



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114486.8

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C11D 11/00

[43]公开日 1994年7月6日

[22]申请日 93.11.10

[30]优先权

[32]92.11.11[33]DE[31]P4237934.2

[71]申请人 亨克尔两合股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 W·莱瑟 J·F·富斯

K-H·史密特 K·帕茨

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 黄泽雄

C11D 3/395

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 湿润剂、洗涤剂 and (或) 清洗剂中  
有用物质的简便纯化方法

[57]摘要

本发明涉及提高湿润剂、洗涤剂和(或)清洗剂领域的有用物质和有用物质混合物的纯度,尤其是改善其颜色和气味的一种方法。其特征是,用过热水蒸汽在常压下处理混有杂质的、特别是混有能被水蒸汽挥发的杂质的物料。过热水蒸汽对这种含杂质的物料不仅起纯化作用,而且起干燥作用,在过热蒸汽中加入极少量的臭氧时还可起漂白作用,可将含水的物料干燥成无气味的、浅色的粉末状产物。

## 权 利 要 求 书

---

1. 通过用过热蒸汽处理、并借助于过热蒸汽干燥作用来同时烘干含水物料以提高湿润剂、洗涤剂和(或)清洗剂领域中的、能在水性制剂的形式存在的有用物质和(或)有用物质混合物的纯度、特别是改善其颜色和气味性质的方法,其特征是,在常压下用过热蒸汽处理混有杂质的细微分散状物料,并为了改善颜色而同时使用漂白剂。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征是,在喷雾区域和(或)流化床中处理含有杂质的物料,最好是用过热蒸汽作为干燥气体进行干燥,同时除去含水物料中的至少大部分含水量。

3. 按照权利要求 1 和 2 的方法,其特征是,处理含有杂质的物料,该物料在操作条件下至少尽可能无损地经受住起码短时间内提高到使水蒸发的温度,尤其是提高到大约 90~110℃范围内的温度。

4. 按照权利要求 1 到 3 的方法,其特征是,对一种在无水状态下、在 90—110℃温度范围为液体和(或)最好是固体的、在气味和(或)颜色上尤其不令人满意的物料进行处理。

5. 按照权利要求 1 到 4 的方法,其特征是,对含有表面活性剂成分和(或)所用的化合物如纺织品柔软剂的物料进行处理。

6. 按照权利要求 1 到 5 的方法,其特征是,用过热水蒸汽处理含有尤其被产生异味的组分、褐色物质和(或)其它杂质污染的阴离子表面活性剂、非离子性表面活性剂、两性离子表面活性剂化合物和(或)阳离子化合物如纺织品软化剂的物料。

7. 按照权利要求 1 到 6 的方法,其特征是,为脱掉颜色,在物料中混入氧化型或还原型漂白剂,如过氧化氢、过酸盐、次氯酸盐,或还原剂如次亚磷酸或其盐,尤其是碱金属盐和(或)碱土金属盐。

8. 按照权利要求 1 到 7 的方法,其特征是,在由有用物质或有用物质混合物的含水制剂来制得至少尽可能干燥的、尤其是可流动的或自由流动的有用物质和有用物质混合物时,结合进行且最好同时进行纯化过程。

9. 按照权利要求 1 到 8 的方法,其特征是,过热蒸汽的使用温度范围约为  $100\sim 450^{\circ}\text{C}$ ,最好为  $115\sim 350^{\circ}\text{C}$ ,同时压力为常压或只略高于或略低于常压。

10. 按照权利要求 1 到 9 的方法,其特征是,对含杂质的粉末状物料的可流动的和可喷雾的水性溶液、乳液和(或)悬浮液用过热水蒸汽处理,并至少部分地进行干燥。

11. 按照权利要求 1 到 10 的方法,其特征是,把漂白剂按大约 10%(重量)的用量、最好是按大约 0.5~5%(重量)的用量加到要漂白的物料中。

12. 按照权利要求 1 到 11 的方法,其特征是,使用其中加入极

少量臭氧的过热蒸汽,优选的是臭氧量不超过 1ppm、最好在 0.5ppm 以下,尤其是大约为 0.05~0.2ppm 范围内,该 ppm 基于从热蒸汽循环排出的蒸汽混合物量计算的。

13. 用过热水蒸汽作干燥气体、在喷雾区和(或)流化床中干燥湿润剂、洗涤剂 and (或)清洗剂领域中的有用物质和(或)有用物质混合物的水性制剂、同时纯化特别是被能被水蒸汽挥发的杂质污染了的物料的方法的应用。

14. 按照权利要求 13 的应用,其特征是,使纯化过程与同时在被处理的物料中进行的氧化或还原漂白过程相结合,得到浅色的有用物质或有用物质混合物。

# 说 明 书

---

## 湿润、洗涤和(或)清洗剂中 有用物质的简便纯化方法

本发明涉及改善湿润剂、洗涤剂 and (或)清洗剂领域中的有用物质和/或有用物质混合物以及例如来自纺织品整理领域的有关有用物质的纯度的简便方法,特别是改善它们的颜色和气味性质的简便方法。因此,本发明特别提供了可改善上述有用物质或有用物质混合物的气味和(或)颜色的简便方法,而不束缚于迄今常用的昂贵的纯化方法。但本发明的纯化想法并不局限在这些感官可觉察到的杂质上。本发明的纯化方法还涉及上述有用物质或有用物质混合物的制造和(或)加工过程中的其它所不希望的杂质的分离、除去方法。

下面根据来自纺织品洗涤剂 and 清洗剂领域的有用物质叙述本发明的基本点,但并不局限于此。

一般认为,纺织品洗涤剂或在这些洗涤剂中加入的成分必须有比较高的纯度。最终用户对洗涤剂或洗涤剂混合物的气味和颜色的感觉上的要求有特别重要意义。例如,作为可自由流动的固体物质销售的洗涤剂应尽可能地是浅色的,最好是纯白色的。变成褐色的或灰色的产品会引起人们认为是被污染了的劣等商品的印象。有用

