物。此类化合物可用作例如洗涤剂、润湿剂、发泡剂、乳化剂和分散剂。

[0003] 基于N-烷基氨基酸的表面活性剂已经显示出作为两性表面活性剂的前景。这些表面活性剂具有氨基酸作为极性两性离子首基。基于N-烷基氨基酸的表面活性剂展现出低临界胶束浓度(CMC)并且在CMC下提供低表面张力值。

[0004] 作为商品,表面活性剂是大规模生产的,并且迫切需要开发获得环境友好的并且完全生物基的替代物的直接可持续的催化方法,尤其是在生物基经济的背景下。尽管N-烷基氨基酸具有明显的潜力,但相对缺乏通过未保护的氨基化合物如 α -氨基酸的直接官能化获得这些化合物的选择性催化方法。

[0005] 通常, α -氨基酸的N-烷基化使用化学计量方法进行,如醛与络合盐的还原胺化,或与烷基卤的亲核取代。本领域中描述的一种方法包括脂肪醛与氨基酸在元素氢存在下的还原胺化。

[0006] 若干出版物描述了十二醛与L-脯氨酸或L-羟脯氨酸在载钯碳(Pd/C)存在下,在醇中,在室温下和在1巴氢气压力下的还原胺化,包括Yan等人,J.Sep.Sci.[分离科学杂志]2017,40,1834-1842,Tanimura等人,J.Chromatogr.[色谱杂志]1984,284,285-288,Tanimura等人,Anal.Chem.[分析化学]1984,56,1152-1155,Tong等人,J.Sep.Sci.[分离科学杂志]2018,41,1479-1488和Cussler等人,Am.Inst.Chem.Eng.[美国化学工程师协会]1992,38,10,1493-1498。

[0007] Joly等人,J.Chem.Soc.Perkin Trans.2[化学会志柏尔金汇刊2]2001,998-1004描述了十二醛与L-脯氨酸或L-羟脯氨酸在Pd/C存在下和在醇溶剂中在室温和50巴氢气压力下的还原胺化。

[0008] US2019/0218170 A1描述了用于生产表面活性剂的支链三烷基胺前体。描述了许多起始材料,包括2-乙基己醛和肌氨酸,以及用于获得前体的广泛条件。

[0009] FR 2 469 395 A1提及了十二醛与哌啶酸在Pd/C存在下,在1巴氢气和50℃至55℃下,在体积比为大约5比1的乙醇和水存在下的还原胺化。它是实验室合成的实例,使用非常稀的反应混合物,不容易适合工业放大。

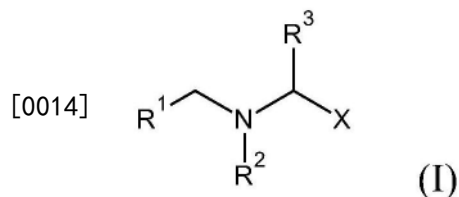
[0010] 未保护的氨基酸的选择性N-烷基化仍然具有挑战性。大多数氨基酸在非极性有机溶剂中具有有限的溶解度,并且它们的两性离子特征使得这些底物对pH和碱性或酸性试剂的变化敏感。

[0011] 有机进料底物的还原胺化可以在合适的溶剂中发生。适当选择的溶剂可以确保进料底物和胺化产物的溶解度。另外,溶剂可以为此类还原胺化反应带来优点,如改进的氢溶解度、降低的反应混合物粘度、改进的混合效率、改进的热传递、或有限的不希望的副产物形成。然而,高度稀释的反应混合物导致差的时空产率,这使得该方法在经济上是无吸引力

的。在高度浓缩的反应混合物的情况下,溶剂的益处可能最小化,例如试剂可能不充分混合。此外,可能存在有机进料底物或其还原胺化产物堵塞或“遮蔽”催化剂而使氢不能接近,从而减慢还原胺化的趋势。如果存在的一种或多种物质,无论是有机进料底物或其还原胺化产物,是微溶的或以其他方式强烈吸收或吸附在催化剂表面上,并且由此防止氢分子接近活性催化位点,则将发生催化剂的此类“遮蔽”。

[0012] 进一步仍然需要在环境有益的条件以下以高产率提供表面活性剂,特别是使用生物可再生的起始材料,即天然可获得的、通过生物方法可获得的、和/或从天然可获得的材料通过化学方法可获得的材料。此外,需要新颖的表面活性剂。

[0013] 本发明提供了一种用于生产以下的方法:具有通式(I)的表面活性剂



[0015] 或其盐,其中

[0016] X选自COOH和CH₂SO₃H;

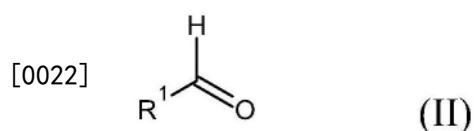
[0017] R¹选自C₅-C₁₇-烷基和C₅-C₁₇-烯基;

[0018] R²选自氢、C₁-C₄-烷基和CH₂PO₃H₂;

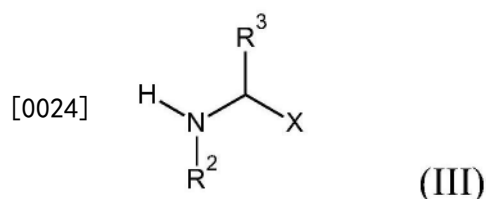
[0019] R³选自氢和C₁-C₈-烷基,其中C₁-C₈-烷基可选地被一个或多个选自羟基、氨基、C₁-C₈-烷基氨基、羧基、C₁-C₈-烷基羧酸酯基、C₁-C₈-烷基酰胺基、硫基、C₁-C₈-烷基硫基、胍基和可选地被羟基取代的芳族基的取代基取代;

[0020] 或其中R²和R³与R²所结合的氮原子和R³所结合的碳原子一起形成5元或6元杂环,其可选地被羟基取代,

[0021] 该方法包括以下的还原胺化:具有通式(II)的醛



[0023] 与具有通式(III)的氨基化合物



[0025] 或其盐,其中R²、R³和X如上所定义;

[0026] 在分子氢和包含元素周期表第10族元素的非均相催化剂存在下;

[0027] 其中该还原胺化在进料操作中进行,其中提供了该具有通式(III)的氨基化合物,并且将该具有通式(II)的醛计量加入其中;并且

[0028] 其中该还原胺化

[0029] -在至少1绝巴,优选在大于1绝巴至小于50绝巴范围内的分子氢压力下;

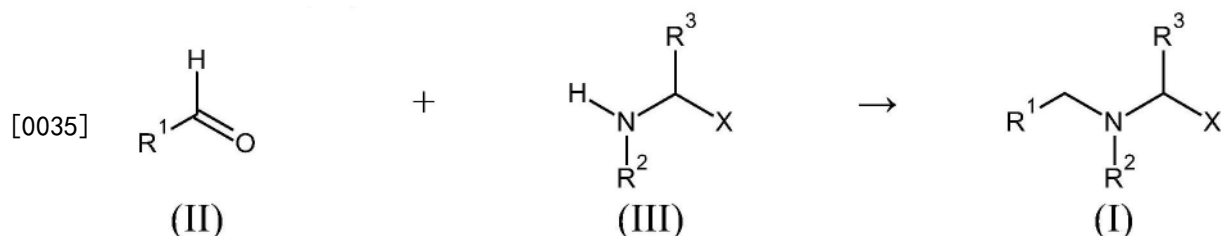
[0030] -在至少25℃的温度下;以及

[0031] 在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数δ的溶剂中,在小于7.0L/kg的溶剂稀释比下进行,该溶剂稀释比是溶剂的总体积与该具有通式(II)的醛和该具有通式(III)的氨基化合物的总重量之比。

[0032] 如本文使用的术语溶剂稀释比是指溶剂的总体积与具有通式(II)的醛和具有通式(III)的氨基化合物的总重量之比。术语“溶剂的总体积”包括溶剂的初始体积以及在还原胺化过程中添加的溶剂体积。在还原胺化过程中添加的溶剂体积是例如在进料操作过程期间计量加入的反应物溶液中包含的溶剂体积。当溶剂由不同溶剂的混合物构成时,混合物的体积可以小于各种溶剂的体积的总和。这种现象被称为“体积收缩”。例如,当溶剂由脂肪醇和水构成时,它可能发生。应理解,“溶剂的总体积”考虑了体积收缩。

