[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C231/02
C11D 1/52

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91108491.6

[45]授权公告日 1997 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1034927C

[22]申请日 91.9.27 [24]颁证日 97.1.11
[21]申请号 91108491.6
[30]优先权
[32]90.9.28 [33]US[31]590,638
[73]专利权人 普罗格特-甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 D·S·康纳尔 J·J·沙伊贝尔
J·-N·高
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠
[56]参考文献
EPA0220676 C07C103/38
GB2124618 C07C103/167
USA3257436
审查员 杨淑媛

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

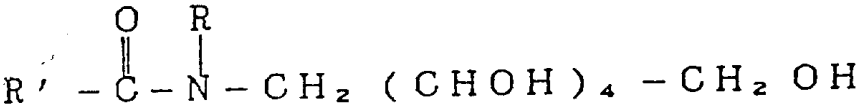
[54]发明名称 制备葡糖酰胺洗涤剂的高含量催化剂的催化方法

[57]摘要

制备线性葡糖酰胺表面活性剂的改进的工艺，包括使一种 N-烷基葡糖胺，例如，N-甲基葡糖胺，一种脂肪酯，例如椰子甲酯和一种高浓度的选自磷酸三锂、磷酸三钠，磷酸三钾，焦磷酸四钠、焦磷酸四钾、三聚磷酸五钠、三聚磷酸五钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱性硅酸钠，碱性硅酸钾，碱性硅铝酸钠，碱性硅铝酸钾及其混合物的催化剂反应。

权 利 要 求 书

1. 一种制备通式(I)的线性葡糖酰胺表面活性剂的改进方法，



其中 R 是 C_1-C_4 烷基和 R' 是 C_{12} - C_{20} 脂肪烷基，其特征在于该方法包括在用量为全部反应物总重量的 10%至 90%的催化剂存在下，N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺与 C_{12}-C_{20} 脂肪酯反应得到基于 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺为 70 摩尔%或更高的通式(I)化合物和 15 摩尔%或更低的环状葡糖酰胺或酯酰胺付产物，所说的催化剂选自磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱性硅酸钠、碱性硅酸钾、碱性硅铝酸钠、碱性硅铝酸钾及其混合物。

2.一种根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂选自碳酸钠，碳酸钾及其混合物，所述催化剂的用量为反应物总重量的 50 %至 80 %。

3.一种根据权利要求 2 的方法，其中所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺为重金属含量为 20ppm 或更低，游离糖含量为 5 %（重）或更低的工业级 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺。

4.一种根据权利要求 3 的方法，其中所述脂肪酯为重金属含量为 10ppm 或更低，游离脂肪酸含量为 5%（重）或更低的工业级脂肪酯。

5 。一种根据权利要求 4 的方法，其中所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺、脂肪酯和催化剂以一种非连续的方式，作为一种混合物在 120 ℃至 170 ℃的温度下反应 5 分钟至 60 分钟。

6 。一种根据权利要求 5 的方法，其中所述反应在一种选自饱和

脂肪醇聚乙氧基化物、烷基聚葡糖苷、线性葡糖酰胺表面活性剂及其混合物的相转移剂存在下进行。

7.一种根据权利要求 5 的方法，包含下列顺序的步骤:

(a)将所述脂肪酯预热至所述温度;

(b)在所述温入下加入所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺并混合至所需的形成一种两相液/液混合物的程度;

(c)混入所述催化剂；和

(d)在所述温度下搅拌直至所述时间结束。

8.一种根据权利要求 6 的方法，包含下列顺序的步骤:

(a)将一种所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺和脂肪酯的固/液混合物预热至所述温度，同时进行混合，以此融化所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺，并同时使其与所述脂肪酯在最短的实用时间内混合;

(b)在所述温度下加入预形成的葡糖酰胺产物并进行搅拌，所述预形成产物为所述相转移剂提供线性葡糖酰胺表面活性剂，并同时提供一部分所述催化剂；所述预形成产物的总量占除催化剂外的反应物重量的 2 % 至 20 %，

(c)在所述温度下加入催化剂，其量足以达到得到所述催化剂含量；和

(d)搅拌下使反应继续进行至所述时间结束，以得到反应产物。

9.一种根据权利要求 8 的方法，其中所述 N-(C_1-C_4 烷基)葡糖胺、脂肪酯和催化剂以一种连续方式作为一种混合物反应，反应温度 160 ℃至 200 ℃，反应时间 0.5 分至 10 分钟。

10.一种根据权利要求 8 的方法，包含附加步骤:

(e)使熔融状的从步骤(d)得到的所述反应产物与大大过量的所述催化剂反应，因此形成一种线性葡糖酰胺表面活性剂/碱性洗涤助剂混合物。

说　明　书

制备葡糖酰胺洗涤剂的高含量催化剂的催化方法

本发明属于洗涤剂领域，涉及在某些催化剂存在下，N－烷基葡糖胺与脂肪酯缩合来生产洗衣洗涤剂表面活性剂组合物的改进方法。

本发明是根据对如何使用自然资源的社会观念的变化而作出的。石油资源是不可再生的，并且其成本增加，甚至对国家支出平衡影响重大，而且其供应也不稳定。越来越多人感觉到，减少消费者对由这种原料制造的一次性物品的依赖，这无论对环境，还是社会都是普遍有益的。然而，对这种观念的认真的反应需要将局部或地区可获得的可再生的资源原料转变为诸如洗衣洗涤剂的所需消费品的有效方法。

