



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772483 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 200880100782.9

代理人 龙淳

(22) 申请日 2008.08.07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 209/50 (2006.01)

2007-208408 2007.08.09 JP

C07C 211/08 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/064566 2008.08.07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/020244 EN 2009.02.12

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 寺坂道夫 福岛哲朗 谷口英树

丈野正晴

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

权利要求书 1 页 说明书 13 页

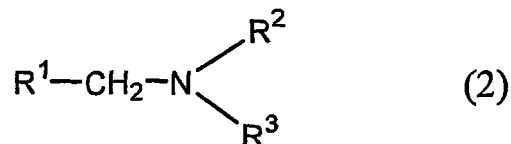
(54) 发明名称

含氮化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及在催化剂的存在下制造叔胺的方法,所述催化剂含有铜和至少一种选自属于元素周期表(长式元素周期表)的2、3、7和12族的元素的元素,所述方法包括以下步骤:(a)在氢气气氛中还原酰胺化合物;以及(b)将含有具有1-6个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺导入步骤(a)中获得的反应产物中,并用该二烷基胺处理所述反应产物。本发明提供了通过使用不含铬的催化剂在温和条件下还原脂肪酸酰胺来制造含有较少量副产物的高纯度脂族叔胺的方法,以及通过使用该脂族叔胺制造胺衍生物例如氧化胺的方法,这些方法成本低,且具有良好的生产率。

1. 一种在催化剂的存在下制造由下列通式 (2) 表示的叔胺的方法：

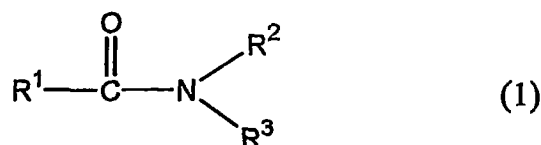


所述催化剂含有铜和至少一种选自属于元素周期表即长式元素周期表的 2、3、7 和 12 族的元素的元素，

其中 R^1 是具有 5-23 个碳原子的直链或支链脂族烃基； R^2 和 R^3 分别是具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基，并且可以相同或不同，

所述方法包括以下步骤：

- (a) 在氢气气氛中还原由下列通式 (1) 表示的酰胺化合物：



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义与上文相同；以及

(b) 将含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺导入步骤 (a) 中获得的反应产物中，并用所述二烷基胺处理所述反应产物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的至少一种选自属于元素周期表的 2、3、7 和 12 族的元素的元素，是至少一种选自镁、钙、钡、锰、锌和钇的元素。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述催化剂中所述铜的含量以金属铜计为 5-70 质量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中在所述催化剂中，所述至少一种选自属于元素周期表的 2、3、7 和 12 族的元素的元素的含量与所述铜的含量的质量比即至少一种选自属于元素周期表的 2、3、7 和 12 族的元素的元素的含量 / 铜含量为 0.01-20。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中在所述步骤 (a) 和 (b) 中，氢以相对于每 1mol 的所述酰胺化合物为 0.1-15mol/h 的速率流过所述由通式 (1) 表示的酰胺化合物。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中在所述步骤 (b) 中，将所述的含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺以相对于每 1mol 的所述酰胺化合物为 0.001-1mol/h 的速率导入到所述由通式 (1) 表示的酰胺化合物中。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中所述催化剂的用量相对于所述由通式 (1) 表示的酰胺化合物为 0.01-20 质量%。

8. 一种氧化胺的制造方法，包括将通过如权利要求 1-7 中任一项所述的方法获得的叔胺与过氧化氢反应的步骤。

含氮化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氮化合物的制造方法,更具体地,涉及由脂肪酸酰胺制造高纯度脂族叔胺的方法,以及胺衍生物的制造方法。

背景技术

[0002] 脂族叔胺是化妆品和工业应用领域中的重要中间产品,并且已经用于广泛的应用中,诸如,例如织物柔软剂、抗静电剂、汽油添加剂、洗发水、清洗剂、杀菌剂和洗涤剂。

[0003] 作为脂族叔胺的制造方法,已知有酰胺还原法,其中使用从便宜的再生脂肪酸获得的酰胺作为原料。作为酰胺还原法,常规已知有使用钴基 (cobalt-based) 催化剂、贵金属基 (noble metal-based) 催化剂等的多种方法。然而,任何这些常规方法都不可避免地需要使用溶剂,导致例如生产率差的问题。

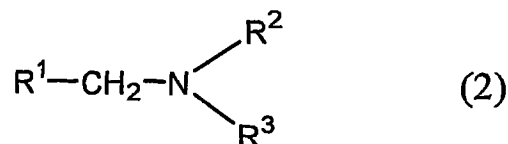
[0004] 还已知有使用铜/铬基 (copper/chromium-based) 催化剂的方法。例如,JP 3-500300A 公开了一种叔胺的制造方法,在该方法中,在装有铜/铬/锰催化剂的间歇式反应器中在 1-10MPa 的压力下使氢和二甲胺流过并与原料酰胺反应。US 2006-287556A 公开了一种胺的制造方法,在该方法中,在氢和任选的胺源的存在下,在装有例如铜/铬基催化剂的氢化催化剂的固定床反应器中在 0.2-5MPa 的压力下进行反应。然而,在上述常规方法中使用的这些催化剂在处置时必须非常小心地加以处理,以确保安全性等。因此,存在有对不含铬的 (chromium-free) 催化剂的需求。此外,在这些方法中,通过使氢和胺源 (二甲胺) 的混合气体流过酰胺化合物而将其还原,这些方法中仍存在要改进的问题,例如,JP 3-500300A 所述的方法对目标叔胺的选择性差,在 US2006-287556A 所述的方法中需要使大量过量的氢流过原料酰胺。

