



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104379715 B

(45)授权公告日 2018.08.17

(21)申请号 201380021636.8

(22)申请日 2013.04.12

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104379715 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据  
61/637,593 2012.04.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.10.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/036470 2013.04.12

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/162926 EN 2013.10.31

(73)专利权人 斯特潘公司  
地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 A·布朗 W·格罗曼  
R·A·马斯特斯

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
代理人 庞东成 武肫

(51)Int.Cl.  
C11D 1/04(2006.01)

审查员 闫菡

权利要求书3页 说明书21页

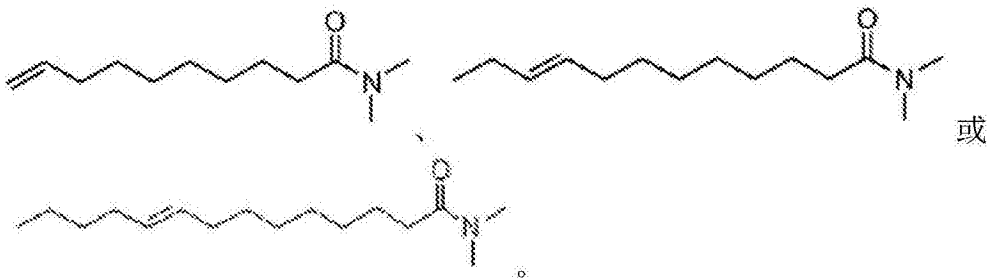
(54)发明名称

基于萜烯和脂肪酸衍生物的水性硬表面清洁剂

(57)摘要

公开了可用于清除永固墨的水性硬表面清洁剂组合物。该组合物包括75至99重量%的水；0.1至5重量%的单萜；0.1至5重量%的C10-C17脂肪酸衍生物；和0.1至5重量%的一种或多种表面活性剂。所述脂肪酸衍生物选自N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺。优选还包括碱，例如碳酸钠或单乙醇胺。本发明包括包含上述非水性组分的浓缩物，以及该清洁剂和浓缩物的其他应用，例如涂鸦清除剂和永固墨擦除器。单萜和某些脂肪酸衍生物(尤其是脂肪基N,N-二烷基酰胺)的组合出人意料地使得甚至均匀稀释水性组合物能够使非多孔硬表面的黑色永久性标记快速脱色。

1. 一种水性硬表面清洁剂,包含:
  - (a) 75重量%至99重量%的水;
  - (b) 0.1重量%至5重量%的单萜,所述单萜选自:
    - (i) 柠檬油或松油;或
    - (ii) 由柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、萜烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -松油醇、茨烯、对异丙基甲苯、月桂烯、桉烯或其混合物组成的组;
  - (c) 0.1重量%至5重量%的 $C_{10}$ - $C_{14}N$ ,N-二甲基酰胺;
  - (d) 0.1重量%至5重量%的碱金属或碱土金属的碳酸盐;和
  - (e) 0.1重量%至5重量%的一种或多种选自由阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂组成的组的表面活性剂。
2. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂包含阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合物。
3. 如权利要求1所述的清洁剂,其中,碱金属的碳酸盐为碳酸钠。
4. 如权利要求1所述的清洁剂,其中,所述单萜为柠檬油或松油。
5. 如权利要求1所述的清洁剂,其中,所述单萜为柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、萜烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -松油醇、茨烯、对异丙基甲苯、月桂烯、桉烯或其混合物。
6. 如权利要求1所述的清洁剂,其中,所述 $C_{10}$ - $C_{14}N$ ,N-二甲基酰胺是单不饱和的。
7. 如权利要求6所述的清洁剂,其中,所述酰胺是 $C_{12}$ - $C_{14}N$ ,N-二甲基酰胺,其具有至少1摩尔%的反式 $\Delta^9$ 不饱和。
8. 如权利要求6所述的清洁剂,其中,所述酰胺源自复分解。
9. 如权利要求1所述的清洁剂,其中,所述酰胺为源自复分解的单不饱和的 $C_{10}$ - $C_{14}N$ ,N-二甲基酰胺。
10. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂包含柠檬油或松油和具有如下结构的 $C_{10}$ - $C_{14}N$ ,N-二甲基酰胺:



11. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂还包含有机溶剂。
12. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂还包含一种或多种选自由助洗剂、缓冲剂、磨擦剂、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、控泡剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、共溶剂和聚合物组成的组的添加剂。
13. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂还包含一种或多种选自由分散剂、硅树脂和水溶助剂组成的组的添加剂。
14. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂还包含一种或多种洗涤剂作为添加剂。
15. 如权利要求1所述的清洁剂,所述清洁剂还包含一种或多种表面活性剂作为添加剂。

16. 一种从硬表面上清除永固墨的方法,所述方法包括:向所述硬表面施用权利要求1所述的清洁剂组合物,并从已清洁的硬表面上除去所使用的清洁剂组合物。

17. 一种可稀释的硬表面清洁剂浓缩物,所述浓缩物包含:

(a) 1重量%至50重量%的单萜,所述单萜选自:

(i) 柠檬烯或松油;或

(ii) 由柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、萜烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -松油醇、茨烯、对异丙基甲苯、月桂烯、桉烯或其混合物组成的组;

(b) 1重量%至50重量%的 $C_{10}$ - $C_{14}$ N,N-二甲基酰胺;

(c) 0.1重量%至5重量%的碱金属或碱土金属的碳酸盐;和

(d) 1重量%至50重量%的一种或多种选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂组成的组的表面活性剂。

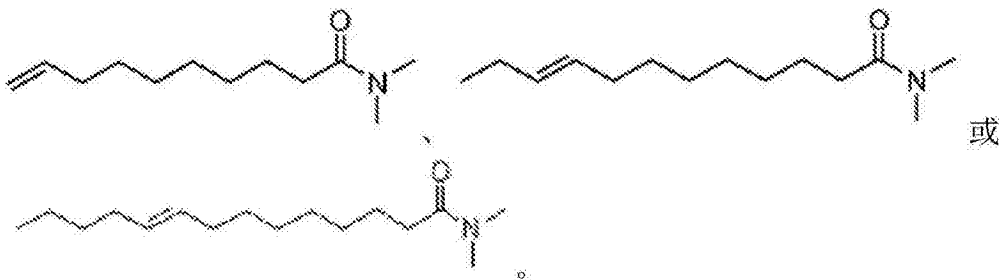
18. 如权利要求17所述的浓缩物,其中,所述单萜为柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、茨烯、对异丙基甲苯、月桂烯或其混合物。

19. 如权利要求17所述的浓缩物,其中,所述 $C_{10}$ - $C_{14}$ N,N-二甲基酰胺是单不饱和的。

20. 如权利要求19所述的浓缩物,其中,所述酰胺源自复分解。

21. 如权利要求17所述的浓缩物,其中,所述酰胺为源自复分解的单不饱和的 $C_{10}$ - $C_{12}$ N,N-二甲基酰胺。

22. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物包含柠檬烯或松油和具有如下结构的 $C_{10}$ - $C_{14}$ N,N-二甲基酰胺:



23. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物还包含有机溶剂。

24. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物还包含一种或多种选自助洗剂、缓冲剂、磨擦剂、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、控泡剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、共溶剂和聚合物组成的组的添加剂。

25. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物还包含一种或多种选自分散剂、硅树脂和水溶助剂组成的组的添加剂。

26. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物还包含一种或多种洗涤剂作为添加剂。

27. 如权利要求17所述的浓缩物,所述浓缩物还包含一种或多种表面活性剂作为添加剂。

28. 一种涂鸦清除剂,所述涂鸦清除剂包含权利要求1所述的清洁剂。

29. 一种涂鸦清除剂,所述涂鸦清除剂包含权利要求17所述的浓缩物。

30. 一种附接有擦除器的永久性标记工具,所述擦除器使用了权利要求1所述的清洁剂。

31. 一种附接有擦除器的永久性标记工具,所述擦除器使用了权利要求17所述的浓缩

物。

32. 一种涂改笔,所述涂改笔具有包含权利要求1所述的清洁剂的储液室。
33. 一种涂改笔,所述涂改笔具有包含权利要求17所述的浓缩物的储液室。
34. 一种涂改液,所述涂改液包含权利要求1所述的清洁剂。
35. 一种涂改液,所述涂改液包含权利要求17所述的浓缩物。

## 基于萜烯和脂肪酸衍生物的水性硬表面清洁剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硬表面清洁剂,特别涉及可用于快速清除永固墨的水性清洁剂。

### 背景技术

[0002] 硬表面清洁剂持续发展并适应于消费者需求、变化的时代和愈加严格的健康和环境法规。成功的硬表面清洁剂能够清除光滑或高度抛光的表面上的油污并将这些表面消毒,而不留下引人注意的膜或条痕。现代水性清洁剂除了包含水之外,通常还包含一种或多种表面活性剂。一般地,清洁剂包含小比例的低毒性有机溶剂、抗微生物剂、缓冲剂、螯合剂、助洗剂、漂白剂、水溶助剂、香料或芳香剂及其它组分。

[0003] 永久性标记工具对于任何有好奇心强的孩子的父母而言都是一种困扰。主要设计用于家用或公共用途的水性硬表面清洁剂大部分是水,其通常对改变由永固墨形成的标记无效。在清除硬表面的永久性标记方面,甚至是基于溶剂的产品也通常不尽如人意。黑色墨特别难清除。或许更隐匿的危害是涂鸦艺术家-破坏者(vandal)们的(理论上)可防止的标记,他们往往使用永久性标记工具作为他们选择的涂污武器。

[0004] 含萜烯的组合物,例如柠檬油或松油,一般存在于硬表面清洁剂中。这些组合物具有清洁和芳香价值,通常是单萜、尤其是烃、醇(例如芳樟醇)和酯(例如乙酸香叶酯)的复杂混合物。例如,柠檬油为约90%的单萜烃,其中大部分是柠檬烯,含有少量量的 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯。松油也是复杂的和物种依赖性的,往往主要由 $\beta$ -蒎烯组成。已经描述了许多包含柠檬油、松油或其它基于萜烯的芳香剂的水性硬表面清洁剂,并且许多是市售产品。然而,萜烯类油与脂肪二烷基酰胺的组合及其使永久性标记墨脱色的用途看似是未知的。

[0005] 脂肪二烷基酰胺已经用于清洁剂中,但通常是在工业应用中用作基于溶剂的脱脂剂(degreaser)来清洗制造过程中的金属部件。在一个最近的实例(参见美国专利申请公开2011/0192421)中,基于溶剂的脱脂剂包含烷基二甲基酰胺,其中烷基具有2至56个碳。其他基于溶剂的脱脂剂包括萜烯与二元酯的组合(参见,例如美国专利申请公开2009/0281012或2010/0273695)。