物质或有用物质混合物的特有气味更为重要。发霉的油脂味会使人本能地拒绝。由于下面的事实,给产品生产方面造成了困难:即本领域中的助剂常常必须包装在严格密封的容器中、在各种外界环境条件下长时间的存放,而在使用者打开包装时,立刻会感到强烈的气味。霉味、油腻味、哈喇味或其它强烈气味会使人本能地拒绝使用,虽然客观上可确定产品性质出现了损害只在极少情况下发生。

此外,从事本发明所涉及种类的有用物质或有用物质混合物生产的专业人员被迫面临着纯度这一深刻的问题,如前面所述的因素,为纯化和生产有用物质或有用物质混合物的纯产品要求相当可观的费用。从通过烷氧基化获得的例如具有非离子表面活性剂特性或阴离子特性的有用物质中完全除去亚烷基氧化物(EO和(或)PO)以及二恶烷的困难性只不过是代表性的例子。

下面的观点可说明此困难。本发明所涉及的工作领域中重要的有用物质或是基于天然物或是从基于石油的原料经合成而得到。生产表面活性剂是按多步方法进行的,在每个操作步骤中,对于所需成分虽然都提供优化的结果,但还是产生不希望有的杂质,有时是痕迹量杂质。一些阴离子表面活性成分和非离子表面活性成分的实例是显而易见的:

这里提及的以天然物质为基础的成分作为亲油成分通常有天然脂肪醇或天然脂肪醇混合物。这些脂肪醇是由天然油和脂肪得到的羧酸经还原而得到。该中间生成的脂肪醇于是具有亲水作用的功

能基。例如在阴离子表面活性剂情况下,通常在加入  $\text{SO}_3$  或氯磺酸的条件下进行磺化和(或)硫酸化。为了制备以脂肪醇为基础的非离子表面活性剂成分,通过烷氧化化或通过与水溶性的葡糖基反应而引入水溶性基团。所有这些反应都是在激烈的条件下、特别是提高的温度下进行的。加入的天然来源的物质都不是确定的化合物,而是混合物,它们是自然界可提供的,这些混合物可经简单的分离方法而得到。

已知,由这些前提引出了对原料、反应中间体和所需终产物的纯化的相当多要求。本发明领域的有用物质和有用物质混合物的成本在很大程度上取决于技术上的耗费,技术上的耗费贯穿于每一纯化步骤。

用于润湿剂、洗涤剂 and (或)清洗剂的有用物质和有用物质混合物可以是液体成分或是可自由流动的颗粒状物,它们都是中间获得的这类物质的水性制剂经过干燥过程制成的。有关水性制剂的喷雾干燥数十年来在世界范围内已大规模地进行。干燥气流用热空气或空气与热的燃烧气的混合物。

本专利申请人对用热蒸汽干燥湿润剂、洗涤剂 and (或)清洗剂中的有用物质或有用物质混合物的操作原则进行了广泛的研究。令人意外地发现,也可把过热蒸气干燥法的生态学与能量方面的特殊优势利用到本身非常敏感的本操作领域或产物加工中。*DE—A4030688* 叙述了自水性制剂中获得用于润湿剂、洗剂剂和(或)清洗

剂的细微分散的固态易流动的或自由流动的有用物质或有用物质混合物的方法，此方法用过热水蒸汽作为干燥用的热气流。在此情况下，在由于热作用而损害物料之前就可中止对这部分物料的干燥。

在一系列其它较老的专利申请中，特别叙述了开发和改进用过热水蒸汽作为热气流的这样一些干燥方法，以及它们在湿润剂、洗涤剂 and (或) 清洗剂的有用特质和有用物质混合物的领域中的应用。在这方面特别要提及较老的德国专利：*DE—P4204035.3*、*DE—P4204090.6*、*DE—P4206050.8*、*DE—P4206521.6*、*DE—P4206495.3*、*DE—P4208773.2* 和 *DE—P4209432.1*。

一个特别重要的继续开发获得了未预料到的有优点的一些产品性能，其中用过热蒸汽干燥得到的产品是易流动的和/或自由流动的物质。如这里所述，和最初用热蒸气干燥产生的物料一样，生成微孔状结构，并可固定下来，以此为基础可用迄今未知的方法提高这里所涉及产品领域的有用物质混合物的应用效果。在这方面可参阅较老的德国专利 *DE—P4234376.3*。

下面提出的制备上述种类的有用物质和有用物质混合物的本发明原理是基于提及的 *DE—A4030688* 和较老专利的知识和操作规则。上述种类的有用物质和有用物质混合物具有高纯度，同时其能量消耗明显低。为了公开的目的，将本发明内容和所提及的较老的专利都作为本发明的对象，可把后者与下面继续说明的知识和操作规则联合在一起来理解。

本发明原理基于这样的意外认识：在用过热水蒸汽处理的条件下处理本发明说明书范围内公布的原料不仅可以使其干燥，而且可将这种具有特别优点的操作方法用于纯化含不希望有的成分的有用物质或有用物质混合物。在此情况下，按照本发明可用比较短时间的处理，将待纯化的原料中的较小量但也可能较大量的杂质除去。因而例如不仅可将原料中干扰嗅觉的成分除掉，按本发明原理，如果需要的话，还包括对其物料混合物同时进行漂白处理。这些可能性为制备上述种类的高质量有用物质和有用物质混合物提供了简易的纯化方法，该纯化方法是简单的，因而成本较低且满足纯度要求。

如前所述，本发明内容的第一个方面是提高湿润剂、洗涤剂 and (或)清洗剂领域中有用物质或有用物质混合物和有关的有用物质(以下称作“原料”)的纯度、特别是改善它们的颜色和气味性质的一种方法，该方法的特征是，用过热水蒸汽在下面详细说明条件下处理含有杂质的原料。为了改善本发明产品的颜色，将漂白剂加到原料中。在本发明方法的一个重要实施方案中，把受杂质污染的细粒原料特别是在常压范围内用过热水蒸汽处理。最好是用过热水蒸汽处理待纯化的含水原料混合物。这时可以在过热蒸汽气氛中进行干燥。

因而本发明也涉及此干燥方法的扩大应用，就是使用过热水蒸汽作为干燥气体，在喷雾区和(或)流化床中将本发明规定领域中的有用物质和(或有用物质混合物的水性制剂进行干燥，同时把容易与水蒸汽一起挥发的杂质除去，从而使受它们污染的原料得到纯化。