[0005] 还公开了一种叔胺的制造方法,在该方法中,使用不含铬的铜基 (copper-based) 催化剂,例如铜/锌催化剂、铜/锌/钨催化剂和铜/镍/钨催化剂在氢气气氛中使酰胺化合物还原 (参见 JP 2001-302596A)。然而,由于产生大量的副产物例如醇类,该方法仍不能令人满意。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种在催化剂的存在下制造由下列通式 (2) 表示的叔胺的方法:

[0007]



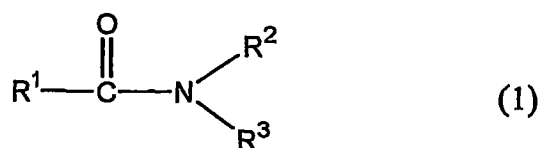
[0008] 所述催化剂含有铜和至少一种选自属于元素周期表 (长式元素周期表, long form of periodic table) 的 2、3、7 和 12 族的元素的元素,

[0009] 其中 R^1 为具有 5-23 个碳原子的直链或支链脂族烷基; R^2 和 R^3 分别是具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基,并且可以相同或不同,

[0010] 所述方法包括以下步骤：

[0011] (a) 在氢气气氛中还原由下列通式 (1) 表示的酰胺化合物，并用二烷基胺对反应产物进行处理：

[0012]



[0013] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义与上文相同；以及

[0014] (b) 将含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺导入步骤 (a) 中获得的反应产物中，并用该二烷基胺处理所述反应产物。

具体实施方式

[0015] 本发明提供了通过使用不含铬的铜基催化剂在温和条件下还原脂肪酸酰胺来制造含有少量副产物的高纯度脂族叔胺的方法，以及由该脂族叔胺制造胺衍生物例如氧化胺的方法，这些方法成本低，且具有良好的生产率。

[0016] 在根据本发明的叔胺的制造方法中，包括以下步骤：(a) 在氢气气氛中还原由上述通式 (1) 表示的酰胺化合物；以及 (b) 将含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺导入步骤 (a) 中获得的反应产物中，并用该二烷基胺处理所述反应产物，在催化剂的存在下制造由上述通式 (2) 表示的叔胺，所述催化剂含有铜和至少一种选自属于元素周期表（长式元素周期表）的 2、3、7 和 12 族的元素的元素。

[0017] 在上述通式 (1) 和 (2) 中， R^1 代表具有 5-23 个碳原子的直链或支链脂族烃基。同时，支链脂族烃基还包括脂环族基团。另外，脂族烃基可以是饱和的或不饱和的。

[0018] 从所生成叔胺的效用的角度考虑， R^1 优选地是具有 5-21 个碳原子、且更优选 7-21 个碳原子的直链或支链烷基或烯基。作为 R^1 的烷基或烯基的具体例子包括各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、各种十一烷基、各种十二烷基、各种十三烷基、各种十四烷基、各种十五烷基、各种十六烷基、各种十七烷基、各种十八烷基、各种十九烷基、各种二十烷基、各种二十一烷基、各种二十三烷基、各种庚烯基、各种辛烯基、各种壬烯基、各种癸烯基、各种十一碳烯基、各种十二碳烯基、各种十三碳烯基、各种十四碳烯基、各种十五碳烯基、各种十六碳烯基、各种十七碳烯基、各种十八碳烯基、各种十九碳烯基、各种二十碳烯基、各种二十一碳烯基和各种二十二烷基 (behenyl group)。在这些基团当中，优选各种庚基、各种壬基、各种十一烷基、各种十三烷基、各种十五烷基、各种十七烷基、各种十九烷基、各种二十一烷基、各种庚烯基、各种壬烯基、各种十一碳烯基、各种十三碳烯基、各种十五碳烯基、各种十七碳烯基、各种十九碳烯基和各种二十一碳烯基。在此所用的术语“各种”是指所有具有直链或支链的那些基团。

[0019] 在上述各通式 (1) 和 (2) 中， R^2 和 R^3 各自独立地是具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。同时，“支链烷基”还包括环烷基。 R^2 和 R^3 的例子分别包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、环戊基和环己基。从所生成叔胺的效用的角度考虑，在这些基团当中，优选甲基、乙基和丙基。 R^2 和 R^3 可以相同或不同。

[0020] 由上述通式 (1) 表示的酰胺化合物的例子包括 N, N-二甲基脂肪酸酰胺，例如 N,

N-二甲基辛酰胺、N,N-二甲基 2-乙基己酰胺、N,N-二甲基癸酰胺、N,N-二甲基月桂酰胺、N,N-二甲基肉豆蔻酰胺、N,N-二甲基棕榈酰胺、N,N-二甲基硬脂酰胺、N,N-二甲基异硬脂酰胺、N,N-二甲基油酰胺和 N,N-二甲基山嵛酰胺；以及通过将这些脂肪酸酰胺的 N,N-二甲基部分用 N,N-二乙基、N,N-二丙基、N-乙基-N-甲基、N-甲基-N-丙基或 N-乙基-N-丙基取代获得的化合物。

[0021] 另一方面，由上述通式 (2) 表示的叔胺的例子包括与上文列举的通式 (1) 的酰胺化合物对应的胺化合物。叔胺的具体例子包括 N,N-二甲基脂肪胺，例如 N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基 2-乙基己胺、N,N-二甲基癸胺、N,N-二甲基月桂胺、N,N-二甲基肉豆蔻胺、N,N-二甲基十六烷基胺、N,N-二甲基硬脂胺、N,N-二甲基异硬脂胺、N,N-二甲基油胺和 N,N-二甲基山嵛胺；以及通过将这些脂肪胺的 N,N-二甲基部分用 N,N-二乙基、N,N-二丙基、N-乙基-N-丙基、N-乙基-N-甲基、N-甲基-N-丙基或 N-乙基-N-丙基取代获得的化合物。

