



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201371 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201180051405. 2

(22) 申请日 2011. 10. 25

(30) 优先权数据

61/406, 547 2010. 10. 25 US

61/406, 570 2010. 10. 25 US

61/406, 556 2010. 10. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 04. 25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/057612 2011. 10. 25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/061103 EN 2012. 05. 10

(73) 专利权人 斯特潘公司
地址 美国伊利诺斯

(72) 发明人 D·R·艾伦 R·J·伯恩哈特
A·布朗 R·A·马斯特斯
P·S·沃尔弗 L·逊泰福斯基

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.
C11D 10/00(2006. 01)

(56) 对比文件
US 2010184855 A1, 2010. 07. 22,
US 4267123 A, 1981. 05. 12,
Mol. Catalytic metathesis of unsaturated
fatty acid esters and oils. 《Topics in
Catalysis》. 2004, 第 27 卷 (第 1 — 4 期),

审查员 赵九永

权利要求书3页 说明书47页

(54) 发明名称

基于天然油复分解而得到的组合物的硬表面
清洁剂

(57) 摘要

本发明公开了由复分解的天然油原料的水性
硬表面清洁剂组合物。一方面, 该组合物包含至
少一种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八
碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的阴
离子表面活性剂。另一方面, 公开了包含至少一
种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳
烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的非离
子或两性表面活性剂的水性硬表面清洁剂。上述
水性清洁剂达到或超过 Gardner 直线可洗性测试
中的商用标准。包含 C_{10} 或 C_{12} 酰胺溶剂和由复分
解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸的工业脱脂剂优于商
业标准。

1. 硬表面清洁剂, 其包含至少一种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的阴离子表面活性剂, 所述阴离子表面活性剂选自 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 磺酸盐, C_{10} 酰胺磺酸盐, 磺化的 C_{10} 脂肪酸酯烷基氧化物, 磺化的 C_{12} 中 EO 脂肪酸酯烷基氧化物, C_{12} 酰胺基胺磺酸盐, C_{12} 或 C_{18} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐, C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 酰胺基胺氧化物磺酸盐, 磺化的 C_{18} 低 EO 脂肪酸酯烷基氧化物, C_{18} 二酰胺基胺磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二季铵磺酸盐, C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{10} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{10} 或 C_{12} 不饱和脂肪酸酯和 C_{10} 或 C_{12} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸和 C_{12} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯以及 C_{18} 二元酯和 C_{10} 脂肪酸的磺基交内酯。

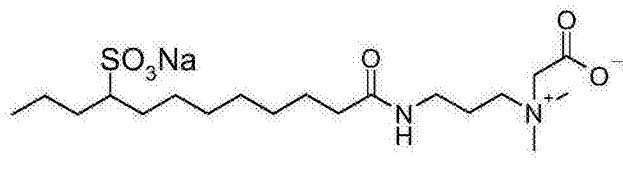
2. 权利要求 1 所述的清洁剂, 所述清洁剂还包含水。

3. 权利要求 1 所述的清洁剂, 所述清洁剂还包含有机溶剂。

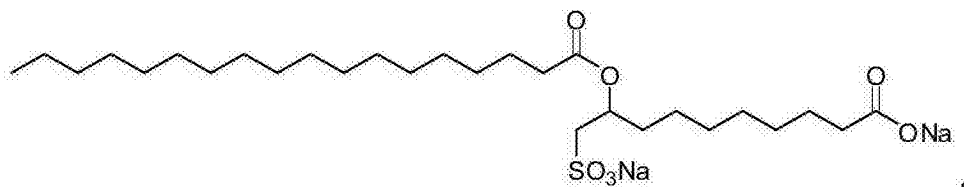
4. 权利要求 1 所述的清洁剂, 所述清洁剂还包含非离子或两性表面活性剂。

5. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述阴离子表面活性剂选自 C_{12} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐, 和 C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯。

6. 权利要求 5 所述的清洁剂, 其中所述 C_{12} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐具有以下结构:



7. 权利要求 5 所述的清洁剂, 其中所述磺基交内酯具有以下结构:



8. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述阴离子表面活性剂选自 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 磺酸盐, C_{10} 酰胺磺酸盐, 磺化的 C_{10} 脂肪酸酯烷基氧化物和磺化的 C_{12} 中 EO 脂肪酸酯烷基氧化物。

9. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述阴离子表面活性剂选自 C_{12} 酰胺基胺磺酸盐, C_{12} 或 C_{18} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐和 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 酰胺基胺氧化物磺酸盐。

10. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述阴离子表面活性剂选自磺化的 C_{18} 低 EO 脂肪酸酯烷基氧化物, C_{18} 二酰胺基胺磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱磺酸盐和 C_{18} 酰胺基胺二季铵磺酸盐。

11. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述阴离子表面活性剂选自 C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{10} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{10} 或 C_{12} 不饱和脂肪酸酯和 C_{10} 或 C_{12} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸和 C_{12} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯以及 C_{18} 二元酯和 C_{10} 脂肪酸的磺基交内酯。

12. 权利要求 1 所述的清洁剂, 其中所述由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物具有至少 1 摩尔%的反式- Δ^9 的不饱和基。

13. 权利要求 1 所述的清洁剂,所述清洁剂包含 0.1 至 10 重量%的阴离子表面活性剂。

14. 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助洗剂、缓冲剂、研磨料、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、泡沫控制剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、洗涤剂、表面活性剂、助溶剂、分散剂、聚合物、硅氧烷和水溶助剂的添加剂。

15. 硬表面清洁剂,其包含至少一种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的非离子或两性表面活性剂,所述非离子或两性表面活性剂选自 C_{10} 或 C_{12} 酰胺, C_{10} 、 C_{12} 或 C_{18} 咪唑啉季铵磺酸盐, C_{10} 或 C_{12} 中或高 E0 脂肪酸酯烷氧基化物, C_{10} 氧化胺, C_{10} 甜菜碱, C_{10} 和 C_{12} 磺基甜菜碱, C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱, C_{10} 或 C_{12} 酰胺基胺季铵磺酸盐, C_{16} 酰胺基胺, C_{16} 酰胺基胺甜菜碱, C_{18} 中或高 E0 乙氧基化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱氧化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱季铵, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱酯, C_{18} 酰胺基胺氧化物羧酸盐, C_{18} 酯胺, C_{18} 二酰胺, 由交叉复分解制备的棕榈油或豆油、或由自复分解的豆油制备的酰胺基胺磺基甜菜碱, 由交叉复分解或自复分解的豆油制备的酰胺基胺甜菜碱, 以及由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺氧化物。

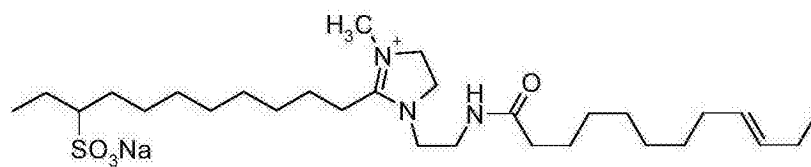
16. 权利要求 15 所述的清洁剂,所述清洁剂还包含水。

17. 权利要求 15 所述的清洁剂,所述清洁剂还包含有机溶剂。

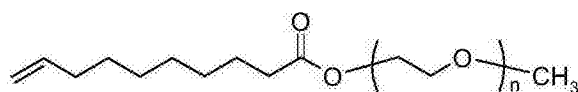
18. 权利要求 15 所述的清洁剂,所述清洁剂还包含阴离子表面活性剂。

19. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述非离子或两性表面活性剂选自 C_{12} 咪唑啉季铵磺酸盐, C_{10} 高 E0 脂肪酸酯烷氧基化物, C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱, C_{10} 酰胺基胺季铵磺酸盐, 由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺磺基甜菜碱。

20. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述 C_{12} 咪唑啉季铵磺酸盐具有以下结构:

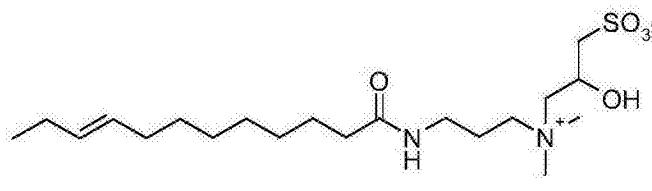


21. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述 C_{10} 高 E0 脂肪酸酯烷氧基化物具有以下结构:

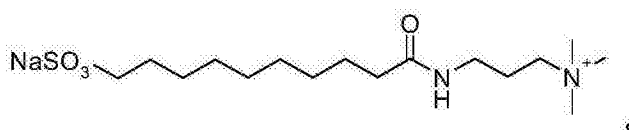


其中 n 为氧基亚乙基单元的平均数,其为 15 至 50。

22. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述 C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱具有以下结构:



23. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述 C_{10} 酰胺基胺季铵甜菜碱具有以下结构:



24. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述非离子或两性表面活性剂选自 C_{10} 或 C_{12} 酰胺, C_{10} 或 C_{18} 咪唑啉季铵磺酸盐, C_{10} 或 C_{12} 中或高 EO 脂肪酸酯烷基氧化物, C_{10} 氧化胺, C_{10} 甜菜碱, C_{10} 和 C_{12} 磺基甜菜碱和 C_{12} 酰胺基胺季铵磺酸盐。

25. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述非离子或两性表面活性剂选自 C_{16} 酰胺基胺和 C_{16} 酰胺基胺甜菜碱。

26. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述非离子或两性表面活性剂选自 C_{18} 中或高 EO 乙氧化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱氧化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱季铵, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱酯, C_{18} 酰胺基胺氧化物羧酸盐, C_{18} 酯胺和 C_{18} 二酰胺。

27. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述非离子或两性表面活性剂选自由交叉复分解的棕榈油或由自复分解的豆油制备的酰胺基胺磺基甜菜碱,由交叉复分解或自复分解的豆油制备的酰胺基胺甜菜碱,以及由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺氧化物。

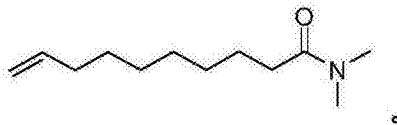
28. 权利要求 15 所述的清洁剂,其中所述由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18- 二酸或它们的酯衍生物具有至少 1 摩尔%的反式- Δ^9 的不饱和基。

29. 权利要求 15 所述的清洁剂,所述清洁剂包含 0.1 至 10 重量%的非离子或两性表面活性剂。

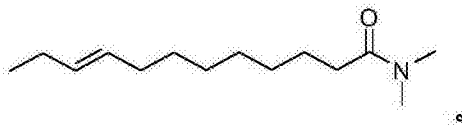
30. 权利要求 15 所述的清洁剂,所述清洁剂还包含一种或多种选自助洗剂、缓冲剂、研磨料、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、泡沫控制剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、洗涤剂、表面活性剂、助溶剂、分散剂、聚合物、硅氧烷和水溶助剂的添加剂。

31. 工业脱脂剂,其包含至少一种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸或其酯衍生物而得到的且选自 C_{10} 或 C_{12} 酰胺的溶剂。

32. 权利要求 31 所述的脱脂剂,其中所述 C_{10} 酰胺具有以下结构:



33. 权利要求 31 所述的脱脂剂,其中所述 C_{12} 酰胺具有以下结构:



34. 权利要求 31 所述的脱脂剂,其中所述由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18- 二酸或它们的酯衍生物具有至少 1 摩尔%的反式- Δ^9 的不饱和基。

35. 稀释的组合物,其包含水和至少 2 重量%的权利要求 31 所述的脱脂剂。

36. 权利要求 35 所述的组合物,其包含 2 至 20 重量%的溶剂,3 至 25 重量%的脂肪胺氧化物和 55 至 95 重量%的水。

37. 权利要求 31 所述的脱脂剂,所述脱脂剂还包含一种或多种选自助洗剂、缓冲剂、研磨料、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、泡沫控制剂、抗微生物剂、增稠剂、颜料、光泽增强剂、酶、洗涤剂、表面活性剂、助溶剂、分散剂、聚合物、硅氧烷和水溶助剂的添加剂。

38. 包括使用权利要求 31 所述的工业脱脂剂作为溶剂的方法。

基于天然油复分解而得到的组合物的硬表面清洁剂

发明领域

[0001] 本发明涉及硬表面清洁剂,特别涉及由天然油复分解生成的在硬表面清洁剂中用作表面活性剂或溶剂的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 硬表面清洁剂持续发展并适应于消费者的需求、变化的时代以及越来越严格的健康和环境法规。成功的硬表面清洁剂能够去除光滑或高度抛光的表面的油污并将它们消毒,而不留下引人注意的膜或条痕。主要设计用于家用或公共使用的现代水性清洁剂除水之外通常包含一种或多种表面活性剂。一般地,清洁剂包含少量低毒性有机溶剂、抗微生物剂、缓冲剂、螯合剂、助洗剂、漂白剂、水溶助剂以及其它组分。当配剂师设法创造更加环境友好的产品时,他们通常减少溶剂的量,使 pH 更接近中性(5-9),选择如有机酸盐(柠檬酸盐)的通常性能低于磷酸盐或 EDTA 的助洗剂 / 缓冲剂。因此,实现“非常干净”的性能的关键在于发现与其它清洁剂组分(包括其它表面活性剂)相容,并与它们协同作用以产生好效果的表面活性剂。伴随适当的工程控制一起使用的工业硬表面清洁剂经常是基于溶剂的,能够解决更大的除油污问题。