[0033] 该方法允许在温和的反应条件下和在有限的反应体积下的高产率。此外,具有式(II)的醛和具有式(III)的氨基化合物通常是天然可获得的,通过生物方法可获得的,和/或从天然可获得的材料通过化学方法可获得的。总体上,该方法因此允许以环境友好的方式获得表面活性剂。

[0034] 用于生产具有通式(I)的表面活性剂的方法包括具有通式(II)的醛与具有通式(III)的氨基化合物或其盐的还原胺化:



[0036] X选自COOH、CH₂SO₃H和COONa。优选地,X是COOH。

[0037] R¹选自C₅-C₁₇-烷基和C₅-C₁₇-烯基,并且可以是直链或支链的。当R¹是烯基时,R¹可以是单不饱和或多不饱和的。R¹优选地选自C₇-C₁₅-烷基和C₇-C₁₅-烯基,更优选地选自C₇-C₁₃-烷基和C₇-C₁₃-烯基,最优选地选自C₇-C₁₁-烷基和C₇-C₁₁-烯基。

[0038] 在优选的实施例中, R¹是C₈-、C₉-或C₁₁-烷基, 尤其是C₈-或C₁₁-烷基; 或R¹是C₉-C₁₇-烯基, 特别是C₉-烯基。

[0039] 具有通式(II)的醛是脂肪醛。合适的具有通式(II)的醛包括辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、十四醛、十六醛、2-乙基己醛和柠檬醛,特别是柠檬醛、十二醛和十四醛。柠檬醛被理解为两种几何异构体,尤其是香叶醛(柠檬醛A)和橙花醛(柠檬醛B)的混合物。

[0040] R²可以选自氢、C₁-C₄-烷基(其可以是直链或支链的)和CH₂PO₃H₂。优选地,C₁-C₄-烷基是乙基或甲基,特别是甲基。

[0041] R³可以选自氢和可选地取代的C₁-C₈-烷基(其可以是直链或支链的)。优选地,C₁-C₈-烷基是可选地取代的C₁-C₆-烷基或可选地取代的C₁-C₄-烷基,特别是可选地取代的甲基、可选地取代的乙基、可选地取代的正丙基或可选地取代的正丁基。

[0042] 在优选的实施例中, R²是氢或甲基并且R³是可选地取代的C₁-C₄-烷基。

[0043] R³可选地被一个或多个选自羟基、氨基、C₁-C₈-烷基氨基、羧基、C₁-C₈-烷基羧酸酯基、C₁-C₈-烷基酰胺基、巯基、C₁-C₈-烷硫基、胍基和芳族基如吡啶基或咪唑基的取代基取代,其中芳族基可选地被羟基取代。

[0044] 在另一个实施例中, R²和R³与R²所结合的氮原子和R³所结合的碳原子一起形成5元

或6元杂环,如吡咯烷基或哌啶基。杂环可以是饱和或不饱和的,优选饱和的。杂环可选地被羟基取代。

[0045] 合适的具有通式(III)的氨基化合物包括蛋白原性氨基酸,如丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、天冬酰胺、半胱氨酸、硒代半胱氨酸、甘氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、赖氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸,特别是脯氨酸;以及非蛋白原性氨基酸、氨基酸衍生物和氨基酸类似物,如草甘膦、羟脯氨酸、哌啶酸、吡咯赖氨酸、鸟氨酸、肉碱、 β -N-甲基氨基-丙氨酸、N-甲基-丙氨酸、肌氨酸、牛磺酸和N-甲基牛磺酸,特别是N-甲基牛磺酸、N-甲基-丙氨酸和肌氨酸。

[0046] 表面活性剂可以是具有通式(I)的非离子化合物,内(两性离子)盐,或具有通式(I)的化合物的外盐。具有通式(III)的氨基化合物可以是非离子化合物或具有通式(III)的化合物的外盐。尽管式(I)和(III)中的部分X的酸基团以其未解离的形式示出,并且携带 R^2 的氮原子以其未质子化的形式示出,应理解,在本方法中获得的反应产物可以是内(两性离子)盐,其中酸基团被解离并且携带负电荷,并且氮原子被质子化并且携带正电荷。然而,还有可能所述基团中的仅一个是带电的并且这种电荷占主导,这通过抗衡离子来补偿。这些“外盐”可以在酸性或碱性条件下获得。对于酸性和碱性可选的取代基,情况也是如此。

[0047] 在一个实施例中,该方法包括用酸或碱,特别是酸中和具有通式(I)的表面活性剂。因此,获得了具有通式(I)的表面活性剂的外盐。在另一个实施例中,具有通式(III)的氨基化合物是外盐。在这个实施例中,具有通式(I)的外盐是通过与具有通式(II)的醛反应直接获得的。

[0048] 酸可以选自有机酸和无机酸。合适的无机酸包括盐酸、硫酸、氨基硫酸和磷酸。优选地,无机酸选自盐酸和硫酸。

[0049] 合适的有机酸包括羧酸、磺酸、碳酸、有机膦酸和氨基酸。优选地,有机酸选自羧酸,最优选地选自甲酸、乙酸、草酸、丙酸、羟基丙酸、乳酸、苹果酸、马来酸、琥珀酸、酒石酸、乌头酸、柠檬酸和谷氨酸。

[0050] 碱可以选自金属氢氧化物和胺。合适的金属氢氧化物包括碱金属,特别是氢氧化钠和氢氧化钾。氢氧化钠是特别优选的。合适的胺包括氨;脂肪胺,如单甲胺、二甲胺、单乙胺、二乙胺、单丙胺、二丙胺、癸胺、十二烷胺和十四烷胺;烷醇胺,如乙醇胺和二乙醇胺;和赖氨酸。在碱性条件下获得的外盐通常在较高pH值下显示出改进的溶解度。

[0051] 具有通式(I)的胺表面活性剂的中和典型地在室温(即25°C)下并且在大气压下进行。中和典型地在溶剂(优选如上所述的溶剂)中进行。中和的反应产物可以通过典型的手段纯化,如蒸发溶剂以获得粗材料,该粗材料可以通过例如重结晶进一步纯化。

[0052] 具有通式(II)的醛的总量与具有通式(III)的氨基化合物的总量的摩尔比优选在0.8:1至1.3:1、更优选0.9:1至1.2:1、最优选0.95:1至1.15:1的范围内。

[0053] 还原胺化在包含元素周期表第10族元素的非均相催化剂存在下进行。第10族元素可以选自镍(Ni)、钯(Pd)和铂(Pt)。优选地,第10族元素选自镍(Ni)和钯(Pd),特别是钯(Pd)。

[0054] 金属可以按原样使用,或者另外施用于载体。优选的载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆和活性炭。给予特别优选的是负载型金属。优选的载体是活性炭、氧化铝和二氧化钛。非常特别优选的载体是活性炭。非常尤其优选的氢化催化剂是载钯活性炭。

[0055] 在优选的实施例中,非均相催化剂选自雷尼镍和载钯活性炭,特别是载钯活性炭(Pd/C)。当非均相催化剂是载钯活性炭时,催化剂可以包括粘合剂,如聚四氟乙烯(PTFE)。

[0056] 催化剂典型地以相对于具有通式(III)的氨基化合物的重量以第10族元素计算的至多2.5wt.-%,如0.01至2.5wt.-%、优选0.01至1.5wt.-%、更优选0.01至1.5wt.-%,例如0.3至1.2wt.-%或0.5至1.1wt.-%的量存在。因此,本发明的方法要求相对低量的催化剂。

[0057] 还原胺化在至少1绝巴、优选在至少1绝巴至小于50绝巴、特别是大于1绝巴至小于50绝巴范围内的分子氢压力下进行。优选地,分子氢压力在3至30绝巴、更优选3至25绝巴、最优选4至21绝巴范围内。大于1绝巴的分子氢压力允许有利的低反应时间,因此提高了该方法的效率。

[0058] 另一方面,如果分子氢压力太高,则醛被还原成相应的醇,而不是参与还原胺化。相应的醇尤其难以从反应混合物中分离。因此,在所述范围内的分子氢压力下工作允许该方法的高选择性和高效率。

[0059] 还原胺化在至少25℃的温度下进行。优选地,温度在25℃至120℃、更优选30℃至90℃、最优选40℃至50℃范围内。在此范围内的温度允许还原胺化反应在温和条件下以足够的速率进行。