在重要的实施方案中,本发明利用了下述事实:与有用物质或有用物质混合物的固定成分相比,所涉及领域中的许多不希望的副产物和杂质有比较高的挥发性,尤其在充满水蒸汽的气氛下更如此。这个事实不仅适用于从相应的混合物中除去难以除去的低分子量的残余物质如环氧乙烷和(或)环氧丙烷以及二噁烷,也适用于除去不希望有的分子量较高的杂质,如加入的脂肪醇或脂肪醇混合物中的未反应部分或者由这部分衍生的部分氧化产物,特别是可在惰性的水蒸汽气氛中从其混合物中被除去的低级的羰基化合物如脂肪醛类,以便得到所要求的纯混合物物质和/或纯原料混合物。

制备这里所涉及的有用物质和有用物质混合物的过程中使用水蒸汽的纯化步骤本身是已知的,在较大量或较小量除去有害杂质时,共同使用水蒸汽可能提供极为有效的支持也是已知的。例如在 *EP-B0092876(Procter 和 Gamble)* 叙述了制备非离子性表面活性成分时,自烷基聚糖苷(*APG*)类中除掉未反应的脂肪醇部分。但用这种所谓的蒸煮来纯化天然来源的有用物质或有用物质混合物时,通常完全能够把待纯化的物料中的尤其是有害的痕量物质除掉(见 *EP-B0283862, Henkel*)。

本发明超出了现有技术的一些建议,在过热水蒸汽的作用下能成功地处理待纯化的原料,正如所引证的 *DE-A4030688* 中所述,过热水蒸汽作为干燥气体被用于这里所涉及种类的有用物质和有用物质混合物的处理。在上述引证的专利中公布的干燥方法可用于本

发明的处理中，但本发明原理超出之处是本发明首次可以用这种干燥方法对被杂质污染的原料进行干燥，而且可获得高纯度的终产物，显然，这可以将本发明领域获得有用物质的多步处理作重大的简化。在对每一种情况进行调整时，在最后干燥成所希望的成品之前，在对第一步或终产品进行中间纯化时可以有重大的节省。与用空气和燃烧气作为热气相的常规喷雾干燥和(或)流化床干燥方法相比，这个方法开创了获得本领域中价值高昂的有用物质和有用物质混合物的新的可能性。

本发明中有关获得不含带不希望气味的产物的内容是特别有意义的。本发明还能独立地或同时地改善终产物的颜色，成为高白度的浅色产物。

在过热水蒸汽中处理物料的直接结果是除去了有气味的外来成分。用本发明的优选实施例形式可把细粒的含水原料混合物加到有过热水蒸汽流过的区域内。此时发生如下的反应过程：通常在水的蒸发温度以下的操作条件下，加入的含水液滴上立即凝结有另一些水分。凝结热同时转移到此滴状的物料上，这种稀释过程一直进行到加入的物料温度相当于操作条件下的水蒸发温度。该温度通常范围大约 100℃。若液滴达到了蒸发温度，则在单组分系统水/水蒸汽中干燥所有液滴时都不会形成硬的外壳，如同用常规干燥方法所形成的那样。这种干燥方法的详细情况已在较老的德国专利 P4234376.3 中作了详细叙述，这里再一次明确地提及。这种用过热

水蒸汽的干燥过程的 结果是在该专利中所叙述的于干燥温度下形成固体干燥物料的内部多孔结构。按照本发明的原理,可合理地利用这种多孔的物质结构。原则上挥发的和特别是与水蒸汽一起挥发的杂质不会被封闭在液滴内部,不会在蒸发上受阻。这些杂质在干燥过程中或干燥之后,在过热水蒸汽作用下能够转移到气相中,并被过热水蒸汽载走。剩下的是纯化了的物料。在用过热水蒸汽处理液体成分时,可保证相当容易地带出杂质成分。

这里所讨论的除掉杂质的主要作用是去掉不希望有的有异味成分,并除去无异味的、比较容易挥发的或过热水蒸汽可带走的成分。就此而言,本发明原理还涉及到同时可以从受到相当污染的物料中除去有色的杂质。本发明原理预先规定,在物料中使用漂白剂。作为漂白剂既可考虑已知呈氧化反应的添加剂,也可考虑呈还原反应的添加剂,呈氧化反应的成分的实例有过氧化氢、过酸盐如过碳酸盐、过硼酸盐、过硫酸盐、次氯酸盐,特别是碱金属次氯酸盐及其它。按已知方法可将所谓的漂白活化剂与这类氧化型漂白剂一起同时应用,如同在洗涤助剂和纺织品助剂领域所知的那样,这在下面还要详细述及。

呈还原反应的漂白成分的实例特别是这样类别的化合物:它们在过热水蒸汽存在下不会发生不希望有的次级反应。适宜的化合物例如有磷化合物,特别是次亚磷酸及其盐,特别是其碱金属和(或)碱土金属盐。

漂白剂可按当时需要量加到待纯化的原料混合物中。甚至在污染较严重时,通常用量大约 10%(重量)就足够了,最好把在大约 0.5~5%(生理)范围内的用量加到待漂白的原料中(重量%,按当时要漂白的组分或相应的多组分混合物量计算)。

若各个成分显示或多或少的变色(尤其是从各个合成步骤带来的褐色)和(或)如果希望对多组分的混合物提供附加增白作用,例如对纺织品洗涤剂的增白或对制备织品洗涤剂用的塔粉的增白,则漂白的必要性和/或附加增白的需要使得要采取本发明处理的相应措施。各个成分的相应变色是在制备阴离子型表面活性化合物时由于对亲油成分进行磺化和(或)硫酸化时的已知干扰因素造成的。比较而言,在制备具有表面活性的含季铵基的成分时也可能有相应的颜色问题,例如象这些含季铵基的成分用于纺织品整理后的软水淋洗机中洗涤那样。另一个出现不希望的变褐色的已知实例是在非离子型表面活性剂 APG 化合物中。特别是含葡萄糖的这类物质由于对温度敏感,很容易导致难以接受的变褐色作用。本发明原理对此提出了为使颜色增白的特殊辅助操作。通过有目的地控制过热水蒸汽的温度,可以准确地降低临界温度范围,使含 APG 的物料通常不变褐色。同时,本发明在对细粒原料于过热水蒸汽中进行加工的优选形式中,确保不会有粘附问题,因而含 APG 物料在金属表面没有局部过热情况,表面活性剂变色问题的另一个已知实例是  $\alpha$ -取代的酯基磺酸盐型的阴离子表面活性剂,尤其是相应的磺酸甲酯盐类

