

公告本

第 84110145 號專利申請案修正本

修正
85.11.20 補充

申請日期	84.11.01
案 號	84110145
類 別	D21H 1/53, 1/69

(以上各欄由本局填註)

A4
303002

305002

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含 OH 基團羧酸衍生物及／或羧酸之烷氧化產物之方法
	英 文	Verfahren von Alkoxylierungsprodukten von OH-gruppenhaltigen Carbonsäurederivaten und/oder Carbonsäuren
二、發明 創作人	姓 名	一、克勞斯·宏菲克 Klaus Hornfeck 德 國 GERMANY
	國 籍	德國 40822 梅特曼市奧古斯特—布爾貝爾克街 34 號 August-Burberg-Straße 34, 40822 Mettmann, GERMANY
	住、居所	二、彼得·道特博士 Dr. Peter Daute 德 國 GERMANY
		德國 45127 埃森市克羅依茨斯奇爾希街 5 號 Kreuzeskirchstraße 5, 45127 Essen, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商亨克爾兩合股份有限公司 Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
	國 籍	德 國 GERMANY
	住、居所 (事務所)	德國 40191 杜塞爾多夫市 40191 Düsseldorf, GERMANY
	代 表 人 姓 名	一、約翰·克拉斯博士 二、漢斯—克里斯多福維克博士 Dr. Johann Glasl Dr. Hans-Christoph Wilk

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

305002

修正
十月日
85.11.20 補充

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含 OH 基團羧酸衍生物及／或羧酸之烷氧化產物之方法
	英 文	Verfahren von Alkoxylierungsprodukten von OH-gruppenhaltigen Carbonsäurederivaten und/oder Carbonsäuren
二、發明人 創作	姓 名	三、里塔·科斯特爾 Rita Köster 德 國 GERMANY
	國 籍	德國 40479 杜塞爾多夫市陶本街 7 號 Taubenstraße 7, 40479 Düsseldorf, GERMANY
	住、居所	四、貝恩哈德·內爾雷森 Bernhard Nellessen 德 國 GERMANY
		德國 41564 卡爾斯特市亞爾瑪—麻勒—維爾費爾街 4 號 Alma-Mahler-Werfel-Str. 4, 41564 Kaarst, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

305002



申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含 OH 基團羧酸衍生物及／或羧酸之烷氧化產物之方法
	英 文	Verfahren von Alkoxylierungsprodukten von OH-gruppenhaltigen Carbonsäurederivaten und/oder Carbonsäuren
二、發明 創作人	姓 名	五、貝爾特厚爾特·希瑞克博士 Dr. Berthold Schreck
	國 籍	德 國 GERMANY
	住、居所	德國 40476 杜塞爾多夫市矛爾街 26 號 Mauerstraße 26, 40476 Düsseldorf, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

修正
年 月 日
11.20
A6
B6
補充

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
1994 年 7 月 12 日 P 44 24 532.7

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1.)

發明之範圍

本發明係關於一種烷氧化產物之應用，其具有 OH 基團之 C₁₀₋₂₂ 羧酸衍生物及／或含 OH 基團之 C₁₀₋₂₂ 羧酸，用來抑制紙張製造設備上之沉積物。

技術現況

WO 91/01405 描述了一種用來加工廢紙之方法，其中係將含 OH 基團之 C₁₀₋₂₂ 羧酸衍生物及／或含 OH 基團之 C₁₀₋₂₂ 羧酸之烷氧化產物加以利用。WO 91/01405 其中公開了對以上物品之研究，認為此等物品適合用來去除廢紙上的印刷油墨。使用此等物品來抑制紙張製造設備上之沉積物，並沒有在其他文獻上出現過。

發明之描述

本發明之任務，在於發展一些可以用於有效地抑制紙張製造設備上沉積物之物品，或至少能將之減低至一可接受的量。

此任務可經由一種含 OH 基團之羧酸及／或含 OH 基團之羧酸衍生物，加以氧化烷撐烷氧化來解決，在下面將做更進一步解釋。

在本發明中之烷氧化產品，係應用於抑制紙張製造設備上之沉積物。此等產品是由具 C₁₀₋₂₂ 羧酸衍生物及／或 C₁₀₋₂₂ 羧酸之氧化烷撐轉化取得，其羧酸殘餘在 9、10、13 及／或 14 位置，具至少一個 OH 基團。

在一優先之實施形式中，所使用的烷氧化產物，其在製備時，係採用氧化乙烯、氧化丙烯及／或氧化丁烯作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2.)

