



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111433184 B

(45) 授权公告日 2025.06.06

(21) 申请号 201880078186.9

C07C 309/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.27

C07C 309/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 309/31 (2006.01)

申请公布号 CN 111433184 A

C11D 1/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.07.17

C11D 1/22 (2006.01)

(30) 优先权数据

C11D 1/46 (2006.01)

17205357.1 2017.12.05 EP

C11D 1/65 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 3/30 (2006.01)

2020.06.03

C11D 3/34 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/082663 2018.11.27

US 2016068471 A1, 2016.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据

US 4154956 A, 1979.05.15

W02019/110371 EN 2019.06.13

US 4194052 A, 1980.03.18

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

US 4340730 A, 1982.07.20

地址 德国莱茵河畔路德维希港

US 4550137 A, 1985.10.29

(72) 发明人 S·艾伯特 B·卢多尔夫

D. Deniz Gunbas et al..High charge carrier mobility and efficient charge separation in highly soluble perylenetetracarboxyl-diimides.《Chem. Commun》.2014,第50卷第4955-4958页及

D·马克兹维斯基

Supplementary Information.

(续)

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

审查员 曾雪怡

11247

专利代理师 刘娜 刘金辉

(51) Int.Cl.

C07C 227/22 (2006.01)

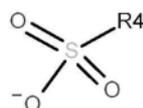
C07C 229/08 (2006.01)

C07C 303/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

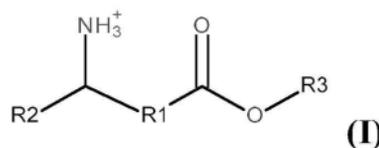
(54) 发明名称

氨基酸酯的有机磺酸盐及其制备方法



(57) 摘要

本发明涉及一种合成氨基酸酯的有机磺酸盐的方法,包括如下步骤:(i)使至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺与至少一种有机磺酸在水溶液中反应,(ii)用至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇酯化步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐,(iii)任选地,除去水和/或除去步骤(ii)的过量醇。本发明还涉及通式(I)的氨基酸酯的有机磺酸盐。



CN 111433184 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

Chenming Xue et al..Exceptionally  
Strong Electronic Coupling in Crystalline

Perylene Diimides via Tuning.《Chem.  
Mater.》.2011,第23卷第2689-2692页及其  
Supporting Information.

1. 合成氨基酸酯的有机磺酸盐的方法,包括如下步骤:
  - (i) 使至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺与至少一种有机磺酸在水溶液中反应,
  - (ii) 用至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇酯化步骤(i)的反应产物,
  - (iii) 任选地,除去水和/或除去步骤(ii)的过量醇;其中有机磺酸与内酰胺的摩尔比在100-125mol%范围内,其中步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与羟基的摩尔比在将一元醇用于步骤(ii)的情况下在100-125mol%范围内,并且其中步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与羟基的摩尔比在将多元醇用于步骤(ii)中的情况下在10-125mol%范围内。
2. 根据权利要求1的方法,其中步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与羟基的摩尔比在将二醇用于步骤(ii)中的情况下在10-125mol%范围内。
3. 根据权利要求1的方法,其中步骤(i)和(ii)在一个单一步骤中进行。
4. 根据权利要求2的方法,其中步骤(i)和(ii)在一个单一步骤中进行。
5. 根据权利要求3的方法,其中合并的步骤(i)和(ii)包括使有机磺酸、至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺和至少一种包含至少一个羟基的线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>醇的混合物在80-200°C的温度下反应1-30小时。
6. 根据权利要求4的方法,其中合并的步骤(i)和(ii)包括使有机磺酸、至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺和至少一种包含至少一个羟基的线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>醇的混合物在80-200°C的温度下反应1-30小时。
7. 根据权利要求1和3-6中任一项的方法,其中步骤(ii)中所用醇选自烷氧基化一元醇和烷氧基化多元醇。
8. 根据权利要求2的方法,其中步骤(ii)中所用醇选自烷氧基化二醇。
9. 根据权利要求1-6和8中任一项的方法,其中步骤(i)中所用内酰胺为ε-内酰胺。
10. 根据权利要求7的方法,其中步骤(i)中所用内酰胺为ε-内酰胺。
11. 根据权利要求1-6、8和10中任一项的方法,其中所述有机磺酸选自十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸和甲磺酸。
12. 根据权利要求7的方法,其中所述有机磺酸选自十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸和甲磺酸。
13. 根据权利要求9的方法,其中所述有机磺酸选自十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸和甲磺酸。
14. 根据权利要求1-6、8和10中任一项的方法,其中所述有机磺酸为甲磺酸。
15. 根据权利要求7的方法,其中所述有机磺酸为甲磺酸。
16. 根据权利要求9的方法,其中所述有机磺酸为甲磺酸。

## 氨基酸酯的有机磺酸盐及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种合成氨基酸酯的有机磺酸盐的方法。本发明额外涉及氨基酸酯的有机磺酸盐。

[0002] 来自长链醇和氨基酸的酯的有机磺酸盐在文献中有描述。氨基酸酯的甲磺酸盐使用甲磺酸在升高的温度下由氨基酸和醇合成(C.L.Penney等, J.Org.Chem. 1985, 50, 1457-1459; A.M.Grubb等, Liquid Crystals 2009, 36, 443-453; R.Ceron-Camacho等, Molecules 2011, 16, 8733-8744)。