美国生产相当大吨位的糖，例如葡萄糖或玉米糖浆，以及脂肪物质。这些特殊的可再生资源的传统的消费方式存在着下降的趋势，由于与健康相关的原因，人们倾向于少食糖和脂肪食品，特别是饱和脂肪。这使得它们向其它应用的发展，例如衣物洗涤剂更有吸引力。

若干年前，由脂肪酸或其衍生物与N－烷基葡糖胺结合，后者由葡糖的还原胺化制取，来制造纺织助剂或洗涤剂的工艺已得到开发。葡糖还原胺化工艺在１９３５年１０月８日颁发的富林特等人的美国专利ＵＳ２０１６９６２中给予更充分公开。

１９３４年１２月２５日授予皮高特的美国专利１９８５４２４公开了通过使(a) 在加压和氢及氢化催化剂存在的条件下使加热的葡糖和含水甲胺的产物与(b) 一种有机羧酸，例如硬脂酸或油酸反应来

制取纺织助剂的方法。据说这种方法在大约160℃下制备的缩合产物，“即使不是唯一的，也是主要为酰胺”，并称其表达式为R－CO－NR_1－CH_2－$(CHOH)_4$－CH_2OH，其中R为一含有至少3个碳原子的烷基，R_1为氢或烷基。

1955年3月8日授予施瓦茨的美国专利2703798称通过使脂肪酸或酸酐与N－烷基葡糖胺反应（可能是按皮高特所提出的工艺所产生的组合物的颜色和洗涤性能都较差。从化学上说，用皮高特的方法形成不只一种化合物是确有道理的。皮高特未作尝试去定量地证实其所制备的化合物或混合物的结构。

施瓦茨（'798）继续报告了一种改进，它是使脂肪酯（与脂肪酸或酐不同的）与N－烷基葡糖胺反应的结果。虽然这个方法可以克服现有技术，例如皮高特的方法中的某种缺点，现在发现施瓦茨的方法仍有困难，特别是甚至利用施瓦茨的方法可以形成化合物的复杂混合物。反应要进行几小时，并且该方法可能制不出高质量产品。无论皮高特的方法还是施瓦茨的方法都未获悉在商业实践中有所结果。

施瓦茨更详细地指明，当N－单烷基葡糖胺与脂肪酯或油缩合时，几种可能的化学反应中只有一种发生。这种反应据说生成以酰胺的结构式表达的化合物，例如：

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R}{|}}{N}-CH_2(CHOH)_4-CH_2OH \qquad (I)$$

其中R'为脂肪烷基，R为一种短链烷基，典型地为甲基。这种结构明显地与皮高特所建议的结构相同。施瓦茨对照单一产物结果，他认为当酸与N－烷基葡糖胺反应时实际上他得到他认定的化合物，即酰胺（I）与一种或多种付产物的混合物，对此，他认为这种混合物具

有酯酰胺和酯胺的结构，并称其包括“惰性和蜡状的损坏表面活性的”结构（Ⅰ）的酰胺。

按照施瓦茨的方法，通过在常压、减压或超大气压下，在140°－230℃，以160℃－180℃为好的温度下加热近似等摩尔比例的N－单烷基葡糖胺与脂肪烷基酯反应“略超过一个小时”的一段时间，在这段时间内，两种最初不相容的相合并形成一种据说是用作洗涤剂的产物。

合适的N－单烷基葡糖胺的例子包括N－甲基葡糖胺、N－乙基葡糖胺、N－异丙基葡糖胺和N－丁基葡糖胺。合适的脂肪烷基酯的例子包括一种C_8－C_{30}脂肪酸与一种脂族醇反应的产物，例如月桂酸甲酯。马尼拉油的混合甘油酯或椰子油(cochin coconut oil）的混合甘油酯显然也可用作脂肪酯。当葡糖胺为N－甲基葡糖胺时，与这些脂肪酯相应的产物具有“N－甲基葡糖胺的脂肪酸酰胺”的特征，其是有用的洗涤剂表面活性剂。另一种特别的所报道的组合物被称为“N－异丙基葡糖胺椰子脂肪酸酰胺”。

1961年7月25日授予柴克的美国专利2，993，887揭示了脂肪物质与N－甲基葡糖胺反应的更有甚的复杂性。特别是，柴克称在施瓦茨所公开的范围内的高温反应（180℃－200℃）的产物有环状结构，给出不少于四种可能的结构。见’887第一栏63行至第2栏31行。

现在所相信的由施瓦茨的脂肪酯－N－烷基葡糖胺工艺所提供的是组合物，其包含式（Ⅰ）化合物与相当比例的（例如约25%，通常大得多）几种其它组分，特别是环状葡糖酰胺付产物（包括但不限于由柴克所建议的结构）或相应的衍生物，例如，其中与式（Ⅰ）