[0006] 脂肪二烷基酰胺通常并不用于水性硬表面清洁剂中。对于脂肪酸酯胺(esteramine),通常也可这么说,脂肪酸酯胺常常被季铵化以得到作为有价值的织物柔软剂的酯季铵(esterquat)。类似地,在硬表面清洁剂中不常使用脂肪酰胺-胺(amidoamine)。更常见的是,它们被氧化成氧化胺或季铵化成其它衍生物,以用于洗衣洗涤剂、香波或农业组合物中。

[0007] 非水性组合物一般用于清除涂鸦。因此,例如美国专利6,797,684教导了使用d-柠檬烯和乳酸酯的80:20混合物来清除涂鸦,其比直接使用d-柠檬烯效果更好。其它涂鸦清除剂包括作为主要组分的N-甲基-2吡咯烷酮(NMP)。参见例如美国专利5,712,234(NMP,染料非溶剂和染料漂白剂,用于清除永久性标记)和5,773,091(NMP类涂鸦清除剂,设计用于处理涂蜡的表面)。

[0008] 偶尔地,硬表面清洁剂被配制包含通过甘油三酯水解或酯交换而制成的脂肪酸

酯或酰胺,所述甘油三酯通常为动物或植物脂肪。因此,该酸或酯的脂肪部分通常具有6~22个碳,含有饱和链与内部不饱和链的混合物。根据来源,脂肪酸或酯的C<sub>16</sub>至C<sub>22</sub>组分通常占优势。例如,大豆油的甲醇醇解产生了棕榈酸(C<sub>16</sub>)和硬脂酸(C<sub>18</sub>)的饱和甲酯及油酸(C<sub>18</sub>单不饱和)、亚油酸(C<sub>18</sub>双不饱和)和 $\alpha$ -亚麻酸(C<sub>18</sub>三不饱和)的不饱和甲酯。然而,因为具有这样的大碳链的化合物在某些清洁条件下可在功能上表现得像污物,因此这些材料通常不完全尽如人意。

[0009] 复分解(metathesis)催化剂的进展(参见J.C.Mol,Green Chem.4(2002)5)提供了由富含C<sub>16</sub>至C<sub>22</sub>的天然油类(例如大豆油或棕榈油)产生链长缩短的单不饱和原料的机会,该原料对于制备洗涤剂和表面活性剂很有价值。与例如制备洗涤剂的传统原料椰子油相比,大豆油和棕榈油可以更节省成本。具有烯烃的不饱和脂肪酸酯的交叉复分解反应生成了可以具有缩短的链长且可能难以通过其他方法制备的新的烯烃和新的不饱和酯。尽管具有缩短的链长和/或主要具有反式不饱和构型的不饱和脂肪酸酯是可以得到的,但是表面活性剂通常不是由这些原料制成的。

[0010] 最近,发明人描述了由基于天然油的自复分解或天然油与烯烃的交叉复分解的原料制备的新组合物。其中,发明人鉴定出了通过独特的原料的衍生化而制备的某些酯胺、脂肪酰胺和脂肪酰胺-胺(参见共同待决的代理人案卷号102-073PCT、102-074PCT和102-076PCT(国际申请号分别为PCT/US 11/57596、11/57597和11/57602),均为2011年10月25日提交)。发明人还研究了由复分解类原料制成的许多不同的衍生物在水性和非水性硬表面清洁剂中的用途(参见共同待决的代理人案卷号102-078PCT,国际申请号PCT/US 11/57612,2011年10月25日提交)。在该'612申请中,发明人观察到脂肪二烷基酰胺作为非水性脱脂剂是优异的,而脂肪酰胺-胺和酯胺在此应用中通常较差。这些物质中没有一个是证实在水性体系中具有优越的性能。在测试制剂中不存在任何萜烯,并且对永久性标记墨没有进行任何测试。

[0011] 总之,一直需要改进的硬表面清洁剂。具有使永久性标记脱色的能力的水性多用途清洁剂——至今仅仅是一个梦想——将是有价值的。理想的是,清洁剂可以从非多孔硬表面快速清除甚至黑色的永久性标记,同时不再需要高浓度的侵袭性有机溶剂。有价值的组合物可以作为浓缩物提供,这将补充市售的水性硬表面清洁剂以避免再配制的需要。

## 发明内容

[0012] 在一个方面,本发明涉及水性硬表面清洁剂组合物。所述组合物包含:75重量%至99重量%的水;0.1重量%至5重量%的单萜;0.1重量%至5重量%的C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸衍生物;和0.1重量%至5重量%的选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂的一种或多种表面活性剂。所述脂肪酸衍生物选自N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺。优选地,也包括碱,例如碳酸钠或单乙醇胺。在另一个方面,本发明涉及可稀释的硬表面清洁剂浓缩物。所述浓缩物包含:1重量%至50重量%的单萜;1重量%至50重量%的C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>脂肪酸衍生物,选自N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺;和1重量%至50重量%的一种或多种表面活性剂。

[0013] 本发明人出乎意料地发现,单萜和某些脂肪酸衍生物(尤其是脂肪N,N-二烷基酰胺)的组合能够使均匀稀释的水性组合物将非多孔硬表面上的永久性标记快速脱色并清

除。本发明的组合物显著地扩展了市售多用途清洁剂的范围。

[0014] 在其它方面,本发明涉及从硬表面上清除永固墨标记的方法、基于本发明的硬表面清洁剂组合物的涂鸦清除剂组合物、永久性标记工具/擦除器组合产品、涂改笔和涂改液。

### 具体实施方式

[0015] 本发明的水性硬表面清洁剂一般用作多用途清洁剂,意欲用于清洁厨房、浴室、用具及更宽泛的任何合适的非多孔硬表面,例如金属、塑料、花岗岩、层压材料、油布、砖瓦、玻璃、合成橡胶等。所述组合物包含75重量%至99重量%、优选85重量%至99重量%、更优选90重量%至99重量%、且最优选95重量%至99重量%的水。水的矿物质含量并不重要;其可以是去离子水、蒸馏水、自来水、净化水、泉水等。通常,较高比例的水得到更经济的组合物。

### [0016] 单萜

[0017] 水性硬表面清洁剂包含0.1重量%至5重量%、优选0.1重量%至2重量%、更优选0.2重量%至1重量%、最优选0.4重量%至1重量%的单萜。“单萜”指一种或多种源自两个异戊二烯单元的化合物,其可以是环状或非环状,并且为烃或具有羟基、酯、醛或酮官能团。尽管可以使用单个单萜化合物,但是合适的单萜更常见为天然存在或合成的萜烯或萜类化合物的复杂混合物。这种天然存在的混合物的实例为柠檬油、松油、薰衣草油等。单萜可以包括例如柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -蒎烯、对异丙基甲苯、月桂烯、桉烯等及其混合物。例如,柠檬油包含约90%的单萜烃,主要是柠檬烯,以及少量的 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯。柠檬烯、柠檬油、 $\beta$ -蒎烯和松油是特别优选的单萜。高级萜烯(即,倍半萜烯、双萜等)可以与单萜共存。对于合适的单萜的其他实例,参见美国专利4,790,951;5,614,484;5,614,484;和美国专利申请公开2002/0069901和2005/0245424,将其教导通过引用并入本文。

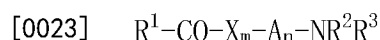
### [0018] 关于化学结构的一般注释

[0019] 如技术人员应当认识到的,根据本发明制备的产品通常为顺式和反式异构体的混合物。除非另外指明,否则本文提供的所有结构示意图仅显示反式异构体。技术人员应当理解,采用这种规定仅是为了方便,且应当将其理解为顺式和反式异构体的混合物,除非上下文另有规定。所显示的结构往往指主要产物,其可以伴随较小比例的其它组分或位置异构体。因此,所提供的结构代表很可能的或主要的产物。电荷可以显示或不显示,但是应被理解,正如在氧化胺结构的情形下。

### [0020] 脂肪酸衍生物

[0021] 水性硬表面清洁剂包含0.1重量%至5重量%、优选0.1重量%至2重量%、更优选0.2重量%至1重量%、最优选0.4重量%至1重量%的 $C_{10}$ - $C_{17}$ 脂肪酸衍生物。所述脂肪酸衍生物选自N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺。

[0022] 优选的N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺具有通式结构:



[0024] 其中 $R^1$ 为 $C_9$ - $C_{16}$ 链,其为直链的或支化的、饱和的或不饱和的; $X$ 为O或NH; $A$ 为 $C_2$ - $C_8$ 亚烷基; $m$ 为0或1; $n$ 为0或1;且 $R^2$ 和 $R^3$ 为相同或不同的 $C_1$ - $C_6$ 烷基。当 $m=1$ 时, $n=1$ ;且当 $m=0$ 时, $n=0$ 。对于N,N-二烷基酰胺, $m=n=0$ 。对于N,N-二烷基酯胺, $m=n=1$ 且 $X=O$ 。对于N,N-

二烷基酰胺-胺,  $m=n=1$  且  $X=NH$ 。

[0025] N,N-二烷基酰胺

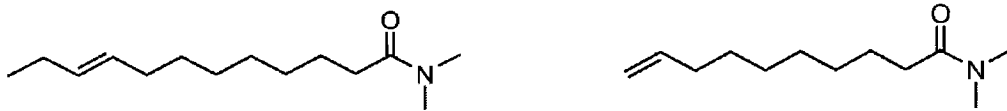
[0026] 优选的N,N-二烷基酰胺具有C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>链, 其为直链或支化的、优选为直链的。连接至氮的烷基优选相同, 优选为C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基, 更优选均为甲基或乙基。合适的N,N-二烷基酰胺是市售可获得的, 并且可以包括N,N-二烷基酰胺的混合物。例如, 一种合适的N,N-二烷基酰胺为 **Steposol®** M-8-10, 其为N,N-二甲基辛酰胺和N,N-二甲基癸酰胺的混合物, 可从Stepan公司获得。合适的N,N-二烷基酰胺可以通过使仲胺(例如二甲胺或二乙胺)与C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸或酯反应来制备。

[0027] 一些N,N-二烷基酰胺为单不饱和的, 且具有下式:

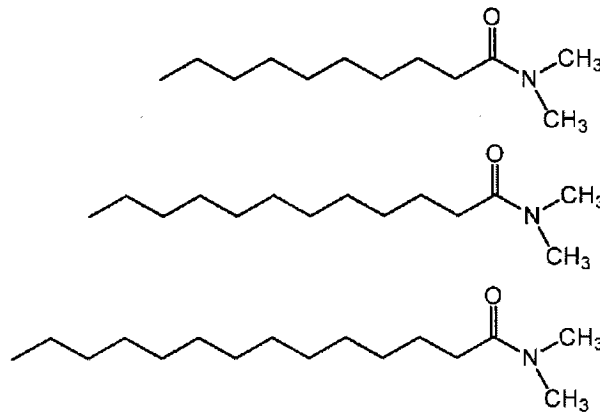
[0028]  $R^1CO-NR^2R^3$

[0029] 其中R<sup>1</sup>为R<sup>4</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-; R<sup>4</sup>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>烷基; R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。优选地, R<sup>1</sup>为R<sup>4</sup>CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-。

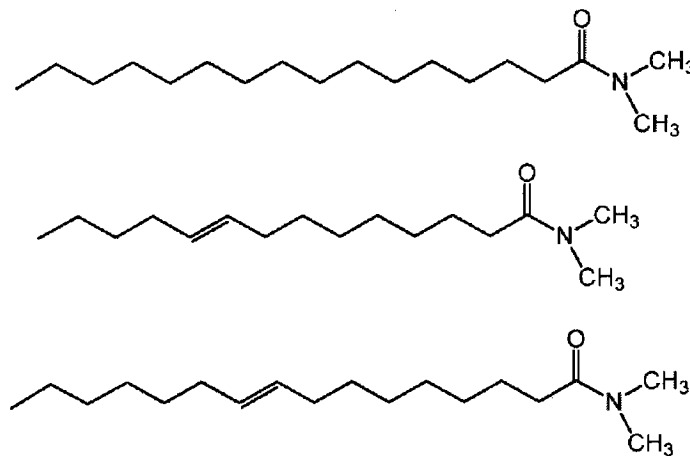
[0030] 合适的C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>和C<sub>16</sub>类脂肪酰胺的一些具体实例如下:



[0031]



[0032]

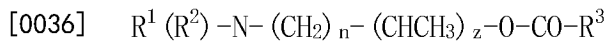


[0033] N,N-二烷基酯胺

[0034] 优选的N,N-二烷基酯胺具有C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>链, 其为直链或支化的、优选直链的。连接至氮

的烷基优选相同,优选为C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,且更优选均为甲基或乙基。合适的N,N-二烷基酯胺通常通过使N,N-二烷基醇胺(例如N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺或N,N-二甲基异丙醇胺)与C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸或酯反应而制得。

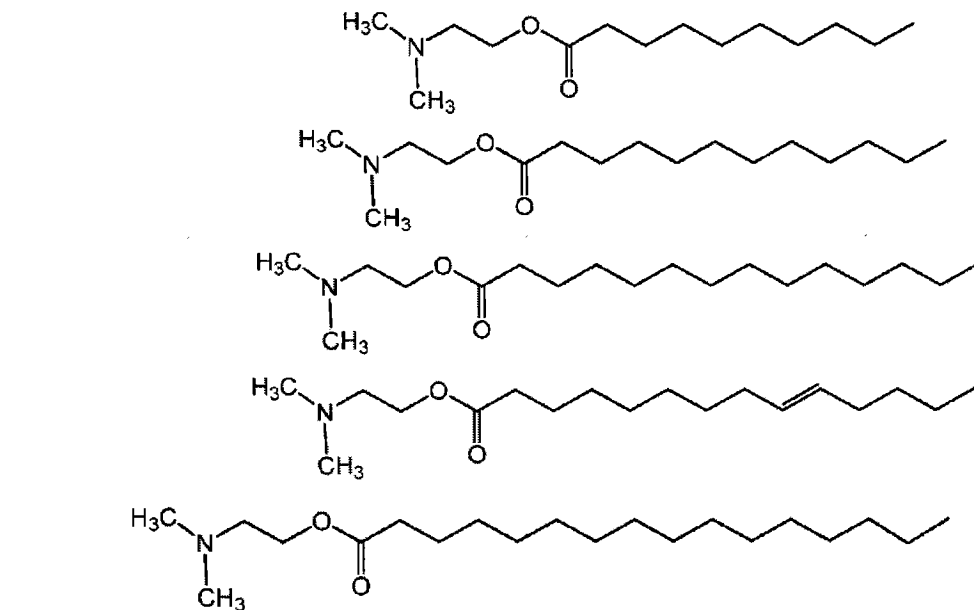
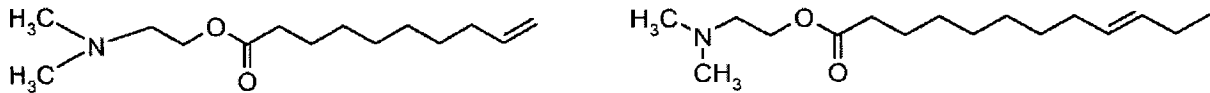
[0035] 一些N,N-二烷基酯胺为单不饱和的,且具有下式:



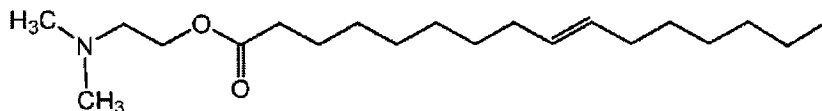
[0037] 其中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;R<sup>3</sup>为-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-R<sup>4</sup>;R<sup>4</sup>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>烷基;n=1~4; z=0或1;并且当z=0时,n=2~4。优选地,R<sup>3</sup>为-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CHR<sup>4</sup>。

[0038] C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>和C<sub>16</sub>类酯胺的一些具体实例如下:

[0039]



[0040]



[0041] N,N-二烷基酰胺-胺

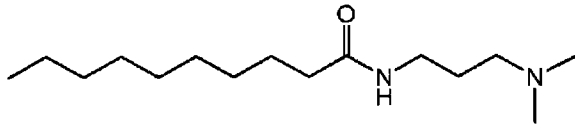
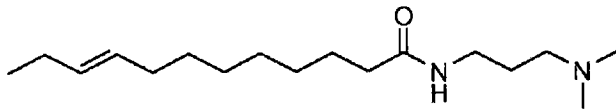
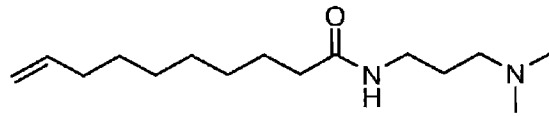
[0042] 优选的N,N-二烷基酰胺-胺具有C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>链,其为直链或支化的、优选直链的。连接至氮的烷基优选相同,优选为C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,更优选均为甲基或乙基。合适的N,N-二烷基酰胺-胺通常是通过使取代有氨基烷基的叔胺(例如N,N-二甲基-1,2-乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺(DMAPA)、N,N-二乙基-1,3-丙二胺或N,N-二甲基-1,4-丁二胺)与C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸或酯反应而制备的。

[0043] 一些N,N-二烷基酰胺-胺为单不饱和的,且具有下式:

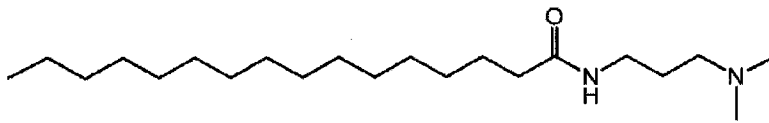
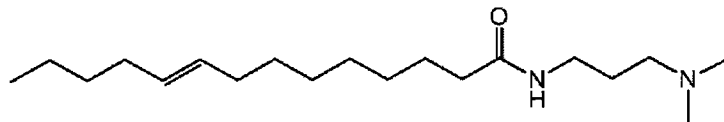
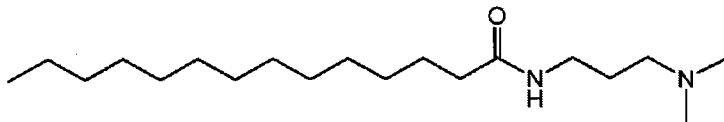
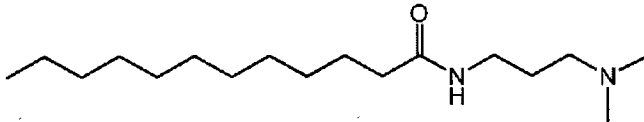


[0045] 其中,R<sup>1</sup>为-C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>-R<sup>4</sup>;R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;R<sup>4</sup>为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>烷基;n=2~8。优选地,R<sup>1</sup>为-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CHR<sup>4</sup>。

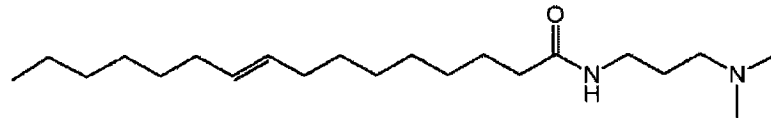
[0046] C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>和C<sub>16</sub>类N,N-二烷基酰胺-胺的一些具体实例如下:



[0047]



[0048]



#### [0049] 源自复分解的脂肪酸衍生物

[0050] 在优选的方面,脂肪酸衍生物源自复分解。所述衍生物通常由C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸或脂肪酸酯原料制备,其中所述原料是通过较长链的脂肪酸或脂肪酸酯与低级烯烃(通常为乙烯、丙烯、1-丁烯等)的交叉复分解反应而生成的。关于制备合适的基于复分解的原料和衍生物的更详细内容如下。

[0051] 在一个方面,C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸或脂肪酸酯原料是单不饱和的,并且源自天然油的复分解。传统地,这些材料、特别是短链酸及衍生物(例如,9-癸烯酸或9-十二碳烯酸)是难以获得的,除非以相当高的费用以实验室规模的量制备。然而,由于近来复分解催化剂的发展,这些酸及其酯衍生物目前能够以合理的成本大量得到。因此,通过天然油与烯烃(优选 $\alpha$ -烯烃,特别是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)的交叉复分解,方便地产生了C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>单不饱和酸和酯。优选地,至少一部分的C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>单不饱和酸具有“ $\Delta^9$ ”不饱和,即,C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>酸中的碳碳双键在相对于酸羰基的第9位上。换句话说,在酸羰基与C<sub>9</sub>和C<sub>10</sub>处的烯烷基之间优选有七个碳。对于C<sub>11</sub>至C<sub>17</sub>酸而言,1至7个碳的烷基链分别连接至C<sub>10</sub>。优选地,所述不饱和至少为1摩尔%的反式 $\Delta^9$ ,更优选至少为25摩尔%的反式 $\Delta^9$ ,更优选至少为50摩尔%的反式 $\Delta^9$ ,进一步优选至少为80摩尔%的反式 $\Delta^9$ 。所述不饱和可以为大于90摩尔%、大于95摩