[0060] 还原胺化在具有在18至38MPa^{1/2}范围内、优选在30至37MPa^{1/2}范围内、更优选31至37MPa^{1/2}、最优选32至35MPa^{1/2}的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂存在下进行。发现具有在此范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂允许起始材料和所获得的表面活性剂二者的高溶解度。溶剂可以呈单一溶剂或两种或更多种溶剂的混合物的形式。希尔德布兰德溶解度参数 δ 提供了化合物之间相互作用程度的数值估计,并因此用作溶解度的指标。具有相似 δ 值的化合物可能是可混溶的。

[0061] 希尔德布兰德溶解度参数 δ 在文献中是众所周知的。下表提供了来自Barton, Allan F.M. (1983), Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters[溶解度参数和其他内聚参数手册],CRC出版社的示例性溶剂及其希尔德布兰德溶解度参数。

[0062]

溶剂	δ [MPa ^{1/2}]
正戊烷	14.4
正己烷	14.9
正庚烷	15.3
二乙醚	15.4
正十二烷	16.0
环己烷	16.8
二甲苯	18.2
乙酸乙酯	18.2
甲苯	18.3
四氢呋喃	18.5
苯	18.7
氯仿	18.7
甲基乙基酮	19.3
丙酮	19.7
二氯乙烷	20.2
二氯甲烷	20.2
吡啶	21.7
吗啉	22.1

[0063]

溶剂	δ [MPa ^{1/2}]
二甲基甲酰胺	24.7
正丙醇	24.9
乙醇	26.2
二甲亚砜	26.4
正丁醇	28.7
甲醇	29.7
丙二醇	30.7
乙二醇	34.9
甘油	36.2
水	48.0

[0064] 溶剂混合物的希尔德布兰德溶解度参数 δ 可以通过将各种溶剂的希尔德布兰德值按体积计进行平均来确定。例如,两份乙醇和一份水的混合物的希尔德布兰德溶解度参数可以计算为:

[0065] $\delta = ((2 \times 26.2 \text{ MPa}^{1/2} + 48.0 \text{ MPa}^{1/2}) / 3) = 33.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 。

[0066] 选择具有在以上范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂确保溶剂具有适合于具有通式(III)的氨基化合物的溶解度特征,并且还原胺化反应以足够的速率进行。

[0067] 在优选的实施例中,溶剂包括质子溶剂和/或包含醚部分的非质子溶剂,特别是质子溶剂。质子溶剂应理解为能够例如通过O-H或N-H键,典型地通过氢键将质子(H^+)提供给溶质的溶剂。非质子溶剂不能将质子提供给溶质。

[0068] 优选地,溶剂包括至少一种选自水和脂肪醇的质子溶剂。优选的脂肪醇包括甲醇、乙醇和异丙醇,特别是乙醇。更优选地,溶剂包含脂肪醇或脂肪醇和水的混合物。在优选的实施例中,溶剂是体积比在1:1至4:1、优选1.25:1至3:1、最优选1.5:1至2:1范围内的脂肪醇和水的混合物。在特别优选的实施例中,溶剂是体积比在1:1至4:1、优选1.25:1至4:1、更优选1.5:1至2:1、最优选1.5:1至2:1范围内的乙醇和水的混合物。体积比应理解为涉及混合之前的各种溶剂体积的比率,即,忽略混合时可能发生的任何体积收缩。

[0069] 在另一个实施例中,溶剂包括至少一种包含醚部分的非质子溶剂,如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷或四氢吡喃,特别是四氢呋喃。在一个实施例中,溶剂是四氢呋喃。

[0070] 在另外的实施例中,溶剂包括至少一种包含醚部分的非质子溶剂和至少一种质子溶剂。例如,溶剂可以包含四氢呋喃与至少一种质子溶剂、特别是水或醇的混合物。在优选的实施例中,溶剂是四氢呋喃与水或乙醇的混合物,特别是四氢呋喃与水的混合物。

[0071] 还原胺化在小于7.0L/kg、优选至多4.5L/kg、更优选至多2.5L/kg的溶剂稀释比下进行。典型地,还原胺化在1.0至小于7.0L/kg、优选1.0至4.5L/kg、更优选1.0至2.5L/kg的溶剂稀释比下进行。在此范围内的具有通式(II)的醛和具有通式(III)的氨基化合物的浓度允许氨基化合物与醛以高选择性高效地反应。更稀释的反应混合物导致差的时空产率,而在太高浓缩的反应混合物的一些情况下,可能使溶剂的益处最小化。

[0072] 在一个实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行。

[0073] 在另外的实施例中,还原胺化在3至25绝巴、优选4至21绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行。

[0074] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在30℃至90℃、更优选40至50℃范围内的温度下,以及在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行。

[0075] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在具有在30至37MPa^{1/2}、优选31至37MPa^{1/2}、更优选32至35MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行。

[0076] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至4.5L/kg、优选1.0至2.5L/kg的溶剂稀释比下进行。

[0077] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行,其中溶剂是体积比为1:1至

4:1、优选1.25:1至3:1、最优选1.5:1至2:1的脂肪醇(特别是乙醇)和水的混合物。

[0078] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在具有在18至38MPa^{1/2}范围内的希尔德布兰德溶解度参数 δ 的溶剂中,在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行,其中非均相催化剂以相对于具有通式(III)的氨基化合物的总量以第10族元素部分计算的至多2.5wt.-%,如0.01至2.5wt.-%,优选0.01至1.5wt.-%,更优选0.01至1.5wt.-%,例如0.3至1.2wt.-%或0.5至1.2wt.-%的量存在。

[0079] 在另外的实施例中,还原胺化在3至30绝巴范围内的分子氢压力下,在25℃至120℃范围内的温度下,以及在1.0至7.0L/kg的溶剂稀释比下进行,其中溶剂是脂肪醇和水,特别是乙醇和水的混合物,其体积比为1:1至4:1、优选1.25:1至3:1、最优选1.5:1至2:1,并且其中非均相催化剂以相对于具有通式(III)的氨基化合物的总量以第10族元素部分计算的至多2.5wt.-%,如0.01至2.5wt.-%,优选0.01至1.5wt.-%,更优选0.01至1.5wt.-%,例如0.3至1.2wt.-%或0.5至1.2wt.-%的量存在。

[0080] 本发明的方法可以在适合于将分子氢压力维持在所希望的范围内和在所希望的溫度下的任何反应器(如高压釜)中进行。

[0081] 本发明的方法在进料操作中进行,其中提供(即,最初装入)具有通式(III)的氨基化合物,并且将具有通式(II)的醛计量加入其中。应理解,提供具有通式(III)的氨基化合物还包括提供具有通式(III)的氨基化合物的溶液。同样地,将具有通式(II)的醛计量加入其中包括将具有通式(II)的醛的溶液计量加入其中。包含在具有通式(III)的氨基化合物的溶液中的溶剂和包含在具有通式(II)的醛的溶液中的溶剂一起构成在其存在下发生还原胺化的溶剂。包含在这两种溶液中的溶剂可以是相同或不同的。在后一种情况下,在其存在下发生还原胺化的溶剂将是溶剂的混合物。

[0082] 通常,具有通式(II)的醛以恒定的进料速率添加。这允许避免不希望的副反应。因此,一方面,抑制醛还原为相应的醇,以更高的选择性获得具有通式(I)的表面活性剂并且避免去除难以分离的相应的醇。另一方面,避免了醛与其自身形成醛二聚体的羟醛缩合。这再次允许更高的选择性并且此外抑制了具有不太有利特性的基于二聚体的表面活性剂的形成。

[0083] 在本发明的方法中获得的反应产物可以通过典型的手段纯化,如过滤反应混合物以去除非均相催化剂并且随后从滤液中蒸发溶剂以获得粗材料。为了在过滤之前使所获得的反应混合物中的反应产物完全溶解,可以添加合适的额外的溶剂,特别是乙醇。可以通过例如重结晶来进一步纯化粗材料。

[0084] 在一个实施例中,具有通式(II)的醛和/或具有通式(III)的氨基化合物是生物基化合物。在这个实施例中,该方法允许以特别环境友好的方式获得表面活性剂。

[0085] 使用放射性碳和同位素质谱分析,可以确定材料的生物基含量。例如,ASTM国际建立了一种用于评估材料的生物基含量的标准方法。ASTM方法被指定为ASTM-D6866。

[0086] 应用ASTM-D6866来确定材料的“生物基含量”建立在与放射性碳定年相同的概念上,但不使用年龄方程。通过推导出未知样品中的放射性碳(¹⁴C)的量与当今参考标准中的放射性碳的量的比率来进行分析。该比率报告为百分比,其单位是“pMC”(现代碳百分比)。如果被分析的材料是当今的放射性碳和化石碳(不含放射性碳)的混合物,则获得的pMC值与样品中存在的生物质材料的量直接相关。