[0003] 来自具有等于或大于3个碳原子的氨基酸的氨基酸酯可以由相应内酰胺合成。该合成包括内酰胺在酸存在下开环成氨基酸作为第一步以及与醇的酯化反应作为第二步。

[0004] FR2977585B1公开了一种在酸性催化剂存在下在水存在下由氨基酸或其盐合成C<sub>7</sub>-C<sub>36</sub>醇的 $\alpha$ -氨基酸酯的方法,该方法由氨基酸或其盐开始。

[0005] US2014/0039219A1公开了一种通过使用溶解度调节剂来降低6-氨基己酸的水溶性而制备作为药物活性成分的6-氨基己酸的方法。公开了用于从反应混合物中萃取6-氨基己酸中间体的有机溶剂。

[0006] US3939200公开了新型含酰基的胺盐酸盐,它们通过与盐酸反应并且在使氯化氢气流在其中通过的同时使所得产物与链烷醇胺或二醇在惰性液体介质中反应以将氨基转化成酸式盐而生产。

[0007] GB934965公开了在氨基酸酯生产中的改进。描述了通过在氯化氢或溴化氢和显著量的水存在下使用酯化醇并随后用能够与水形成共沸物的溶剂除去水而由内酰胺生产氨基酸酯。

[0008] US20160068471公开了通过使未被保护的 $\alpha$ -氨基酸与脂肪醇在有机酸如羧酸盐、甲磺酸盐、甲苯磺酸盐或磺酸盐存在下反应而得到的离子性氨基酸酯。

[0009] W02015172158公开了乙烷磺酸 $\alpha$ -和高级氨基酸酯的盐。

[0010] JIN, S. Chemistry of Materials, 2011, 第23卷, 第2689-2692页和支持性信息公开了甲苯磺酸与 $\alpha$ -和高级氨基酸酯的盐。

[0011] 持续需要一种制备氨基酸酯及其盐的改进方法,其允许以快速反应时间高产率制备氨基酸酯及其盐,尤其是沸点显著高于100°C的醇的酯,而没有有机溶剂的处理且没有气态腐蚀性酸的处理。还需要一种允许使氨基酸和氨基酸前体如内酰胺与具有低水溶性并且因此仅可以分散于水中的醇定量反应而形成氨基酸酯及其盐的方法。

[0012] 持续需要具有改进稳定性的氨基酸酯盐。氨基酸酯盐在碱性水溶液中的改进稳定性允许将氨基酸酯盐掺入用于织物和家庭护理应用如硬表面清洁的改进洗涤剂配制剂中。

[0013] 本发明的目的是要提供一种符合上述目标和需要的方法。

[0014] 该目的通过如下文所述和如权利要求书所反映的本发明实现。

[0015] 在通篇说明书和下面的权利要求书中,除非上下文有其他要求,否则措辞“包含”以及诸如“包括”和“含有”的变型应理解为指包括所述整数或步骤或者整数组或步骤组,但不排除任何其他整数或步骤或者整数组或步骤组。当在本文中使用时,术语“包含”可以用术语“含有”或“包括”替代,或者有时当在本文中使用时可以用术语“具有”替代。

[0016] 当在本文中使用时，“由……构成”排除未在声称要素中规定的任何要素、步骤或成分。当在本文中使用时，“基本由……构成”不排除不会实质性影响该声称的基本和新型特性的材料或步骤。

[0017] 在本文中的每种情况下，术语“包含”、“基本由……构成”和“由……构成”中的任何一种可以用其他两种术语中的任何一种替代。

[0018] 通常而言，本文所用术语“可以通过……得到”是指相应产品不一定必须通过相应具体上下文中所述的相应方法或工艺生产（即得到），但还包括呈现由所述相应方法或工艺生产（得到）的产品的所有特征的产品，其中所述产品实际上不是由该方法或工艺生产（得到）。然而，术语“可以通过……得到”还包括更具限制性的术语“通过……得到”，即实际上通过相应具体上下文中所述的方法或工艺生产（得到）的产品。

[0019] 当在本文中使用时，任何要求化合物或化合物的取代基由“至少一定数目碳原子”构成的定义时，碳原子数涉及所述化合物或化合物的所述取代基中的碳原子总数。例如，对于作为“包含氧化烯基团的具有至少8个碳原子的醚烷基”公开的取代基，至少8个碳原子的总数需要是烷基结构部分的碳原子数和氧化烯结构部分的碳原子数之和。

[0020] 本发明涉及一种合成氨基酸酯的有机磺酸盐的方法，包括如下步骤：(i) 使至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺与至少一种有

[0021] 机磺酸在水溶液中反应，

[0022] (ii) 用至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇酯化步骤(i)的反应产物，