比较至少一个－ＯＨ部分被酯化的酯酰胺混合物。

而且，重新研究施瓦茨的方法使人想到，在该方法中存在其它明显未解决的问题，包括易于形成使产品的颜色和／或气味不能令人满意的痕量物质。

在更近期内，希尔德里斯不管施瓦茨的工作，称式（Ⅰ）的化合物为新的。见《生物化学》杂志，１９８２年第２０７卷，３６３－３６６页。至少，给出了这些组合物一个新名字“Ｎ－Ｄ－葡糖基－Ｎ－甲基烷烃酰胺洗涤剂”其首字缩写为“ＭＥＧＡ”。希尔德里斯提供一种基本上与施瓦茨不同的制备化合物的助溶工艺，即，它重又使用一种脂肪酸反应物，而不是脂肪酯。而且，希里德里斯用吡啶／氯甲酸乙酯作为溶剂／活化剂。该工艺被以辛酰基－Ｎ－甲基葡糖酰胺（“ＯＭＥＧＡ”），壬酰基－Ｎ－甲基葡糖酰胺（“ＭＥＧＡ－９”）和癸酰基－Ｎ－甲基葡糖酰胺（“ＭＥＧＡ－１０”）为例特别地予以描述。据说该工艺成本低而产量高。当然，必须假定“成本低”是相对的，是在作者感兴趣的特定的生物化学应用意义上的，就大量洗涤剂生产而言，使用吡啶和氯甲酸乙酯很难被视为与经济上和环境上有吸引力的工艺相一致。因此，这里不再进一步考虑希尔德里斯的工艺。

希尔德里斯与其他工作者提纯了式（Ⅰ）中的某些化合物，例如通过重结晶，并描述了一些结构（Ⅰ）的化合物的性质。当然，重结晶本身是一种成本高并具有潜在危险（可着火溶剂）的步骤，无需重结晶的大规模洗涤剂生产将更经济和安全。

按照上面提到的施瓦茨，施瓦茨工艺的产品可以被用于清洗硬表面。按照１９５９年２月１８日公开的，托马斯海德利有限公司（现

称为普罗克特甘布尔）的英国专利８０９，０６０，式（Ⅰ）的化合物可用于例如颗粒状的衣物洗涤剂的表面活性剂。希尔德里斯（上文述及的）提到式（Ⅰ）的化合物作为一种用于增溶血浆膜的洗涤剂在生物化学领域中的应用，１９８８年１２月１０日公开的专利ＥＰ－Ａ２８５７６８描述了式（Ⅰ）化合物作为一种增稠剂的应用。因此，这些化合物，或含有它们的组合物可以是十分理想的表面活性剂。

在上述的改进增稠剂的公开中还包括另一种制造含有式（Ⅰ）化合物的组合物的工艺。见ＥＰ－Ａ２８５，７６８。还见Ｈ．开尔金伯格，《表面活性剂洗涤剂》２５（１９８８）８－１３，特别附加公开了用于制取Ｎ－烷基葡糖胺的工艺，其与上述公开的Ｎ－烷基葡糖胺工艺可与本发明的工艺结合以将葡糖和脂肪物质全部转化为有用的表面活性剂组合物。

ＥＰ－Ａ２８５，７６８的相关公开中包括对于结果的一个简短陈述：“已知式（Ⅰ）的化学化合物是通过使在熔融状态下的脂肪酸或脂肪酸酯与可为Ｎ取代的多羟基烷基胺反应制备的，该反应可在碱催化剂存在的情况下进行”。从上面引述的现有技术中可见，这段陈述是十足的简化或者说是不精确的。ＥＰ－Ａ２８５，７６８没有引证任何参考来支持所引用的陈述。除了ＥＰ－Ａ２８５，７６８，也尚未发现任何实际描述Ｎ－烷基葡糖胺与脂肪酯或脂肪甘油三酯的任何催化缩合方法的参考文献。

该欧洲专利申请包含下面的名为“Ｎ－甲基－椰子脂肪酸葡糖酰胺的制备”的实例，其中“Ｎａ甲基化物”理解为“甲醇钠”的同义词，该例是从德文翻译过来的：

“在一个搅拌烧瓶中，将６６９ｇ（３．０ｍｏｌ）椰脂酸甲酯与

５８５ｇ（３．０mol）Ｎ－甲基葡糖胺，附加的３．３ｇ甲醇钠逐渐加热至１３５℃。将反应所形成的甲醇在提高至１００至１５mbar的真空下在一个冷却的收集器中冷凝。在甲醇析出结束后，将反应混合物溶解在１．５１的热的异丙醇中，过滤并结晶。在过滤和干燥之后，得到８８２ｇ（理论上７６％）蜡状Ｎ－甲基椰脂酸葡糖酰胺。软化点＝８０～８４℃；碱值：４mg．ＫＯＨ／ｇ”。

ＥＰ－Ａ２８５，７６８继续如下陈述：

“从一种相似的方法制备如下脂肪酸葡糖酰胺：

	产率	软化点	碱值
	%	(℃)	(mg.KOH/g)
Ｎ－甲基月桂酸葡糖酰胺	76	94-96	6
Ｎ－甲基肉豆蔻酸葡糖酰胺	75	98-100	3
Ｎ－甲基棕榈酸葡糖酰胺	75	103-105	5
Ｎ－甲基硬脂酸葡糖酰胺	84	96-98	6”

总结从现有技术中获得的重点，前面提到的施瓦茨的专利教导人们，以脂肪酯或甘油三酯和一种Ｎ－烷基葡糖胺为原料制备式（Ⅰ）的化合物的问题可通过选择脂肪酯（而不是脂肪酸）作为脂肪反应剂和进行简单非催化缩合解决。后来的文献，例如希尔德里斯，将方向转回脂肪酸类合成，但既未证明施瓦茨专利教导的错误也未阐明在不能制作出高纯度的式（Ⅰ）化合物的情况下，如何将这种表面活性剂制成公式设计者说明的洗涤剂。另一方面，在一个完全不同的技术领域中，公开了甲醇钠催化的式（Ⅰ）化合物的合成。如所注释，该工艺包括逐渐将温度升高至１３５℃并重结晶该产品。