尔%、或甚至为100%的反式 $\Delta^9$ 。相比之下,具有 $\Delta^9$ 不饱和的天然来源的脂肪酸(例如油酸)通常具有约100%的顺式异构体。

[0052] 虽然高比例的反式几何构型(特别是反式 $\Delta^9$ 几何构型)在本发明的源自复分解的脂肪胺和衍生物中可能是希望得到的,但是技术人员应当认识到碳碳双键的构型和精确位置将取决于反应条件、催化剂的选择和其它因素。复分解反应通常伴随着异构化,这可能是希望或不希望的。参见例如G.Djigoué和M.Meier, *Appl. Catal. A: General* 346 (2009) 158, 尤其是图3。因此,技术人员可以改变反应条件来控制异构化的程度或改变所生成的顺式和反式异构体的比例。例如,在灭活的复分解催化剂的存在下加热复分解产物可以使技术人员诱导双键移位以得到更低比例的具有反式 $\Delta^9$ 几何构型的产物。

[0053] 合适的源自复分解的 $C_{10}$ - $C_{17}$ 单不饱和酸包括例如:9-癸烯酸(9-十碳烯酸)、9-十一碳烯酸、9-十二碳烯酸(9-十二烯酸)、9-十三碳烯酸、9-十四碳烯酸、9-十五碳烯酸、9-十六碳烯酸、9-十七碳烯酸等,及其酯衍生物。

[0054] 通常,在天然油的交叉复分解之后,从改性油的流中分离出烯烃流,这通常通过蒸馏出更易挥发的烯烃来进行。然后,使改性油的流与低级醇(通常是甲醇)反应以得到甘油和烷基酯的混合物。该混合物通常包括饱和 $C_6$ - $C_{22}$ 烷基酯,主要是 $C_{16}$ - $C_{18}$ 烷基酯,这些基本上是复分解反应中的旁观者(spectator)。当天然油与 $\alpha$ -烯烃进行交叉复分解反应并且产物混合物发生酯交换时,得到的烷基酯混合物除了包含甘油副产物之外还包含 $C_{10}$ 不饱和和烷基酯和一种或多种 $C_{11}$ 至 $C_{17}$ 不饱和烷基酯副产物。末端不饱和的 $C_{10}$ 产物伴随有不同的副产物,取决于使用哪种 $\alpha$ -烯烃作为交叉复分解反应物。因此,1-丁烯得到 $C_{12}$ 不饱和烷基酯,1-己烯得到 $C_{14}$ 不饱和烷基酯,等等。如下述实施例所证实的, $C_{10}$ 不饱和烷基酯容易与 $C_{11}$ 至 $C_{17}$ 不饱和烷基酯分离,并且每种均容易通过分馏来纯化。这些脂肪酸和烷基酯是制备本发明的硬表面清洁剂的N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺时的优异起始原料。

[0055] 适合用作通过与烯烃的交叉复分解反应来生成 $C_{10}$ - $C_{17}$ 单不饱和酸或酯的原料的天然油是众所周知的。适合天然油包括植物油、海藻油、动物脂肪、妥尔油(tall oil)、这些油的衍生物及其组合。因此,适合天然油包括例如大豆油、棕榈油、菜籽油、椰子油、棕榈仁油、葵花油、红花油、芝麻油、玉米油、橄榄油、花生油、棉籽油、芥花油(canola oil)、蓖麻油、牛脂、猪油、家禽脂肪和鱼油等。大豆油、棕榈油、菜籽油及其混合物是优选的天然油。

[0056] 也可以使用基因修饰的油(例如高油酸酯大豆油)或基因修饰的海藻油。优选的天然油具有大量的不饱和,因为这为生成烯烃的复分解过程提供了反应位点。特别优选的是源自油酸的具有高含量的不饱和脂肪基团的天然油。因此,特别优选的天然油包括大豆油、棕榈油、海藻油和菜籽油。

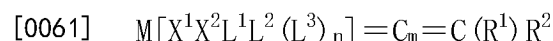
[0057] 改性的天然油,例如部分氢化的植物油,可以用来代替天然油或与天然油组合。当天然油被部分氢化时,不饱和位点可以迁移到脂肪酸酯部分的烃主干上的多个位置。由于这种趋势,当改性的天然油与烯烃发生交叉复分解反应时,与用未改性的天然油生成的产物混合物相比,反应产物将具有不同的并且通常更广泛的分布。然而,由改性的天然油生成的产物会类似地转化为N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺。

[0058] 使用天然油作为原料并通过与烯烃的交叉复分解反应而生成 $C_{10}$ - $C_{17}$ 单不饱和酸或酯的另一种方案是通过植物油或动物脂肪的水解而获得的单不饱和脂肪酸,或者是通过

脂肪酸或羧酸盐的酯化或天然油与醇的酯交换而得到的这样的酸的酯或盐。也可作为起始组合物的是多不饱和的脂肪酸酯、酸和羧酸盐。盐可以包括：碱金属（例如，Li、Na或K）；碱土金属（例如Mg或Ca）；第13至15族金属（例如B、Al、Sn、Pb或Sb），或过渡金属、镧系金属或铜系金属。其它合适的起始组合物描述于PCT申请WO 2008/048522的第7-17页，将其内容通过引用并入本文。

[0059] 交叉复分解反应中的另一反应物是烯烃。合适的烯烃为具有一个或多个碳碳双键的内烯烃或 $\alpha$ -烯烃。可以使用烯烃的混合物。优选地，所述烯烃为单不饱和的C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> $\alpha$ -烯烃，更优选为单不饱和的C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> $\alpha$ -烯烃。优选的烯烃还包括C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>内烯烃。因此，适合使用的烯烃包括例如乙烯、丙烯、1-丁烯、顺式和反式2-丁烯、1-戊烯、异己烯、1-己烯、3-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯等，及其混合物。

[0060] 在均相或非均相复分解催化剂的存在下使天然油与烯烃反应，由此完成了交叉复分解。合适的均相复分解催化剂包括过渡金属卤化物或含氧卤化物（例如WOCl<sub>4</sub>或WCl<sub>6</sub>）与烷基化助催化剂（例如Me<sub>4</sub>Sn）的组合。优选的均相催化剂是定义明确的过渡金属（特别是Ru、Mo或W）的烷叉基（或碳烯）络合物。这些包括第一代和第二代Grubbs催化剂、Grubbs-Hoveyda催化剂等。合适的烷叉基催化剂具有通式结构：



[0062] 其中，M是第8族过渡金属，L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>为中性电子供体配体，n为0（如此L<sup>3</sup>不会存在）或1，m为0、1或2，X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>为阴离子配体，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自H、烷基、具有取代基的烷基、含杂原子的烷基、具有取代基的含杂原子的烷基和官能团。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的任意两个或多个可以形成环状基团，并且这些基团中的任意一个可以连接至支持物。

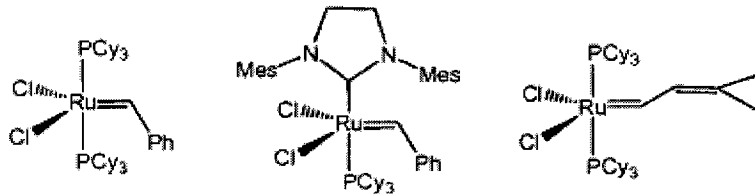
[0063] 第一代Grubbs催化剂属于这一类，其中m=n=0，并且如在美国专利申请公开2010/0145086（‘086公开）所述对n、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>进行了特定选择；将其中涉及所有复分解催化剂的教导通过引用并入本文。

[0064] 第二代Grubbs催化剂也具有上述通式，但是L<sup>1</sup>为碳烯配体，其中碳烯碳的两侧为N、O、S或P原子，优选两侧为两个N原子。通常，碳烯配体是环状基团的一部分。合适的第二代Grubbs催化剂的实例也出现在‘086公开中。

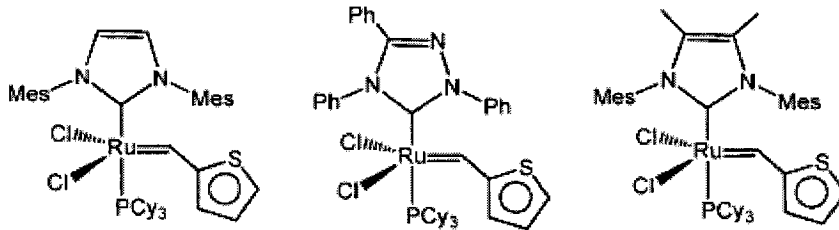
[0065] 在另一类合适的烷叉基催化剂中，L<sup>1</sup>与在第一代和第二代Grubbs催化剂中一样是强配位性中性电子供体，而L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>是可选地具有取代基的杂环基团形式的弱配位性中性电子供体配体。因此，L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>为吡啶、咪啶、吡咯、喹啉或噻吩等。

[0066] 在又一类合适的烷叉基催化剂中，使用一对取代基来形成二齿或三齿配体，例如二膦、二烷氧化物（dialkoxide）或烷基二酮化物。Grubbs-Hoveyda催化剂是这种类型的催化剂的亚组，其中L<sup>2</sup>和R<sup>2</sup>相连接。通常，中性氧或氮与金属配位，同时也键合于相对于碳烯碳位于 $\alpha$ -、 $\beta$ -或 $\gamma$ -位的碳，以提供二齿配体。合适的Grubbs-Hoveyda催化剂的实例出现在‘086公开中。

[0067] 如下结构仅提供了可以使用的合适的催化剂的几个示例：：



[0068]



[0069] 适用于交叉复分解反应的非均相催化剂包括某些铈和钼化合物,例如J.C.Mo1在 *Green Chem.* 4 (2002) 5中第11-12页所描述的。具体的实例是包括在氧化铝上的 $\text{Re}_2\text{O}_7$ 的催化剂体系,其通过烷基化助催化剂(例如四烷基锡铅、锆或硅化合物)来促进。其它催化剂包括被四烷基锡活化的在二氧化硅上的 $\text{MoCl}_3$ 或 $\text{MoCl}_5$ 。