[0023] (iii) 任选地，除去水和/或除去步骤(ii)的过量醇。

[0024] 内酰胺是环状酰胺，由 $\alpha$ -内酰胺（3个环原子）开始，然后是 $\beta$ -内酰胺（4个环原子）、 $\gamma$ -内酰胺（5个环原子）等等。当水解时，内酰胺形成相应的 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -氨基酸。所有在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺可以用于该合成有机磺酸盐的方法中。在本发明的一个实施方案中，使用在内酰胺环中具有4-12个碳原子的内酰胺。在本发明的另一实施方案中，使用在内酰胺环中具有5-7个碳原子的内酰胺。在另一实施方案中，使用在内酰胺环中具有6个碳原子的内酰胺— $\epsilon$ -内酰胺。

[0025] 内酰胺环的反应通过使该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸在水存在下反应而进行。在本发明的一个实施方案中，该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸在水存在下的反应作为该方法的分开步骤(i)进行。在另一实施方案中，该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸在水存在下的反应与步骤(ii)——与至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇的反应——组合进行。

[0026] 该至少一种有机磺酸选自烷基磺酸、烷芳基磺酸、链烯基磺酸、樟脑磺酸及其混合物。在本发明的一个实施方案中，该有机磺酸具有通式 $R-S(=O)_2-OH$ ，其中R为烷基、烷芳基、链烯基或芳基。在另一实施方案中，该有机磺酸具有通式 $R-S(=O)_2-OH$ ，其中R为烷基或烷芳基。在本发明的另一实施方案中，该有机磺酸具有通式 $R-S(=O)_2-OH$ ，其中R为支化或线性 $C_1-C_{36}$ 烷基。在另一实施方案中，该有机磺酸具有通式 $R-S(=O)_2-OH$ ，其中R为支化或线性 $C_4-C_{12}$ 烷基。在另一实施方案中，该有机磺酸为甲磺酸。

[0027] 在另一实施方案中，该有机磺酸为烷基苯磺酸。在另一实施方案中，该有机磺酸为 $C_4-C_{20}$ 烷基苯磺酸。在另一实施方案中，该有机磺酸选自2,6-二甲基苯磺酸、2,5-二甲基苯

磺酸、2,4-二甲基苯磺酸及其混合物。在另一实施方案中,该有机磺酸为4-十二烷基苯磺酸。在另一实施方案中,该有机磺酸选自异丙基苯磺酸、乙基苯磺酸和萘磺酸。在另一实施方案中,该有机磺酸选自十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸和甲磺酸。在再一实施方案中,该有机磺酸为对甲苯磺酸。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,该内酰胺选自在内酰胺环中具有5个碳原子的内酰胺和在内酰胺环中具有6个碳原子的内酰胺并且该有机磺酸选自甲磺酸和烷基苯磺酸。在本发明的另一实施方案中,该内酰胺在内酰胺环中具有5个碳原子且该有机磺酸为甲磺酸。在另一实施方案中,该内酰胺在内酰胺环中具有5个碳原子且该有机磺酸为烷基苯磺酸。在本发明的另一实施方案中,该内酰胺在内酰胺环中具有6个碳原子且该有机磺酸为甲磺酸。在另一实施方案中,该内酰胺在内酰胺环中具有6个碳原子且该有机磺酸为烷基苯磺酸。

[0029] 在一个实施方案中,将该内酰胺溶于水或分散于水相中。内酰胺在水中的典型浓度基于内酰胺和水的总重量在50-99重量%范围内。在本发明的一个实施方案中,内酰胺在水中的浓度基于内酰胺和水的总重量在55-90重量%范围内。在另一实施方案中,内酰胺在水中的浓度基于内酰胺和水的总重量在65-80重量%范围内。至少一种有机磺酸在高于其熔点的温度下作为液体使用或者溶于水中。溶于水中的有机磺酸的典型浓度基于溶液总重量在50-95重量%范围内。在本发明的一个实施方案中,溶于水中的有机磺酸的浓度基于溶液总重量在60-80重量%范围内。在本发明的一个实施方案中,在反应开始时将全部量的有机磺酸加入该至少一种内酰胺的水溶液中。在另一实施方案中,在0.1-10小时的持续时间内将该至少一种有机磺酸滴加到已经为水溶液或者分散于水中的该至少一种内酰胺中。

[0030] 有机磺酸与内酰胺的摩尔比在90-200mol%范围内。在本发明的另一实施方案中,有机磺酸与内酰胺的摩尔比在100-150mol%范围内。在另一实施方案中,有机磺酸与内酰胺的摩尔比在100-125mol%范围内。在另一实施方案中,有机磺酸与内酰胺的摩尔比在110-120mol%范围内。

[0031] 在本发明的所有实施方案中,在该方法的步骤(i)中不存在水以外的额外溶剂。

[0032] 该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸的反应在50-150°C的温度下进行。在本发明的一个实施方案中,该反应在80-140°C的温度下进行。在另一实施方案中,该反应在90-130°C的温度下进行。在本发明的一个实施方案中,温度在反应持续时间内保持恒定。在另一实施方案中,温度在反应持续时间内在温度范围内变化。该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸的反应进行0.1-10小时的持续时间。在本发明的另一实施方案中,持续时间为1-7小时。在另一实施方案中,持续时间为2-5小时。在本发明的一个实施方案中,该至少一种内酰胺与至少一种有机酸的反应在大气压力下进行。在一个实施方案中,使用例如氮气或氩气的保护性气氛来进行该反应。在另一实施方案中,该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸的反应在50-150°C的温度下在大气压力下进行0.1-10小时的持续时间。在本发明的另一实施方案中,该至少一种内酰胺与至少一种有机磺酸的反应在90-130°C的温度下在大气压力下进行3小时。