鉴于前面的观察，很希望进一步改进制备含有式（Ⅰ）化合物的

表面活性剂　组合物的方法。这种方法应能大规模应用，并应直接制备满足衣物洗涤剂配制者所要求的组合物而无需重结晶。

因此，本发明的一个目的是提供一种改进的催化方法，其是在提高含量的特定的催化剂存在下，使脂肪酯与N－烷基葡糖胺反应来制取表面活性剂组合物。

本发明的另一个目的是提供本发明的用于衣物洗涤剂的本发明的产物组合物，它不仅包括具有尚好质量和颜色的线性葡糖酰胺表面活性剂组合物，而且包括含有与一种或多种固体状的碱性衣物洗涤剂助洗剂例如碳酸钠结合的线性葡糖酰胺表面活性剂的组合物。

从下面的公开中将看到这些和其它目的得以实现。

本发明涉及一种用于制备洗涤剂表面活性剂的改进方法，特别是具有高比例的式（Ⅰ）的化合物的表面活性剂组合物，式中R′是脂肪烷基，R是一种短链烃基，典型地为甲基、乙基或类似物。本发明的产物包括洗涤剂表面活性剂，还包括基本上由表面活性剂与一种或多种附加的用于洗衣的组分，特别是碱性衣物洗涤剂助洗剂的混合物构成的洗涤剂组合物。

总的来说，该方法包括在提高了含量的特定催化剂存在下使脂肪酯与N－烷基葡糖胺反应。

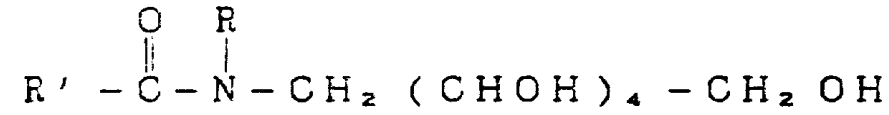
这里所适用的催化剂选自：磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、焦磷酸四钠、焦磷酸四钾、三聚磷酸五钠、三聚磷酸五钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱性硅酸钠、碱性硅酸钾、碱性硅铝酸钠、碱性硅铝酸钾及其混合物。

最优选的催化剂包括碳酸钠、焦磷酸四钠、碱性硅铝酸钠、碱性

硅酸钠及其混合物。

该方法有效地将N－烷基葡糖胺，例如N－甲基－D－葡糖胺转化成质量适合于衣物洗涤剂配制者的线性葡糖酰胺表面活性剂，而无需重结晶。

在一个优选的实施例中，本发明包括一种工艺方法，其中催化剂选自碳酸钠、碳酸钾及其混合物，所述催化剂用量占反应物总重量约10%至约95%，N－烷基葡糖胺转化为下式



（其中R为葡糖胺的烷基残基，R′为脂肪酯的残基）的线性结构的化合物的转化率约为N－烷基葡糖胺的70mole%或更高，N－烷基葡糖胺转化为环状葡糖酰胺或酯酰胺付产物的转化率为大约15mole%或更低。

这些催化剂在该方法中使用时具有不催化增加例如酯酰胺或环状葡糖酰胺付产物的形成，同时催化所需的酰胺化反应。这是使人惊奇的，因为酯酰胺付产物的形成是一种酯化反应，而碳酸钠或碳酸钾这样的催化剂以前一直被用于催化酯化反应。例如，见1961年9月12日授予柯第司的U．S．P．2，999，858，它公开了蔗糖转化为蔗糖脂肪酯。另见1971年1月26日授予冯·布拉歇尔等人的U．S．P．3，558，597。

简而言之，本发明令人惊奇之处在于其能够选择性地催化形成富式（Ⅰ）化合物的表面活性剂组合物，同时却不催化增加付产物的形成，特别是酯化付产物的形成。

总的说来，本方法将N－烷基葡糖胺转化成式（Ⅰ）的线性葡糖

酰胺，其转化率为约70mole%或更高，更优选的为80mole%或更高（以N－烷基葡糖胺为基准），而N－烷基葡糖胺转化为带有环状葡糖酰胺或酯酰胺结构的付产物的转化率通常约为15mole%或更低。

N－烷基葡糖胺原料可以由前文引述的文献中的任何方法制备，例如N－甲基葡糖　胺，N－乙基葡糖　胺，N－丙基葡糖　胺和N－丁基葡糖　胺。

高度优选的脂肪酯选自饱和脂肪甲基酯和脂肪甘油三酯。

优选的N－烷基葡糖胺和脂肪酯的使用量为相对于每moleN－烷－基葡糖胺中脂肪酯的脂肪羰基部分的摩尔数为近似等摩尔的比率。当脂肪酯略有过量，例如约每摩尔N－烷基葡糖胺约1．10摩尔时仍可获得出色的结果。N－烷基葡糖胺略为过量也可以用。

本发明有许多优点，包括获得无需进一步纯化就可用于配制衣物洗涤剂的产物的通常迅速而有效的方法。该方法的产物通常带有尚好的颜色，而只有少量不挥发付产物（一定量的环状付产物，还有酯酰胺和类似物）。在本发明的一些实施例中，诸如用于配制颗粒状衣物洗涤剂的表面活性剂／助洗剂中间体的新的有用的组合物也得到了。