氧化烷撐。

在本發明中採用之烷氧化產物，可根據常見之有機性合成法製得。用來作為烷氧化含 OH 基團之 C_{10-22} 羧酸的起始材料，合適者為所有不含 OH 基團、未飽和之 C_{10-22} 自然及／或合成之羧酸，其具至少一個或兩個雙鍵於 9 及／或 13 位置者，例如是 9C-十二烯酸、9c-十四烯酸、9c-十六烯酸、9c-十八烯酸、9c，12c-十八二烯酸、9t-十八烯酸、9c，12c，15c-十八三烯酸、9c-二十烯酸、13c-十八烯酸及／或一些至少是含高劑量此等未飽和之羧酸混合物。作為起始材料，優先者係採用在 9 及／或 11 位置中，具最少一或兩個雙鍵之 C_{16-22} 羧酸，或羧酸混合物，其至少含一高劑量之 C_{16-22} 羧酸，其至少在 9 及／或 13 位置上，含有一或兩個雙鍵。

作為烷氧化含 OH 基團 C_{10-22} 羧酸衍生物之起始材料，合適者為所有不含 OH 基團之不飽和，自然及／或合成製備之 C_{10-22} 羧酸衍生物，其羧酸殘餘在 9 及／或 13 位置，具至少一或兩個雙鍵。具 10 至 22 個碳原子之未飽和碳酸，例如有上述提及之羧酸。未飽和之羧酸衍生物，其 C_{16-22} 羧酸殘餘在 9 及／或 13 位置，含有一或兩個雙鍵者為優先。作為未飽和之 C_{10-22} 羧酸衍生物，合適者有例如 C_{10-22} 羧酸殘餘、醯胺、單及／或雙 C_{1-4} 烷基醯胺，及／或單及／或雙 C_{1-4} 醇醯胺。優先採用者，為在一價之醇類殘餘及／或單、雙及／或三甘油類中，具 1 至 18 個碳原子之 C_{10-22} 羧酸烷基殘餘，其 C_{10-22} 羧酸殘餘在 9 及／或 13 位置，具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3.)

有至少一或兩個雙鍵。

習知方法取得之未飽和 C_{10-22} 羧酸- C_{1-18} 烷基酯，係藉由相應之單、雙及／或三甘油類，與 C_{1-18} 之烷基醇類，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丁醇、2-乙基己醇、癸醇及／或硬脂基醇之轉化而取得，例如有棕櫚酸甲基酯、油酸甲基酯、油酸乙基酯、油酸異丁基酯、油酸-2-乙基己基酯及／或油酸癸基酸、及／或具至少是含高劑量此等 OH 基團、未飽和 C_{10-22} 羧酸- C_{1-18} 烷基酯之 C_{10-22} 羧酸- C_{1-18} 烷基酯混合物。其在羧酸羧酸殘餘中，在 9 及／或 13 位置，至少有一或兩個雙鍵，如棕櫚油甲基酯、大豆油甲基酯、菜油甲基酯及／或獸脂乙基酯。作為 OH 基團未飽和、在 9 及／或 13 位置中，至少具一或兩個雙鍵的 C_{10-22} 羧酸之單、雙及／或三甘油類，合適者特別是源於自然之脂及／或油類。其羧酸含量大部份由在 9 及／或 13 位置中，具至少一或兩個雙鍵之未飽和 C_{10-22} 羧酸組成，優先為在 9 及／或 13 位置，具至少一或兩個雙鍵未飽和 C_{16-12} 羧酸者，如橄欖油、亞麻子油、葵花子油、紅花油、大豆油、花生油、棉子油、富芥酸及／或少量介酸之菜油、棕櫚油、軟油脂及／或獸脂。

未飽和之 C_{10-22} 羧酸衍生物及／或未飽和 C_{10-22} 羧酸，例如根據在 DE-PS 857 364 所描述之方法中，係藉由在酸性催化劑之存在下以過乙酸轉化，或以在原位由蟻酸及過氧化氫形成之過蟻酸中環氧化。製得之環氧化產物，其碘數值在 20 以下，尤其是在 15 以下。用作測定碘數值方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (4.)