[0033] 酯化通过由步骤(i)的反应形成的有机磺酸氨基酸盐与至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇的反应进行。在本发明的一个实施方案中,通过步骤(i)的反应形成的有机磺酸氨基酸盐与至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇的酯化反应作为该方法的分开的步骤(ii)进行。在另一实施方案中,该酯化反应步骤(ii)与步

骤(i)一该方法的水解反应平行进行,因而该方法的步骤(i)和步骤(ii)在一个单一步骤中进行。

[0034] 若步骤(ii)作为该方法的步骤(i)之后的分开步骤进行,则步骤(i)的反应进行直到内酰胺环的水解完全。完全应以再也不能发生水解的意义理解,因为所有内酰胺环被水解或者因为在给定反应配对的化学性质及其量下再也不能水解。

[0035] 在完全水解之后,将至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇加入反应混合物中。在没有额外溶剂下加入该醇或者将该醇溶于水中。在本发明的一个实施方案中,该醇选自具有至少8个碳原子的一元醇、二醇、多元醇、烷氧基化一元醇、烷氧基化二醇和烷氧基化多元醇。在本发明的另一实施方案中,使用至少一种包含至少一个羟基的线性或支化 $C_8-C_{36}$ 醇。在一个实施方案中,醇用氧化乙烯和/或氧化丙烯和/或氧化丁烯烷氧基化。烷氧基化仅用一种氧化烯进行或者用不止一种氧化烯进行。若使用不止一种氧化烯,则所得烷氧基化醇包含无规分布的氧化烯单元或一种氧化烯嵌段接着另一氧化烯嵌段。在本发明的一个实施方案中,使用仅用单一氧化烯烷氧基化的醇。在另一实施方案中,使用用第一氧化烯烷氧基化并且随后用第二氧化烯烷氧基化的醇,由此形成不同氧化烯嵌段的嵌段结构。在再一实施方案中,使用烷氧基化2-丙基庚醇。

[0036] 在另一实施方案中,使用至少一种选自未烷氧基化线性 $C_8-C_{36}$ 醇、未烷氧基化支化 $C_8-C_{36}$ 醇、烷氧基化线性 $C_8-C_{36}$ 醇和烷氧基化支化 $C_8-C_{36}$ 醇的醇。在另一实施方案中,步骤(ii)中所用醇选自未烷氧基化或烷氧基化的线性或支化 $C_8-C_{36}$ 一元醇。在另一实施方案中,使用至少一种 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪醇。在另一实施方案中,使用 $C_{16}$ 和 $C_{18}$ 脂肪醇的混合物。在另一实施方案中,使用 $C_{18}$ 和 $C_{22}$ 脂肪醇的混合物。在另一实施方案中,使用线性或支化 $C_8-C_{10}$ 一元醇。在另一实施方案中,使用2-丙基庚醇或2-乙基己醇。在再一实施方案中,使用2-乙基己醇。

[0037] 在本发明的另一实施方案中,使用至少一种苯氧基链烷醇。在另一实施方案中,使用苯氧基乙醇。

[0038] 步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐的摩尔比在将一元醇用于步骤(ii)中的情况下在50-125mol%范围内。步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与羟基的摩尔比在将二醇或多元醇用于步骤(ii)中的情况下在10-125mol%范围内。在本发明的另一实施方案中,步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与步骤(ii)的二醇或多元醇的羟基的摩尔比在25-100mol%范围内。在另一实施方案中,步骤(i)的有机磺酸氨基酸盐与步骤(ii)的醇的羟基的摩尔比在100-125mol%范围内。

[0039] 步骤(ii)的酯化反应在80-200°C范围内的温度下进行。在本发明的另一实施方案中,该酯化反应在120-140°C范围内的温度下进行。在本发明的一个实施方案中,温度在反应持续时间内保持恒定。在另一实施方案中,温度在反应持续时间内在温度范围内变化。步骤(ii)的酯化反应的持续时间为1-30小时。在本发明的另一实施方案中,该酯化反应的持续时间为2-5小时。在一个实施方案中,施加0.1-800毫巴范围内的真空。在另一实施方案中,施加1-500毫巴范围内的真空。在另一实施方案中,施加10-100毫巴范围内的真空。

[0040] 步骤(i)和步骤(ii)可以在一个单一步骤中进行。此时将至少一种内酰胺、至少一种有机磺酸和至少一种包含至少一个羟基的具有至少8个碳原子的醇混合而形成水溶液或水分散体。该内酰胺溶于水中或者分散于水相中。在本发明的一个实施方案中,内酰胺在水中的浓度基于内酰胺和水的总重量在50-99重量%范围内。在本发明的一个实施方案中,内