这里百分比和比率通常以摩尔百分比为基础标明，除非另有指示。

本发明涉及一种用于以脂肪酯和N－烷基葡糖胺制取线性葡糖酰胺表面活性剂的改进的催化方法。在优选的产物组合物中，一种高比例（典型地为70mole%或更高些，优先选用80mole%或更高）的N－烷基葡糖胺被转化为式（Ⅰ）的化合物，其中R′为脂肪烷基，R是一种短链的烷基，典型地为甲基、乙基或类似物。

当这里涉及到“转化”百分比时，这种转化百分比以摩尔百分比为基准表示。

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R}{|}}{N}-CH_2(CHOH)_4-CH_2OH \quad (I)$$

虽然知道基本纯的式（Ⅰ）的化合物或在另一个极端上的很不纯的含有（Ⅰ）的组合物并不是新东西，“线性葡糖酰胺表面活性剂”一词在此将被用来述及该方法的特征产品，它直接用作大量配制衣物洗涤剂的一种表面活性剂。

总的来说，在此所制取的“线性葡糖酰胺表面活性剂”具有大比例的N－烷基葡糖胺原料转化为式（Ⅰ）化合物，而只有很少比例，例如15mole%或更少些，转化成环状葡糖酰胺和／或酯酰胺。

相比之下，现有技术的产物，例如施瓦茨的产物，人们认为包括很重要的一部分原料（例如25mole或更高）转化为非式（Ⅰ）的化合物，其是由于多羟基部分的环化（环状葡糖酰胺）或羟基部分的酯化（酯酰胺）。

概括地说，本方法包括使一种N－烷基葡糖胺，脂肪酯和一种催化剂的混合物发生反应，所述催化剂是以较高的量加入。

催化剂

适用于本发明的催化剂选自：磷酸三锂、磷酸三钠、磷酸三钾、焦磷酸四钠、焦磷酸四钾、三聚磷酸五钠、三聚磷酸五钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、酒石酸二钠、酒石酸二钾、酒石酸钠钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、碱性硅酸钠、碱性硅酸钾、碱性硅铝酸钠、碱性硅铝酸钾及其混合物。

适用于本发明的优选催化剂选自：磷酸三钠、碳酸钠、碳酸钾、焦磷酸四钠、碱性硅铝　酸钠、碱性硅酸钠及其混合物。

最优选的催化剂选自碳酸钠、碳酸钾、焦磷酸四钠、碱性硅铝酸

钠、碱性硅酸钠及其混合物。

合适的硅铝酸盐的较好的例子有沸石，特别是沸石Na－A。这类含硅催化剂最好均为小尺寸的，例如从1至10微米。

更一般地说，本发明上下文中的“催化剂”是指一种化合物或混合物，它明显地提高了从N－烷基葡糖胺和脂肪酯转化为式（Ⅰ）化合物的转化速率。这是一种独特的酰胺化反应，因为在N－烷基葡糖胺中也存在着潜在的活性的可酯化或可环化羟基。更具体地说，通过加入多量催化剂所得到的效果包括在所优选的该工艺的低温端形成所希望的式（Ⅰ）化合物比用其它方法更迅速，在所优选的该工艺的高温端形成（Ⅰ）极为迅速，例如几分钟之内。此处的催化剂帮助酰胺化反应而并不同时在反应条件下将所不希望的副反应，例如环化和酯酰胺的形成催化到任何可估量的程度，这就是说，这些催化剂是选择性的。

这些催化剂不同于任何杂质化合物，例如水，皂或脂肪酸，当反应使用工业等级的初始反应物进行时，这些杂质可能是固有的。因此“催化剂”总是涉及到用于本发明工艺的基本材料，需将其加入到N－烷基葡糖胺和脂肪酯中本发明才能有效。

以一种实际的方法定义催化剂，其所指的是完整的，稳定的化学物质或混合物。各种催化剂化合物或混合物可通过商业购得，也可用文献中的方法制得。可将其称出并加入本方法的其它的反应物中。因此，此处的催化剂不能以化学家们机械式的讨论方式限定为“活性物质”。这种物质实际上可以或可以不在本方法的反应混合物内就地产生。本发明不被考虑成受到任何这种催化剂理论的限制。

此处的催化剂总是与本方法相一致的。它们不包括高活性的，极

不满意的功能团，例如过氧，氯，碘，乙烯酮等等那样的一般熟练的化学家总认为对于任何本发明这类升高温度的酰胺化反应所不希望的基团。

此处的催化剂优选颗粒状的：典型地为粉末状的，其通常可从商业上获得。一般优选很细的粉末。小颗粒尺寸，例如小于50微米或1－10微米可能是很有用的。

优选的催化剂不必是无水的，例如含有基本量结合水的碱性硅铝酸钠。但象焦磷酸四钠和碳酸钠这一类优选的催化剂的情况下，无水状态是最理想的。

在此高度优选的催化剂通常是具有一价离子的水溶性的或水分散性的催化剂；这样的优选的催化剂的更特殊的例子有碳酸钠、焦磷酸四钠，碱性硅酸钠和碱性硅铝酸钠。

总的来说，在本方法中所用的催化剂的量约为反应物总量的10%（wt）或更高，例如约10%至约95%（wt）。优选的用量为约25%至约85%（wt）更优选的用量约50%至约80%（wt）。