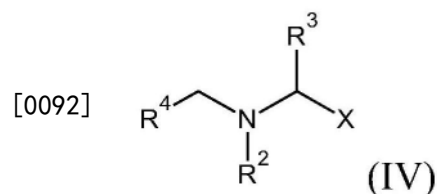
[0087] 用于放射性碳定年的当今参考标准是使用大约相当于公元1950年的已知放射性碳含量的NIST标准。选择公元1950是因为它代表了在通过每次爆炸将大量的过量放射性碳(称为“炸弹碳”)引入大气中的热核武器试验之前的时间。公元1950参考值表示为100pMC。

[0088] 关于确定材料是否是生物基的材料评估的进一步细节可以例如在WO 2007/095262A2中找到。

[0089] 具有通式(I)的表面活性剂优选地是至少部分可生物降解的。根据OECD 301,在28天内,生物降解优选是至少20%、更优选至少60%(基于总固体含量,所有百分比以wt.-%计)。

[0090] 据信,虽然本方法允许避免醛与其自身形成醛二聚体的不利地高程度的羟醛缩合,并且因此允许更高的选择性,但不能完全避免二聚。现在已经发现,少量的基于二聚体的表面活性剂对重要的表面活性剂特性(如泡沫体积、润湿时间、表面张力和接触角)具有有利的影响。

[0091] 因此,本发明进一步提供了一种表面活性剂组合物,该表面活性剂组合物包含:如上所定义的具有通式(I)的表面活性剂或其盐,其量为相对于该表面活性剂组合物的重量至少90wt.-%;以及具有通式(IV)的化合物



[0093] 或其盐,其量为相对于该表面活性剂组合物的重量0.01至5.0wt.-%,

[0094] 其中X、R²和R³如上所定义;并且R⁴选自C₁₀-C₃₄-烷基和C₁₀-C₃₄-烯基,前提是R⁴中的碳原子数不同于该具有通式(I)的表面活性剂的R¹中的碳原子数,其中R⁴中的碳原子数优选大于该具有通式(I)的表面活性剂中的R¹中的碳原子数,例如是该具有通式(I)的表面活性剂中的R¹中的碳原子数的两倍;

[0095] 其中该具有通式(IV)的化合物优选地通过如上所定义的从具有式(II)的醛的自羟醛缩合获得的醛二聚体和如上所定义的具有通式(III)的氨基化合物的还原胺化获得。

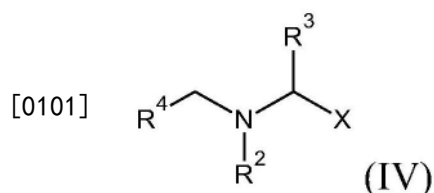
[0096] 在一个实施例中,表面活性剂组合物包含相对于表面活性剂组合物的重量0.01至4.5wt.-%、优选0.05至4.5wt.-%、更优选0.1至4.0wt.-%、最优选0.5至3.0wt.-%的量的具有通式(IV)的化合物。

[0097] 在一个实施例中,表面活性剂组合物包含相对于表面活性剂组合物的重量至少93wt.-%、优选至少94wt.-%、更优选至少95wt.-%、如至少96wt.-%或至少97wt.-%的量的具有通式(I)的表面活性剂。

[0098] 表面活性剂组合物可以进一步包含本发明的方法的副产物,如未反应的起始材料或副产物,例如醇。优选地,表面活性剂组合物包含小于5wt.-%、更优选小于4wt.-%、最优选小于3wt.-%的除了具有通式(I)的表面活性剂和具有通式(IV)的化合物之外的化合物。

[0099] 优选地,表面活性剂组合物是根据本发明的方法获得的。表面活性剂组合物可以与另外的组分混合以便获得用于多种应用的表面活性剂,包括洗涤剂,如以下详细描述。

[0100] 在另一个实施例中,本发明进一步提供了一种表面活性剂组合物,该表面活性剂组合物包含如上所定义的具有通式(I)的表面活性剂或其盐以及具有通式(IV)的化合物



[0102] 或其盐,

[0103] 其中X、R²和R³如上所定义;并且R⁴选自C₁₀-C₃₄-烷基和C₁₀-C₃₄-烯基,前提是R⁴中的碳原子数不同于该具有通式(I)的表面活性剂的R¹中的碳原子数,其中R⁴中的碳原子数优选大于该具有通式(I)的表面活性剂中的R¹中的碳原子数,例如是该具有通式(I)的表面活性剂中的R¹中的碳原子数的两倍;

[0104] 其中具有通式(I)的表面活性剂及其盐的总量与具有通式(IV)的化合物及其盐的总量的重量比在15:1至10,000:1、优选20:1至1,000:1、更优选25:1至100:1、如25:1至75:1范围内;

[0105] 其中该具有通式(IV)的化合物优选地通过如上所定义的从具有式(II)的醛的自羟醛缩合获得的醛二聚体和如上所定义的具有通式(III)的氨基化合物的还原胺化获得。

[0106] 在本发明的方法中,获得了具有通式(I)的表面活性剂,以及少量的作为副产物的具有通式(IV)的化合物。优选地,包含在本发明的表面活性剂组合物中的具有通式(IV)的化合物衍生自在本发明的方法中使用的醛(II)的自羟醛缩合产物。具有通式(IV)的化合物可以通过例如重结晶从本发明的方法的粗反应产物以富集的形式获得。具有通式(I)的表面活性剂和具有通式(IV)的化合物的比例可以通过气相色谱法(在甲硅烷基化之后)或通过气相色谱-质谱法(GC-MS)来确定。

[0107] 此外,本发明提供了一种化合物,该化合物选自

[0108] - (2S,4R) -N-正壬基-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,

[0109] - (2S,4R) -1-(2-乙基己基)-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,

[0110] - (2S,4R) -1-(3,7-二甲基辛基)-4-羟基吡咯烷-2-甲酸,

[0111] - (3,7-二甲基辛基)-L-脯氨酸,

[0112] -N-正壬基-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,

[0113] -N-(2-乙基己基)-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,

[0114] -N-(3,7-二甲基辛基)-N-(膦酰基甲基)甘氨酸,

[0115] -1-(3,7-二甲基辛基)哌啶-2-甲酸,

[0116] -N-(3,7-二甲基辛基)-N-甲基甘氨酸,

[0117] -2-((2-乙基己基)(甲基)氨基)乙烷-1-磺酸,

[0118] -2-((3,7-二甲基辛基)(甲基)氨基)乙烷-1-磺酸,

[0119] -N-(2-乙基己基)-N-甲基丙氨酸,

[0120] -N-(3,7-二甲基辛基)-N-甲基丙氨酸,

[0121] -N-正壬基-L-亮氨酸,

[0122] -N-正壬基-L-异亮氨酸,

[0123] -2-(壬基甲基氨基)乙磺酸;以及

[0124] -N-正壬基-L-谷氨酸,

[0125] 或其盐。

[0126] 本发明的化合物可以通过本发明的方法获得。

[0127] 此外,本发明提供了一种组合物,该组合物包含至少一种本发明的化合物。

[0128] 本发明进一步提供了本发明的化合物或本发明的组合物作为表面活性剂的用途。本发明的表面活性剂和组合物(应理解为包括本发明的表面活性剂组合物)可以在多种应用中用作表面活性剂,包括洗涤剂如颗粒状衣物洗涤剂、液体衣物洗涤剂、液体餐具洗涤剂;以及用于各种配制品如多用途清洁剂、液体皂、洗发剂、淋浴凝胶和液体精练剂中。此外,本发明的化合物和组合物可以用作机构和工业清洁配制品如厨房清洁剂、工业衣物洗涤剂、车辆清洁剂和消毒清洁剂中的表面活性剂。此外,本发明的化合物和组合物可以用作农用化学品配制品如杀有害生物配制品中的辅助剂。

[0129] 本发明的化合物和组合物特别用作洗涤剂,尤其是衣物洗涤剂和手动餐具洗涤产品中的表面活性剂。这些通常包含除本发明的一种或多种化合物之外的许多组分。该组合物典型地包含相对于组合物的重量总量为0.1至15wt.-%的本发明的一种或多种化合物。典型的组合物是专家已知的。