之選擇，在此無關緊要。但在本發明之意義下，係有意地採用 Hanus 或 Wijs 之方法，其長久以來係 DGF 單位方法中 C-V 部門之組成部份，以及在此相當於根據 Fiebig 之新方法(比較 Fat Sci. Technol. 1991, Nr.1, 頁 13-19)。

繼之乃將環氧化羧酸衍生物及／或羧酸所得之環氧乙烷環，以氫或質子性化合物如水、 C_{1-18} 烷基及／或 C_{1-18} 烯基醇類、或已飽和及／或未飽和之 C_{1-22} 羧酸，在形成羰基下分裂。分裂之條件乃選擇為，存在之酸衍生物及酸組別保持完整。

已環氧化羧酸衍生物及／或已環氧化羧酸之氫化，可例如類似該在 DE-OS 20 21 530 描述之方法中，在基於週期表示第八組重金屬催化劑之存在下，於溫度介乎 100 及 250 °C 間，在氫壓介乎 10^6 及 5×10^6 巴間進行。

已環氧化羧酸衍生物及／或已環氧化羧酸，以質子性化合物將之轉化，可根據在 M. S. Malinovskii 在“環氧化及其衍生物”(“Epoxides and their Derivatives”，1965，Sivon Press 出版社)中描寫之方法，在溫度介乎 50 及 200 °C 間及壓力介乎 10^5 及 10^6 巴間進行。將環氧乙烷環以直鍵及／或分支之 C_{1-18} 烷基醇及／或 C_{2-18} 烯基醇分裂時，優先地以直鍵及／或分支之 C_{1-6} 烷基醇分裂，最好在酸性催化劑下進行，例如硫酸或 P-甲苯磺酸。

該經由將環氧乙烷環分裂而取得之羧酸衍生物及羧酸，其羧酸殘餘在 9、10、13 及／或 14 位置中，具至少一個 OH 基團者，將繼續以習知之方法，與一種或多種氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5.)

烯烴，優先地與氧化乙烯、氧化丙烯及／或氧化丁烯，在溫度介乎 110 及 200 °C 間，優先地介乎 140 及 180 °C 間，及壓力介乎 10^5 及 2×10^6 巴間，優先地介乎 3×10^5 及 5×10^5 巴間進行烷氧化(在此比較例如 “Chemische Technologie” 第 7 卷，頁 131-132，Carl-Hanser 出版社，München/Wien(1986))。烷氧化含 OH 基團羧酸衍生物及／或羧酸之氧化烯烴含量，乃介乎 2 及 400 重量%，優先地介乎 40 及 70 重量%間，此乃相對於未烷氧化之化合物而言。

本發明中採用之烷氧化產物之作用方式，可能主要是有關於此等產物在石灰皂上之分散性作用，並可能與其來源無關。在一般慣例上，石灰皂在紙張製備時，係由脂酸及／或其鹼鹽類，通過施用水份之硬化形成劑產生。此等脂酸可能在紙張製備採用之原料(例如木材或廢紙)中產生。但亦可能由在紙張製備過程所使用之添加劑中產生。(因此例如脂酸及其鹼鹽類經常作為添加劑使用，尤其是在去油墨過程中)。

尤其具優點者，為本發明之烷氧化產物，實際上完全地抑制在製紙過程中採用之設備上的不受歡迎之沉澱物。相對地，當烷氧化產物不存在時，沉澱物則再次出現，導致紙張製造時之干擾。此等沉澱物為石灰皂類或一在 pH 值減低時一由此再形成之游離脂酸。若在製紙時使用或摻用廢紙作為原料時，此等沉澱物則更常含有其他厭水性之成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6.)