在本方法的一个最优选的实施例中，催化剂是无水碳酸钠粉末，用量为反应物总量的约50%至约80%（wt）。

这里也可使用混合催化剂，例如碳酸钠与碱性硅铝酸钠以不同比例的混合物。

显然，本方法对于改进线性葡糖酰胺表面活性剂的形成，使用比甲醇钠更适合的催化剂工艺更缓和，这是很不平常的，这样的催化剂可以增加使用量。

N－烷基葡糖胺

在本发明的实践中，各种N－烷基葡糖胺可使用。这样的N－烷

基葡糖胺的更具体的例子是N－甲基葡糖胺、N－乙基葡糖胺、N－丙基葡糖胺和N－丁基葡糖胺。优选的是从D－葡糖，例如，N－甲基－D－葡糖胺衍生的N－烷基葡糖胺。

N－烷基葡糖胺可以是纯的，也可以是工业级的，只要符合某种规格。这样，工业级N－烷基葡糖胺可以包含糖，例如葡萄糖，山梨醇或其它在N－烷基葡糖胺制造中产生的较惰性的付产物（典型地0－5%（wt））。然而，若要使发色体的形成或其它副作用减至最小，本方法所用的工业级N－烷基葡糖胺应具有低量或可忽略的少量，以百万分之几计算（例如0－20ppm，优选0－2ppm）的过渡金属，例如镍。已发现，由于工业级N－烷基葡糖胺是由过渡金属催化的葡萄糖或玉米糖浆的还原胺化（原文为animation，疑为amination的笔误——译者注）制得的，所以其通常含有这类过渡金属。

这里所用的N－烷基葡糖胺通常是颜色很好的，优选没有一丝杂色的纯白色的。该N－烷基葡糖胺也优先选用基本无水的。

一种便利的检验N－烷基葡糖胺质量的方法包括简单地将样品加热至本方法的温度，例如140℃。在此温度下立刻变暗的工业级N－烷基葡糖胺很可能含有不能接受含量的杂质。

通过用甲醇／水洗涤或通过重结晶，通常可使未通过初次质量检验的工业级N－烷基葡糖胺净化。一种有用的减少镍含量的方法是通过碱性硅胶或漂白土过滤N－烷基葡糖胺溶液。

脂肪酯

在此所用的脂肪酯优选脂肪（例如$C_{12}-C_{20}$）甲基酯或高饱和的甘油三酯，虽然其它酯类，例如饱和的和饱和／不饱和混合的脂肪乙酯，脂肪单酸甘油酯或脂肪甘油二酯也可使用。合适的脂肪酯包括

前面提到的施瓦茨所列举的那些。优先选用的脂肪酯的较好的例子是月桂酸甲基酯,棕榈酯甲基酯或者，如果使用了一种链长的混合物，椰油甲基酯。当使用工业级的脂肪酯时，获得下列出色结果：

普罗克特与甘布尔CE－1270甲基酯：

酸值：	0．2
碘值：	0
水份（%，K．F）	0．03
颜色（%460nm的透光度）	97
链长（GC，wt%）	
C10	0．4
C12	73．0
C14	25．9
C16	0．2

普罗克特与甘布尔CE－1218甲基酯：

酸值：	0．6
皂化值：	242
碘值：	9．4
水份（%，K．F）	0．04
颜色（%460nm的透光度）	97
链长（GC，wt%）	
C10	0．5
C12	57．4

C14		20.7
C16		10.0
C18		1.9
C18	1－未饱和的	7.3
C18	2－未饱和的	1.5
C20		0

当然也可使用基本上纯的月桂甲基酯和棕榈甲基酯。本方法中优先选用的工业级脂肪酯典型地包含10ppm或更低，以0ppm为好的重金属，和游离脂肪酸的含量为5%（wt）比或更低，以1%（wt）或更低为好。

在本方法中，N－烷基葡糖胺与脂肪酯的混合有些困难。当脂肪酯相对于椰甲基酯为疏水性时，例如C_{16}饱和脂肪酸的乙基酯更是这样。使用例如C_{16}或更高的乙基酯或甘油三酯这样的最疏水的脂肪酯时，满意的反应可能是非常困难的。为解决这个问题，发现象一种预形成的式（I）化合物，（式中R′为$C_{11}H_{23}$，R为甲基）的非离子表面活性剂可被用作相转移剂或乳化剂。在本方法中使用相转移剂时，其用量为不包括催化剂的反应混合物重量的约0.5%至约95%（wt）。高含量，例如50%或更多最好用于反应时间保持非常短的连续的方法实施例中。在一种间歇（即不连续）工艺中，优先选用的含量约0.5%至约20%（wt），更优先选用约1%至约10%（wt）。这种含量也适用于连续的方法实施例。当然，连续方法实施例将伴随着一些催化剂的循环。

更一般地，在此所用的相转移剂包含一种非离子表面活性剂。更优先选用的相转移剂基本上选自饱和脂肪族醇多乙氧基化物，烷基

聚苷表面活性剂或类似物。

因此，本发明的优选实施例引入了N－烷基葡糖胺和脂肪酯碳酸盐催化的、相转移促进的缩合反应形成式（Ⅰ）的表面活性剂的观念。

反应条件

一般地，温度，压力，时间和两种主要反应物的比例可以如下。本方法中的温度一般约１２０℃至约２００℃,更优先选用约１４０℃或更高些。本方法的反应时间一般约０．５分钟至约1小时。

然而，本发明确实确定了取决于该方法是以连续的方式还是非连续的方式进行的优先选用的温度和反应时间。这样，在非连续的方式中，优先选用的温度是约１２０℃至约１７０℃，相应的反应时间约5分钟至约６０分钟。在连续的方式中，优先选用的温度是约１６０℃至约２００℃，相应的时间是约０．５分钟至约１０分钟。一般地，温度高则时间短。