(MES), 以及通过酯裂解而生成的  $\alpha$ -磺基酯肪酸二盐。

本发明的另一个特别的实施形式规定, 用其中加入了痕量臭氧的过热水蒸汽处理待纯化的原料。臭氧的加入对于改善待处理的原料的气味是非常重要的。在热蒸汽中极少量的臭氧就可改善物料的可察觉到的气味。本发明的臭氧加入量优选为低于 ppm 范围, 加入量相当于用本方法时蒸发掉的和被待纯化的原料带走的水量中的臭氧量。加入的臭氧量优选为不高于大约 1ppm, 尤其是低于 0.5ppm, 特别适宜的臭氧加入量大约是 0.05~0.2ppm。前面提出的数据可看作是该 ppm 数值的计算基础。可把臭氧加到循环蒸汽中(最好是紧接在热蒸汽返回到干燥区域之前加入)和(或)直接加到干燥区域内。

按本发明的优选实施形式对被污染了的原料进行处理, 该原料在处理条件下至少尽可能无损地经受住至少短时间内温度升高到水蒸发的温度, 特别是升高到在大约 90~110°C 范围内。虽然液体的和(或)固体的原料在这里同样是适宜的, 但在 90~110°C 的温度范围, 干燥状态下呈固态的物料和特别是在气味和(或)颜色上不令人满意的物料往往可得到特别良好的结果。

此外, 优选的是, 可用过热水蒸汽处理被污染了的原料的液态的和可喷雾的水溶液、乳液和(或)悬浮液。在此情况下可在喷雾区和/或在流化床中至少把对含水的液态物料的部分干燥与本发明的纯化步骤结合在一起。

此外,用过热水蒸汽处理原料的参数符合 *DE—A4030688* 的数据和符合专利申请人(女)在此情况下提出的较老的专利中所述的参数。对于湿润剂、洗涤剂 and (或)清洗剂的有用物质或有用物质混合物的组成,尤其可参阅较老的德国专利 *P4234376.3*。此专利叙述了在  $100\sim 110^{\circ}\text{C}$  的温度范围内、优选的是高至大约  $120^{\circ}\text{C}$  的温度范围内作为固体存在的、在该专利所涉及的操作领域内的有用物质或有用物质混合物,其可塑性和表面粘性受到如此限制,以致在过热蒸汽作用的条件下实际上排除了颗粒之间的粘连和(或)开孔的颗粒内部结构的粘连。本发明原理以重要的实施形式利用了较老专利的原理中的这些基本特点。在这种情况下,因而既可以对各个有用物质如按此较老专利中由有用物质混合物构成的载体颗粒进行纯化处理,也可以最后对为载荷这些载体颗粒而加入的有用物质进行纯化处理。

为了使本发明的纯化方法在常压下或在略高或略低的压力下进行,按两边压差计,优选额定压差至多约 0.15 巴。最好不大于约 0.1 巴,尤其不大于  $0.01\sim 0.05$  巴。在略微提高的系统内压下操作,也可在出现破损时排除不希望有的含氧的外部空气侵入,因而可排除与要处理的有用物质发生不希望有的副反应。过热水蒸汽的进入温度一般在  $100\sim 450^{\circ}\text{C}$  之间,优选温度大约为  $115\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。关于这方面可参看本专业范围内所述的一系列专利。操作中用过热水蒸汽所必需的封闭的循环汽流对本发明的操作有重要的优点:被已排出的杂质污染了的水蒸汽流或部分水蒸汽流不是直接排放到大气

中,而是把它们冷凝下来。在这样的冷凝过程中,绝大部分被排出的杂质被转换到液相和(或)固相中。在气相中存留的剩余部分可与由下面冷凝步骤分离出的气相一起以适宜的方式进行处理,例如供燃烧用。由循环系统中排出的蒸汽混合物冷凝时产生的待纯化原料的原先的一些组分,视其情况可无害地被消除,或者以适宜的步骤送回去供回收。用这种方法对各个加入物质所进行的纯化作用是完全可靠的、对环境无害并且在经济上是优化的,虽然在制备这些待纯化的有用物质时,迄今常规用的是昂贵的分段步骤,特别是蒸馏纯化及其它步骤是不能实行的,或迄今不能以常规的规模加以实行。

下面对所列的本专利范围的有用物质和助剂完整地进一步加以说明,这种说明是非权利要求性的,这对于行家显然是常识。

a1)具有硫酸盐或磺酸盐结构的阴离子表面活性剂,适宜的例如有烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、烯基磺酸盐、烷基醚基磺酸盐、甘油醚基磺酸盐、 $\alpha$ -甲基酯磺酸盐、磺基脂肪酸、烷基硫酸盐、脂肪醇醚基硫酸盐、甘油醚基硫酸盐、羟基混合醚基硫酸盐、单甘油(醚)硫酸盐、脂肪酰胺基(醚)硫酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酰胺酸盐、磺基三甘油酯、羟乙磺酸盐、牛磺酸盐和烷基低聚葡糖苷硫酸盐。阴离子表面活性剂只要含有聚乙二醇醚链,它们就可有常规的、最好是有适宜的同系物分布。

a2)作为具有羧酸盐结构的阴离子表面活性剂,可考虑例如天然的或合成的、最好是饱和脂肪酸的肥皂。尤以来自天然脂肪酸的肥皂

为宜，例如由椰子酸、棕榈酸或油脂脂肪酸得到的肥皂混合物。优选的是由 50~100% 饱和  $C_{12-18}$ -脂肪酸肥皂和 0~50% 油酸肥皂组成的肥皂混合物。此外适宜的还有酰胺肥皂、醚基羧酸盐和肌氨酸盐。

a3) 按照本发明，“含硫酸盐、磺酸盐和(或)羧酸盐结构的阴离子表面活性剂”的概念也指两性表面活性剂或两性离子表面活性剂，这些表面活性剂至少在分子中含有这样一个基团。有代表性的实例是烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱、氨基丙酸盐、氨基甘氨酸盐、咪唑啉翁甜菜碱或磺基甜菜碱。