[0130] 衣物洗涤剂典型地包括阴离子型、非离子型、两性型或阳离子型的其他表面活性剂;助洗剂,如磷酸盐、氨基羧酸盐和沸石;有机共助洗剂,如聚羧酸盐;漂白剂及其活化剂;泡沫控制剂;酶;防变灰剂;光学增亮剂;以及稳定剂。

[0131] 液体衣物洗涤剂通常包含与颗粒状衣物洗涤剂相同的组分,但通常含有更少的助洗剂。此外,液体洗涤剂配制品经常包含助水溶性物质。多用途清洁剂可以包含其他表面活性剂、助洗剂、泡沫抑制剂、助水溶剂和增溶剂醇。

[0132] 助洗剂可以以按重量计高达90%、优选按重量计约5%至35%的量包含,以增强清洁作用。常见的无机助洗剂的实例是磷酸盐、聚磷酸盐、碱金属碳酸盐、硅酸盐和硫酸盐。有机助洗剂的实例是聚羧酸盐、氨基羧酸盐如乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸盐、羟基羧酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐以及取代和未取代的链烷二羧酸和多元羧酸。

[0133] 另一种类型的助洗剂(可用于颗粒状洗衣剂和助洗液体洗衣剂)包括能够例如通过离子交换过程降低水硬度的各种基本上不溶于水的材料。特别地,络合硅铝酸钠(被称为A型沸石)可用于此目的。

[0134] 衣物洗涤剂还可以含有漂白剂,例如过化合物,如过硼酸盐、过碳酸盐、过硫酸盐和有机过氧酸。含有过化合物的配制品还可以含有稳定剂,如硅酸镁、乙二胺四乙酸钠或膦酸的钠盐。此外,漂白活化剂可以用于在较低洗涤温度下增加无机过酸盐的效率。特别用于此目的是取代的羧酸酰胺,例如四乙酰乙二胺,取代的羧酸,例如异壬氧基苯磺酸盐和氰氨基钠。

[0135] 合适的助水溶性物质的实例是苯、甲苯和二甲苯磺酸的碱金属盐;甲酸、柠檬酸和琥珀酸的碱金属盐,尿素,单-、二-和三乙醇胺。增溶剂醇的实例是乙醇、异丙醇、单-或聚乙二醇、单丙二醇和醚醇。

[0136] 泡沫控制剂的实例是高分子量脂肪酸皂、石蜡烃和含硅消泡剂。特别地,其上吸附有硅的疏水性二氧化硅颗粒是这些衣物洗涤剂配制品中的高效泡沫控制剂。

[0137] 在衣物洗涤剂中有效的已知酶的实例尤其是蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、甘露聚糖酶和脂肪酶。给予优选的是在洗涤剂的设计条件下具有其最佳性能的酶。

[0138] 文献中描述了许多荧光增白剂。对于衣物洗涤剂配制品,二氨基芪二磺酸盐和取

代的二苯乙烯基联苯的衍生物是特别合适的。

[0139] 作为防变灰剂,优选使用具有有机性质的水溶性胶体。实例是水溶性聚阴离子聚合物如丙烯酸和马来酸的聚合物和共聚物,纤维素衍生物如羧甲基纤维素、甲基-和羟乙基纤维素。

[0140] 除了上述其他表面活性剂和其他洗涤剂组合物组分中的一种或多种之外,衣物洗涤剂组合物典型地包含一种或多种惰性组分。例如,液体洗涤剂组合物的余量典型地是惰性溶剂或稀释剂,最常见的是水。

[0141] 除了在本发明的方法中获得的化合物之外,手动餐具洗涤产品可以包含阴离子型、非离子型、两性型或阳离子型的其他表面活性剂;溶剂;二胺;羧酸或其盐;聚合物泡沫稳定剂;酶;助洗剂;香料;和/或螯合剂。

[0142] 合适的溶剂包括二醇、聚合二醇及其混合物。优选的二醇包括丙二醇、1,2-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇和2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇。

[0143] 包含环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)基团的聚合二醇也可以包括在本发明中。这些材料是通过将环氧乙烷部分的嵌段添加到聚丙二醇链的末端形成的。优选的聚合二醇是平均分子量在1,000至5,000g/mol范围内的聚丙二醇。当存在聚合二醇时,可能有益的是包括二醇和/或碱金属无机盐,如氯化钠,以便获得令人满意的物理稳定性。用于提供物理稳定性的二醇的合适的量是在以上发现的范围内的量。

[0144] 另外合适的溶剂包括具有4至14个碳原子、优选6至12个碳原子的二醇或烷氧基化二醇、醚和二醚,芳族醇,烷氧基化芳族醇,脂肪族支链醇,烷氧基化脂肪族支链醇,直链 C_1 - C_5 醇,烷氧基化直链 C_1 - C_5 醇, C_8 - C_{14} 烷基和环烷基烃和卤代烃, C_6 - C_{16} 二醇醚及其混合物。

[0145] 合适的烷氧基化二醇是甲氧基十八烷醇和/或乙氧基乙氧基乙醇。合适的芳族醇包括苯甲醇。合适的脂肪族支链醇包括2-乙基丁醇和/或2-甲基丁醇。合适的烷氧基化脂肪族支链醇包括1-甲基丙氧基乙醇和/或2-甲基丁氧基乙醇。合适的直链 C_1 - C_5 醇包括甲醇、乙醇和/或丙醇。

[0146] 手动餐具洗涤组合物典型地包含基于组合物的总重量0.01至20wt.-%的溶剂。溶剂可以与水性液体载体如水结合使用,或者它们可以在不存在任何水性液体载体的情况下使用。

[0147] 手动餐具洗涤组合物可以进一步包含一种或多种二胺。

[0148] 该组合物优选包含基于组合物的总重量0.1至15wt.-%的至少一种二胺。

[0149] 合适的二胺包括其中pK1和pK2在8.0至11.5范围内的有机二胺,如1,3-双(甲胺)-环己烷(pKa=10至10.5)、1,3-丙二胺(pK1=10.5;pK2=8.8)、1,6-己二胺(pK1=11;pK2=10)、1,3-戊二胺(pK1=10.5;pK2=8.9)、2-甲基-1,5-戊二胺(Dytek A)(pK1=11.2;pK2=10.0)。本文提及的pKa值可以从文献中获得,如从Smith和Martel的“Critical Stability Constants:Volume 2,Amines[临界稳定常数:第2卷,胺]”,普伦姆出版社(Plenum Press),纽约和伦敦,1975中。二胺的pKa是在25°C下在全水溶液中并且对于在0.1至0.5M之间的离子强度指定的。

[0150] 其他优选的材料是具有两个伯氨基的伯二胺,其中亚烷基间隔基范围为 C_4 至 C_8 。

[0151] 根据本发明的组合物可以包含直链或环状羧酸或其盐。当酸或其盐存在并且是直链的时,它优选地包含1至6个碳原子,而当酸是环状的时,它优选地包含大于3个碳原子。羧

酸或其盐的直链或环状含碳链可以被选自由羟基,酯,醚,具有1至6个、更优选1至4个碳原子的脂肪族基团及其混合物组成的组的取代基取代。

[0152] 优选的羧酸是选自由水杨酸、马来酸、乙酰水杨酸、3-甲基水杨酸、4-羟基间苯二甲酸、二羟基富马酸、1,2,4-苯三羧酸、戊酸及其盐和其混合物组成的组的那些。当羧酸以盐形式存在时,盐的阳离子优选地选自碱金属、碱土金属、单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺及其混合物。

[0153] 羧酸或其盐优选地以基于组合物的总重量0.1%至5wt.-%的量存在。

[0154] 该组合物可以包含聚合物泡沫稳定剂。这些聚合物泡沫稳定剂提供了延长的泡沫体积和泡沫持续时间,而不牺牲液体洗涤剂组合物的油脂去除能力。合适的聚合物泡沫稳定剂包括(N,N-二(C₁-C₈烷基)氨基)(C₁-C₈)烷基丙烯酸酯的均聚物;及其共聚物。

[0155] 聚合物泡沫稳定剂的分子量优选地在1,000至2,000,000g/mol、最优选20,000至500,000g/mol范围内。聚合物泡沫稳定剂可以以盐的形式存在,例如(N,N-二甲基氨基)烷基丙烯酸酯的柠檬酸盐、硫酸盐或硝酸盐。一种优选的聚合物泡沫稳定剂是(N,N-二甲基氨基)烷基丙烯酸酯。聚合物泡沫稳定剂优选地以基于组合物的总重量0.01%至15wt.-%的量存在。