参考现有技术，施瓦茨善用高温，例如１７０℃量级的，只能假设这是因为他没有合适的催化剂，如此高温，特别是又用相对长的反应时间例如一小时或更长，能够显著地增加副产物的形成，特别是环化。

ＥＰ－Ａ２８５，７６８，缓慢地加热至相对低的温度，具体为１３５℃，这可能是为避免与甲醇钠催化剂结焦，这相对来说是不经济的。

本方法优选在无空气或氧的条件下进行。这很容易通过在反应混合物上保持一个氮或氩的惰性气氛，或通过真空而实现，后者特别用于该工艺的后面步骤。

当使用与本发明不同的非催化工艺，例如施瓦茨的工艺，在这样

中等的温度需要非常长的反应时间（典型地为几小时），这样，由于反应器需长时间占用，使得在这种温度下的非催化反应相当无吸引力。例如在１５０℃施瓦茨的工艺典型地需要大约７－８小时。

相比之下，当使用本发明的催化方法时，以上面提到的优先选用的温度范围，例如大约１５０℃，用间歇方式，典型的催化剂含量约３０％（wt）时，反应时间不需超过２０至３０分钟，连续工艺当然可能用少得多的反应时间。

按照本发明，高度优选以任何适当技术检测反应的完成情况，例如通过观察甲醇析出的结束，通过薄层色谱法（见后文），或通过气相色谱法，以便反应一完成就通过冷却使其终止。

本方法通常通过搅拌适当地混合反应物来进行。应了解在反应开始时，反应混合物是三相，包括液体脂肪酯相，熔融态的Ｎ－烷基葡糖胺相和固体催化剂相。因此而知适当地混合反应物是何等重要。使用设计得能有效加热和质量传递的反应器通常能获得最好的结果。在反应器中使用挡板可能是很有益的。

一般地，Ｎ－烷基葡糖胺和脂肪酯的相对比例与施瓦茨的美国专利２，７０３，７９８中所公开的类似，此文列为参考文献。典型地取近似等摩尔比例可以得到最好的结果。

这里的方法通常不需要加入溶剂，并且优选在不加溶剂下进行，因此一般与前文中的希尔德里斯的现有技术公开的不同。然而本方法不仅允许，而且在不同量的，实际上是工艺付产物的甲醇、乙醇和丙三醇的存在下得到好处。像乙二醇，１，２－丙二醇和丙三醇这类甘醇作为活化剂可以在该方法的初期加入，典型地以相对少的，非溶剂量加入。

在本方法中可选择地运用真空，特别是当方法趋于完成时，为有效地移去在该方法中产生的挥发物（特别是甲醇）。使用真空还可以改善产品的气味。当脂肪酯为甘油三酯时，在方法进行时形成丙三醇而不是甲醇。

使用催化剂可能是由于其催化作用，也由于其它所需功能，使其作为最终产品的一个组成部分。因此本方法具有制作简单的优点，当得知催化剂对于其衣物洗涤剂作用有用时特别有价值。至今还不知道使用以后在产物中起改善所需性能的，例如含有线性葡糖酰胺颗粒的水分散性的作用的物质作为制备线性葡糖酰胺的催化剂。当催化剂或相转移剂是高水溶性的、高分散性的或能够降低葡糖酰胺的克拉夫特边界时，可改善，特别是提高水分散性。这对于制取低温或全温洗涤剂是十分理想的。

因此，本发明的这种新的无溶剂的方法导致制取独特的粒状洗涤剂中间物，例如，含有线性葡糖酰胺表面活性剂与催化活性或相转移活性材料紧密混合物的颗粒的经济上有吸引力的选择。这种颗粒易分散于水中，并由于其可与其它洗涤剂成分直接干混，而不需辅加预混工序，因而增加了洗涤剂配制者的制造便利。

由于本方法简便，它可广泛用于国内外，例如在不发达的工业经济中。

本发明的方法有很多替换实施例。因此可使用许多附加步骤。在一种这样的顺序中，一种方法包含下列顺序的步骤：(a) 预混N－烷基葡糖胺、脂肪酯和催化剂，形成一种糊状物或当催化剂含量最高时是粉状的混合产物；(b) 边混合该糊状物或粉末边加热至所述温度；(c) 在所述温度下继续反应至上面提到的反应时间的终点；和(d) 边

搅拌边冷却，形成颗粒状产物。可选择地，该产物可趁热移出，并在片材上冷却成以后可作成粒状的薄膜。另一种顺序包括如下步骤：(a)将脂肪酯预热至上面确定的温度；(b) 在所述温度下加入N－烷基葡糖胺，并混合至所需的形成一种两相液／液混合物的程度；(c) 混入催化剂；和(d) 在所述温度下搅拌直至上面确定的反应时间终结。

而在另一种顺序中进行如下步骤：(a) 预热N－烷基葡糖胺与脂肪酯的固／液混合物至上述确定的温度，同时进行混合，以此熔融N－烷基葡糖胺，同时使其以实际可能的最短时间与脂肪酯混合；(b) 在所述温度搅拌下加入预成型产物，所述预成型产物提供用于相转移的线性葡糖表面活性剂并同时提供一部分催化剂；所述加入的作为混合相转移剂与催化剂的预成型产物的总量占不包括催化剂的反应物的重量的约2%至约20%；(c)在所述温度加入附加催化剂，其量足以达到上述确定的催化剂含量；和(d)边搅拌边使反应继续进行，直到该反应周期终结。在这样一种顺序中可加入一个步骤(e)：将熔融态的步骤(d)的产物与另外的催化剂混合，以此形成一种线性葡糖酰胺表面活性剂／碱性洗涤助洗剂混合物。

