



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99813671.9

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183105C

[22] 申请日 1999. 11. 18 [21] 申请号 99813671. 9

[30] 优先权

[32] 1998. 11. 24 [33] US [31] 09/200391

[86] 国际申请 PCT/US1999/027315 1999. 11. 18

[87] 国际公布 WO2000/031026 英 2000. 6. 2

[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 24

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S · J · 维林

审查员 李 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 7 页

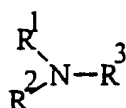
[54] 发明名称 制备具有低亚硝酸盐、亚硝胺和低的残留过氧化物水平的单 - 长链氧化胺表面活性剂的方法

[57] 摘要

当在控制的温度条件下、在存在浓度低于约 2.5% 的碳酸氢盐(以胺的重量计)并且不存在相调节溶剂的条件下氧化时, 可以制得活性水平大于约 30%(以胺的重量计)并且具有低含量的硝酸盐和亚硝胺水平以及低残留量的过氧化氢的单 - 长链氧化胺表面活性剂。

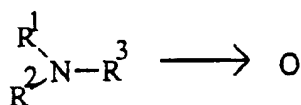
1. 一种制备含有 30%以上氧化胺的含水单-长链氧化胺表面活性剂组合物的方法, 其中, 所述方法主要由以下步骤组成:

- 5 A. 形成碳酸氢盐水溶液, 所述碳酸氢盐的含量为步骤 B 的胺的重量的 0.3%至 2.5%, 并且所述碳酸氢盐选自碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碳酸氢盐前体及其混合物,
- B. 加入具有如下通式的叔胺:



10 其中 R^1 和 R^2 分别是 C_1 - C_4 烷基或羟基烷基; R^3 是 C_8 - C_{18} 烷基或链烯基; 和

C. 将所述的胺用过氧化氢氧化形成具有如下通式的相应的单-长链氧化胺:



15 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所定义; 其中的反应放热使得温度达到 60°C 至 70°C , 然后保持在该温度范围内直至过氧化氢的水平达到 50 ppm 或更低, 其中, 所述方法基本不使用任何相调节溶剂。

2. 权利要求 1 的方法, 其中的胺是 C_{10} - C_{18} 烷基二甲基胺。
3. 权利要求 2 的方法, 其中的胺是 C_{12} - C_{16} 二甲基胺。
- 20 4. 权利要求 1 的方法, 其中所述方法在约 7 至约 10 的 pH 值下进行。
5. 权利要求 1 的方法, 其中的碳酸氢盐选自碱金属碳酸氢盐。
6. 权利要求 1 的方法, 其中的碳酸氢盐是碳酸氢钠。
7. 权利要求 5 的方法, 其中碳酸氢盐的量为 1%至 2.1%, 以胺的
- 25 重量计。
8. 权利要求 1 的方法, 其中所述的单-长链氧化胺表面活性剂含

有 31-38 重量%的活性水平。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述表面活性剂的活性水平为组合物重量的 32%-37%。

制备具有低亚硝酸盐、亚硝胺和
低的残留过氧化物水平的单-长链氧化胺表面活性剂的方法

5

发明领域

本发明涉及对制备单-长链氧化胺表面活性剂的化学方法的改进,从而使表面活性剂的活性含量大于约 30%(以胺的重量计),并使亚硝酸盐、亚硝胺和残留过氧化氢的水平被抑制。

发明背景

10

通过叔胺的氧化制备单-长链氧化胺表面活性剂非常具有商业价值。该表面活性剂广泛用于市售的清洁组合物,特别是高泡沫的餐具洗涤剂。该浓缩的溶液特别适用于配制浓缩的液体洗涤剂组合物,这种组合物目前深受许多消费者的喜爱并且一般含水量通常少于常规的洗涤剂。但是,已证实配制含有高水平、即大于约 30 重量%(以胺的重量为基准)的单-长链氧化胺表面活性剂是一个难以解决的问题。通常,含有超过 30%活性的单-长链氧化胺表面活性剂会形成无法处理的凝胶,特别是当未掺入相调节溶剂时。此外,某些来源的单-长链氧化胺表面活性剂还会被残留量的亚硝酸盐物质、特别是无机亚硝酸盐污染。被这些亚硝酸盐污染在许多情况下是可以忍受的。但是,对于某些应用,亚硝酸盐的存在可能是不利的,因为它们会与完全配制的洗涤剂组合物中可能存在的其它成分反应。