[0156] 合适的助洗剂包括硅铝酸盐材料,硅酸盐,聚羧酸盐和脂肪酸,材料如乙二胺四乙酸盐,金属离子螯合剂如氨基聚膦酸盐,特别是乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸。尽管出于明显的环境原因不太优选,但也可以使用磷酸盐助洗剂。

[0157] 合适的聚羧酸盐助洗剂包括柠檬酸,优选以水溶性盐的形式,以及琥珀酸的衍生物。具体实例包括月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐、2-十四碳烯基琥珀酸盐。琥珀酸盐助洗剂优选地以其水溶性盐的形式使用,包括钠盐、钾盐、铵盐和烷醇铵盐。其他合适的聚羧酸盐是氧代二琥珀酸盐以及单琥珀酸酒石酸盐和二琥珀酸酒石酸盐的混合物,如US 4,663,071中所述。

[0158] 合适的脂肪酸助洗剂包括饱和和不饱和的C₁₀₋₁₈脂肪酸,以及相应的皂。优选的饱和物质在烷基链中具有12至16个碳原子。优选的不饱和脂肪酸是油酸。用于液体组合物的其他优选的助洗剂体系是基于十二碳烯基琥珀酸和柠檬酸。

[0159] 助洗剂优选地以基于组合物的总重量0.5%至50wt.-%、更优选5至25wt.-%的量存在。

[0160] 合适的酶包括选自纤维素酶、半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、葡糖淀粉酶、淀粉酶、脂肪酶、角质酶、果胶酶、木聚糖酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质酶、普鲁兰酶、单宁酶、戊聚糖酶、麦芽糖酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶或其混合物的酶。酶可以以基于组合物的总重量0.0001%至5wt.-%的活性酶的量存在。

[0161] 然后,优选的蛋白水解酶选自由 **Alcalase®** (诺和工业公司(Novo Industri A/S))、BPN'、蛋白酶A和蛋白酶B(杰能科公司(Genencor))及其混合物组成的组。蛋白酶B是最优选的。优选的淀粉酶包括 **TERMAMYL®**、**DURAMYL®**和描述于杰能科国际公司(Genencor International)的W0 9418314和诺和公司(Novo)的W0 9402597中的那些淀粉酶。

[0162] 合适的螯合剂包括铁和/或锰螯合剂。此类螯合剂可以选自由氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、多官能取代的芳族螯合剂及其混合物组成的组。合适的氨基羧酸盐包括乙二胺四乙

酸盐、N-羟乙基乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐和乙醇二甘氨酸、其碱金属盐、铵盐和取代铵盐、及其混合物。合适的氨基膦酸盐包括乙二胺四(亚甲基膦酸盐)。合适的多官能取代的芳族螯合剂包括二羟基二磺基苯,如1,2-二羟基-3,5-二磺基苯。

[0163] 螯合剂可以以基于组合物的重量0.00015%至15wt.-%的量存在。

[0164] 通过随后的实例进一步详细地描述了本发明。

[0165] 实例

[0166] 通用信息

[0167] 在25℃至90℃的温度下并且在5至20巴的氢气压力下在300mL高压釜中根据下表1进行醛与氨基化合物的还原胺化。

[0168] 通过气相色谱法(在甲硅烷基化后)或通过气相色谱-质谱法(GC-MS)进行分析,并且通过核磁共振(NMR)波谱法确认结构。

[0169] 方法

[0170] 根据EN 12728以2g/L在具有10°d的硬度的自来水中测量泡沫体积。

[0171] 根据EN 1772以1g/L在具有10wt.-%的Na₂CO₃的去离子水中测量棉润湿时间。

[0172] 在23℃下在0.10s之后,以1g/L在去离子水中用SITA T60在线气泡压力张力计测量动态表面张力。

[0173] 在23℃下在10min之后,以1g/L在去离子水中用DataPhysics仪器OCA25测量与十六烷的界面张力。

[0174] 在40℃下在10.0s之后,以0.2g/L在去离子水中用DataPhysics仪器OCA25在聚乙烯上测量接触角。

[0175] 对比实例1

[0176] 在高压釜中,将载钨炭黑(10wt.-%,2.5g)添加到L-脯氨酸(99%,25g)和十二醛(95%,43g)在四氢呋喃(120mL)中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在5巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温至30℃并且将氢气压力维持在5巴。

[0177] 将反应混合物在这些条件下搅拌12h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出并且将滤饼用四氢呋喃洗涤三次。通过蒸发除去溶剂,产生呈灰色固体的粗材料(纯度:84%,61g,产率:83%)。从庚烷/甲苯(19:1)中重结晶产生呈云母样固体的产物(36g,纯度:90%,产率:53%)。

[0178] 对比实例2至7

[0179] 对比实例2至7类似于对比实例1进行,如表1所示。

[0180] 对比实例8

[0181] 在高压釜中,将载钨炭黑(10wt.-%,1g)添加到反式-4-羟基-L-脯氨酸(99%,10g)和十二醛(95%,16g)在四氢呋喃(50mL)和水(50mL)的混合物中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在20巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温至90℃并且将氢气压力维持在20巴。

[0182] 将反应混合物在这些条件下搅拌24h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出并且将滤饼用四氢呋喃洗涤三次。通过蒸发除去溶剂,产生呈固体

的粗材料 (15g, 纯度: 81%, 产率: 52%)。

[0183] 对比实例9

[0184] 在高压釜中, 将载钨炭黑 (10wt.-%, 2g) 添加到L-脯氨酸 (99%, 20g) 和十二醛 (95%, 35g) 在乙醇 (135mL) 中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气 (在5巴下三次) 和氢气 (在5巴下三次) 吹扫。在5巴的初始氢气压力下, 施加搅拌 (700rpm)。将反应混合物升温至 25℃ 并且将氢气压力维持在5巴。

[0185] 将反应混合物在这些条件下搅拌12h, 然后冷却至室温并用氮气 (在5巴下三次) 吹扫。之后, 将催化剂滤出 (将滤饼用乙醇洗涤两次) 并通过蒸发除去溶剂, 产生呈固体的粗材料 (53g, 纯度: 72%, 产率: 79%)。

[0186] 对比实例10

[0187] 对比实例10类似于对比实例9进行, 如表1所示。

[0188] 对比实例11

[0189] 在高压釜中, 将载钨炭黑 (10wt.-%, 2g) 添加到肌氨酸 (100%, 20g) 在水 (100mL) 中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气 (在5巴下三次) 和氢气 (在5巴下三次) 吹扫。在20巴的初始氢气压力下, 施加搅拌 (700rpm)。将反应混合物升温至 50℃。随后, 在6h的过程中将十二醛 (95%, 46g) 连续计量加入到反应混合物中。维持温度 (50℃) 和氢气压力 (20巴)。

[0190] 在完全添加醛之后, 将反应混合物在 50℃ 的温度和20巴的氢气压力下搅拌6h, 然后冷却至室温并用氮气 (在5巴下三次) 吹扫。之后, 将催化剂滤出 (将滤饼用乙醇洗涤) 并通过蒸发除去溶剂, 产生呈固体的粗材料 (61g, 纯度: 49%, 产率: 52%)。

[0191] 实例12

[0192] 在高压釜中, 将载钨炭黑 (10wt.-%, 2g) 添加到L-脯氨酸 (100%, 20g) 在乙醇 (50mL) 和水 (40mL) 的混合物中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气 (在5巴下三次) 和氢气 (在5巴下三次) 吹扫。在5巴的初始氢气压力下, 施加搅拌 (700rpm)。将反应混合物升温至 40℃。随后, 在5h的过程中将十二醛 (95%, 35g) 作为在乙醇 (20mL) 中的溶液连续计量加入到反应混合物中。维持温度 (40℃) 和氢气压力 (5巴)。

[0193] 在完全添加醛溶液之后, 将反应混合物在 40℃ 的温度和5巴的氢气压力下搅拌1h, 然后冷却至室温并用氮气 (在5巴下三次) 吹扫。之后, 将催化剂滤出并且将滤饼用乙醇洗涤两次。通过蒸发除去溶剂, 产生呈固体的粗材料 (51g, 纯度: 92%, 产率: 96%)。

[0194] 实例13至21

[0195] 实例13至21类似于实例9进行, 如表1所示。

[0196] 对比实例22

[0197] 在高压釜中, 将载钨炭黑 (3wt.-%, 5.2g) 添加到外消旋-哌啶酸 (99%, 5.2g) 和十二醛 (95%, 9.7g) 在乙醇 (102mL) 和水 (20.5mL) 的混合物中的溶液中。关闭反应容器并且随后用氮气 (在5巴下三次) 和氢气 (在5巴下三次) 吹扫。在1巴的初始氢气压力下, 施加搅拌 (700rpm)。将反应混合物升温至 55℃ 并且将氢气压力维持在1巴。

[0198] 将反应混合物在这些条件下搅拌4h, 然后冷却至室温并用氮气 (在5巴下三次) 吹扫。之后, 将催化剂滤出 (将滤饼用乙醇和水各洗涤三次) 并通过蒸发除去溶剂, 产生呈固体的粗材料 (14g, 纯度: 70%, 产率: 79%)。

[0199] 实例23至33

[0200] 实例23至33类似于实例12进行,如表1所示。

[0201] 表1.