本發明之烷氧化產物，乃添加於紙張製備懸浮液中，份量為 0.02 至 2 重量%，優先地由 0.1 至 0.8 重量%，乃指相對於空氣乾燥之紙張而言。空氣乾燥之紙張即是指紙張中，有一已調節之內部濕度均衡狀態者。此均衡狀態乃取決於溫度及空氣中之相對溫度。

實施例

1. 由已氫化之大豆油環氧化物(大豆油-EO I)中，製備乙氧化，含 OH 基團之大豆油

將 20 公斤已環氧化之大豆油(大約之脂酸成份：8 重量%棕櫚酸、4 重量%硬脂酸、28 重量%油酸、53 重量%亞油酸及 6 重量%亞麻酸；環氧化物含量=6.78 重量%；碘值=5；酸值=0.4)，及 0.2 公斤之一種鎳催化劑(載附材料：矽藻土)，將其放進一壓熱器中，將存在於反應器中之空氣以氮氣清洗法清除，並在 150 至 170 °C 間以氫壓為 2×10^6 巴，氫化至氫氣吸納完畢為止(大約 6 小時)。在催化劑冷卻及分離出後，乃製得 20 公斤無色之環氧化大豆油，其 OH 值(OHZ)為 165.8，皂化值(VZ)為 181.4，碘值(JZ)為 8.3 及酸值(SZ)為 1。

將 650 克此種已氫化之大豆油環氧化物，與一種以 5.0 克在甲醇中溶化之 30 重量%之氫氧化鉀混合，並在一壓熱器中加熱至 100 °C 在此溫度下，存在之微量甲醇，可以氮氣五次之抽氣及打氣清除。在反應溫度提高至 150 °C 後，乃將共重 308 克之氧化乙烯分成數份地加入，以使在反應器中之壓力不超過 5×10^5 巴之值。在反應結束後，乃冷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(7.)

卻至約 90℃，並抽氣約 15 分鐘，來將仍存在之微量氧化乙烯分離。如此可製得一清晰之液體，其 OH 值(OHZ)為 124.5。

2. 由已氫化之大豆油環氧化物(大豆油 EO/PO I)，製備乙氧化及丙氧化，含 OH 基團之大豆油

將 371 克根據實施例 1 氫化之大豆油，以 6.2 克之一種由氫氧化鉀溶於甲醇之 30 重量%溶液混和，並在實施例 1 提供之條件下，首先以 440 克氧化乙烯，並繼之在同一反應器中，以 232 克氧化丙烯進行轉化。在去除微量殘存之氧化丙烯，及將催化劑以 3.3 克之乳酸中和後，便可製得一金黃色之液體，其 OH 值(OHZ)為 72.1。

3. 由已氫化之環氧亞麻油(亞麻油-EO I)，製備乙氧化，含 OH 基團之亞麻油

根據實施例 1，將 1,200 克已環氧化之亞麻油(大約之脂酸成份：5 重量%棕櫚酸、4 重量%硬脂酸、22 重量%油酸、17 重量%亞油酸及 52 重量%亞麻酸；乙氧化含量：8.9 重量%；碘值=10；酸值=0.7)及 15 克之一種鎳催化劑(載附材料=矽藻土)，置於一壓熱器中。將在反應器中存在之空氣以氮氣排出，並在溫度 150 至 170℃間以氮壓為 2×10^6 巴，氫化至氮氣吸納完畢為止。在將催化劑冷卻及分離後，乃製得一無色、氫化之環氧亞麻油。其 OH 值(OHZ)為 202.6，皂化值(VZ)為 178.2，碘值(JZ)為 16.9 及酸值(SZ)為 0.7。

根據實施例 1，將 650 克之氫化環氧化亞麻油，以 308

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(8.)

克之氧化乙烯轉化，可製得一金黃色液體，其 OH 值(OHZ)為 152。

4. 由以甲醇轉化之大豆油環氧化物(大豆油-EO II)，製備乙氧化，含 OH 基團之大豆油

將 2,360 克(10 克分子量)之環氧化大豆油(特徵數據類似實施例 1)，在強烈冷卻下將 9 克(0.9 克/克分子量之環氧化物)濃硫酸，溶於 960 克(30 克分子量)乙醇之溶液中。在環氧化物添加完畢及環氧化物反應完成後，乃將反應混合物以二乙基乙醇中和，並將多餘之甲醇在真空中清除。如此可製得一清晰之金黃色液體，其 OH 值(OHZ)為 165，皂化值(VZ)為 163，碘值(JZ)為 19.4 及酸值(SZ)為 1.6。