[0070] 对于合适的交叉复分解催化剂的其它实例,参见美国专利4,545,941(将其教导通过引用并入本文)以及其中引用的参考文献。

[0071] 在一个方面,酯为低级烷基酯,尤其是甲酯。低级烷基酯优选通过使源自复分解的甘油三酯发生酯交换来生成。例如,使天然油与烯烃进行交叉复分解,随后通过提馏(stripping)除去不饱和烃复分解产物,然后在碱性条件下使改性油组分与低级脂肪族醇进行酯交换,从而得到不饱和低级烷基酯的混合物。该不饱和低级烷基酯混合物可以“按原样”用于制备N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺,或者可以被纯化以分离出特定的烷基酯,之后再制备脂肪酸衍生物。

[0072] 碱

[0073] 硬表面清洁剂优选包含碱。合适的碱包括碱金属和碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、偏硅酸盐。脂肪族醇胺(例如乙醇胺或异丙醇胺)也可以用于调节制剂的碱度。当存在时,碱的使用量通常为0.1重量%至5重量%,优选0.1重量%至2重量%,更优选0.2重量%至1重量%。碱金属碳酸盐(例如碳酸钠)是特别优选的。

[0074] 表面活性剂

[0075] 水性硬表面清洁剂包含一种或多种选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性(或兼性离子)表面活性剂的表面活性剂。表面活性剂在清洁剂中的含量为0.1重量%至5重量%,优选0.1重量%至4重量%,且最优选0.2重量%至3重量%。可以使用不同表面活性剂的组合。通常,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂或两性表面活性剂成对使用。合适的表面活性剂通常是本领域已知的。如果需要,一种或多种表面活性剂可以源自基于复分解的原料。

[0076] 阴离子表面活性剂

[0077] 合适的阴离子表面活性剂是本领域熟知的。它们包括例如:烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烯基磺酸盐、 $\alpha$ -磺化的烷基酯(尤其是 $\alpha$ -磺化的甲酯)、 $\alpha$ -磺化的烷基羧酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺基乙酸盐、磺基琥珀酸盐、烷基磺酸盐和烷基酚烷氧基化物硫酸盐等,及其混

合物。

[0078] 特别地,本文中可用的阴离子表面活性剂包括以下文献中公开的那些:McCutcheon's Detergents&Emulsifiers (M.C.Publishing,N.American Ed.,1993); Schwartz等,Surface Active Agents,Their Chemistryand Technology (New York: Interscience,1949);和美国专利4,285,841和3,919,678;将其教导通过引用并入本文。

[0079] 合适的阴离子表面活性剂包括阴离子硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐和肌氨酸盐表面活性剂的盐(例如,钠盐、钾盐、铵盐和具有取代基的铵盐,例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的盐)。其它合适的阴离子表面活性剂包括羟乙基磺酸盐(例如,酰基羟乙基磺酸盐)、N-酰基牛磺酸盐、甲基牛磺酸的脂肪酰胺、烷基琥珀酸盐、谷氨酸盐、磺基乙酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯(尤其是饱和的和饱和的C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>单酯)、磺基琥珀酸盐的二酯(尤其是饱和的和饱和的C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>二酯)以及N-酰基肌氨酸盐。树脂酸类和氢化树脂酸类也是合适的,例如松香、氢化松香,树脂酸类和氢化树脂酸类存在于牛脂油中或源自牛脂油。

[0080] 合适的阴离子表面活性剂包括直链和支化的伯烷基或仲烷基硫酸盐、烷基乙氧基硫酸盐、脂肪油基(oleyl)甘油硫酸盐、烷基苯酚乙氧基化物硫酸盐、烷基苯酚亚乙氧基醚硫酸盐、C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>酰基-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)和-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>羟基烷基)葡糖胺硫酸盐、以及烷基多糖的硫酸盐(例如烷基聚葡萄糖苷的硫酸盐)。优选的烷基硫酸盐包括C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>、更优选C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>烷基硫酸盐。优选的烷基乙氧基硫酸盐为已被每分子0.5至30、更优选1至30摩尔的环氧乙烷乙氧基化了的C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>、更优选C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>烷基硫酸盐。

[0081] 其他合适的阴离子表面活性剂包括C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>直链烷基苯磺酸盐、烷基酯磺酸盐、C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>伯烷基或仲烷基磺酸盐、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>烯烃磺酸盐、烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油基甘油磺酸盐的盐,及其任意混合物。

[0082] 合适的阴离子表面活性剂包括C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>、优选C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>烷基磺酸盐和C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>、优选C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>α-烯烃磺酸盐。合适的阴离子羧酸盐表面活性剂包括烷基乙氧基羧酸盐、烷基聚乙氧基聚羧酸盐表面活性剂和皂(“烷基羧基”皂)。优选的磺基琥珀酸盐为C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>磺基琥珀酸盐,优选单C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>烷基磺基琥珀酸盐,例如月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠。

[0083] 合适的阴离子表面活性剂包括式RCON(R<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>COOM的肌氨酸盐,其中R为C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>直链或支化烷基或烯基,R<sub>1</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,M为离子。优选的肌氨酸盐包括肉豆蔻基和油酰基甲基肌氨酸盐,如钠盐。最优选地,肌氨酸盐为C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>肌氨酸盐。

[0084] 合适的阴离子表面活性剂包括式RO(CO)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M的烷基磺基乙酸盐,其中R为C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>烷基且M为离子,优选月桂基和肉豆蔻基磺基乙酸盐,如钠盐。

[0085] 许多合适的阴离子表面活性剂可从Stepan Company商购获得,且以下述商标销售:Alpha-Step®、Bio-Soft®、Bio-Terge®、Cedepal®、Nacconol®、Ninate®、Polystep®、Steol®、Stepanate®、Stepanol®、Stepantan®和Steposol®。对于合适的阴离子表面活性剂的其他实例,参见美国专利6,528,070,将其教导通过引用并入本文。

[0086] 合适的阴离子表面活性剂的其他实例描述在美国专利3,929,678、5,929,022、6,399,553、6,489,285、6,511,953、6,949,498和美国专利申请公开2010/0184855中,将其教导通过引用并入本文。

[0087] 阳离子表面活性剂

[0088] 合适的阳离子表面活性剂包括脂肪胺盐(包括二胺盐或多胺盐)、季铵盐、脂肪胺

乙氧基化物的盐、季铵化的脂肪胺乙氧基化物等,及其混合物。可用的阳离子表面活性剂公开在McCutcheon's Detergents&Emulsifiers (M.C.Publishing,N.American Ed.,1993); Schwartz等, Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology (New York: Interscience,1949) 和美国专利3,155,591;3,929,678;3,959,461;4,275,055和4,387,090中。合适的阴离子包括卤素、硫酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲苯磺酸根、乙酸根、磷酸根、硝酸根、磺酸根和羧酸根等。

[0089] 合适的季铵盐包括一长链烷基三短链烷基卤化铵,其中长链烷基具有约8至约22个碳原子且来源于长链脂肪酸,其中短链烷基可以相同或不同,但是优选独立地为甲基或乙基。具体实例包括十六烷基三甲基氯化铵和月桂基三甲基氯化铵。优选的阳离子表面活性剂包括辛基三甲基氯化铵、癸基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵等。西曲氯铵(十六烷基三甲基氯化铵)(作为Ammonyx®Cetac 30提供,Stepan Company的产品)是优选的实例。

[0090] 脂肪伯胺、仲胺和叔胺的盐也是合适的阳离子表面活性剂。这些胺盐的烷基优选具有约12至约22个碳原子,且可以是取代或未取代的。仲胺盐和叔胺盐是优选的,叔胺盐是特别优选的。合适的胺盐包含卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根、柠檬酸根、乳酸根和烷基硫酸根。例如,(硬脂酰氨基丙基)二甲胺、(二乙基氨基乙基)硬脂酰胺、二甲基硬脂基胺、二甲基大豆基胺、大豆基胺(soyamine)、肉豆蔻基胺、十三烷基胺、乙基硬脂基胺、N-牛脂丙二胺、乙氧基化的硬脂基胺、硬脂基胺氢氯化物、氯化大豆基胺、甲酸硬脂基胺、二氯化N-牛脂丙二胺柠檬酸(硬脂酰氨基丙基)二甲胺等的盐在本文中是有用的。

[0091] 合适的阳离子表面活性剂包括咪唑啉、咪唑啉鎓和吡啶鎓等,例如2-十七烷基-4,5-二氢-1H-咪唑-1-乙醇、4,5-二氢-1-(2-羟基乙基)-2-异十七烷基-1-苯基甲基氯化咪唑鎓、和1-[2-氧代-2-[[2-[(1-氧代十八烷基)氧基]乙基]-氨基]乙基]氯化吡啶鎓。更多实例参见美国专利6,528,070,将其教导通过引用并入本文。其它合适的阳离子表面活性剂包括季铵化的酯胺或“酯季铵”,以及如在美国专利5,939,059中公开的,将其教导通过引用并入本文。阳离子表面活性剂可以是DMAPA或其它基于酰胺-胺的季铵材料,包括二酰胺-胺季铵。其也可以是二-或聚-季化合物(例如,二酯季铵或二酰胺-胺季铵)。抗微生物化合物,例如烷基二甲基苯甲基卤化铵或其与其它季化合物的混合物,也是合适的阳离子表面活性剂。实例为烷基二甲基苯甲基氯化铵与烷基二甲基乙基苯甲基氯化铵的混合物,可从Stepan Company以BTC®2125M商购获得。

[0092] 许多合适的阳离子表面活性剂可从Stepan Company商购获得,且以下述商标销售: Ammonyx®、Accosoft®、Amphosol®、BTC®、Stepanquat®和Stepantex®。合适的阳离子表面活性剂的其他实例参见美国专利6,528,070,将其教导通过引用并入本文。

#### [0093] 非离子表面活性剂或两性表面活性剂

[0094] 非离子表面活性剂通常用作润湿剂、水溶助剂和/或偶联剂。非离子表面活性剂不具有带电部分。合适的非离子表面活性剂包括例如脂肪醇、醇脂肪酸酯、脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、烷氧基化物嵌段共聚物、烷氧基化的脂肪酰胺、脂肪酰胺、蓖麻油烷氧基化物、多元醇酯、脂肪酸甲酯、甘油酯、二醇脂肪酸酯、牛脂胺乙氧基化物、聚乙二醇酯等。脂肪醇乙氧基化物是优选的。