酰胺在水中的浓度基于内酰胺和水的总重量在55-90重量%范围内。至少一种有机磺酸在高于其熔点的温度下作为液体使用或者溶于水中。溶于水中的有机磺酸的典型浓度基于溶液总重量在50-95重量%范围内。在本发明的一个实施方案中,在反应开始时将全部量的有机磺酸加入该至少一种内酰胺和该至少一种包含至少一个羟基的醇的水溶液中。在另一实施方案中,在0.1-10小时的持续时间内将该至少一种有机磺酸滴加到已经为水溶液或者分散于水中的该至少一种内酰胺和至少一种醇中。

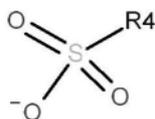
[0041] 步骤(i)和步骤(ii)的合并反应在80-200°C范围内的温度下进行。在本发明的另一实施方案中,该酯化反应在120-140°C范围内的温度下进行。在本发明的一个实施方案中,温度在反应持续时间内保持恒定。在另一实施方案中,温度在反应持续时间内在温度范围内变化。步骤(ii)的酯化反应的持续时间为1-30小时。在本发明的另一实施方案中,酯化反应的持续时间为2-5小时。在一个实施方案中,施加0.1-800毫巴范围内的真空。在另一实施方案中,施加1-500毫巴范围内的真空。在另一实施方案中,施加10-100毫巴范围内的真空。

[0042] 在其中步骤(i)和步骤(ii)分开进行的所有实施方案中以及在其中步骤(i)和步骤(ii)在一个单一步骤中进行的所有实施方案中,不存在用于酯化有机磺酸氨基酸盐的醇或醇混合物以外的额外有机溶剂。水不是有机溶剂。

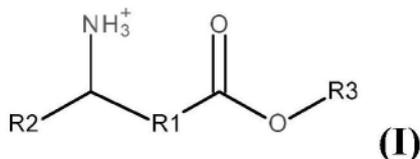
[0043] 在另一实施方案中,当步骤(i)和(ii)在一个单一步骤中进行时,该方法包括使至少一种有机磺酸、至少一种在内酰胺环中具有至少3个碳原子的内酰胺和至少一种包含至少一个羟基的线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>醇的混合物在80-200°C的温度下反应1-10小时。

[0044] 在步骤(ii)之后或者在合并的步骤(i)和(ii)之后可以除去水和/或过量醇。水和醇的除去可以通过本领域已知的所有技术进行,例如通过施加真空而进行。

[0045] 本发明还涉及式(I)的氨基酸酯的有机磺酸盐:



[0046]



[0047] 其中R1选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基和亚癸基,

[0048] 其中R2为H或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基,

[0049] 其中R3为线性或支化的、未被改性或用一个或多个羟基改性的具有至少8个碳原子的烷基,或者线性或支化的、未被改性或用一个或多个羟基改性的具有至少8个碳原子的醚烷基,

[0050] 其中R4选自C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>烷基、苯基、苯氧基烷基、除甲苯基以外的烷芳基、在链烯烃链中具有至少一个双键的C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>链烯基、樟脑基及其混合物。

[0051] 在本发明的一个实施方案中,R1选自亚丙基和亚丁基。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,R2选自氢、甲基和乙基。在另一实施方案中,R2为氢。

[0053] 在本发明的一个实施方案中,R3为线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>烷基。在另一实施方案中,R3为具有至少一个羟基的线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>烷基。在另一实施方案中,R3为包含用线性或支化烷基封端的氧化烯基团的具有至少8个碳原子的醚烷基。在一个实施方案中,R3为包含用线性或支化烷基封端的氧化乙烯基团和/或氧化丙烯基团和/或氧化丁烯基团的具有至少8个碳原子的醚烷基。烷氧基仅选自一种类型的烷氧基或者选自不止一种类型的烷氧基。若存在不止一种类型的烷氧基,则所得烷氧基化物包含无规分布的烷氧基或者一种类型的烷氧基嵌段接着另一类型的烷氧基嵌段。在本发明的一个实施方案中,使用仅具有一种类型烷氧基的醚烷基。在另一实施方案中,使用具有第一类型的烷氧基接着第二类型的烷氧基的醚烷基,形成不同烷氧基的嵌段结构。

[0054] 在一个实施方案中,R3为包含被线性或支化C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub>链烷醇基团封端的单一氧化烯基团的醚烷基。在再一实施方案中,R3为包含烷氧基嵌段接着2-丙基庚基的醚烷基。

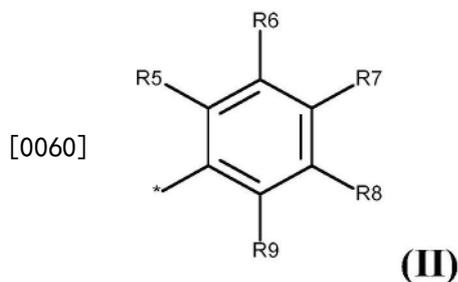
[0055] 在另一实施方案中,R3选自C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>烷基。在另一实施方案中,R3选自C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>烷基。在另一实施方案中,R3选自C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>烷基。在另一实施方案中,R3选自线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>烷基。在另一实施方案中,R3为2-丙基庚基或2-乙基己基。在再一实施方案中,R3为2-乙基己基。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,R4为支化或线性C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烷基。在另一实施方案中,R4为支化或线性C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷基。在另一实施方案中,R4为(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚烷-1-基)甲基。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,R4为在链烯基链中具有至少一个双键的线性或支化链烯基。在另一实施方案中,R4为在链烯基链中具有至少一个双键的线性或支化C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>链烯基。在另一实施方案中,R4的线性或支化链烯基为β或高级烯属C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>链烯基。