[0004] 在上千篇有关硬表面清洁剂的参考文献中,在这里仅以少数举例说明不同的方面:美国专利第 5,770,549 号美国专利(使用 3-67% 的糖表面活性剂和 1-3% 的 C_6 - C_{12} 醇乙氧基化物的非溶剂清洁剂);第 5,814,590 号美国专利(包含双阴离子磺化琥珀酸盐和聚乙氧基化的醇表面活性剂的无条痕清洁剂);第 6,281,178 号美国专利(用于无溶剂清洁剂的洗涤剂表面活性剂、洗涤剂助洗剂和水溶助剂);第 6,284,723 号美国专利(包含氧化胺和季铵表面活性剂的抗微生物制剂);第 6,399,553 号美国专利(包含烷基二苯醚二磺酸盐和烷基磺酸盐的阴离子表面活性剂混合物);第 6,511,953 号美国专利(漂白剂、维持 pH 为至少 11.5 的缓冲剂以及包含乙氧基化的非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的表面活性剂混合物);以及第 6,605,584 号美国专利(乙氧基化的季铵和短链醇的乙氧基化物表面活性剂,和具有抗微生物功效的季铵化合物)以及公开的第 2010/0184855 号美国专利申请(磺基交内酯作为表面活性剂)。

[0005] 偶然地,硬表面清洁剂已经被配制成包含由甘油三酯水解或酯交换反应制备的脂肪酸酯或酰胺,所述甘油三酯通常为动物或植物脂肪。因此,酸或酯的脂肪部分通常具有 6-22 个碳,含有饱和和内不饱和链的混合物。根据来源,脂肪酸或酯的 C_{16} 至 C_{22} 组分通常占优势。例如,豆油的甲醇分解反应得到饱和的棕榈酸(C_{16})和硬脂酸(C_{18})的甲酯,以及不饱和的油酸(C_{18} 单不饱和的)、亚油酸(C_{18} 双不饱和的)和 α -亚麻酸(C_{18} 三不饱和的)甲酯。但是,这些材料一般不完全符合要求,因为具有这样大碳链的化合物在某些清洁条件下在功能上表现得像污泥。

[0006] 近来在复分解催化剂中的进展(J. C. Mol, Green Chem. 4(2002)5)提供了由富 C_{16} 至 C_{22} 天然油如豆油或棕榈油来生成链长度降低的单不饱和原料的机会,所述单不饱和原料对于制备洗涤剂和表面活性剂是有价值的。豆油或棕榈油可以比例如椰子油更加节省成本,所述椰子油是用于制备洗涤剂的传统的起始原料。如 Mol 教授所说明的,复分解依

赖于通过由过渡金属卡宾复合物介导的碳-碳双键的断裂和重整来将烯烃转化为新产物。不饱和脂肪酸酯的自复分解可以提供起始原料、内部不饱和的烃、和不饱和二酯的平衡混合物。例如,油酸甲酯(顺式-9-十八碳烯酸甲酯)部分转化为9-十八碳烯和9-十八碳烯-1,18-二酸二甲酯,两种产物均主要由反式异构体组成。复分解有效地使油酸甲酯的顺式双键异构化以在“未转化的”起始原料和复分解产物中得到顺式和反式异构体的平衡混合物,以反式异构体为主。

[0007] 不饱和脂肪酸酯与烯烃的交叉复分解生成具有链长度降低的和可能难以制备的新的不饱和酯和新的烯烃。例如,油酸甲酯和3-己烯的交叉复分解提供了3-十二碳烯和9-十二碳烯酸甲酯(也参见第4,545,941号美国专利)。末端烯烃是特别希望的合成目标,并且Elevance Renewable Sciences, Inc. 最近描述了通过内烯烃和 α -烯烃在钨烷叉催化剂的存在下的复分解反应制备末端烯烃的改进的方式(参见第2010/0145086号美国专利申请公开)。描述了涉及 α -烯烃和不饱和脂肪酸酯(作为内烯烃来源)的各种交叉复分解反应。因此,例如豆油与丙烯反应接着水解得到(其中包括)1-癸烯、2-十一碳烯、9-癸烯酸、和9-十一碳烯酸。尽管具有降低的链长度和/或主要具有反式构型的不饱和基的不饱和脂肪酸酯是可得(来自天然油和烯烃的交叉复分解),但是由这些原料制备的烷氧基化的脂肪酸酯及其衍生物似乎是未知的。