[0022] 在本发明中使用的催化剂含有 (A) 铜和 (B) 至少一种选自属于元素周期表（长式元素周期表）的 2、3、7 和 12 族的元素的元素，并且从所获得的催化剂活性良好的角度考虑，除了组分 (A) 和 (B) 以外，优选地还含有 (C) 至少一种选自铂族 (platinum-group) 元素的元素。

[0023] 作为组分 (B) 的属于元素周期表的 2、3、7 和 12 族的元素的例子包括镁、钙、钡、钪、钇、镧、铈、镨、铕、铽、镱、铟、铊、锡、锑、铋、汞。在这些元素当中，从催化剂的活性和选择性良好、在步骤 (a) 和 (b) 的反应中均令人满意的角度考虑，优选为至少一种选自镁、钙、钡、镧、铈、铽和铟的元素，并且更优选为至少一种选自镁、铈和钡的元素。

[0024] 组分 (B) 可以是能够表现出本发明所针对的归因于与组分 (A) 以及任选地与组分 (C) 的相互作用的催化性能的任意构型 (configuration)。例如，在负载型催化剂的情况下，组分 (B) 可以选择性地负载在载体表面上和 / 或结合在载体内。

[0025] 另外，作为至少一种选自铂族元素的元素，从所获得的催化剂活性良好的角度考虑，优选为至少一种选自钌、铑、钯、铱、铱和铂的元素，并且更优选为至少一种选自钌、铑、钯和铂的元素。

[0026] 从催化剂的活性和选择性良好、在步骤 (a) 和 (b) 的反应中均令人满意的角度考虑，催化剂的优选构型的例子包括 Cu/Mg 基催化剂、Cu/Zn 基催化剂、Cu/Ba 基催化剂、Cu/Mn 基催化剂、Cu/Ca 基催化剂、Cu/Y 基催化剂、Cu/Mn/Ru 基催化剂、Cu/Zn/Ru 基催化剂、Cu/Mg/Pd 基催化剂、Cu/Mg/Rh 基催化剂、Cu/Ca/Pt 基催化剂等。

[0027] 在本发明中使用的催化剂中，从催化剂的活性和选择性良好、在步骤 (a) 和 (b) 的反应中均令人满意的角度考虑，作为组分 (A) 的铜的含量优选为 5-70 质量%，更优选 10-60 质量%，并且还更优选 15-55 质量%。从得到的催化剂活性良好的角度考虑，组分 (B) 与组分 (A) 的质量比 [组分 (B)/组分 (A)] 优选为 0.001-20，更优选 0.01-5，并且还更优选 0.05-2。此外，当催化剂含有组分 (C) 时，从得到的催化剂活性良好的角度考虑，组分 (C) 与组分 (A) 的质量比 [组分 (C)/组分 (A)] 优选为 0.0001-0.1，更优选 0.0005-0.05，并且还更优选 0.001-0.01。

[0028] 在本发明中，通过使用基于复合金属的催化剂，可以获得由单一金属物质制成的催化剂所未预期达到的高催化性能。

[0029] 除铂族元素以外的各金属元素的含量可以通过使用波长色散X射线荧光分析仪来定量测定。更具体地,将5g四硼酸锂和反萃取剂(stripping agent) ($\text{LiCO}_3 : \text{LiBr} : \text{LiNO}_3 = 5 : 1 : 5$) 加入至0.1g含各金属元素的样品中,并将得到的混合物与碱在1050℃下熔融,以制备其玻璃珠。使用获自Rigaku Corporation的波长色散X射线荧光分析仪“ZSX100e”对由此制备的玻璃珠进行评价。将测量的样品中各金属元素的X-射线强度值与通过将高纯度金属元素在目标浓度下混合而制备的校准曲线中的强度值进行比较,从而测定样品中各金属元素的含量。

[0030] 另一方面,如下测定催化剂中铂族元素的含量。即,将0.5g样品与其量数十倍于样品量的硫酸氢铵一起装入由硬质玻璃制成的测试管中,并加热分解。然后,将得到的分解产物加热溶解在水中,将获得的溶液进行ICP发射光谱测量,以测量溶液中铂族元素的含量。

[0031] 在本发明使用的催化剂中,复合金属可以负载在载体上。载体的例子包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、活性炭、沸石、硅藻土和/或含镁的金属氧化物(例如,氧化镁、氧化镁-氧化铝、氧化镁-二氧化硅、水滑石等)。在这些载体当中,从催化剂的活性和选择性良好、在步骤(a)和(b)的反应中均令人满意的角度考虑,优选二氧化硅、氧化铝、沸石、硅藻土和含镁的金属氧化物,并且更优选沸石、二氧化硅、氧化铝和含镁的金属氧化物。这些载体可以单独使用,或者任意两种或多种组合使用。在载体上负载催化剂的方法受特别的限制,可以适当地选自常规的已知方法,例如浸渍法、沉淀法、离子交换法、共沉淀法和捏合法,其取决于所用载体的种类。

[0032] 例如,本发明中使用的催化剂可以通过以下方法制造。

[0033] 即,将含有各金属元素的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物、氨配合物(ammine complexes)等的水溶液与碱剂(alkali agent)例如氢氧化钠和碳酸钙混合,并进一步任选地与载体混合,以制备沉淀物,并通过合适的方法例如过滤和离心分离对由此制备的沉淀物进行固-液分离。接下来,将得到的固体用离子交换水洗涤,干燥,然后在优选300-1000℃、更优选400-800℃的温度下焙烧,从而制造金属氧化物形式的目标催化剂。

[0034] 根据本发明的叔胺的制造方法在由此制造的催化剂的存在下进行,并且包括:步骤(a)在氢气气氛中还原由通式(1)表示的酰胺化合物;以及(b)将含有具有1-6个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺导入步骤(a)中获得的反应产物中,并用该二烷基胺处理所述反应产物。下面,对步骤(a)和(b)进行解释。