[0058] 在另一实施方案中,R4为除甲苯甲酰基以外的烷基苄基。在另一实施方案中,R4为C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烷基苄基。在另一实施方案中,R4选自2,6-二甲基苄基、2,5-二甲基苄基、2,4-二甲基苄基及其混合物。在另一实施方案中,R4为4-十二烷基苄基。在另一实施方案中,R4选自异丙基苄基、乙基苄基和萘基。在另一实施方案中,R4为十二烷基苄基。

[0059] 在另一实施方案中,R4为式(II)的取代苯基:



[0061] 其中标有\*的键表示将所述基团连接于硫原子的键,以及

[0062] 其中R5、R6、R7、R8和R9各自独立地选自氢以及线性和支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,排除R5-R9之一为甲基,同时剩余基团全部为氢的选择。在另一实施方案中,R4为式(II)的取代苯基,其中R5、R6、R7、R8和R9之一为线性或支化C<sub>11</sub>烷基且剩余取代基为氢。

[0063] 本发明的一个实施方案涉及式(I)的氨基酸酯的有机磺酸盐,其中R1为亚丙基和亚丁基,R2为氢并且R3为线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>烷基。在另一实施方案中,R1为亚丙基和亚丁基,R2为氢,R3为线性或支化C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>烷基且R4为除甲苯甲酰基以外的烷基苄基。在另一实施方案中,R1为亚丁基,R2为氢,R3为2-丙基庚基或2-乙基己基且R4为排除甲苯甲酰基的烷基苄

基。在另一实施方案中,R1为亚丁基,R2为氢,R3为2-丙基庚基且R4为十二烷基苄基。在另一实施方案中,R1为亚丁基,R2为氢,R3为2-丙基庚基且R4为二甲苯基。在另一实施方案中,R1为亚丁基,R2为氢,R3为2-乙基己基且R4为十二烷基苄基。在另一实施方案中,R1为亚丁基,R2为氢,R3为2-乙基己基且R4为二甲苯基。在本发明的一个实施方案中,在式(I)的氨基酸酯的有机磺酸盐中,R1为亚丁基,R2为H,R3为苯氧基乙基且R4为十二烷基苄基。

## 实施例

[0064] 方法

[0065] 用Bruker Avance 400MHz分光计在MeOD中测量<sup>1</sup>H NMR。

[0066] 实施例1:

[0067] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入141.45g己内酰胺(80重量%水溶液)并加热至70°C。在该温度下在20分钟内加入140.04g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至118°C并将该混合物搅拌3小时。将该混合物冷却至90°C并在20分钟内加入156.27g 2-乙基己醇。将反应混合物加热至120°C并施加真空(950-850毫巴)以除去水。在120°C下3小时之后将真空降至20毫巴。将反应混合物在20毫巴和130°C下搅拌2.5小时。得到332.0g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸2-乙基己基酯甲磺酸盐。

[0068] 实施例2:

[0069] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入141.45g己内酰胺(80重量%水溶液)和156.27g 2-乙基己醇并加热至40°C。在该温度下在20分钟内加入140.04g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至110°C并将该混合物在110°C下搅拌3小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至140°C。将反应混合物在20毫巴和140°C下搅拌2.5小时。得到330.0g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸2-乙基己基酯甲磺酸盐。

[0070] 实施例3:

[0071] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入19.3g己内酰胺(80重量%水溶液)和38.7g C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>脂肪醇(羟值217.4mg KOH/g)并加热至70°C。在该温度下在20分钟内加入27.3g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至120°C并将该均相混合物在120°C下搅拌3小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至138°C。将反应混合物在20毫巴和140°C下搅拌8小时。得到65.5g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>脂肪醇酯甲磺酸盐。

[0072] 实施例4:

[0073] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入19.3g己内酰胺(80重量%水溶液)和44.6g C<sub>18</sub>/C<sub>22</sub>脂肪醇(羟值188.6mg KOH/g)并加热至70°C。在该温度下在20分钟内加入27.3g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至120°C并将该均相混合物在126°C下搅拌3小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至138°C。将反应混合物在20毫巴和140°C下搅拌8小时。得到71.4g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸C<sub>18</sub>/C<sub>22</sub>脂肪醇酯甲磺酸盐。

[0074] 实施例5:

[0075] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入21.3g 2-吡咯烷酮和39.1g 2-乙基己醇并加热至50°C。在该温度下在20分钟内加入35.0g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至104°C并将该混合物在104-110°C下搅拌3小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至135°C。将反应混合物在20毫巴和135°C下搅拌2.5小时。得到75.0g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成4-氨基丁酸2-乙基己基酯甲磺酸盐。