[0008] 我们最近描述了由基于天然油的自复分解或天然油和烯烃的交叉复分解的原料制备的新组合物。具体地,我们鉴定了通过独特原料的衍生化制备的酯胺和酯季铵盐、脂肪酰胺、脂肪胺和酰胺基胺、季铵化的胺、甜菜碱、磺基甜菜碱、烷氧基化物、磺酸盐、磺基交内酯和其它组合物(参见同时待审的代理人案卷号102-073PCT、102-074PCT、102-075PCT、102-076PCT、102-077PCT和102-080PCT,均为2011年10月25日提交)。原料包括复分解得到的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1,18-二酸以及它们的酯衍生物,优选具有至少1摩尔%的反式- Δ^9 的不饱和基。由于特定表面活性剂或表面活性剂共混物在硬表面清洁剂中的性能不容易由表面活性剂的结构来推断,针对在硬表面清洁剂中的应用,我们进行了大量试验研究以确定具有理想特性的表面活性剂的种类。

[0009] 硬表面清洁剂配剂师总是对新的表面活性剂类别感兴趣。作为基于石油的表面活性剂的替代品,基于可再生资源的表面活性剂是一直需要的。用于制备表面活性剂的脂肪酸和酯的传统天然原料一般主要(或全部)含有顺势异构体并相对缺少短链(例如 C_{10} 或 C_{12})不饱和脂肪部分。复分解化学反应提供了生成含有较短链和大多数是反式异构体的前体的机会,该前体在被转化成下游组合物(例如在表面活性剂中)时能够赋予改善的性能。由于发现了由可再生原料并具有理想的用于硬表面清洁剂的特性的特定类型的表面活性剂,配剂师将因此受益。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面,本发明涉及包含至少一种由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1,18-二酸或它们的酯衍生物而得到的阴离子表面活性剂的硬表面清洁剂。阴离子表面活性剂选自 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 磺酸盐, C_{10} 酰胺磺酸盐,磺化的 C_{10} 脂肪酸酯烷氧基化物、磺化的 C_{12} 中E0脂肪酸酯烷氧基化物、 C_{12} 酰胺基胺磺酸盐、 C_{12} 或 C_{18} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐, C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 酰胺基胺氧化物磺酸盐,磺化的 C_{18} 低E0脂肪酸酯烷氧基化物, C_{18} 二酰胺基胺磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二季铵磺酸盐, C_{10} 不饱和脂肪酸和

C₁₀或 C₁₈饱和脂肪酸的磺基交内酯, C₁₀或 C₁₂不饱和脂肪酸和 C₁₀或 C₁₂饱和脂肪酸的磺基交内酯, C₁₂不饱和脂肪酸的磺基交内酯, C₁₂不饱和脂肪酸和 C₁₂或 C₁₈饱和脂肪酸的磺基交内酯, 和 C₁₈二元酸酯和 C₁₀脂肪酸的磺基交内酯。优选地, 这些清洁剂包含一种或多种其它组分, 包括水、有机溶剂、非离子表面活性剂等。

[0012] 另一方面, 本发明涉及包含至少一种由由复分解生成的 C₁₀-C₁₇单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的非离子或两性表面活性剂的硬表面清洁剂。非离子或两性表面活性剂选自 C₁₀或 C₁₂酰胺, C₁₀、C₁₂或 C₁₈咪唑啉季铵磺酸盐, C₁₀或 C₁₂中或高 EO 脂肪酸酯烷基氧化物, C₁₀氧化胺, C₁₀甜菜碱, C₁₀和 C₁₂硫代甜菜碱磺基甜菜碱, C₁₂酰胺基胺硫代甜菜碱磺基甜菜碱, C₁₀或 C₁₂酰胺基胺季铵磺酸盐, C₁₆酰胺基胺, C₁₆酰胺基胺甜菜碱, C₁₈中或高 EO 乙基氧化物, C₁₈酰胺基胺单甜菜碱, C₁₈酰胺基胺二甜菜碱, C₁₈酰胺基胺单甜菜碱氧化物, C₁₈酰胺基胺单甜菜碱季铵, C₁₈酰胺基胺单甜菜碱酯, C₁₈酰胺基胺氧化物羧酸盐, C₁₈酯胺, C₁₈二胺, 由交叉复分解棕榈油或豆油或者由自复分解豆油来制备的酰胺基胺硫代甜菜碱磺基甜菜碱, 和由交叉复分解豆油来制备的酰胺基胺氧化物。优选地, 这些清洁剂包含一种或多种其它组分, 包括水、有机溶剂、阴离子表面活性剂等。