[0202]

#	溶剂	溶剂 稀释 比 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	催化剂	氨基 化合物	醛	时间 [h]	H ₂ [绝巴]	T [°C]	产率 [%]	纯度 [%]
1 *	THF (125 mL)	1.8	18.5	Pd/C ³ (2.5 g)	L-脯氨酸 (25 g)	十二醛 (43 g)	12	5	30	83	84
2 *	THF (100 mL)	4.3	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	L-脯氨酸 (10 g)	壬醛 (13 g)	24	5	30	82	85
3 *	THF (120 mL)	1.8	18.5	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (46 g)	24	20	50	91	90
4 *	THF (100 mL)	3.7	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	肌氨酸 (10 g)	壬醛 (17 g)	24	20	50	75 ⁴	97 ⁴

[0203]

#	溶剂	溶剂 稀释 比 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	催化剂	氨基 化合物	醛	时间 [h]	H ₂ [绝巴]	T [°C]	产率 [%]	纯度 [%]
5 *	THF (100 mL)	4.6	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	外消旋-喉 啉酸 (10 g)	壬醛 (12 g)	24	5	30	72	89
6 *	THF (120 mL)	4.5	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	外消旋-喉 啉酸 (10 g)	十二醛 (17 g)	24	5	30	91 ⁴	95 ⁴
7 *	THF (150 mL)	6.9	18.5	Pd/C ³ (1.0 g)	N-甲基牛 磺酸 (10 g)	壬醛 (12 g)	24	20	50	40 ⁴	96 ⁴
8 *	THF / H ₂ O 1 : 1 (100 mL)	3.9	33.3	Pd/C ³ (1.0 g)	反式-4-羟 基-L-脯氨 酸 (10 g)	十二醛 (16 g)	24	20	90	52	81
9 *	EtOH (135 mL)	2.4	26.2	Pd/C ³ (2.0 g)	L-脯氨酸 (20 g)	十二醛 (35 g)	12	5	25	79	72
10 *	EtOH (110 mL)	1.8	26.2	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (46 g)	24	20	50	78	86
11 *	H ₂ O (100 mL)	1.5	48.0	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (46 g)	6+6 ⁵	20	50	52	49
12	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-脯氨酸 (20 g)	十二醛 (35 g)	5+1 ⁵	5	40	96	92
13	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-脯氨酸 (20 g)	柠檬醛 ⁷ (29 g)	5+1 ⁵	5	40	64	71
14	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	2.3	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-脯氨酸 (20 g)	2-乙基- 己醛 (26 g)	5+1 ⁵	5	40	82	94
15	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.6	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (48 g)	5+1 ⁵	20	50	93	93
16	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.8	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸钠 (20 g)	十二醛 (38 g)	5+1 ⁵	20	50	77	82
17	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	柠檬醛 ⁷ (38 g)	5+1 ⁵	20	50	82	87
18	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	2.0	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20 g)	2-乙基己 醛 (33 g)	5+1 ⁵	20	50	90	93
19	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.9	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	DL-脯氨 酸 (20 g)	十二醛 (37 g)	5+1 ⁵	5	50	90	94
20	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.7	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	N-甲基-L- 丙氨酸 (20 g)	十二醛 (41 g)	5+1 ⁵	5	40	72	71
21	EtOH / H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	2.0	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	外消旋-喉 啉酸 (20 g)	十二醛 (33 g)	5+1 ⁵	5	40	87	80

[0204]

#	溶剂	溶剂 稀释 比 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	催化剂	氨基 化合物	醛	时间 [h]	H ₂ [绝巴]	T [°C]	产率 [%]	纯度 [%]
22 *	EtOH / H ₂ O 5 : 1 (122.5 mL)	8.2	29.8	Pd/C ⁶ (5.2 g)	外消旋-喉 啉酸 (5.2 g)	十二醛 (9.7 g)	4	1	55	79	70
23 *	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	16.2	34.1	Pt/C ⁸ (0.8 g)	肌氨酸 (2.0 g)	十二醛 (4.6 g)	5+1 ⁵	5	40	63	64
24	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.6	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	肌氨酸 (20)	十二醛 (46)	5+1 ⁵	5	10	76	76
25	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	3.2	34.1	Pt/C ⁸ (4.0 g)	肌氨酸 (10 g)	十二醛 (23 g)	5+1 ⁵	20	50	82	95
26	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	3.8	34.1	Pt/C ⁸ (4.0 g)	L-脯氨酸 (10 g)	十二醛 (18 g)	5+1 ⁵	20	50	86	87
27 *	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (110 mL)	1.5	34.1	Pd/C ³ (2.0 g)	L-脯氨酸 (26 g)	十二醛 (46)	5+1 ⁵	5	10	0	0
28a	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	5	40	95	94
28b	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	5	40	67 ¹¹	72 ¹¹
28c	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	5	40	32 ¹¹	39 ¹¹
29a	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	20	50	76	90
29b	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	20	50	88	94
29c	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.7	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	18+2 ⁵	20	50	99	96
30 ¹²	EtOH/H ₂ O 1.46 : 1 (590 mL)	2.4	35.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-脯氨酸 (90 g)	十二醛 (159 g)	8+1 ⁵	5	50	85	86
31a ₁₂	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	L-脯氨酸 (114 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	80	94
31b ₁₂	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (114 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	83	94
31c ₁₂ (19 6)	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.0	34.1	Pd/C ^{9, 10} (9.0 g)	L-脯氨酸 (114 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	94	96

[0205]

#	溶剂	溶剂 稀释 比 ¹	δ^2 [MPa ^{1/2}]	催化剂	氨基 化合物	醛	时间 [h]	H ₂ [绝巴]	T [°C]	产率 [%]	纯度 [%]
32a ₁₂	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ⁹ (9.0 g)	肌氨酸 (90 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	99	98
32b ₁₂	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ⁹⁻¹⁰ (9.0 g)	肌氨酸 (90 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	97	98
32c ₁₂	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (660 mL)	2.2	34.1	Pd/C ⁹⁻¹⁰ (9.0 g)	肌氨酸 (90 g)	十二醛 (202 g)	18+2 ⁵	20	50	97	98
33a ₁₃	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (330 mL)	2.0	34.1	Pt/C ⁸ (9.0 g)	L-脯氨酸 (57 g)	十二醛 (101 g)	5+1 ⁵	20	50	93	94
33b ₁₃	EtOH/H ₂ O 1.75 : 1 (330 mL)	2.0	34.1	Pt/C ⁸⁻¹⁰ (9.0 g)	L-脯氨酸 (57 g)	十二醛 (101 g)	5+1 ⁵	20	50	90	96

[0206] ¹对于两种溶剂的混合物考虑了体积收缩[0207] ²希尔德布兰德溶解度参数[0208] ³ 10wt.-%载钯炭黑(无水含量)[0209] ⁴在重结晶之后[0210] ⁵连续投加醛的时间,加上额外的搅拌时间[0211] ⁶ 3,7-二甲基辛-2,6-二烯醛(异构体的混合物)[0212] ⁷ 3wt.-%载钯炭黑(无水含量)[0213] ⁸ 5wt.-%载铂炭黑(50wt.-%水含量)[0214] ⁹ 5wt.-%载钯炭黑(50wt.-%水含量)[0215] ¹⁰在先前运行之后再循环的催化剂[0216] ¹¹由于催化剂中毒(噁唑烷酮的形成)观察到的值降低[0217] ¹²在850rpm下搅拌[0218] ¹³在500rpm下搅拌

[0219] *对比实例

[0220] 实例34

[0221] 在高压釜中,将载钯炭黑(10wt.-%,2g)添加到L-脯氨酸(98%,20g)在乙醇(70mL)中的混合物中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在5巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温至30℃。随后,在6h的过程中将十二醛(95%,66g)作为在乙醇(20mL)中的溶液连续计量加入到反应混合物中。维持温度(30℃)和氢气压力(5巴)。