阴离子表面活性剂可以其钠、钾和铵盐的形式存在，以及作为可溶的有机碱如一、二-、或三乙醇胺盐而存在。所提及的化合物都是已知的。关于它们的结构和制法可参阅有关综述文章，例如 *J. Falbe* 编：“消费者产品的表面活性剂”，*Springer* 出版社，柏林，1987，54—124 页；或 *J. Falbe* 编：“催化剂、表面活性剂和矿物油添加剂”，*Thieme* 出版社，斯图加特，1978，123—217 页。

b) 以本发明原理的意义而言，非离子型表面活性剂可被用作完成多种任务的有用物质。一方面，就经典的意义而言，它们是增效地与阴离子表面活性剂类共同起作用的有洗涤活性的成分；另一方面非离子型表面活性剂尤其还有进一步的意义，例如它属于分散剂、结构断裂剂以及诸如此类。

非离子型表面活性剂化合物在室温下皆知为液体或固体，根据

普遍的专门知识,可列举如下:

b1) 作为非离子型表面活性剂使用的液态脂肪醇乙氧化物例如是由具有优选为 9~18 个碳原子的伯醇与平均为 1—12 摩尔环氧乙烷生成的,其中醇基可能是直链的或是支化的,尤其是在 2 位有甲基侧链的,或者可能含有直链基与甲基支链基的混合基,如同通常它们在羰基合成醇基中存在一样。而特别优选的是含 12—18 个碳原子的天然醇的直链基,例如椰子醇、油脂醇或油醇的直链基。

特别优选的是有 3EO(环氧乙烷单元)或 4EO 的  $C_{12-14}$ —醇、有 7EO 的  $C_{9-11}$ —醇、有 3EO、5EO、7EO 或 8EO 的  $C_{13-15}$ —醇、有 3EO、5EO 或 7EO 的  $C_{12-18}$ —醇或它们的混合物,例如有 3EO 的  $C_{12-14}$ —醇与有 5EO 的  $C_{12-18}$ —醇的混合物。

上述的乙氧化程度是统计学的平均值,这些平均值对某种具体产物来说可能是整数或是分数。优选的脂肪醇乙氧化化物具有适宜的同系物分布(窄范围的乙氧化化物, NRE),特别优选的是平均具有 2 至 8 个环氧乙烷基的脂肪醇乙氧化化物。

b2) 作为其它一些非离子型表面活性剂,也可使用通式(I)的烷基低聚葡糖苷



式中  $R^1$  是有 8—22 个碳原子、最好是有 12—18 个碳原子的直链或在 2 位有甲基支链的烷基, G 代表有 5 个或 6 个碳原子的葡糖单元,最好是代表葡萄糖。表示单糖苷与低聚糖苷的分布的低聚度 X

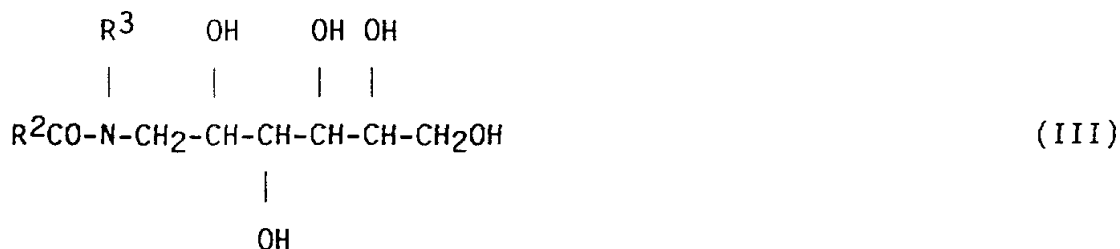
为 1~10 之间的任意一个数,例如在 1.2~4 范围内,尤其是 1.2~2。

b3)可能适宜的还有胺氧化物型的非离子型表面活性剂,例如 *N*-椰烷基-*N,N*-二甲胺氧化物和 *N*-牛脂基-*N,N*-二羟乙胺氧化物,以及脂肪酸烷醇酰胺。这些非离子型表面活性剂的用量最好不多于乙氧基化的脂肪醇,尤其是不多于它的一半。

b4)其它一些适宜的表面活性剂是式(II)的多羟基脂肪酸酰胺:



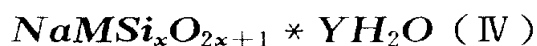
式中  $\text{R}^2\text{CO}$  是具有 6—22 个碳原子的脂肪酰基、 $\text{R}^3$  为氢或具有 1—4 个碳原子的烷基或羟烷基、(Z)代表具有 3—10 个碳原子和 3—10 个羟基的直链或支链的多羟基烷基。多羟基脂肪酸酰胺是已知化合物,这些化合物通常可用氨、烷基胺或醇胺对还原糖进行还原胺化,然后用脂肪酸、脂肪酸烷基酯或脂肪酰氯进行酰化获得。关于它们的制法可参阅美国专利 US1985424、2016962 和 2703798,以及国际专利 WO92/06984(Procter 和 Gembe)、多羟基脂肪酸酰胺最好从有 5 或 6 个碳原子的还原糖衍生,最好由葡萄糖衍生。因此优选的多羟基脂肪酸酰胺是脂肪酸-*N*-烷基葡萄糖酰胺,如式 III 所示:



多羟基脂肪酰胺是式(Ⅲ)所示的脂肪酸—N—烷基—葡糖酰胺,式中  $R^3$  为氢或氨基、 $R^2CO$  是己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、顺 9—二十碳烯酸、山萸酸的酰基或芥酸的酰基,或它们的工业用混合物。式(Ⅲ)的脂肪酸—N—烷基葡糖酰胺是特别优选的,它是通过用甲胺对葡萄糖进行还原胺化,并紧接着用月桂酸或  $C_{12-14}$ —椰子油酸或用相应的衍生物经酰化获得的。

c) 作为有机和无机增效剂或框架材料(可以一起用于本发明的待纯化的有用物质混合物中),适宜的是呈弱酸性、中性或碱性反应的、可溶和(或)不可溶的一些成分,这些成分能使钙离子沉淀或能将钙离子结合成络合物。

c1) 适宜的、尤其是在生态学上毋庸置疑的增效剂,如细粒结晶的、型号为 NaA 的合成含水沸石,它对钙结合能力为 100~200mg CaO/g(按 DE—A2412837)具有优选的利用价值。其平均粒度通常为 1~10 $\mu$ m(测定方法:Coulter 计数器,体积分布)。对于磷酸盐和沸石的适宜的取代物是通式(Ⅳ)的层状结晶硅酸钠



式中 M 是钠或氢、X 为数值 1.9~4, Y 为数值 0~20, X 的优选值

为 2、3 或 4。这样的层状结晶硅酸盐例如在欧洲专利 EP—A0164514 中作了叙述。(式 IV) 的优选的层状结晶硅酸盐是其中 M 代表钠和 X 为 2 或 3 的这样一些层状结晶硅酸盐 式(V) 的  $\beta$ -二硅五氧酸钠和  $\alpha$ -二硅五氧酸钠都是特别优选的:



其中  $\beta$ -二硅五氧酸钠例如可按德国专利 DE—A3939919 所述的方法制备。

c2) 作为尤其可与沸石共同使用的其它一些增效成分, 可考虑用 *Hydrotalcit* 型的层状化合物和(共)聚合的聚羧酸酯, 如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和特别是丙烯酸与马来酸的共聚物, 最好是 50%~10% 马来酸和丙烯酸的共聚物。均聚物的相对分子量一般为 1000~100000, 共聚物为 2000~200000, 优选为 5000~120000(以游离酸计), 一种特别优选的丙烯酸—马来酸—共聚物的平均分子量为 50000~100000。适宜的、即使较少地优选的这类化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸与乙烯醚、例如与乙烯基甲基醚的共聚物, 在该共聚物中酸的份量至少占 50%。此外, 可以使用的还有例如在美国专利 US4144226 和 US4146496 中被说明了的聚乙缩醛羧酸以及聚合的羧酸, 这些聚合的羧酸是通过丙烯醛聚合并紧接着用碱进行歧化作用后生成的, 而且是由丙烯酸单元、乙烯醇单元或丙烯醛单元构成的。

c3) 此外, 可使用的有机框架材料还有优选地以其钠盐形式使用

的多元羧酸，如柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)，只要这样的使用不由于生态学原因受到指摘。

c4)其它适宜的制剂内含物是水溶性的无机碱化剂，如碳酸氢盐、碳酸盐或硅酸盐；尤其可使用碱金属碳酸盐和碱金属硅酸盐。首先是  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  的摩尔比为 1 : 1~1 : 4.0 的硅酸钠。

d)其它的洗涤剂成分有防再污染剂(载污剂)、泡沫调节剂、漂白活化剂、荧光增白剂、纺织品柔软剂、染料、香料和中性盐。其它重要的洗涤剂和清洗剂成分例如有漂白剂和酶。本发明的纯化处理需要多少这类成份要根据情况而定。在本发明使用领域的有用物质或有用物质混合物的调配中，通常是把这类成分分开，最后加到有用物质的混合物中。一个例外是漂白活化剂，如前所述，在本发明条件下作为提高漂白效果的助剂，在用过热水蒸汽处理时可以直接加到有用物质混合物中。然而在一些情况下对于制成的有用物质混合物例如就纺织品洗涤剂的意义说，补充加入附加量的漂白活化剂是适宜的。

d1) 为了洗涤剂和清洗剂在  $60^\circ\text{C}$  下使用、并在此温度下应改善漂白效果的漂白活化剂有，例如与  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成有机过酸的  $N$ -酰基化合物或  $O$ -酰基化合物，最好是  $N, N'$ -四酰化二胺，如  $N, N, N', N'$ -四乙酰基乙二胺，此外还有羧酸酐与多元醇的酯，如五乙酸葡糖。

d2)防再污染剂的作用是将纤维上的污物溶解下来，悬浮在洗涤液中，从而阻止了再污物。水溶性胶体适于大多数有机物，例如聚合

的羧酸的水溶性盐、胶水、明胶、淀粉或纤维素的醚基羧酸盐或醚基磺酸盐，纤维素或淀粉的酸性硫酸酯盐。含有酸性基团的水溶性聚酰胺也适于此目的。此外，水溶性的淀粉制剂和它的上述淀粉产品也可应用，例如降解淀粉、醛淀粉等等。也可用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)。

d3) 作为泡沫调节剂可考虑适当类型的表面活性剂混合物。加入非表面活性的有机物质也可减少泡沫，用洗衣机操作时所希望的减少泡沫的能力经常可以用不同类型的表面活性剂的混合物来实现，例如硫酸盐和(或)磺酸盐与非离子型表面活性剂和(或)肥皂的混合物。肥皂的消泡沫作用随脂肪酸的饱和度和碳原子数增高而增高。宜于用作抑制泡沫的肥皂是其  $C_{18-24}$  脂肪酸含量高的天然的或合成的肥皂。适宜的非表面活性剂类的泡沫抑制剂是有机多分子硅醚及其与可能硅烷化的微细粒硅酸、石蜡、蜡、微晶蜡的混合物，以及其与硅烷化的硅酸的混合物。由  $C_{12-20}$  一烷胺和  $C_{2-6}$  一二羧酸衍生的二酰胺也是可用的。用各种泡沫调节剂的混合物也是有利的，例如用硅酮与石蜡或蜡的混合物。最好使泡沫调节剂或泡沫抑制剂结合在颗粒状的、在水中可溶解或可分散的载体物质上。

d4) 作为荧光增白剂，可以是二氨基芪二磺酸的衍生物或其碱金属盐。适宜的例如是 4,4'—双—(2—苯胺基—4—吗啉基—1,3,5—三嗪—6—基—氨基)—芪—2,2'—二磺酸的盐，或者是吗啉基被二乙醇胺基、甲胺基、苯胺基或 2—甲氧基乙胺基取代的类似结构的化