[0095] 通常在宽pH范围下,两性(或兼性离子)表面活性剂在同一分子中兼具阳离子基团和阴离子基团。合适的两性表面活性剂包括例如氧化胺、甜菜碱、磺基甜菜碱等。具体的实例包括椰油酰氨基丙基胺氧化物、氧化十六烷胺、氧化十二烷胺、氧化十四烷胺、氧化十八烷胺、烷基甜菜碱、椰油甜菜碱和酰氨基丙基甜菜碱(例如十二烷基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、月桂酰氨基丙基甜菜碱),以及其组合。

[0096] 其它合适的非离子和两性表面活性剂公开在美国专利5,814,590、6,281,178、6,284,723、6,605,584和6,511,953中,将其中与那些表面活性剂有关的教导通过引用并入本文。

#### [0097] 有机溶剂

[0098] 硬表面清洁剂中可选地包括有机溶剂,优选水溶性有机溶剂。优选的溶剂包括醇、二醇、二醇醚、二醇醚酯、酰胺和酯等。实例包括C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>醇、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>二醇、C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>二醇醚及其混合物。合适的醇包括例如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、戊醇及其混合物。合适的二醇醚包括例如乙二醇正丁醚、乙二醇正丙醚、丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、丙二醇叔丁醚、丙二醇正丁醚、二甘醇正丁醚、二丙二醇甲醚等及其混合物。合适的二醇醚酯包括例如丙二醇甲醚乙酸酯和丙二醇正丁醚乙酸酯等。

[0099] 当包括时,有机溶剂的使用量通常为0.5重量%至25重量%、优选1重量%至10重量%、且更优选3重量%至8重量%。

[0100] 适用于硬表面清洁剂中的其它有机溶剂是本领域熟知的,已经描述在例如美国专利5,814,590、6,284,723、6,399,553和6,605,584及美国专利申请公开2010/0184855中,将其教导通过引用并入本文。

#### [0101] 其它组分

[0102] 硬表面清洁剂可以包括额外的常规组分。通常,清洁剂包括一种或多种下述的添加剂:例如助洗剂、缓冲剂、磨擦剂、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、控泡剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、洗涤剂、表面活性剂、共溶剂、分散剂、聚合物、硅树脂和水溶助剂等。

[0103] 本发明包括一种从硬表面上清除永固墨的方法。所述方法包括:向硬表面施用上文描述的本发明的清洁剂组合物,然后用任何合适的手段(例如用纸巾或布擦拭)从已清洁的硬表面上除去已使用的清洁剂组合物。为了除去已使用的清洁剂,简单地将清洁剂喷在倾斜的或垂直的硬表面上并使液体从该表面流下和蒸发可能就足够了。

#### [0104] 浓缩物

[0105] 在另一个方面,本发明涉及可稀释的硬表面清洁剂浓缩物。所述浓缩物包含:1重量%至50重量%的单萜;1重量%至50重量%的C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>脂肪酸衍生物,其选自N,N-二烷基酰胺、N,N-二烷基酯胺和N,N-二烷基酰胺-胺;和1重量%至50重量%的一种或多种选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂表面活性剂。已经描述了合适的单萜、脂肪酸衍生物和表面活性剂。优选地,所述浓缩物进一步包含溶解其他组分所需的最少量的水。优选地,所使用的水的量在1重量%至20重量%、更优选1重量%至10重量%的范围内。配制者或者甚至最终消费者可以用水稀释该浓缩物以进行正常使用。

#### [0106] 涂鸦清除剂

[0107] 在另一个方面,本发明涉及包含本发明的水性硬表面清洁剂或浓缩物的涂鸦清除剂。优选的组合物就是上述水性清洁剂。有效的基于水的涂鸦清除剂通常在本领域是未知的。然而,可能需要包括其它有机溶剂(例如,二醇醚或N-甲基-2-吡咯烷酮等)、触变剂、染料漂白剂或如美国专利5,346,640、5,712,234、5,773,091和6,797,684(将其教导通过引用并入本文)中讨论的这些组合物中的其他组分。在某些情况下,涂鸦清除剂将使用本发明的浓缩物,并且可以包含高比例的有机溶剂。本发明的涂鸦清除剂在除去用永久性标记工具(包括黑色永久性标记工具)产生的涂鸦时应当特别有效。

#### [0108] 其它应用

[0109] 在另一个方面,本发明涉及一种具有外接的或内置的“擦除器”的永久性标记工具,所述擦除器采用上文讨论的水性硬表面清洁剂或浓缩物。该擦除器可以设计成在加压下分配少量液体,以使非故意形成的永久性标记脱色。技术人员将想到其它类似的可能性,例如具有包含本发明的清洁剂或浓缩物的储库的独立的“涂改笔”。其用来在永固墨标记上“划写”以将墨擦除。还可想到“涂改液”,其可以用笔或刷子施涂以从硬表面上清除永久性标记。这样的液体在清除例如在干擦白板上意外使用(或者甚至故意使用)的永固墨时可以很有价值。

[0110] 下述实施例仅仅说明本发明。本领域技术人员应当认识到在本发明的主旨和权利要求书范围内的许多变化形式。

#### [0111] 原料合成:

#### [0112] 9-癸烯酸甲酯(“C10-0”)和9-十二碳烯酸甲酯(“C12-0”)的制备



[0114] 使用在美国专利申请公开2011/0113679(将其教导通过引用并入本文)中的方法来生成原料C10-0和C12-0,如下所述:

[0115] 实施例1A:大豆油和1-丁烯的交叉复分解。用氩气将配备有汲取管、顶置式搅拌器、内部冷却/加热线圈、温度探针、采样阀和卸压阀的带有不锈钢套的洁净干燥的5加仑Parr反应器吹扫至15psig。将大豆油(SB0,2.5kg,2.9mol,Costco, $M_n=864.4\text{g/mol}$ ,85重量%不饱和,在5加仑的容器中用氩气鼓泡了1小时)加入该Parr反应器中。将反应器密封,并用氩气吹扫SB0 2小时,同时冷却至10°C。2小时后,将反应器放气至10psig。将汲取管阀连接于1-丁烯气瓶(Airgas,CP级,33psig顶空压力,>99重量%),并用1-丁烯重新加压至15psig。再次将反应器放气至10psig以除去残留的氩气。在18~28psig的1-丁烯下,于9~15°C以350rpm搅拌SB0,直到对应于每SB0烯烃键有3mol的1-丁烯被转移到了反应器中(约2.2kg1-丁烯,历时4~5小时)。

[0116] 在Fischer-Porter压力容器中,通过将130mg催化剂溶于30g甲苯中(10mol ppm/摩尔SB0烯烃键)来制备[1,3-双-(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷叉基]-二氯化钨(3-甲基-2-亚丁烯基)(三环己基膦)(C827,Materia)的甲苯溶液。用氩气将Fischer-Porter容器内的顶部空间加压至50~60psig,从而经由反应器的汲取管将催化剂混合物加入反应器中。用额外的甲苯(30g)清洗Fischer-Porter容器和汲取管。在60°C下搅拌反应混合物2小时,然后冷却至环境温度、同时放出顶部空间中的气体。

[0117] 在释放压力后,将反应混合物转移到含有漂白粘土 (Pure-Flo<sup>®</sup>B80CG粘土, Oil-Dri Corporation of America的产品, 2%w/w SB0, 58g) 和磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。在85°C下,在氩气下搅拌反应混合物。在2小时(在该段时间内使任何剩余的1-丁烯放出)之后,反应混合物冷却至40°C并通过玻璃料滤器(glass frit)过滤。在60°C下,使用1%w/w的NaOMe的甲醇溶液对产物混合物的等分试样进行酯交换。通过气相色谱法(GC)测得其包含:9-癸烯酸甲酯(22重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(16重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(3重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(3重量%)。

[0118] 该结果比得上针对假定的平衡混合物计算出的收率:9-癸烯酸甲酯(23.4重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(17.9重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(3.7重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(1.8重量%)。

[0119] 实施例1B. 总体按照实施例1A的程序,并使用1.73kg的SB0和3mol 1-丁烯/SB0双键。如上所述,使用在甲醇中的甲醇钠对产物混合物的等分试样进行酯交换。产物(通过GC测定)为:9-癸烯酸甲酯(24重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(18重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(2重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(2重量%)。

[0120] 实施例1C. 总体按照实施例1A的程序,并使用1.75kg的SB0和3mol 1-丁烯/SB0双键。如上所述,使用在甲醇中的甲醇钠对产物混合物的等分试样进行酯交换。产物(通过GC测定)为:9-癸烯酸甲酯(24重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(17重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(3重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(2重量%)。

[0121] 实施例1D. 总体按照实施例1A的程序,并使用2.2kg的SB0和3mol 1-丁烯/SB0双键。此外,用SB0代替用来转移催化剂的甲苯(60g)。如上所述,使用在甲醇中的甲醇钠对产物混合物的等分试样进行酯交换。产物(通过GC测定)为:9-癸烯酸甲酯(25重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(18重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(3重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(1重量%)。

[0122] 实施例1E. 从改性的甘油三酯中分离出烯烃。在配备有磁力搅拌棒、加热罩和温度控制器的12L圆底烧瓶中装入来自实施例1A-1D的合并反应产物(8.42kg)。将具有真空入口的冷凝器连接至烧瓶的中间颈,并将收集瓶连接于该冷凝器。通过真空蒸馏将挥发性烃(烯烃)从反应产物中除去。锅温:22°C~130°C;蒸馏头温度:19°C~70°C;压力2000~160μ torr。除去挥发性烃之后,剩余5.34kg非挥发性残留物。如上所述,使用在甲醇中的甲醇钠对该非挥发性产物混合物的等分试样进行酯交换。产物(通过GC测定)为:9-癸烯酸甲酯(32重量%)、9-十二碳烯酸甲酯(23重量%)、9-十八碳烯二酸二甲酯(4重量%)和9-十八碳烯酸甲酯(5重量%)。该混合物也称为“UTG-0”。(由棕榈油制备的类似产物称为“PUTG-0”)。

[0123] 实施例1F. 改性甘油三酯的复分解。向配备有磁力搅拌棒、冷凝器、加热罩、温度探针和气体接头的12L圆底烧瓶中,装入甲醇中的甲醇钠(1%w/w, 4.0L)和实施例1E中制备的非挥发性产物混合物(5.34kg)。在60°C下搅拌所得到的浅黄色非均质混合物。在1小时之后,混合物变为均质并呈橙色(pH=11)。在反应2小时之后,使混合物冷却至环境温度并形成两层。使用甲醇水溶液(50%v/v, 2×3L)洗涤有机相,分离,并用甲醇中的冰醋酸(1mol HOAc/mol NaOMe)进行洗涤以将其中和至pH=6.5。收率:5.03kg。