[0013] 我们惊奇地发现在标准的 Gardner 直线可洗性测试中, 上文所述的水性清洁剂与主流商品相当或胜过主流商品。

[0014] 本发明包括包含至少一种由复分解生成的 C₁₀-C₁₇单不饱和酸和选自 C₁₀或 C₁₂酰胺而得到的溶剂的工业脱酯剂。在设计用于测定在工业脱酯剂中使用的溶剂的适用性的测试中, 我们惊奇地发现纯的或稀释的 C₁₀或 C₁₂酰胺优于商业标准。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的硬表面清洁剂包括由天然油复分解生成的表面活性剂。在一些制剂中, 这种表面活性剂是阴离子的; 在其它制剂中, 它是非离子或两性的。

[0017] 硬表面清洁剂: 由天然油复分解生成的阴离子表面活性剂

[0018] 这些硬表面活性剂包含至少一种由天然油复分解生成的阴离子表面活性剂。优选地, 清洁剂还包含一种或多种其它组分, 例如水、有机溶剂, 以及非离子或两性表面活性剂。

[0019] 当水存在时, 使用的水的量通常为 50-99 重量%, 优选为 70-98 重量%, 更优选为 80-96 重量%。为了方便, 提供或出售的硬表面清洁剂为浓缩物, 并包含溶解组分所需的最少量的水。配剂师或甚至最终消费者可以用水稀释浓缩物用于日常使用。

[0020] 适合的有机溶剂在下文描述。使用的量通常为 0.5 至 20 重量%, 优选为 1 至 10 重量%, 更优选为 3 至 8 重量%。

[0021] 可以包含常规的非离子或两性表面活性剂。适合用在这些制剂中的两性和非离子表面活性剂在下文进一步总结。当使用时, 非离子或两性表面活性剂的量通常为 0.1 至 10 重量%, 优选为 0.2 至 5 重量%, 更优选为 0.3 至 2 重量%。如果需要, 除了常规非离子或两性表面活性剂之外还可以使用由天然油复分解生成的非离子或两性表面活性剂, 或者可以使用由天然油复分解生成的非离子或两性表面活性剂替代常规非离子或两性表面活性剂。

[0022] 由天然油复分解生成的阴离子表面活性剂包含在其中。然而, 并非所有这样的组合物都适合应用。通过大量实验, 我们发现了性能与硬表面清洁剂中的商用阴离子表面活性剂一样好或更好的特定类别的组合物。

[0023] 因此,由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物而得到的适合的表面活性剂,选自 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 磺酸盐, C_{10} 酰胺磺酸盐,磺化的 C_{10} 脂肪酸酯烷基化物、磺化的 C_{12} 中 E0 脂肪酸酯烷基化物、 C_{12} 酰胺基胺磺酸盐、 C_{12} 或 C_{18} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐, C_{10} 、 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 酰胺基胺氧化物磺酸盐,磺化的 C_{18} 低 E0 脂肪酸酯烷基化物, C_{18} 二酰胺基胺磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱磺酸盐, C_{18} 酰胺基胺二季铵磺酸盐, C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{10} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{10} 或 C_{12} 不饱和脂肪酸酯和 C_{10} 或 C_{12} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{12} 不饱和脂肪酸和 C_{12} 或 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯, C_{18} 二元酯和 C_{10} 脂肪酸的磺基交内酯。

[0024] 本文使用的“低 E0”烷基化物平均含有 0.5 至 5 个 E0 单元,“中 E0”烷基化物平均含有 5 至 15 个 E0 单元,“高 E0”烷基化物平均含有 15 至 50 个 E0 单元。

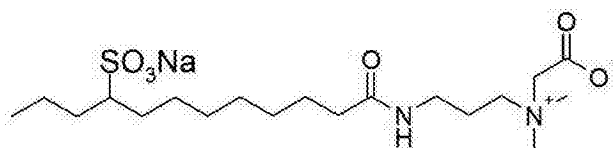
[0025] 关于化学结构的一般注释:

[0026] 如技术人员将认识到的,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。除非另外指明的,本文提供的所有结构式仅显示反式异构体。技术人员将理解采用这种规定仅是为了方便,如果上下文不另外指出,都将理解为顺式和反式异构体的混合物。(例如,以下实施例中的“C18”系列产品名义上是 100% 反式异构体,而“Mix”系列名义上为 80 : 20 的反式 / 顺式异构体的混合物)。显示的结构通常是指可以伴随较小比例的其它组分或位置异构体的主要产物。例如,来自改性的甘油三酯的反应产物是复杂的混合物。如另一个例子,除了异构化的产物之外,磺化和亚硫酸化过程经常得到磺酸内酯、烷基磺酸盐、烯基磺酸盐的混合物。因此,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,但是会被理解,正如在氧化胺结构的情形下。如在季铵化的组合物中,通常不包括平衡离子,但是技术人员通过上下文会理解的。

[0027] 阴离子表面活性剂优选自 C_{12} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐和 C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯。

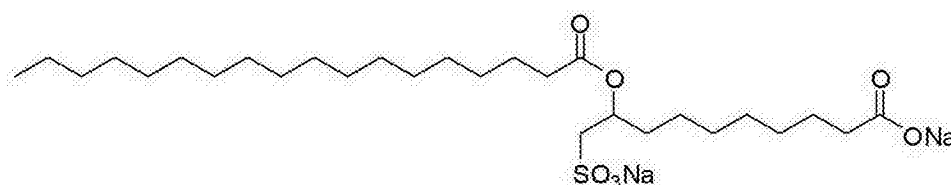
[0028] 一个优选的方面,阴离子表面活性剂为 C_{12} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐。这些化合物通过复分解生成的 C_{12} 单不饱和甲酯与 DMAPA 反应,然后在碱性条件下用一氯乙酸钠转化成甜菜碱,接着进行亚硫酸化而方便地制备的。特别优选的 C_{12} 酰胺基胺甜菜碱磺酸盐具有以下结构:

[0029]



[0030] 另一个优选方面,阴离子表面活性剂是 C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{18} 饱和脂肪酸的磺基交内酯。这些化合物通过对包含 C_{10} 不饱和脂肪酸和 C_{18} 饱和脂肪酸的混合物进行磺化,然后进行中和来方便地制备。特别优选的磺基交内酯具有如下结构:

[0031]



[0032] 使用的阴离子表面活性剂的量为 0.1 至 10 重量 %, 优选为 0.2 至 5 重量 %, 更优选为 0.3 至 2 重量 %。

[0033] 正如下文实施例所证实的, 上述的清洁剂在 Gardner 直线可洗性测试中, 达到或超过商业标准。在该测试中, 阴离子表面活性剂由天然油复分解生成。其用作制剂中商用阴离子表面活性剂 **Stepanol®** WA-Extra PCK (十二烷基硫酸钠) 的替代品, 所述制剂还包含水、有机溶剂和非离子表面活性剂。我们发现在可洗性测试中, 仅某些类别被测试的组合物的性能与对照相当或优于对照 (参见表 8), 而其它组合物通常是结构类似的, 在测试中的性能差 (参见表 9)。

[0034] 用作反应物的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸、或其酯衍生物来自天然油的复分解。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, 除了以实验室规模的量获得并且费用相当高之外。然而, 由于最近在复分解催化剂中的发展, 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, C_{10} - C_{17} 单不饱和酸和酯通过天然油与烯烃的交叉复分解来便利地生成, 所述烯烃优选 α -烯烃, 特别是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等。当 C_{18} 二酸或二酯是希望的产物时, 天然油或 C_{10} 酸或酯前体 (例如, 9-癸烯酸甲酯) 的自复分解以最佳的收率提供 C_{18} 二酸或二酯。

[0035] 优选地, 至少一部分的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸具有 “ Δ^9 ” 的不饱和基, 即, 在 C_{10} - C_{17} 酸中的碳碳双键在相对于酸羰基的 9 位上。换言之, 在 C_9 和 C_{10} 处的酸羰基和烯烷基之间优选地有七个碳。对于 C_{11} 至 C_{17} 酸而言, 1 至 7 个碳的烷基链分别连接于 C_{10} 。优选地, 不饱和基至少为 1 摩尔 % 的反式 Δ^9 , 更优选地至少为 25 摩尔 % 的反式 Δ^9 , 更优选地至少为 50 摩尔 % 的反式 Δ^9 , 甚至更优选地至少为 80 摩尔 % 的反式 Δ^9 。不饱和基可以为大于 90 摩尔 %, 大于 95 摩尔 %, 或甚至为 100% 的反式 Δ^9 。相反地, 具有 Δ^9 不饱和基的天然来源的脂肪酸, 例如油酸, 通常具有 $\sim 100\%$ 的顺式异构体。