15

20

25

1996 年 12 月 10 日授权给 Hawkins 的美国专利 5,583,258 描述了一种经济的制备浓缩(大于 30%)的自由流动的含水氧化胺溶液的方法,所述溶液具有降低的亚硝酸盐和亚硝胺水平,并且可以不用相调节溶剂而达到所述的自由流动的特性。在该方法中,将叔胺和过氧化氢在至多 2.5%碱金属碳酸氢盐(以胺的重量计)的存在下反应。反应温度在 40-100℃之间,过氧化氢和胺的比例为化学计算值的 95%-125%。Hawkins 没有提到残留过氧化氢的水平。

30

现已发现,在用于配制液体洗涤剂的氧化胺中即使存在相对少量的过氧化氢(即超过约 50 ppm 左右)也会导致气味的问题,特别是如果液体洗涤剂含有二胺化合物例如二氨基戊烷(一种用于所述组合物的非常有效的缓冲剂)时。此外,当用于配制含有酶以增强洗涤效果

的液体洗涤剂时,含有所述相对少量的过氧化氢的氧化胺还会导致酶的降解。

本发明的目的之一是生产高活性的含水氧化胺,所述含水氧化胺的残留过氧化氢水平低于 50 ppm,亚硝酸盐和亚硝胺的水平被抑制并且可以不用相调节溶剂而具有自由流动的特性。

本发明的另一个目的是在最短的反应时间内生产所述的氧化胺。

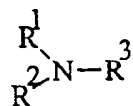
本文所提到的所有文献均引入本文作为参考,若无另外说明,所有的百分比和比例均按重量计。

10

发明概述

本发明涉及制备活性含量为 30%或更高的含水单-长链氧化胺表面活性剂组合物的方法,其中,所述方法包含:

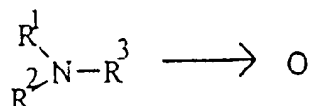
- A. 形成碳酸氢盐水溶液,所述碳酸氢盐的含量为在随后的步骤 B 中所用胺的重量的约 0.3%至约 2.5%,并且其中所述碳酸氢盐选自碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碳酸氢盐前体及其混合物,
- B. 加入具有如下通式的叔胺:



20

其中 R^1 和 R^2 分别是 C_1 - C_4 烷基或羟基烷基; R^3 是 C_8 - C_{18} 烷基或链烯基;和

- C. 将所述的胺用过氧化氢氧化形成具有如下通式的相应的单-长链氧化胺:



25

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所定义;其中的反应放热使得温度达到约 60℃ 至约 70℃,然后保持在该温度范围内直至过氧化氢的水

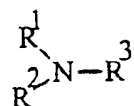
平达到 50 ppm 或更低, 其中, 所述方法基本不使用任何相调节溶剂。

发明详述

根据本发明, 现已发现可以在最短的反应时间内可以制备高活性的、自由流动的含水氧化胺组合物, 所述组合物具有低的亚硝酸盐和亚硝酸胺水平和极低的残留过氧化氢的水平。本发明的方法是对 U. S. 5, 583, 258 的改进, 所述改进在于除了可以获得具有低的亚硝酸盐和亚硝酸胺水平的自由流动的高活性氧化胺组合物外, 本发明的方法还可以在较短的反应时间内生产具有最低水平(低于 50 ppm)过氧化氢的所述组合物。

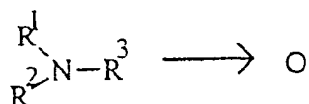
本发明涉及制备含有大于 30%氧化胺的含水单-长链氧化胺表面活性剂组合物的方法, 其中, 所述方法包含:

- A. 形成碳酸氢盐水溶液, 所述碳酸氢盐的含量为在随后的步骤 B 中所用胺的重量的约 0.3%至约 2.5%, 并且所述碳酸氢盐选自碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碳酸氢盐前体及其混合物,
- B. 加入具有如下通式的叔胺:



其中 R^1 和 R^2 分别是 C_1 - C_4 烷基或羟基烷基; R^3 是 C_8 - C_{18} 烷基或链烯基; 和

- C. 将所述的胺用过氧化氢氧化形成具有如下通式的相应的单-长链氧化胺:



25

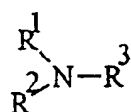
其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所定义; 其中的反应放热使得温度达到约 60℃ 至约 70℃, 然后保持在该温度范围内直至过氧化氢的水

平达到 50 ppm 或更低, 其中, 所述方法基本不使用任何相调节溶剂。

通过发明的方法生产的单-长链氧化胺组合物含有大于 30%的氧化胺, 一般为 31%至 38%, 优选 32-37%。

5 胺

在本发明的方法中用作原料的胺具有如下结构式:



其中 R^1 和 R^2 分别是 C_1 - C_4 烷基或羟基烷基, 优选甲基; R^3 是 C_8 - C_{18} 、
10 优选 C_{10} - C_{18} 、更优选 C_{12} - C_{16} 烷基或链烯基。

过氧化氢

本发明的氧化步骤用过氧化氢或一种过氧化氢源、或可以就地产
生过氧化氢的物质进行。氧化在水中进行。可以以水溶液的形式购买
到浓度最高为 90%的各种浓度的过氧化氢, 因此它是一种形成所需浓
15 度的氧化胺溶液的方便的氧化剂。

碳酸氢盐

碳酸氢盐选自碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碳酸氢铵及
其混合物。还应当理解, 可以用碳酸氢盐前体代替碳酸氢盐, 例如,
可用碱金属碳酸盐就地生成碳酸氢盐。优选所述的碳酸氢盐是碳酸氢
20 铵, 更优选碳酸氢钠。碳酸氢盐的含量为胺的重量的约 0.3%至 2.5%,
优选为胺的重量的约 1%至约 2.1%。

方法

该方法优选在约 7 至约 10 的 pH 范围内进行, 更优选约 8 至约 10。

通常, 本发明的氧化胺表面活性剂通过将所需的胺用 5%至 70%
25 水溶液形式的过氧化氢氧化来生产。过氧化氢的量通常为胺的量的化
学计算量的 100%至 115%。优选过氧化氢的用量比化学计算量过量约
1%至 10%。

反应可以在 40℃至 100℃的温度下发生。但是, 根据本发明, 通
过采取冷却(和/或加热)对初始的反应放热进行控制直至反应达到

60℃至70℃，然后根据需要进行加热以在剩余的反应时间内保持60℃至70℃的温度。对过氧化氢的水平进行监测，当过氧化氢的水平达到50 ppm或更低时认为反应完成。通常，当使用化学计算水平的100%至115%的过氧化氢时，胺向氧化胺的转化可以达到约95%至约99.5%，残留的过氧化氢可以通过保持上述特定的反应温度而分解达到50 ppm或更低、优选40 ppm或更低、更优选15 ppm或更低的水平。反应温度超过约70℃会形成不利的副产物。温度低于约60℃会导致反应时间延长或需要加入还原剂如亚硫酸钠以达到特定的过氧化氢水平。较长的反应时间在经济上是不利的。同样，在含水氧化胺组合物中存在还原剂的残留物也是不利的。由本发明方法制得的组合物不含所述的残留物。本发明方法的反应时间通常在5至7小时之间。

以本发明的方式进行反应可以生产出高活性(30%至38%)的含水氧化胺组合物，该组合物具有极佳的流动特性和最低的过氧化氢水平，并且具有以上在Hawkins' 258专利中所描述的低的亚硝酸盐和亚硝胺水平。通常，由本发明的方法生产的氧化胺组合物的亚硝酸盐含量低于约3 ppm，亚硝胺的含量低于约500 ppb。本发明是对Hawkins' 258专利的方法的改进，其中的改进是生产具有低于50ppm残留过氧化氢的氧化胺，并且所述改进是通过保持在60℃-70℃的温度下进行反应来实现的。