[0035] 步骤(a)

[0036] 在步骤(a)中,在上述制备的催化剂的存在下对由通式(1)表示的酰胺进行氢化还原。

[0037] 可以在在氢气气氛中在常压下或在氢施加压力下,或者在流动氢中在常压下或在施加压力下,进行加氢还原反应。反应方法可以是连续法或间歇法。在间歇法中,从反应性良好、选择性良好和制造成本低的角度考虑,使用的催化剂的量优选为基于由通式(1)表示的酰胺化合物的0.01-20质量%,更优选0.1-15质量%,再更优选0.5-10质量%,进一步再更优选1-10质量%,并且还进一步更优选3-10质量%。从降低制造成本的角度考虑,本发明中使用的催化剂可以在步骤(b)中的反应完成后进行回收,然后加以再利用。

[0038] 从提高反应速率和抑制副产物产生的角度考虑,反应温度通常为大约140至大约

300℃, 优选 160-280℃, 并且还更优选 180-270℃。从实现良好的反应性、抑制副产物产生和促进产生的水的去除的角度考虑, 流过反应系统的氢的量优选地相对于每 1mol 的由通式 (1) 表示的酰胺化合物为 0.1-15mol/h, 更优选 0.3-10mol/h, 并且还更优选 0.5-5mol/h。从加快反应速率和抑制设施负担增加的角度考虑, 反应压力通常为常压至大约 25MPaG (单位中的“G”代表表压), 优选 0.1-10MPaG, 并且更优选 0.1-5MPaG。

[0039] 从促进反应的角度考虑, 优选在去除反应产生的水的同时, 进行氢化还原反应。作为去除反应产生的水的方法, 可以使用通常使用的脱水方法的任一种, 例如, 用上述流动氢或者用由氢和惰性气体组成的流动混合气体将水从反应系统中清除的方法、共沸法等。由此, 当在温和条件下对由通式 (1) 表示的酰胺进行氢化还原、然后对得到的反应产物进行步骤 (b) 时, 可以良好的生产率、低成本地制造含有较少量副产物、并具有高纯度的由通式 (2) 表示的叔胺。

[0040] 步骤 (b)

[0041] 在步骤 (b) 中, 将含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺进一步导入至步骤 (a) 中获得的反应产物中, 并用该二烷基胺处理反应产物。顺便提及, 在步骤 (a) 中, 副产物醇与作为目标产物的叔胺一起产生。这些醇的沸点与目标叔胺的沸点接近, 因此难以通过蒸馏等从叔胺中分离。出于该原因, 在步骤 (b) 中, 为了进一步提高叔胺的纯度, 将含有具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的二烷基胺进一步导入至反应产物中, 从而将醇转变成二烷基叔胺。从生产率良好和产生的副产物较少的角度考虑, 优选当通过气相色谱测定步骤 (a) 中使用的原料酰胺化合物的量减少至 5 质量%或更少时, 并更优选减少至 1 质量%或更少时, 进行步骤 (a) 到步骤 (b) 的转移。

[0042] 步骤 (b) 中使用的二烷基胺中含有的具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基的例子包括作为通式 (1) 或 (2) 的 R^2 和 R^3 所分别列举的那些烷基。在这些烷基基团当中, 从生成的叔胺的效用考虑, 优选甲基、乙基和丙基。

[0043] 步骤 (b) 的处理可在氢气气氛中在常压下或氢施加压力下, 或者在流动氢中在常压下或施加压力下进行。从反应性良好和产生的副产物较少的角度考虑, 二烷基胺的流量优选地相对于每 1mol 的原料酰胺化合物为 0.001-1mol/h, 更优选 0.005-0.5mol/h, 并且还更优选 0.01-0.3mol/h。

[0044] 从反应性良好和产生的副产物较少的角度考虑, 步骤 (b) 的处理温度优选为大约 140-270℃, 优选 160-260℃, 并且还更优选 180-250℃。此外, 从反应性良好、产生的副产物较少以及促进反应产生的水的去除的角度考虑, 在步骤 (b) 中氢的流量优选为每 1mol 原料酰胺化合物 0.1-15mol/h, 更优选 0.3-10mol/h, 并且还更优选 0.5-5mol/h。从提高反应速率和抑制设施负担增加的角度考虑, 步骤 (b) 的处理压力优选为常压至 15MPaG, 更优选常压至 5MPaG, 并且还更优选常压至 3MPaG。

[0045] 在上述步骤 (b) 的条件下, 由于可以对其选择不同于步骤 (a) 的适当的反应条件, 因此可以进一步提高通过在温和条件下对脂肪酸酰胺进行氢化还原在步骤 (a) 中得到的叔胺的纯度。因此, 可以良好的生产率、低成本地制造含有较少量的副产物并具有较高纯度的脂族叔胺。

[0046] 在本发明中, 还提供了通过使用根据上述制造方法制造的叔胺来制造胺衍生物的方法, 具体地, 提供了氧化胺的制造方法。

[0047] 在氧化胺的制造方法中,使用通过上述制造方法得到的叔胺作为原料,并将其与过氧化氢反应。

[0048] 在本发明中,作为要与叔胺反应的过氧化氢,可以使用含有 20-90 质量%过氧化氢的工业用水溶液。尽管在本发明中可以使用含有上述规定的浓度范围内的过氧化氢的任意水溶液,但从安全性良好和可用性良好的角度考虑,水溶液中过氧化氢的浓度优选为 35-65 质量%。从抑制残余未反应胺的角度考虑,使用的过氧化氢的量优选地相对于每 1mol 叔胺为 0.9-1.2mol,更优选 0.95-1.1mol,并且还更优选 1.0-1.05mol。