將 510 克大豆油環氧化物以甲醇打開環之產物，以 7.5 克之一種 30 重量%甲醇性之甲基化鈉溶液混合，並在實施例 1 提供之條件下，在溫度 75℃以 551 克氧化乙烯進行轉化。將氧化乙烯之微量殘餘在真空中清除後，可取得一紅褐色之液體，其 OH 值(OHZ)為 110.6。

5. 由以甲醇轉化之大豆油環氧化物(大豆油-EO/PO II)，製備乙氧化及丙氧化，含 OH 基團之大豆油

將 510 克由實施例 4 中的大豆油環氧化物以甲醇打開環之產物，以 7.5 克之一種 30 重量%之甲醇性甲基化鈉溶液混合。並在實例 1 及 2 提供之條件下，首先以 551 克氧化乙烯，並繼之以 290 克氧化丙烯在同一反應器中進行轉化。在將氧化丙烯之微量殘餘在真空中清除後，製得一棕黃色，幾乎是清晰之液體，其 OH 值(OHZ)為 94.9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(9.)

6. 由以羧酸轉化大豆油環氧化物(大豆油-EO III)中，製備乙
氧化，含 OH 基團之大豆油

在一攪拌壺中，將 125 公斤(805 克分子量)之一種由飽和脂酸(60 重量%辛酸，35 重量%癸酸，3 重量%十二酸以及 2 重量%己酸；酸值(SZ)=361.9，碘值(JZ)<1)及 180 公斤(766 克分子量)環氧化大豆油(特徵數據如在實施 1 提及者)組成之混合物置入，並在攪拌下加熱至 170 °C。在反應混合物不再含環氧化組別後(約 4 小時)，乃在真空中蒸餾至約 190 °C。如此可製得一深黃色液體，其 OH 值(OHZ)為 84.6，皂化值(VZ)為 239 及酸值(SZ)為 2.4。

將 432 克環氧化大豆油，以羧酸轉化之產物，與 6.9 克之一種 30 重量%氫氧化鉀在甲醇中之溶液混合，並類似實例 1 在 140 °C，以 660 克氧化乙烯進行轉化。在將氧化乙烯微量殘餘在真空中清除，及以乳酸中和後，可製得一深棕色之液體，其 OH 值(OHZ)為 54.7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 含 OH 基團羧酸衍生物及/或羧酸
之烷氧化產物之方法)

一種經由氧化烷撐與 C_{10-22} 羧酸衍生物及/或 C_{10-22} 羧酸轉化反應而取得之烷氧化產物，其羧酸殘餘在 9、10、13 及/或 14 位置，具至少一個 OH 基團，適合在紙張製造設備上作抑制沉積物之用。

英文發明摘要(發明之名稱: Verfahren von Alkoxylierungsprodukten von
OH-gruppenhaltigen Carbonsäurederivaten
und/oder Carbonsäuren)

Alkoxylierungsprodukte, erhältlich durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit C_{10-22} -Carbonsäurederivaten und/oder C_{10-22} -Carbonäuren, die Carbonsäurereste mit wenigstens einer OH-Gruppe in Stellung 9, 10, 13 und/oder 14 enthalten, eignen sich zur Unterdrückung von Ablagerungen auf dem Equipment, das zur Papierherstellung eingesetzt wird.

六、申請專利範圍

第 84110145 號專利再審查案申請專利範圍修正本

1. 一種用作在紙張製造設備上，抑制沉積物之方法，其特徵為，在紙料懸浮液中加入烷氧化(alkoxylation)產物，其乃經由氧化烷撐(alkylene oxides)與 C_{10-22} 羧酸(carboxylic acid)衍生物及／或 C_{10-22} 羧酸轉化反應而取得之烷氧化產物，而反應後其羧酸留在 9、10、13 及／或 14 位置，具有至少一個 OH 基團者，採用作為烷氧化物者，為氧化乙烯、氧化丙烯及／或氧化丁烯。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中烷氧化產物內氧化烷撐之含量—相對於未烷氧化之羧酸衍生物或羧酸而言—在 2 至 400 重量%之間。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中的羧酸衍生物及／或羧酸，留在羧酸之碳鏈中有 16 至 22 個碳原子。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中採用烷氧化之羧酸烷基酯作為烷氧化產物，其在一價醇中具 1 至 18 個碳原子，且含有 OH 基團，及／或採用烷氧化之單、雙及／或三甘油酯類，其化學式留有 OH 基團之羧酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線