合物。此外也可以是取代的 4,4'-二苯乙烯基联苯型的增白剂,例如 4,4'-双-(4-氯-3-磺基苯乙烯基)-联苯。也可用上述增白剂的混合物。

d5) 如果制剂中除常规的荧光增白剂之外,还含有微量的蓝色染料,用已知的方法就可使白度进一步提高。特别优选的染料是 *Tinolux*<sup>®</sup> (*Ciba-Geigy* 公司的产品名)。

e) 为了加快难溶物质的溶解,例如对有关的阴离子表面活性剂如 *FAS* 来说,加入所谓的结构断裂剂,即使在室温下或只稍微提高温度下,促进溶解也是非常重要的,按阴离子表面活性剂计,通常非常少量的结构断裂剂就能有很强的作用。本发明方法中这样的结构断裂剂也可使纯化得到显著的改善。

e1) 适于作为结构断裂剂的是一系列固体的或液体物质,它们是亲水性、水中可溶解或可分散的。适宜的例如有低聚亚烷基二醇,它是由有 2-6 个碳原子的直链或支链二元醇制成的。优选为聚乙二醇或聚丙二醇,相对分子量为 200-12000。相对分子量为 200-4000 的聚乙二醇是特别优选的,相对分子量到 2000、尤其是 200-600 的液态聚乙二醇有特别优良的性质。

e2) 低聚亚烷基二醇、尤其是聚乙二醇和 1,2-丙二醇的硫酸盐、尤其是酸式硫酸盐也是适宜的。相对分子量为 600-6000、特别是 1000-4000 的聚乙二醇和聚丙二醇的硫酸盐和(或)酸式硫酸盐尤其是优选的。酸式硫酸盐一般是由聚乙二醇醚得到的,正如后者

在痕量水的作用在醇部分氧烷基化时产生一样。

e3) 另一类适宜的结构断裂剂是由低聚亚烷基二醇的水溶性的单磺基琥珀酸盐和(或)二磺基琥珀酸盐组成的,而相应的聚乙二醇和聚丙二醇化合物具有特别的意义,其中具有相对分子量 600~6000 的聚乙二醇醚的磺基琥珀酸酯和二磺基琥珀酸酯是优选的,而分子量为 1000~4000 尤为优选。

用作结构断裂剂的阴离子改性的聚亚烷基二醇可考虑其任选的盐,优选为碱金属盐,特别是钠盐、钾盐和铵盐以及有机胺盐,例如三乙醇胺盐。实际应用中最重要的是聚乙二醇和聚丙二醇的硫酸钠盐、酸式硫酸盐、磺基琥珀酸钠盐和二磺基琥珀酸钠盐。

最好也使用亚烷基二醇与它们的阴离子改性衍生物以任选比例混合的混合物。尤其由聚亚烷基二醇与聚亚烷基二醇的磺基琥珀酸盐和(或)二磺基琥珀酸盐构成的混合物是优选的。但聚亚烷基二醇与其相应的硫酸盐和(或)酸式硫酸盐的混合物和由聚亚烷基二醇与其相应的硫酸盐和(或)酸式硫酸盐以及和相应的磺基琥珀酸盐和(或)磺基琥珀酸氢盐的混合物也是适宜的。

e4) 此外,本发明适宜和优选的结构断裂剂是大约 20~80 摩尔环氧乙烷与主要是 8—20 个碳原子的脂肪醇的加成产物,后者是很早以前就已知的洗涤剂 and 清洗剂的内含物。特别重要的加成产物是 20—60 摩尔、尤其是 25—45 摩尔环氧乙烷与伯醇的加成产物,例如椰子油醇或硬脂醇加到油醇、羰基合成醇或加到有 8—18 个碳原子、

最好是有 12—18 个碳原子的仲醇上所成的加成产物。在高乙氧基化醇类中特别优选的结构断裂剂的实例是具有 30EO 的硬脂醇与具有 40EO 的硬脂醇的加成产物。含有高乙氧基化的醇的混合物例如具有 40EO 的硬脂醇与水的混合物、或具有 40EO 的硬脂醇与相对分子量为 200~2000 的聚乙二醇的混合物也是优选的。

e5) 其它适宜的结构断裂剂是乙氧基化的、具有 8—18 个碳原子的碳链和每摩尔二醇有 4—15 摩尔环氧乙烷单元的邻位固定的链烷二醇或 1, 2—链烷二醇。在这种情况下可能的是, 二醇中的两个羟基中只有一个羟基或两个羟基已被乙氧基化。

e6) 此外, 具有末端酸基的改性非离子型表面活性剂也适宜作结构断裂剂。这里涉及到非离子型表面活性剂, 特别是其羟基已被转变为具有羧基的基团的脂肪醇。因此, 属于具有末端羧基的非离子型表面活性剂是非离子型表面活性剂与多元羧酸或是与多元羧酸酐反应得到的酯或部分酯。有末端酸基的非离子型表面活性剂的实例是已知的聚醚基羧酸和  $C_{8-18}$  醇与琥珀酸酐、马来酸酐、马来酸或柠檬酸形成的酯或半酯。

e7) 另一组适宜的结构断裂剂是由通式(VI)的亚烷基二醇—单烷基醚构成的:



式中  $R^4$  是含 2—6 个碳原子的烷基,  $n$  是 1—8 的一个数。这一类添加剂的实例有乙二醇单乙醚和二乙二醇单丁醚。

f)属于本发明的添加混合物或有用物质的重要成分的是湿润剂、洗涤剂 and 清洗剂或有关助剂领域的所谓阳离子的有用物质成分。这里特别可以考虑季铵化合物。这些季铵化合物例如作为纺织品软化洗涤剂成分得到广泛使用,并在一个季氮原子上至少有一个、优选为2个长链烷基。