[0049] 从抑制过氧化氢分解的角度考虑,在叔胺和过氧化氢之间的反应中使用的温度优选为 20-100℃,更优选 30-95℃,并且还更优选 40-90℃。叔胺和过氧化氢之间的反应可以在已知催化剂的存在下进行,以促进反应。上述反应中使用的催化剂的例子包括二氧化碳;碳酸氢钠和焦磷酸钠的混合物;柠檬酸,酒石酸及其盐;和磷钨酸及其盐。

[0050] 此外,叔胺和过氧化氢之间的反应可在溶剂中进行。通常可以使用水作为溶剂。然而,为了良好地控制氧化胺水溶液的粘度,还可以将水与水溶性溶剂例如甲醇、乙醇和异丙醇组合使用。

[0051] 在根据本发明的叔胺的制造方法中,能够以很高的反应率制造叔胺。此外,通过使用由此制造的叔胺作为原料,能够低成本地由其制造氧化胺。因此,通过本发明的方法制造的叔胺适合用于制造例如氧化胺的胺衍生物。氧化胺已经被用作多种洗涤剂的辅助活化剂,例如适当地用于广泛的应用中,例如餐具清洗剂、洗发水和衣用洗涤剂。

[0052] 由根据本发明得到的叔胺制造的除氧化胺之外的胺衍生物的例子包括苯扎氯铵(benzalkonium chloride)、烷基三甲铵盐和烷基三甲基乙酸酯。这些化合物可通过任意的适当的已知方法产生。

[0053] 根据本发明的方法,其中在温和条件下对脂肪酸酰胺进行氢化还原反应,然后将得到的反应产物用二烷基胺处理,可以减少其中使用的氢的量,使得能够以良好的生产率、低成本地制造含有少量副产物的高纯度脂族叔胺,以及由脂族叔胺制造例如氧化胺的胺衍生物。另外,由于该方法中使用的催化剂是不含铬的催化剂,因此可以很高的安全性对用过的催化剂进行处置处理。

[0054] 在根据本发明的叔胺的制造方法中,可以制造含有少量副产物的高纯度脂族叔胺。根据本发明的方法制造的脂族叔胺是化妆品和工业应用领域中的重要中间产品,并且可以用于广泛的应用中,诸如,例如织物柔软剂、抗静电剂、汽油添加剂、洗发水、清洗剂、杀菌剂和洗涤剂。

[0055] 参照以下实施例等更详细地对本发明进行说明。然而,应当注意到,这些实施例仅是说明性的,并无意于将本发明限于这些实施例。

[0056] 制造例 1

[0057] 可拆式烧瓶装入 100g 三水硝酸铜和 69g 六水硝酸镁。将烧瓶内容物溶解在 2L 离子交换水中,然后加热至 50℃并搅拌。将得到的溶液与 33g 由化学式: $Mg_{4.5}Al_{12}(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 表示的合成水滑石(“KYOWARD 1000, 获自 Kyowa Chemical Industry, Co., Ltd.”)混合,并加热至 90℃。在将碳酸钠水溶液滴入上述获得的溶液中以控制其 pH 值至 7 后,使得到的混合溶液老化 1h。将由此获得的悬浮溶液冷却,然后过滤,并用水洗涤,并且进一步在 110℃下干燥一天一夜。将获得的干燥产物在气流中在 600℃下焙

烧 1h, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认在由此获得的金属氧化物中镁与铜的质量比 (镁 / 铜) 为 0.43, 并且催化剂中的铜含量为 37 质量%。

[0058] 制造例 2

[0059] 重复与制造例 1 相同的步骤, 不同之处在于装入的六水硝酸镁的量为 34.5g, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认在由此获得的金属氧化物中镁与铜的质量比 (镁 / 铜) 为 0.30, 并且催化剂中的铜含量为 37 质量%。

[0060] 制造例 3

[0061] 重复与制造例 1 相同的步骤, 不同之处在于使用 0.17g 六水氯铂酸代替 69g 六水硝酸镁, 并在气流下在 450℃ 下执行焙烧处理 3h, 从而获得负载型铜 - 铂催化剂。结果, 确认在获得的催化剂中镁与铜的质量比 (镁 / 铜) 为 0.18, 在催化剂中铂与铜的质量比 (铂 / 铜) 为 0.0024, 并且催化剂中的铜含量为 40 质量%。

[0062] 制造例 4

[0063] 重复与制造例 1 相同的步骤, 不同之处在于使用 33g 氧化镁 (获自 Kishida Chemical Co., Ltd.) 代替 33g 合成水滑石, 使用 12.4g 硝酸钡代替 69g 六水硝酸镁, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认由此获得的金属氧化物为负载型铜 - 钡催化剂, 其中在获得的金属氧化物中镁和钡的总和与铜的质量比 [(镁 + 钡) / 铜] 为 1.01, 并且催化剂中的铜含量为 36 质量%。

[0064] 制造例 5

[0065] 可拆式烧瓶装入 100g 三水硝酸铜和 34g 六水硝酸镁。将烧瓶内容物溶解在 2L 离子交换水中, 然后加热并搅拌。烧瓶进一步在 50℃ 下装入 33g 合成沸石 ("ZEOLUM F-9", 获自 Tosoh Corporation), 并将烧瓶内容物加热至 90℃。在将碳酸钠水溶液滴入上述获得的溶液中 1h 以控制其 pH 值至 7 后, 使得到的混合溶液老化 1h。将由此获得的悬浮溶液冷却, 然后过滤, 并用水洗涤, 并且进一步在 110℃ 下干燥一天一夜。将获得的干燥产物在气流中在 600℃ 下焙烧 1h, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认在由此获得的金属氧化物为负载型铜 - 镁催化剂, 其中在金属氧化物中镁与铜的质量比 (镁 / 铜) 为 0.25, 并且催化剂中的铜含量为 35 质量%。