实施例1

N－甲基葡糖胺（5.0g，0.0256mole，阿尔德里奇，AX#99922EW），月桂酸甲酯（5.48g。，0.0256mole，普罗克特与甘布尔1295，品种码925605）和碳酸钠，无水粉末（总反应物重量的32.2%，5.0g，0.0472mole，J．T．贝克lot#B12172）放入一个50ml烧杯中。将该混合物掺和成一种糊状物。将烧杯放在一个热板上加热。8分钟后反应温度为130℃。反应温度保持在125℃和145℃之间。经

过14分钟的总反应时间，将该烧杯从该热板上移去。经TLC分析（见后面）显示在此点该工艺完成。最终产物是无色无味的，冷却后具有硬蜡的物理形状。

实施例II

重复实施例I的步骤，只是用等摩尔量的肉豆蔻酸甲酯（阿尔德里奇lot #02022 Lp）代替月桂酸甲酯。冷却后反应的产物可碾成粉末。

实施例III

将N-甲基葡糖胺（15.0g，0.0768mole，阿尔德里奇lot AX #99922EW），月桂酸甲酯（16.46g，0.0768mole，普罗克特与甘布尔CE1295）与碳酸钠，无水粉末(65.6%总反应物的重量，60g，0.571mole，J.T.贝克lot #B12172）合并并充分混合。该混合物有粉末的一致性。将该混合物放入一个250ml的不锈钢烧杯并将该烧杯放入一个油浴中。用马达驱动的不锈钢桨叶搅拌该混合物。起初用低搅拌速度，使粉末保持在该烧杯中。历14分钟将该油浴加热至145℃并保持在此温度。10分钟后反应混合物为一种可以高速搅拌的浆状物。在此时由TLC判断反应完成。冷却的产物可碾成粉末。

实施例IV

将N-甲基葡糖胺（25g，0.128mole，阿尔德里奇lot AX99922EW）放入一个装有一个马达驱动的搅拌器和一个不锈钢搅拌轴和叶片的200ml的不锈钢烧杯。该烧杯放入一个在170℃加热的油浴中（内部温度典型地从140℃至155℃）。然后将椰甲基酯（28.29g.，0.128mole，普罗克特与甘布尔CE

1270）加入到该熔融的N－甲基葡糖胺中。然后加热该混合物，形成一种全液两相系统。然后将硅酸钠（31.9%反应物总重量，25g.，SKS－6）加入并搅拌。将反应混合物搅拌并在165℃加热30分钟，然后冷却。用TLC判断反应完成。

实施例V

重复实施例Ⅳ的过程，只是用碱性硅铝酸钠代替硅酸钠，反应进行45分钟，在此时由TLC判断反应完成。

实施例Ⅵ

重复实施例Ⅳ，只是用焦磷酸四钠代替硅酸钠。

实施例Ⅶ

将一种N－甲基葡糖胺（阿尔德里奇M4700－0，99%，195g.，1mole）和椰子甲基酯（普罗克特与甘布尔CE1270，220..9g.，1.0mole）的混合物熔化。熔融物一达到147℃就加入无水碳酸钠粉（J.T.贝克3602－01，10.5g.，2.5%（重））。反应时间取为0。在150℃和最小真空（0－5吋Hg真空）下搅拌反应前10分钟。经过7分钟诱导期后，迅速放出甲醇。在150℃下搅拌的同时，将真空度逐渐增加，使所施加的真空调节泡沫高度总共经过18分钟反应后，真空度达到27吋Hg。将除去61g残渣的灰白色熔融物立刻混入1142g热（170℃）的无水碳酸钠粉末中。用一个装在一个高转矩空气驱动马达上的结实的单圈搅拌叶片搅拌产出的混合物。当使混合物在环境空气中慢慢冷却（30分钟）时，连续有力地搅拌。随着冷却过程，稠度由起初的很小变成很大。搅拌停止，大部分形成直径小于3mm的颗粒。将这些颗粒倒入一盘中，使其在环境条件下变硬。一小时后，该产物硬

到足以装瓶。

薄层色谱分析（ＴＬＣ）

这里的工艺可利用ＴＬＣ，通过使用硅胶ＧＦ板（Analtech）和一种由容积比为８０：２３：３的$CHCl_3$：MeOH：NH_4OH构成的溶剂系统监测。在使用前这些板应在2:1 Ｖ／Ｖ $CHCl_3$：ＭｅＯＨ中预处理，以避免在溶剂中脱色。

一种典型的分析方法包括制备一种该方法得到的样品的５－１０％（重）的甲醇溶液。在这些板上滴上该溶液，干燥，并在８０：２３：３的溶剂溶液中处理约１０－１５分钟。这些板从处理室中拿出并加热干燥。冷却后，在这些板上蘸上１０％（重）的磷钼酸并使其干燥。然后将这些板放在中温热板上加热５－１０分钟，直到那些斑点变得明显了。过热会使这些板退色并使斑点消失。可用碘室处理代替磷钼酸滴，但斑点保持的时间较短。典型的ＲＦ因素为：

化合物	ＲＦ
未反应的Ｎ－甲基－Ｄ－葡糖胺	０．０
脂肪酸杂质	０．２
式（Ⅰ）化合物	０．３
从式（Ⅰ）化合物脱水的环状付产物	０．５
酯酰胺付产物	０．７
未反应的脂肪酯	０．９