[0124] 实施例1G. 甲酯原料的分离。向配备有磁力搅拌棒、填充柱和温度控制器的12L圆底烧瓶中,装入实施例1F中制备的甲酯混合物(5.03kg),并将烧瓶置于加热罩中。玻璃柱为

2"×36",并且包括0.16"Pro-Pak™不锈钢鞍形架(saddle)(Cannon Instrument Co.)。将该柱连接至分馏头,在该分馏头上接有1L的预称重的烧瓶用于收集馏分。在真空(100~120μ torr)下进行蒸馏。使用1:3的回流比来分离9-癸烯酸甲酯("C1-0")和9-十二碳烯酸甲酯("C1-0")。蒸馏期间所收集的样品、蒸馏条件和馏分的组成(通过GC测定)显示在表1中。1:3的回流比是指每收集1滴就有3滴返回到蒸馏柱中。合并合适的馏分,得到9-癸烯酸甲酯(1.46kg,纯度99.7%)和9-十二碳烯酸甲酯(0.55kg,纯度>98%)。

[0125] 按照与用于制备C12-0的程序类似的程序制备原料C14-0,不同之处在于使用1-己烯代替1-丁烯作为交叉复分解反应物。

[0126]

馏份#	头温(°C)	锅温(°C)	真空(μtorr)	重量(g)	C10-0 (wt%)	C12-0 (wt%)
1	40-47	104-106	110	6.8	80	0
2	45-46	106	110	32.4	99	0
3	47-48	105-110	120	223.6	99	0
4	49-50	110-112	120	283	99	0
5	50	106	110	555	99	0
6	50	108	110	264	99	0
7	50	112	110	171	99	0
8	51	114	110	76	97	1
9	65-70	126-128	110	87	47	23
10	74	130-131	110	64	0	75
11	75	133	110	52.3	0	74
12	76	135-136	110	38	0	79
13	76	136-138	100	52.4	0	90
14	76	138-139	100	25.5	0	85
15	76-77	140	110	123	0	98
16	78	140	100	426	0	100

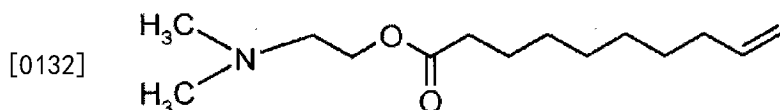
[0127] 由甲酯制备脂肪酸

[0128] 如下将甲酯C10-0、C12-0和C14-0转化成其相应的脂肪酸(例如,C10-36和C12-39)。

[0129] 将氢氧化钾/甘油溶液(16~17重量%KOH)加入配备有顶置式搅拌器、热电偶和氮气鼓泡器的烧瓶中,将溶液加热至约100℃。然后,将甲酯加入到KOH/甘油溶液中。使用过量的KOH(每摩尔甲酯用2~4摩尔KOH);对于单酯,该摩尔比为约2,对于二酯,该摩尔比为约4。将反应温度升至140℃,持续加热直到气相色谱分析显示完全转化。加入去离子水,使得反应混合物与水的重量比为约1.5。将溶液加热至90℃以熔化任何可能已固化的脂肪酸盐。加入硫酸(30%溶液)并充分混合,以将该盐转化成游离脂肪酸,并使层分离。排出水层。用水洗涤脂肪酸层,直到水洗物呈中性。“按原样”使用粗制脂肪酸以制备酯胺。

[0130] 酯胺的制备

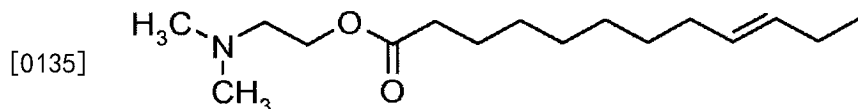
[0131] C10-6:C10 DMEA酯



[0133] 将脂肪酸C10-36(153.7g,0.890mol)和N,N-二甲基乙醇胺(142.7g,1.60mol)装入配备有加热罩、温度控制器、机械搅拌器、氮气鼓泡器、五塔板Oldershaw柱和冷凝器的烧瓶

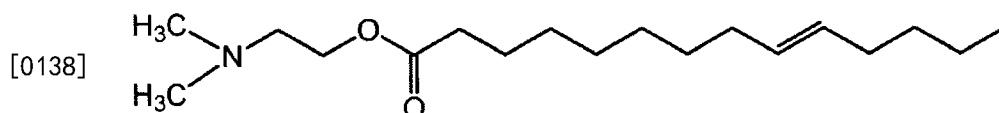
中。将该混合物逐渐加热至180℃,同时使头馏份的温度保持低于105℃。在反应混合物温度达到180℃之后,将其保持在该温度过夜。通过<sup>1</sup>H NMR测定游离脂肪酸含量:5% (基本上完成)。将该混合物冷却至90℃,并移除所述柱、冷凝器和氮气鼓泡器。历时约1小时施加真空至20mm Hg,保持在20mm Hg下0.5小时,然后提高至完全真空并保持1.5小时。酯胺产品C10-6的未反应二甲基乙醇胺值为0.41%。通过令人满意的<sup>1</sup>H NMR谱确认了纯度。

[0134] C12-6:C12DMEA酯



[0136] 将脂肪酸C12-39 (187.2g, 0.917mol) 和N,N-二甲基乙醇胺 (147.1g, 1.65mol) 装入配备有加热罩、温度控制器、机械搅拌器、氮气鼓泡器、五塔板Oldershaw柱和冷凝器的烧瓶中。将该混合物逐渐加热至180℃,同时使头馏份的温度保持低于105℃。在反应混合物温度达到180℃之后,将其保持在该温度过夜。游离脂肪酸含量:1.59%。将该混合物冷却至90℃,并移除所述柱、冷凝器和氮气鼓泡器。在进行通常的真空提馏之后,酯胺产物C12-6的未反应二甲基乙醇胺值为0.084%。通过令人满意的<sup>1</sup>H NMR谱确认了纯度。

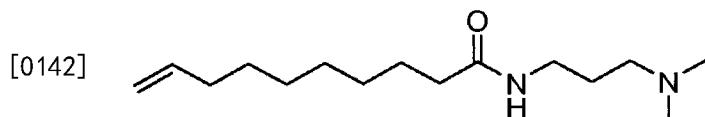
[0137] C14-3:C14DMEA酯



[0139] 类似于C12-6,从相应的C14脂肪酸开始,制备C14DMEA酯。

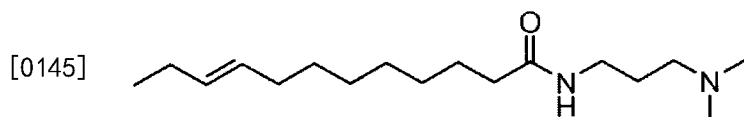
[0140] 酰胺-胺的制备

[0141] C10-17:C10DMPA酰胺



[0143] 向圆底烧瓶中装入甲酯C10-0 (500g)、DMPA (331g) 和甲醇钠/MeOH溶液 (基于甲酯量为0.5重量%甲醇钠)。将内容物慢慢加热至140℃并保持6小时。对反应混合物进行真空提馏(110℃至150℃)。冷却至室温后,分析产物C10-17。胺值:224.1mg KOH/g;碘值:102.6g I<sub>2</sub>/100g样品;可滴定的胺:99.94%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5.75 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4.9 (CH=CH-); 3.3 (-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-); 2.15 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

[0144] C12-17:C12DMPA酰胺

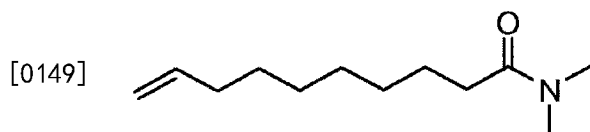


[0146] 向圆底烧瓶中装入9-十二碳烯酸甲酯 (“C12-0”, 670g)。机械搅拌混合物,加入DMPA (387g)。向反应器装配Dean-Stark阱,加入甲醇钠 (30重量%溶液, 11.2g)。历时1.5小时升温至130℃,收集甲醇。回收100g馏出物后,升温至140℃并保持3小时。<sup>1</sup>H NMR显示反应完成。将混合物冷却至室温过夜。然后,将混合物加热至110℃,并在真空下回收DMPA。历时1.5小时将温度缓慢升高至150℃,并在150℃下维持1小时。将产物酰胺-胺C12-17冷却至室温。胺值:202.1mg KOH/g;碘值:89.5g I<sub>2</sub>/100g样品;游离DMPA:0.43%;可滴定的胺:

100.3%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 5.4 (-CH=CH-); 3.3 (-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-); 2.2 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

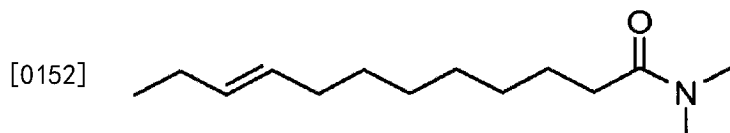
[0147] 二烷基酰胺的制备

[0148] C10-25: C10DMA酰胺



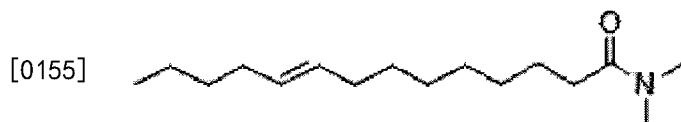
[0150] 向圆底烧瓶中装入甲酯原料C10-0 (235g), 并用氮气使混合物脱气。由注射器加入甲醇钠 (5g的在甲醇中的30%溶液), 并搅拌混合物5分钟。通过液面下汲取管缓慢加入二甲胺 (67g)。在加入后, 将混合物加热至60℃并维持过夜。经真空蒸馏回收酰胺C10-25 (120℃, 20mmHg)。收率: 241.2g (96.3%)。碘值=128.9g I<sub>2</sub>/100g样品。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) = 5.8 (CH<sub>2</sub>=CH-); 4.9 (CH<sub>2</sub>=CH-); 2.8-3.0 (-C(O)-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.25 (-CH<sub>2</sub>-C(O)-)。酯含量 (通过<sup>1</sup>H NMR测定): 0.54%。