[0066] 制造例 6

[0067] 重复与制造例 5 相同的步骤, 不同之处在于使用 30g 硝酸锌代替 34g 六水硝酸镁, 并进一步将 0.15g 氯化钨加入至反应系统中, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认获得的金属氧化物为负载型铜 - 锌 - 钨催化剂, 其中在金属氧化物中锌与铜的质量比 (锌 / 铜) 为 0.25, 在金属氧化物中钨与铜的质量比 (钨 / 铜) 为 0.0025, 并且催化剂中的铜含量为 36 质量%。

[0068] 制造例 7

[0069] 重复与制造例 6 相同的步骤, 不同之处在于不加入氯化钨, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果, 确认获得的金属氧化物为负载型铜 - 锌催化剂, 其中在金属氧化物中锌与铜的质量比 (锌 / 铜) 为 0.25, 并且催化剂中的铜含量为 36 质量%。

[0070] 制造例 8

[0071] 重复与制造例 1 相同的步骤, 不同之处在于使用 0.17g 六水硝酸钪代替 69g 六水合硝酸镁, 并且在气流下在 600℃ 下执行焙烧处理 1h, 从而获得金属氧化物形式的催化剂。

结果,确认获得的金属氧化物为负载型铜-钇催化剂,其中在金属氧化物中镁和钇的总和与铜的质量比 $[(\text{镁} + \text{钇}) / \text{铜}]$ 为 0.43,并且催化剂中的铜含量为 35 质量%。

[0072] 制造例 9

[0073] 可拆式烧瓶装入 100g 三水硝酸铜和 10g 四水硝酸钙。将烧瓶内容物溶解在 2L 离子交换水中,然后加热并搅拌。烧瓶进一步在 50℃ 下装入 33g 合成沸石 (“ZEOLUM A-4”, 获自 Tosoh Corporation),并将烧瓶内容物加热至 90℃。在将碳酸钠水溶液滴入上述获得的溶液中 1h 以控制其 pH 值至 7 后,使得到的混合溶液老化 1h。将由此获得的悬浮溶液冷却,然后过滤,并用水洗涤,并且进一步在 110℃ 下干燥一天一夜。将获得的干燥产物在气流中在 600℃ 下焙烧 1h,从而获得金属氧化物形式的催化剂。结果,确认在由此获得的金属氧化物中钙与铜的质量比(钙/铜)为 0.06,并且催化剂中的铜含量为 39 质量%。

[0074] 实施例 1

[0075] 旋转式高压釜装入 300g N,N-二甲基月桂酰胺和 5 质量%的制造例 1 中制成的催化剂(基于原料酰胺化合物)。高压釜的内部用氮气吹扫,然后将氢导入其中,直至高压釜的内部压力增加至 1.5MPaG。此后,在将高压釜的内部压力保护在 1.5MPaG 的同时,将氢以 40L/h 的速率(每 1mol 原料酰胺化合物 1.4mol/h)导入至反应系统中。接下来,将反应系统加热至 230℃,在该温度下进行氢化还原反应,直至通过气相色谱测定其中检测不到原料酰胺化合物。上述反应中的反应速率显示于表 1。同时,从通过气相色谱测定从反应开始反应 6 小时的酰胺化合物的量与投入的原料酰胺化合物的总量的每小时比例 $[(\text{每 1 小时反应的酰胺化合物的量 (mol)}) / (\text{投入的原料酰胺化合物的总量 (kg)})]$ (该定义也适用于随后的实施例)来计算反应速率。接下来,在保持相同的反应温度和压力以及相同的氢导入速率的同时,另外以 2-1L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并使得到的混合物反应 2h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0076] 实施例 2

[0077] 以与实施例 1 相同的方式进行氢还原反应,不同之处在于使用制造例 2 中制成的催化剂来代替制造例 1 中制成的催化剂,并将反应温度改变为 250℃。结果,反应开始后 9 小时,通过气相色谱测量的原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下。上述反应中的反应速率显示于表 1。接下来,在保持相同的温度和压力以及相同的氢导入速率的同时,另外以 1-0.4L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.03-0.01mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 1h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0078] 实施例 3

[0079] 以与实施例 2 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用的催化剂的量从 5 质量%改变为 3 质量%(基于原料酰胺化合物)。上述反应的反应速率显示于表 1。接下来,在保持相同的温度和压力以及相同的氢导入速率的同时,另外以 2-1L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0080] 实施例 4

[0081] 以与实施例 1 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用制造例 3 中制成的催化剂代替制造例 1 中制成的催化剂,并将反应温度和压力分别保持在 250℃和 1.5MPaG。上述反应的反应速率显示于表 1。接下来,在将反应温度改变至 220℃且反应压力改变为常压,但同时保持相同的氢导入速率后,另外以 3-2L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.10-0.07mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0082] 实施例 5

[0083] 以与实施例 4 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用制造例 4 中制成的催化剂来代替制造例 4 中制成的催化剂。上述反应的反应速率显示于表 1。接下来,在将反应压力改变至 0.5MPaG 但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后,另外以 2-1L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0084] 实施例 6

[0085] 以与实施例 1 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用制造例 5 中制成的催化剂来代替制造例 1 中制成的催化剂,并将反应温度和压力分别保持在 230℃和 5.0MPaG。上述反应的反应速率显示于表 1。接下来,在将反应压力改变至 3.0MPaG 但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后,另外以 3-2L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.10-0.07mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0086] 实施例 7

[0087] 以与实施例 1 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用制造例 6 中制成的催化剂代替制造例 1 中制成的催化剂,并将反应温度和压力分别保持在 250℃和 0.5MPaG。上述反应的反应速率显示于表 1。接下来,在将反应温度改变至 220℃且反应压力改变为常压,但同时保持相同的氢导入速率后,另外以 3-2L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.10-0.07mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 1h。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 1。