[0076] 实施例6:

[0077] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入24.7g 2-哌啶酮和39.6g 2-乙基己醇并加热至50°C。在该温度下在20分钟内加入35.0g甲磺酸(70重量%水溶液)。升温至104°C并将该混合物在104-110°C下搅拌5.5小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至135°C。将反应混合物在20毫巴和135°C下搅拌2.5小时。得到81.0g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成4-氨基戊酸2-乙基己基酯甲磺酸盐。

[0078] 实施例7:

[0079] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入35.4g 己内酰胺(80重量%水溶液)和35.8g 2-乙基己醇并加热至45°C。在该温度下在20分钟内分批加入48.5g对甲苯磺酸。升温至110°C并将该混合物在110°C下搅拌4小时。施加真空并降至20毫巴,同时升温至140°C。将反应混合物在20毫巴和140°C下搅拌5小时。得到95.0g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示88%转化成6-氨基己酸2-乙基己基酯对甲苯磺酸盐。

[0080] 实施例8:

[0081] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入21.3g 己内酰胺(80重量%水溶液)和43.6g用3摩尔氧化乙烯乙氧基化的2-丙基庚醇并加热至45°C。在该温度下在20分钟内加入52.6g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。升温至133°C并将该混合物在133°C下搅拌4小时。施加真空并降至5毫巴,同时升温至140°C。将反应混合物在5毫巴和140°C下搅拌5小时。得到99.0g褐色油状物。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示82%转化成6-氨基己酸三甘醇2-丙基庚基醚酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐。

[0082] 实施例9:

[0083] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入21.2g 己内酰胺(80%水溶液)和26.1g 2-丙基庚醇并加热至40°C。在该温度下在20分钟内加入52.6g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。升温至110°C并将该混合物在110°C下搅拌4小时。将该混合物加热至130°C并将形成的水蒸除5小时。施加真空并降至4毫巴,同时升温至140°C。将反应混合物在4毫巴和140°C下搅拌4小时。得到77.0g褐色油状物。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示81%转化成6-氨基己酸2-丙基庚基酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐。

[0084] 实施例10:

[0085] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入21.2g 己内酰胺(80重量%水溶液)和5.0g水并加热至70°C。在该温度下在20分钟内加入52.6g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。升温至118°C并将该混合物搅拌4小时。将该混合物冷却至90°C并在20分钟内加入21.5g 2-乙基己醇。将反应混合物加热至120°C并施加真空(950-850毫巴)以除去水。在120°C下3小时之后将真空降至20毫巴。将反应混合物在20毫巴和130°C下搅拌2.5小时。得到77.4g浅褐色油状物。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示73%转化成6-氨基己酸2-乙基己基酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐。

[0086] 实施例11:

[0087] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入21.5g 2-乙基己醇和19.7g 6-氨基己酸并加热至50°C。在10分钟内向该混合物中加入52.6g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。将反应混合物加热至133°C并在133°C下搅拌4小时,蒸除形成的水。在升高的温度(140°C)下真空(7毫巴)除去过量2-乙基己醇和挥发性化合物,得到80.7g浅褐色油状物。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸2-乙基己基酯的4-十二烷基苯磺酸盐。

[0088] 实施例12:

[0089] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入43.6g用3摩尔氧化乙烯乙氧基化的2-丙基庚醇和19.7g 6-氨基己酸并加热至90°C。在10分钟内向该混合物中加入52.6g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。将反应混合物加热至135°C并在135°C下搅拌4小时。施加真空(5毫巴)并将反应混合物在140°C下搅拌另外10小时。得到102.1g浅褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示完全转化成6-氨基己酸三甘醇2-丙基庚基酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐。

[0090] 实施例13:

[0091] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入42.4g己内酰胺(80%水溶液)、41.4g苯氧基乙醇和18.5g水并加热至40°C。在该温度下在10分钟内加入99.9g 4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)。将该混合物加热至回流(约100°C)并在回流下搅拌4小时。施加真空并降至350毫巴,同时升温至130°C。将反应混合物在350毫巴和130°C下搅拌5小时。为了除去残留水,将真空降至10毫巴并将该混合物在130°C和10毫巴下搅拌2小时。得到160.0g褐色油状物。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示99.5%转化成6-氨基己酸苯氧基乙醇酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐。

[0092] 实施例14:

[0093] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入62.2g己内酰胺(80%水溶液)和67.5g苯氧基乙醇并加热至40°C。在该温度下在10分钟内加入61.6g甲磺酸(70%水溶液)。将该混合物加热至回流(约100°C)并在回流下搅拌4小时。施加真空并逐步降至10毫巴,同时升温至130°C。将反应混合物在10毫巴和130°C下搅拌10小时。得到149.0g褐色固体。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示97.2%转化成6-氨基己酸苯氧基乙醇酯的甲磺酸盐。

[0094] 对比例1:

[0095] 在具有温度计、回流冷凝器、氮气入口、滴液漏斗和搅拌器的4颈容器中放入56.58g己内酰胺(80%,在水中)和44.47g异丁醇并加热至46°C。在该温度下在20分钟内加入56.01g甲磺酸。升温至63°C。在完全加入甲磺酸之后升温至104°C(回流)并将该混合物在105°C下搅拌11小时。施加真空并降至20毫巴,以除去过量异丁醇,并搅拌1小时。在MeOD中的<sup>1</sup>H-NMR显示6-氨基己酸异丁醇酯甲磺酸盐和未酯化6-氨基己酸甲磺酸盐的45:55混合物。

[0096] 在碱性溶液中的稳定性

[0097] 为了确定在碱性条件下的稳定性,将50重量%氨基酸酯的有机磺酸盐溶于水中,将pH用氢氧化钠调节至pH 8.5。将该水溶液或乳液在室温和40°C下储存7天。在储存之前测

量 $\text{CH}_2\text{-O-CO-}$ 的积分(在MeOD中的 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\sim 4.2\text{ppm}$ )。氨基酸酯的有机磺酸盐的稳定性通过测量储存之后 $\text{CH}_2\text{-O-CO-}$ 的积分(在MeOD中的 $^1\text{H-NMR}$ )显示。计算酯键的残留量:

$$[0098] \quad \text{酯键残留量}[\%]= \frac{\text{储存后的 } \text{CH}_2\text{-O-CO-积分}}{\text{储存前的 } \text{CH}_2\text{-O-CO-积分}} \times 100$$

[0099] 表1. 储存后的酯键残留量[%], 由在MeOD中的 $^1\text{H-NMR}$ 计算

	如下组分的反应产物	7d pH 8.5 RT	7d pH 8.5 40°C
[0100] 对比例 2	2-乙基己醇和赖氨酸, 甲磺酸盐	59	15
对比例 3	2-乙基己醇 + 甘氨酸, 甲磺酸盐	37	20
对比例 4	2-乙基己醇 + 丙氨酸, 甲磺酸盐	72	46
对比例 5	2-乙基己醇 + 丙氨酸, 十二烷基苯磺酸盐	63	60
实施例 11	2-乙基己醇 + 6-氨基己酸, 十二烷基苯磺酸盐	100	100

[0101] \*对比例2-5类似于实施例11所公开的程序制备。

[0102] 在洗涤剂中作为添加剂的用途

[0103] 含有培根油的蓝色针织棉的工业污斑样片购自Warwick Equest Ltd.。在室温下将污斑使用每罐500mL洗涤溶液、20个金属球和压载织物在瓶式去污力测试仪(SDL Atlas制造)中洗涤30分钟。该洗涤溶液含有5000ppm洗涤剂组合物DC1(表2)。水硬度为 $2.5\text{mM}(\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ 为4:1)。将添加剂以如下详述的量分开加入各罐的洗涤溶液中。在加料之后将pH值重新调节至没有添加剂的洗涤溶液的pH值。

[0104] 使用标准比色测量来得到洗涤前后各污斑的 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ 值。由 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ 值以污斑和未处理织物之间的色差 $\Delta E$ (根据DIN EN ISO 11664-4计算)计算污斑等级。

[0105] 样片的去污按如下计算:

$$[0106] \quad \text{去污指数(SRI)}= \frac{\Delta E_{\text{初始}} - \Delta E_{\text{洗后}}}{\Delta E_{\text{初始}}} \times 100$$

[0107]  $\Delta E_{\text{初始}}$  = 洗前污斑等级

[0108]  $\Delta E_{\text{洗后}}$  = 洗后污斑等级

[0109] 污斑等级对应于织物上的油脂量。洗前织物的污斑等级( $\Delta E_{\text{初始}}$ )高, 在洗涤过程中去污并且洗后污斑等级更小( $\Delta E_{\text{洗后}}$ )。去污越好, 则 $\Delta E_{\text{洗后}}$ 的值越低并且与 $\Delta E_{\text{初始}}$ 的差越高。因此, 去污指数值随着洗涤性能越好而增加。

[0110] 表2: 洗涤剂组合物DC1

液体洗涤剂组合物 DC1 的成分	重量百分数
n-C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> 烷基苯磺酸	5.3
椰油 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> 脂肪酸	2.4
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 + 2EO	7.7
氢氧化钾	2.2
C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> 烷基合成醇 + 7EO	5.4
1,2-丙二醇	6
乙醇	2
水	平衡
洗涤剂组合物 DC1 的 pH = 8.0	

[0112] 表3:洗涤试验

	SRI, 培根油清洁
无添加剂	10.6
实施例7的产物(2-乙基己醇与6-氨基己酸的酯的甲苯磺酸盐); 每次洗涤 0.15g	38.4
实施例8的产物(用3摩尔氧化乙烯乙氧基化的2-丙基庚醇与6-氨基己酸的酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐); 每次洗涤 0.1825g	31.5
实施例8的产物(用3摩尔氧化乙烯乙氧基化的2-丙基庚醇与6-氨基己酸的酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐); 每次洗涤 0.2012g	31.8
实施例10的产物(2-乙基己醇与6-氨基己酸的酯的4-十二烷基苯磺酸(异构体混合物)盐); 每次洗涤 0.2546g	50.4