[0151] C12-25: C12DMA酰胺



[0153] 向圆底烧瓶中装入甲酯原料C12-0 (900.0g, 4.22mol), 并将原料加热至60℃。密封反应器, 并施加真空0.5小时以使原料干燥/脱气。反应器用氮气回填, 然后经由注射器加入甲醇钠 (30g的在甲醇中的30%溶液)。建立静态真空 (-30" Hg), 然后通过液面下汲取管缓慢加入二甲胺 ("DMA", 190.3g, 4.22mol)。当压力平衡时, 使反应器向顶端的氮气开放, 将温度升至70℃并保持1.0小时。然后, 将反应器冷却至室温, 停止DMA的加入。重新加热至80℃并通过液面下鼓泡器缓慢导入DMA且维持2.0小时。然后, 将温度升高至90℃并维持1.0小时。<sup>1</sup>H NMR谱显示 >98%的转化率。将混合物冷却至75℃, 施加全真空以提馏甲醇和过量的DMA。加入50%硫酸水溶液 (16.3g) 来淬灭催化剂, 并剧烈搅拌混合物10分钟。加入去离子水 (200mL), 并将所有内容物转移至底部引流式容器中。除去水层。用300mL去离子水、然后用150mL去离子水反复洗涤。加入约50mL 20% NaCl溶液, 并使混合物沉降过夜。除去下层, 将产物转移回反应器中。将产物加热至75℃, 施加真空除去残余水。在120℃下真空蒸馏, 从而回收酰胺。在135℃、全真空下放置酰胺馏分, 直到酯含量低于1%。最终酯含量: 0.7%。收率: 875g (91.9%)。

[0154] C14-8: C14DMA酰胺



[0156] 类似于C12-25, 从相应的C14甲酯原料开始, 制备C14DMA酰胺。

[0157] 氧化胺的制备

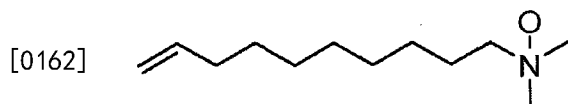
[0158] C10-38: C10胺



[0160] 在氮气下, 历时3小时将酰胺C10-25 (475g) 缓慢加入受搅拌的LiAlH<sub>4</sub>的THF浆液

(59.4g)中,同时保持温度在11~15℃。使该混合物温热至室温并搅拌过夜。在冰浴中冷却混合物,并小心地加入水(60g),接着加入15%NaOH水溶液(60g),然后加入另外的水(180g)。将该混合物温热至室温,并搅拌1小时。过滤该混合物,并用THF洗涤滤饼。合并滤液并浓缩。对粗产物的NMR分析表明其包含约16%的9-癸烯-1-醇,其为酰胺还原期间形成的副产物。为了掩蔽该醇,应加入邻苯二甲酸酐,由此可形成半酯/酸。将产物混合物加热至60C,并分批加入邻苯二甲酸酐(57.5g)。对该混合物的NMR分析显示所述醇被完全耗尽,真空蒸馏该混合物以分离出C10-38。胺值:298.0mg KOH/g;碘值:143.15g I<sub>2</sub>/100g样品;水分%:0.02%。<sup>1</sup>H NMR(CDC1<sub>3</sub>), $\delta$ (ppm):5.8(CH<sub>2</sub>=CH-);4.9(CH<sub>2</sub>=CH-);3.7(-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

[0161] C10-39:C10氧化胺



[0163] 向圆底烧瓶中装入胺C10-38(136g)、水(223g)和Hamp-Ex 80(二亚乙基三胺五醋酸五钠溶液,0.4g)。将该混合物加热至50℃,并加入干冰直到pH为约7.0。当pH稳定时,滴加过氧化氢(35%溶液,73.5g),并使随后的放热反应将混合物加热至75℃。过氧化物添加完成后,使混合物在75℃下保持18小时。在75℃下继续搅拌,直至残余过氧化物含量<0.2%。<sup>1</sup>HNMR分析表明反应完全,并将溶液冷却至室温,得到氧化胺C10-39。残余过氧化物:0.13%;游离叔胺:0.63%;氧化胺:32.6%。

[0164] 水性硬表面清洁剂

[0165] 按照表2所示的量,将水、碳酸钠、阴离子表面活性剂(Biosoft®D-40,十二烷基苯磺酸钠,40%活性物,Stepan Company的产品)、非离子表面活性剂(Biosoft®N91-6,C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>醇6E0乙氧基化物,Stepan的产品)、萜烯(柠檬油或d-柠檬烯)和脂肪N,N-二烷基酰胺合并并混合以得到澄清、均匀的溶液,由此制得多用途水性清洁剂。

[0166] 为了测试这些清洁剂,用黑色Sharpie永久性标记笔在桌面上书写单词“Test”两次(间隔约10英寸)。将测试制剂和对照制剂喷涂在该表面上,并将该标记的外观变化记录为时间的函数。

[0167] 通常在2分钟内(取决于组成),含有柠檬油或d-柠檬烯+酰胺的本发明组合引起标记褪色。对照制剂(比较例5)用丙二醇正丁醚代替了酰胺,在5分钟的接触时间后显示出很小的变化或未显示出变化。当使用碱(例如,碳酸钠)(参见实施例1与实施例4的比较)时且当使用基于复分解的不饱和酰胺而不是市售的饱和酰胺混合物Steposol®M-8-10(实施例1与实施例3比较)时,获得了永久性标记的最快速脱色。

[0168]

表 2.硬表面清洁剂在黑色永久性标记上的性能					
实施例	1	2	3	4	C5*
柠檬油	0.5	-	0.5	0.5	0.5
d-柠檬烯	-	0.5	-	-	-
<b>C10-25 酰胺</b>	0.5	0.5	-	0.5	-
Steposol® M-8-10	-	-	0.5	-	-
Dowanol® PnB	-	-	-	-	0.5
碳酸钠	0.2	0.2	0.2	-	0.2
柠檬酸钠	-	-	-	0.2	-
Biosoft® N91-6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Biosoft® D-40	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	适量至 100	适量至 100	适量至 100	适量至 100	适量至 100
褪色%, 2 分钟	50	20	-	-	-
褪色%, 3 分钟	90+	80	-	-	-
褪色%, 5 分钟	90+	-	85	30	0
Steposol® M-8-10 为 N,N-二甲基癸酰胺/N,N-二甲基辛酰胺混合物, Stepan 的产品 Dowanol® PnB = 丙二醇正丁醚, Dow Chemical 的产品 Biosoft® N91-6 为 C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> 醇 6 EO 乙氧基化物, Stepan 的产品 Biosoft® D-40 为十二烷基苯磺酸钠, 40%活性物, Stepan 的产物。					
*比较例					

[0169] 改性的市售柠檬味清洁剂

[0170] 在总结于表3中的另一组实验中,通过向已经存在于清洁剂中柑橘属组分中加入各种胺官能衍生物(0.6%活性物)来对市售柠檬味多用途清洁剂进行改性。因此,将市售柠檬味多用途清洁剂的20g样品与0.12g的100%活性物质组合,并如上所述针对桌面上黑色永久性墨标记来测试该混合物。将结果与由市售清洁剂组成且未加入胺官能衍生物的对照制剂进行比较。

[0171] 如表3所示,在仅采用市售清洁剂时,在4分钟之后永久性标记没有脱色。与此截然不同的,源自复分解的不饱和酰胺C10-25在1分钟之内迅速使标记脱色(实施例6和7)。所测试的其它胺官能衍生物(DMEA酯C14-3和二甲基酰胺C14-8;见实施例8~10)使标记脱色较慢,但是仍然在四分钟之内使其脱色。DMAPA酰胺(C12-17,实施例11)的效果较差,但是其仍然能够使标记在四分钟之内稍有脱色。比较例12显示,基于复分解的C10不饱和氧化胺的性能与对照相当,即,其不能有效地在四分钟内使永久性标记脱色。

[0172]

实施例	对照	6	7	8	9	10	11	C12*
市售的多用途清洁剂								
+C10-25 酰胺, 活性物%		0.6	0.6	--	--	--	--	--
+C14-3 DMEA 酯, 活性物%				0.6	0.6	--	--	--
+C14-8 酰胺, 活性物%		--	--	--	--	0.6	--	--
+C12-17 DMAPA 酰胺, 活性物%		--	--	--	--	--	0.6	--
+C10-39 氧化胺, 活性物%		--	--	--	--	--	--	0.6
褪色%, 1 分钟	0	90+	--	10	--	70	--	0
褪色%, 2 分钟	0	--	90+	--	50	--	10	--
褪色%, 3 分钟	0	90+	--	90+	--	90+	--	0
褪色%, 4 分钟	0	--	90+	--	90+	--	30	--
通过组合 0.12 g 的 100%活性物质与 20 g 市售柠檬味多用途清洁剂来制备制剂。褪色%为目测估算的永久性标记的清除%。								
*比较例								

[0173] 改性的实验室抗菌清洁剂

[0174] 由表4中所显示的制剂来制备实验室型抗菌多用途清洁剂。这用作下述测试的对照:在所述测试中,组合使用基于复分解的不饱和二甲基酰胺C10-25 (0.5%活性物)与松油、薰衣草油或杏仁油(各自为0.6%活性物)。比较例13和14显示出单独的酰胺或单独的松油都不能使永久性标记脱色。相比之下,截止4分钟时,C10-25与松油的组合使大多数标记褪色。尽管与柠檬油相比采用松油的结果不太显著,但是仍获得了脱色。薰衣草油和杏仁油甚至更慢,但是显然比对照制剂有所改善。

基准制剂(g):	对照						
Ammonyx® LMDO (33%活性物)	30.3						
Versene™ K4EDTA 螯合剂(38%活性物)	5.26						
BTC® 835 (50%活性物)	6.00						
单乙醇胺	5.00						
Dowanol® PnP	15.0						
水	938.4						
实施例	对照	C13*	C14*	15	16	17	18
C10-25 酰胺, 活性物%	0	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5
松油, 活性物%	0	0	0.6	0.6	0.6	0	0
薰衣草油, 活性物%	0	0	0	0	0	0.6	0
杏仁油, 活性物%	0	0	0	0	0	0	0.6
褪色%, 2 分钟	0	0	--	20	--	--	--
褪色%, 3 分钟	0	--	0	--	60	--	--
褪色%, 4 分钟	0	0	--	75	--	35	25
<p>Ammonyx® LMDO (月桂基/肉豆蔻基酰氨基丙基二甲基氧化胺)是 Stepan 的产品。            Versene™ K4EDTA (四钾 EDTA)是 Dow Chemical 的产品。            BTC® 835 (烷基二甲基苯甲基氯化铵)是 Stepan 的产品。            Dowanol® PnP (丙二醇正丙基醚)是 Dow Chemical 的产品。</p> <p>褪色%为目测估算的永久性标记的清除%            *比较例</p>							

[0175] 前述实施例旨在仅作为示例。下述权利要求书定义本发明。