[0088] 表 1**[0089]**

	催化剂	反应速率 [$\times 10^{-2}$ mol/(kg·h)]	导入 二甲胺	反应产物的组成 (质量%)			
				DMLA*1	LA*2	DLMA*3	其他
实施例 1	制造例 1	61.2	BT*4	86.4	9	3.1	1.5
			AT*5	94.5	0.3	3.7	1.5
实施例 2	制造例 2	63.7	BT*4	86.3	6.0	5.7	2.0
			AT*5	91.5	0.2	6.3	2.0
实施例 3	制造例 2	52.2	BT*4	86.1	8.3	3.5	2.1
			AT*5	93.3	0.4	4.2	2.1
实施例 4	制造例 3	53.6	BT*4	86.8	8.6	2.6	2.0
			AT*5	93.7	0.8	3.4	2.1
实施例 5	制造例 4	58.3	BT*4	84.4	8.0	4.5	3.1
			AT*5	91.3	0.7	4.9	3.1
实施例 6	制造例 5	38.4	BT*4	82.7	11.7	4.8	0.8
			AT*5	91.6	0.9	6.2	1.3
实施例 7	制造例 6	42.2	BT*4	85.4	6.9	3.9	3.8
			AT*5	91.1	0.6	4.4	3.9

[0090] 注 : *1 : DMLA = 二甲基月桂胺 ; *2 : LA = 月桂醇 ; *3 : DLMA = 二月桂基甲胺 ; *4 : BT = 处理前 ; *5 : AT = 处理后

[0091] 实施例 8

[0092] 以与实施例 1 相同的方式, 进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下, 不同之处在于使用制造例 7 中制成的催化剂来代替制造例 1 中制成的催化剂, 并将氢以 70L/h 的速率 (每 1mol 原料酰胺化合物 2.4mol/h) 导入至反应系统中。上述反应的反应速率显示于表 2。接下来, 在将反应温度改变至 180℃ 且反应压力改变为 0.2MPaG, 但同时保持相同的氢导入速率后, 另外以 2-1L/h (每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h) 的速率将二甲胺导入至反应系统中, 并且得到的混合物反应 2h。由此获得的反应产物进行过滤, 以从其中去除催化剂, 然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 2。

[0093] 比较例 1

[0094] 旋转式高压釜装入 300g N,N-二甲基月桂酰胺和 5 质量%的制造例 7 中制成的催化剂 (基于原料酰胺化合物)。高压釜的内部用氮气吹扫, 然后将氢导入其中, 直至高压釜的内部压力增加至 1.5MPaG。此后, 在将高压釜的内部压力保持在 1.5MPaG 的同时, 将氢和二甲胺分别以 70L/h (每 1mol 原料酰胺化合物 2.4mol/h) 和 2-1L/h (每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h) 的速率导入至反应系统中, 得到的混合物进行反应。由此获得的反应产物进行过滤, 以从其中去除催化剂, 然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 2。同时, 作为反应产物组成分析的结果, 确认二甲基月桂酰胺的量低于检测下限。

[0095] 表 2

[0096]

	催化剂	反应速率 [$\times 10^{-2}$ mol/(kg·h)]	导入 二甲胺	反应产物的组成 (质量%)			
				DMLA*1	LA*2	DLMA*3	其他
实施例 8	制造例 7	51.4	BT*4	85.1	7.4	4.9	2.6
			AT*5	91.5	0.5	5.4	2.6
比较例 1	制造例 7	36.4	-	86.4	0.6	10.5	2.5

[0097] 注 : *1 : DMLA = 二甲基月桂胺 ; *2 : LA = 月桂醇 ; *3 : DLMA = 二月桂基甲胺 ; *4 : BT = 处理前 ; *5 : AT = 处理后

[0098] 实施例 9

[0099] 以与实施例 4 相同的方式, 进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下, 不同之处在于使用制造例 8 中制成的催化剂代替制造例 3 中制成的催化剂。上述反应的反应速率显示于表 3。接下来, 在将反应压力改变为 0.2MPaG, 但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后, 另外以 3-2L/h (每 1mol 原料酰胺化合物 0.10-0.07mol/h) 的速率将二甲胺导入至反应系统中, 并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤, 以从其中去除催化剂, 然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 3。

[0100] 实施例 10

[0101] 以与实施例 4 相同的方式, 进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下, 不同之处在于使用市售的 Cu-Zn 催化剂 (“Cu0890p”, 获自 N. E. Chemcat Corp 的) 来代替制造例 3 中制成的催化剂。上述反应的反应速率显示于表 3。接下来, 在将反应压力改变为常压, 但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后, 另外以 9-8L/h (每 1mol 原料酰胺化合物 0.30-0.27mol/h) 的速率将二甲胺导入至反应系统中, 并且得到的混合物反应 3h。由此获得的反应产物进行过滤, 以从其中去除催化剂, 然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果显示于表 3。

[0102] 表 3

[0103]

	催化剂	反应速率 [$\times 10^{-2}$ mol/(kg·h)]	导入 二甲胺	反应产物的组成 (质量%)			
				DMLA*1	LA*2	DLMA*3	其他
实施例 9	制造例 8	60.3	BT*4	85.5	6.6	5.7	2.2
			AT*5	90.6	0.9	5.9	2.6
实施例 10	市售 催化剂	67.6	BT*4	85.5	8.1	3.5	2.9
			AT*5	92.2	0.8	3.7	3.3

[0104] 注 : *1 : DMLA = 二甲基月桂胺 ; *2 : LA = 月桂醇 ; *3 : DLMA = 二月桂基甲胺 ; *4 : BT = 处理前 ; *5 : AT = 处理后