所谓 *Esterquat* 有较高的生态可容性,这在当今有特别重要意义,*Esterquat* 是由三烷醇胺、通常是三乙醇胺制得的,在其酯链上含有长链的脂肪酸基团。通常是以单一、二-和三酯的混合物形式存在,混合物中例如单酯部分为15~25摩尔%,二酯为40~50%(重量),其余为三酯。有关文献例如可参阅 *EP-A239910* 或 *DE-A1935493*。这些文献中以及其它文献(例如 *EP-A293953* 和 *EP-A0309052*)中的 *Esterquats* 是三乙醇胺或乙氧基化的单乙醇胺与碳链长为  $C_{6-28}$  的饱和的和不饱和的脂肪酸混合物的反应产物。紧接着用硫酸二甲酯使最初产生的反应产物季铵化。有关这类物质的进一步介绍见于文献 *DE-A3710064*(*EP-A0284636*)和 *EP-A0295385* 中。

以下实施例更详细地说明本发明内容,但本发明内容不限于这些实施例。

### 实施例1

在 *Niro-Atomizer* 公司出品的“小量生产”型的工业规模的试验喷雾塔中,使  $C_{16-18}$  脂肪醇硫酸钠盐浆料在加入碳酸钠的条件下

转变成自由流动的表面活性剂粉。阴离子表面活性剂与碳酸钠的混合比例以干物质计为 4 : 1。

被加入的脂肪醇硫酸盐的浆料为白色或浅黄色，固体糊的特征参数如下：

活性洗涤物质(按 <i>Epton</i> 计)：	54—58%
脂肪醇硫酸盐：	53—55%
非磺化物：	1—3%
<i>NaCl</i> 含量：	1%
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> 含量：	2%
<i>pH</i> 值(3%水制剂)：	10—11.5

加入磺酸钠水溶液后，浆料中干燥物质的含量为 47.7%(重量)。通过双物料喷咀(驱动气为氮气)把浆料进行喷雾，用过热水蒸汽以对流方式进行干燥。进行过热蒸汽干燥时的工作参数如下：

蒸汽入口温度：	250℃
蒸汽出口温度：	175—180℃
塔压降：	16 毫巴
进料泵压力：	5.5 巴
进料温度：	80℃
进料量：	12kg/小时
蒸汽量：	350m <sup>3</sup> /小时

双物料喷咀的驱动气体

—气量：  $3.3\text{m}^3/\text{小时}$

压力： 0.2 巴

得到的产物中干燥物质的含量为 99.2% (重量), 堆积密度为  $293\text{g}/\text{l}$ 。在  $20^\circ\text{C}$  水中 90% 的溶解度需用 40 秒。干燥后产品的白度于波长  $460\text{nm}$  下为 77.6。下面给上述浆料中加入了漂白剂。过热蒸汽干燥的工作参数与上述相同。通过加入不同量的作为漂白剂的次氯酸钠, 可得到如下质量的产品:

组 成	NaOCl 加 入量 (%)	堆积密度 (g/l)	溶解度 (90 %) 分钟/秒	白度 (无UV, 460nm)
80% Sulfofon T55 20% 碳酸钠	0	293	-/40	77.6
80% Sulfofon T55 20% 碳酸钠	0.5	226	-/41	80.1
80% Sulfofon T55 20% 碳酸钠	1	230	-/37	80.3

“*Sulfofon T55*”是本发明中用的商品名,为脂肪醇硫酸盐型的阴离子表面活性剂。

为进行比较,商品名为“*Persil TAS*”的纺织品洗涤剂表明在波长范围为 460nm 的白度为 79.7,借助于紫外光观察全部波长范围,对上述阴离子表面活性剂粉末来说是无相关性的,因为没有一起使用荧光增白剂。

## 实施例 2

按照实施例 1 操作。在过热蒸汽相中将固体含量为 24.1% 的浆料进行干燥。原料混合物的固体成分是实施例 1 中所说的  $C_{16-18}$ —脂肪醇硫酸钠盐 (“*Sulfofon T55*”)、 $C_{16-18}$ — $\alpha$ —磺基脂肪酸二钠盐和碳酸钠,其混合比为 4 : 1 : 1。干燥后粉末的堆积密度为 220g/l,溶解度(90%)为 20 秒。

$C_{16-18}$ — $\alpha$ —磺基脂肪酸的二钠盐为淡褐色糊状物,具有如下的特征数据:

活性洗涤物质(按 <i>Epton</i> 法测定):	26.3%
未磺化的脂肪酸:	2.09%
磺化度:	89.6%
<i>NaCl</i> 含量:	2.2%
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> 含量:	3.1%

下表列出了在原料浆料中加入不同量漂白剂的、并经过热蒸汽

干燥后的粉末产品性质：

表 2  
实 验 结 果

组 成	NaOCl 加入量 (%)	堆积密度 (g/l)	溶解度 (90%) min/s	白度 (460nm 无UV)
Sulfo pon T55 +碳酸钠+二盐 (4:1:1)	0	220	- / 20	48.6
Sulfo pon T55 +碳酸钠+二盐 (4:1:1)	1	249	- / 35	64.9
Sulfo pon T55 +碳酸钠+二盐 (4:1:1)	2	248	- / 32	67.1
Sulfo pon T55 +碳酸钠+二盐 (4:1:1)	4	253	- / 16	76.0

### 实施例 3

实施例 1 中所述的脂肪醇硫酸盐型的阴离子表面活性剂与碳酸钠的浆料有油脂和哈喇味,令人不愉快。这种气味尤其在加热浆料时更为强烈。按照实施例 1 所述的过热蒸汽干燥后,粉末状产物无气味。通过任意种类的造粒使微粒粉末结合之后,丝毫没有引起粘连。

### 实施例 4

实施例 2 的  $C_{16-18}$  脂肪醇硫酸钠盐和  $C_{16-18}-\alpha$ -磺基脂肪酸二钠盐的表面活性剂混合物在糊状的原始状态有油脂的哈喇味,特别在温热( $\sim 40^{\circ}\text{C}$ )状态和长时间存放时,气味会令人感到生厌和不快。用过热蒸汽干燥的产物,为存放稳定且无味的粉末,可完全被人们所接受。