在本发明的方法中，胺的氧化用其他常规的操作进行，可以以分批或多阶段连续的方式进行。过氧化氢水平的监测通过常规的硫代硫酸钠滴定分析来进行。

实施例 I

该实施例描述了不按照本发明的要求控制温度(操作A)与本发明的实践(操作B)相比，在碳酸氢盐的存在下进行胺的氧化之间的不同。

在两种情况下，批量大小均为1000克。反应器为3000毫升玻璃容器，用混合柄末端的特氟隆叶片搅拌。将反应器从上部固定，从而可以在反应器的底部和侧面放置冷水浴或电加热套以根据需要控制温度。通过浸没在反应物中的温度计监测温度。加入水和碳酸氢钠并混合，向反应器中加入称重的胺并开始持续搅拌。按照指示调整各批

的温度并加入过氧化氢。从加入过氧化氢开始记录反应时间。

在操作 A 中，反应温度的图型如下：

时间 0: 00-温度为 25℃，向碳酸氢盐和胺的水溶液的混合物中加入过氧化氢

5	<u>h. /m. T</u>
	0:05-28℃
	0:10-31℃
	0:15-37℃
	0:21-45℃
10	0:25-57℃
	0:28-68℃，升高水浴至反应器周围
	0:30-64℃，降低水浴
	0:35-65℃
	0:40-64℃
15	0:45-63℃
	0:50-61℃
	0:55-59℃， H_2O_2 = 1890 ppm
	1:25-50℃
	2:55-35℃， H_2O_2 = 870 ppm
20	5:10，关掉搅拌器
	24:00 (大约) $-H_2O_2$ = 470 ppm

操作 B 以相同的方式进行，所不同的是当温度达到 60-70℃ 时，在整个反应时间内一直保持该温度，反应时间为 6: 00 小时。实验的简要归纳如下：

	操作 A	操作 B
C12-16 烷基二甲基胺 (wt. %)	35.0	35.0
49.5% H_2O_2 (Wt. %)	11.1	11.1
$NaHCO_3$ (wt. %)	0.7	0.7
水 (wt. %)	53.2	53.2
所用 H_2O_2 的摩尔过量%	0.7	0.7
总反应时间 (小时)	24: 00	6: 00
在每批结束时的 ppm H_2O_2	470	40

每批结束时的游离胺% 0.17 0.23

在每种情况下，产物在室温下均为自由流动的水溶液，含有约37%的氧化胺。

实施例 II

以下是使用本发明氧化胺的手洗餐具洗涤组合物的例子。

5

表 1

	A	B	C	D
AE0.6S ¹	28.80	28.80	28.80	28.80
氧化胺 ²	7.20	7.20	7.20	7.20
柠檬酸	3.00	---	3.00	---
马来酸	---	2.50	---	2.50
泡沫促进聚合物 ³	0.22	0.22	0.22	0.22
异丙基苯磺酸钠	3.30	3.30	3.30	3.30
乙醇 40B	6.50	6.50	6.50	6.50
C11E9 ⁴	3.33	3.33	3.33	3.33
二胺 ⁵	0.55	0.55	---	---
二胺 ⁶	---	---	0.55	---
二胺 ⁷	---	---	---	0.55
蛋白酶	---	---	0.06	0.06
脂肪酶	---	---	0.05	0.05
香料	0.31	0.31	---	---
水	平衡量	平衡量	平衡量	平衡量

¹含有平均 0.6 个乙氧基的 C₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基磺酸盐。

²C₁₂₋₁₄ 氧化胺，含有约 40ppm 过氧化氢。

³聚合物是 (N,N-二甲氨基) 乙基甲基丙烯酸酯均聚物。

⁴含有 9 个乙氧基的 C₁₁ 烷基乙氧基化的表面活性剂。

⁵1,3-二(甲胺)-环己烷。

⁶1,6-己二胺。

⁷1,3-二氨基戊烷。

10