[0105] 实施例 11

[0106] 以与实施例 4 相同的方式, 进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下, 不同之处在于使用 300gN, N-二甲基硬脂酰胺来代替 300g N, N-二甲基月桂酰胺, 并且使用制造例 9 中制成的催化剂来代替制造例 3 中制成的催化剂。由此获得的反应产物进行过滤, 以从其中去除催化剂, 然后通过气相色谱对由此分离出的

产物溶液的组成进行分析。结果,确认反应产物中含有的二甲基硬脂酰胺的量低于检测下限,并且反应产物由 83.1%二甲基硬脂胺、5.5%二硬脂基甲胺和 8.8%硬脂醇组成。此外,上述反应的反应速率为 $39.5 \times 10^{-2} \text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。接下来,在将反应压力改变为 0.2MPaG,但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后,另外以 2-1L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.07-0.03mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 2h。结果,确认反应产物由 90.4%二甲基硬脂胺、5.6%二硬脂基甲胺和 0.8%硬脂醇组成。

[0107] 比较例 2

[0108] 以与比较例 1 相同的方式进行反应,不同之处在于使用市售的 Cu-Cr 催化剂(“Cu1800p”,获自 N.E. Chemcat Corp.)来代替在制造例 7 中制成的催化剂,并将氢以 40L/h 的速率(每 1mol 原料酰胺化合物 1.4mol/h)导入。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果,确认反应产物中含有的二甲基月桂酰胺的量低于检测下限,并且反应产物由 82.9%二甲基月桂胺、12.4%二月桂基甲胺和 0.6%月桂醇组成。此外,上述反应的反应速率为 $36.4 \times 10^{-2} \text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。

[0109] 比较例 3

[0110] 以与实施例 10 相同的方式,进行氢还原反应直至通过气相色谱测定原料酰胺化合物的量减少至检测下限以下,不同之处在于使用市售的 Cu-Cr 催化剂(“Cu1800p”,获自 N.E. Chemcat Corp.)来代替市售的 Cu-Zn 催化剂。由此获得的反应产物进行过滤,以从其中去除催化剂,然后通过气相色谱对由此分离出的产物溶液的组成进行分析。结果,确认反应产物中含有的二甲基月桂酰胺的量低于检测下限,并且反应产物由 79.8%二甲基月桂胺、9.4%二月桂基甲胺和 5.3%月桂醇组成。此外,上述反应的反应速率为 $45.1 \times 10^{-2} \text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。接下来,在将反应压力改变为常压,但同时保持相同的反应温度和氢导入速率后,另外以 9-8L/h(每 1mol 原料酰胺化合物 0.30-0.27mol/h)的速率将二甲胺导入至反应系统中,并且得到的混合物反应 1h。结果,确认反应产物由 84.4%二甲基月桂胺、9.6%二月桂基甲胺和 0.8%月桂醇组成。

[0111] 实施例 12

[0112] 对实施例 1 中获得的反应产物通过蒸馏进行纯化和分馏步骤,从而获得月桂基二甲胺(通过气相色谱测量纯度为:99.9%)。装有温度计、搅拌器、冷却管和滴液漏斗的 1L 四颈烧瓶装入 259g 由此获得的月桂基二甲胺(重均分子量:215.7)和 440g 离子交换水,并将烧瓶内容物加热至 90℃。此后,将 92g 45%过氧化氢水溶液在 1h 内滴入烧瓶中。进而,将烧瓶内容物在 90℃下搅拌 8h,从而获得含大约 35%月桂基二甲基氧化胺的反应产物。在产生由此获得的产物、并将该产物在 60℃下保存后立即评价其色调(hue)和气味。结果显示于表 4。

[0113] 实施例 13

[0114] 重复与实施例 12 相同的步骤,不同之处在于使用实施例 3 中获得的反应产物来代替实施例 1 中获得的反应产物,从而获得含月桂基二甲基氧化胺的反应产物。在产生由此获得的产物、并将该产物在 60℃下保存后立即评价其色调和气味。结果显示于表 4。

[0115] 比较例 4

[0116] 重复与实施例 12 相同的步骤,不同之处在于使用比较例 3 中获得的反应产物来代

替实施例 1 中获得的反应产物,从而获得含目标月桂基二甲基氧化胺的反应产物。在产生由此获得的产物、并将该产物在 60℃下保存后立即评价其色调和气味。结果显示于表 4。

[0117] 同时,通过下列方法对各反应产物的色调和气味进行评价。

[0118] (色调的评价)

[0119] 将样品置于测量用玻璃容器中,以使用比色计“LovibondTintometer PFX995”测量其色调。

[0120] (气味的评价)

[0121] 通过专家小组对样品进行感官检验,以根据下列 4 级评分 A、B、C 和 D 评价其气味。

[0122] 评价标准

[0123] A:优异

[0124] B:良好

[0125] C:稍差

[0126] D:差

[0127] 表 4

[0128]

	胺产物	色调 (APHA)			气味	
		IA*1	3 天后	6 天后	IA*1	3 天后
实施例 12	实施例 1	5	30	250-300	A	B
实施例 13	实施例 3	5	30	300-400	A	B
比较例 4	比较例 3	10	50	>500	A	C

[0129] 注:*1:IA =制成后立即进行评价

[0130] 同时,在上述实施例等中,使用获自 Jobin Yvon Inc. 的分析仪“JY238”通过上述 ICP 发射光谱法测量各金属原子的含量。

[0131] 另外,使用以下仪器通过气相色谱进行各反应产物的组分分析。

[0132] 气相色谱:“HEWLETT PACKARD Series 6890”

[0133] 色谱柱:“DB-17”,获自 J&W Inc. (内径 x 长度 x 膜厚:15mx0.25mx0.5 μm)