[0222] 在完全添加醛溶液之后,将反应混合物在30℃的温度和5巴的氢气压力下搅拌6h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出并且将滤饼用乙醇洗涤两次。通过蒸发除去溶剂,产生呈固体的粗材料。

[0223] 实例35

[0224] 在高压釜中,将载钯炭黑(10wt.-%,2g)添加到L-脯氨酸(98%,20g)和十二醛(95%,66g)在乙醇(90mL)中的混合物中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在5巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温

至30℃。维持温度(30℃)和氢气压力(5巴)并且将反应混合物搅拌12h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出并且将滤饼用乙醇洗涤两次。通过蒸发除去溶剂,产生呈固体的粗材料。

[0225] 实例36

[0226] 在高压釜中,将载钯炭黑(10wt.-%,2g)添加到肌氨酸(100%,20g)在乙醇(50mL)中的混合物中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在5巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温至30℃。随后,在6h的过程中将十二醛(95%,87g)作为在乙醇(20mL)中的溶液连续计量加入到反应混合物中。维持温度(30℃)和氢气压力(5巴)。

[0227] 在完全添加醛之后,将反应混合物在30℃的温度和5巴的氢气压力下搅拌6h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出(将滤饼用乙醇洗涤)并通过蒸发除去溶剂,产生呈固体的粗材料。

[0228] 实例37

[0229] 在高压釜中,将载钯炭黑(10wt.-%,2g)添加到肌氨酸(100%,20g)和十二醛(95%,87g)在乙醇(70mL)中的混合物中。关闭反应容器并且随后用氮气(在5巴下三次)和氢气(在5巴下三次)吹扫。在5巴的初始氢气压力下,施加搅拌(700rpm)。将反应混合物升温至30℃。维持温度(30℃)和氢气压力(5巴)并且将反应混合物搅拌12h,然后冷却至室温并用氮气(在5巴下三次)吹扫。之后,将催化剂滤出并且将滤饼用乙醇洗涤两次。通过蒸发除去溶剂,产生呈固体的粗材料。

[0230] 表2.

#	溶剂	溶剂 稀释 比 ¹	δ ¹ [MPa ^{1/2}]	Pd/C ² [g]	氨基 化合物	醛	时间 [h]	H ₂ [绝 巴]	T [°C]	C ₂₄ ³ [%]	C ₁₂ ⁴ [%]
34	EtOH (90 mL)	1.1	26.2	2.0	L-脯氨酸 (20 g)	十二醛 (66 g)	6+6 ⁵	5	30	2.9	61
35 *	EtOH (90 mL)	1.1	26.2	2.0	L-脯氨酸 (20 g)	十二醛 (66 g)	12	5	30	67	29
36	EtOH (70 mL)	0.7	26.2	2.0	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (87 g)	6+6 ⁵	5	30	3.5	56
37 *	EtOH (70 mL)	0.7	26.2	2.0	肌氨酸 (20 g)	十二醛 (87 g)	12	5	30	59	36

[0232] ¹希尔德布兰德溶解度参数

[0233] ² 10wt.-%载钯炭黑(无水含量)

[0234] ³在粗材料产物中发现的具有C₂₄链的表面活性剂的比例

[0235] ⁴在粗材料产物中发现的具有C₁₂链的表面活性剂的比例

[0236] ⁵连续投加醛的时间,加上额外的搅拌时间

[0237] *对比实例

[0238] 在实例34和36中,该方法在进料操作中进行,其中将十二醛连续投加到氨基化合物的溶液中。在对比实例35和37中,另一方面,氨基化合物和十二醛作为混合物提供。

[0239] 在所获得的粗材料中具有C₁₂链的表面活性剂和具有C₂₄链的表面活性剂的比例在表2中示出。具有C₂₄链的表面活性剂的比例指示醛与其自身形成醛二聚体的羟醛缩合以及随后反应形成C₂₄侧链表面活性剂的程度。显然,在实例34和36中进行的进料操作大大抑制

了醛的自羟醛缩合,这允许更高的选择性并且此外抑制了具有较低有利特性的基于二聚体的表面活性剂的过度形成。

[0240] 实例38

[0241] 对如在实例33b中获得的L-脯氨酸和十二醛的反应产物进行分析,并且发现包含小于0.1wt.-%的衍生自十二醛的自羟醛缩合产物的具有C₂₄链的基于脯氨酸的二聚表面活性剂,即(2-癸基十四烷基)脯氨酸。

[0242] 将3.0重量份的在实例35中获得的产物与97重量份的在实例33b中获得的产物混合以获得包含大约2wt.-%的具有C₂₄链的基于脯氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0243] 将7.5重量份的在实例35中获得的产物与92.5重量份的在实例33b中获得的产物混合以获得包含大约5wt.-%的具有C₂₄链的基于脯氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0244] 将44.7重量份的在实例35中获得的产物与55.3重量份的在实例33b中获得的产物混合以获得包含大约30wt.-%的具有C₂₄链的基于脯氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0245] 使实例33b的产物和所获得的与具有C₂₄链的基于脯氨酸的二聚表面活性剂的混合物经受表面活性剂试验。结果在表3中示出。

[0246] 表3.

[0247]	(2-癸基十四烷基)脯氨酸的含量	< 0.1 wt.-%	2 wt.-%	5 wt.-%	30 wt.-%
	泡沫体积 [mL] ¹	650	730	630	50
	棉润湿时间 [s] ²	28	21	37	280
	动态表面张力 [mN/m] ³	38.3	36.7	38.7	66.4
	与十六烷的表面张力 [mN/m] ⁴	3.13	1.57	2.17	5.42
	接触角 [°] ⁵	65.8	59.8	59.2	82.7

[0248] ¹以2g/L在具有10°d的水硬度的自来水中,根据EN 12728测量

[0249] ²以1g/L在具有10wt.-%的Na₂CO₃的去离子水中,根据EN 1772测量

[0250] ³以1g/L在去离子水中,在23°C下在0.10s之后测量

[0251] ⁴以1g/L在去离子水中,在23°C下在10min之后测量

[0252] ⁵以0.2g/L在去离子水中,在40°C下在10.0s之后在聚乙烯上测量

[0253] 实例39

[0254] 对在实例25中获得的肌氨酸和十二醛的反应产物进行分析,并且发现包含小于0.22wt.-%的衍生自十二醛的自羟醛缩合产物的具有C₂₄链的基于肌氨酸的二聚表面活性剂,即N-(2-癸基十四烷基)-N-甲基甘氨酸。

[0255] 将3.4重量份的在实例37中获得的产物与96.6重量份的在实例25中获得的产物混合以获得包含大约2wt.-%的具有C₂₄链的基于肌氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0256] 将8.5重量份的在实例37中获得的产物与91.5重量份的在实例25中获得的产物混

合以获得包含大约5wt.-%的具有C₂₄链的基于肌氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0257] 将50.8重量份的在实例37中获得的产物与49.2重量份的在实例25中获得的产物混合以获得包含大约30wt.-%的具有C₂₄链的基于肌氨酸的二聚表面活性剂的表面活性剂组合物。

[0258] 使实例25的产物和所获得的与具有C₂₄链的基于肌氨酸的二聚表面活性剂的混合物经受表面活性剂试验。结果在表4中示出。

[0259] 表4.

[0260]	N-(2-癸基十四烷基)-N-甲基甘氨酸的含量	< 0.22 wt.-%	2 wt.-%	5 wt.-%	30 wt.-%
	泡沫体积 [mL] ¹	730	750	690	150
	棉润湿时间 [s] ²	16	12	20	69
	动态表面张力 [mN/m] ³	51.8	47.2	52.8	53.1
	与十六烷的表面张力 [mN/m] ⁴	3.74	2.74	3.84	4.47
	接触角 [°] ⁵	62.8	57.4	59.4	78.0

[0261] ¹以2g/L在具有10°d的水硬度的自来水中,根据EN 12728测量

[0262] ²以1g/L在具有10wt.-%的Na₂CO₃的去离子水中,根据EN 1772测量

[0263] ³以1g/L在去离子水中,在23°C下在0.10s之后测量

[0264] ⁴以1g/L在去离子水中,在23°C下在10min之后测量

[0265] ⁵以0.2g/L在去离子水中,在40°C下在10.0s之后在聚乙烯上测量。