[0036] 虽然高比例的反式几何构型 (特别是反式 Δ^9 几何构型) 在本发明的复分解生成的脂肪胺和衍生物中可能是希望的, 但技术人员将认识到碳碳双键的构型和确切的位置将取决于反应条件、催化剂选择和其它因素。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. Djigou é 和 M. Meier, *Appl. Catal. A: General* 346 (2009) 158, 尤其是图 3。因此, 技术人员可能会改变反应条件来控制异构化的程度或来改变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得技术人员诱导双键迁移以得到较低比例的具有反式 Δ^9 几何构型的产物。

[0037] 反式异构体含量的比例升高 (相对于通常全部为顺式构型的天然单不饱和酸或酯) 使表面活性剂组合物以及由其制备的衍生组合物具有不同的物理性质, 所述物理性质包括, 例如, 改变的物理形态、熔融范围、致密性、和其它重要性质。当配剂师在清洁剂、织物处理、个人护理、农业应用和其它最终用途, 尤其是硬表面清洁剂中使用表面活性剂时, 这些差异应该允许使用它们的配剂师具有更大范围或扩大的选择。

[0038] 适合的复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸包括, 例如, 9-癸烯酸 (9-癸烯酸)、9-十一碳烯酸、9-十二碳烯酸 (9-十二碳烯酸)、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。

[0039] 通常, 天然油的交叉复分解或自复分解之后, 一般通过蒸馏出更易挥发的烯烃来从改性的油流中分离烯烃流。然后将改性的油流与低级醇 (通常是甲醇) 反应以得到烷基

酯的混合物和甘油。所述混合物通常包含饱和 C_6 - C_{22} 烷基酯, 主要是 C_{16} - C_{18} 烷基酯, 这是在复分解反应中的主要旁观者(spectator)。其余的产物混合物取决于是否使用了交叉或自复分解。当天然油进行自复分解并且随后进行酯交换时, 烷基酯混合物将包含 C_{18} 不饱和二酯。当天然油与 α -烯烃交叉复分解并且对产物混合物进行酯交换时, 所得到的烷基酯混合物除了甘油副产物以外还包含 C_{10} 不饱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 C_{10} 产物伴随不同的副产物, 取决于使用哪一种(或多种) α -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。如在以下的实例中所证明的, C_{10} 不饱和烷基酯容易地从 C_{11} 至 C_{17} 不饱和烷基酯中分离出来, 并且每种均容易通过分馏进行纯化。这些烷基酯是用于制备本发明的硬表面清洁剂的极好的起始材料。

[0040] 适合用作通过自复分解或与烯烃的交叉复分解生成 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸、或它们的酯衍生物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、塔尔油(tall oil)、油的衍生物及它们的组合。因此, 适合天然油包括, 例如豆油、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、芥花籽油、蓖麻油、牛脂、猪油、家禽脂肪、鱼油等。豆油、棕榈油、菜籽油及其混合物是优选的天然油。

[0041] 也可以使用基因改造的油, 例如高油酸酯豆油, 或基因改造的海藻油。优选的天然油具有相当程度的不饱和基, 因为这向用于生成烯烃的复分解过程提供了反应位点。特别优选的是由油酸生成的具有高含量的不饱和脂肪酸基团的天然油。因此, 特别优选的天然油包括豆油、棕榈油、海藻油和菜籽油。

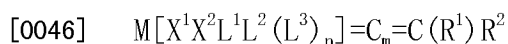
[0042] 改性的天然油, 如部分氢化的植物油, 可以用来代替天然油或与天然油组合。当天然油被部分氢化时, 不饱和位点可以迁移到脂肪酸酯部分的烃骨架上的各种位置。由于这种倾向, 当改性的天然油发生自复分解或与烯烃发生交叉复分解时, 与未改性的天然油生成的产物混合物相比, 反应产物将具有不同的并且通常更广泛的分布。然而, 由改性的天然油生成的产物相似地转化为用于硬表面清洁剂的本发明的阴离子表面活性剂组合物。

[0043] 使用天然油作为原料, 通过自复分解或与烯烃的交叉复分解生成 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸、或它们的酯衍生物的一种供选择的方案是由植物油或动物脂肪的水解得到的单不饱和脂肪酸, 或者通过脂肪酸或羧酸盐的酯化或通过天然油与醇的酯交换得到的这样的酸的酯或盐。作为起始组合物也有用的是多不饱和脂肪酸酯、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 13-15 族金属(例如, B、Al、Sn、Pb 或 Sb), 或过渡金属、镧系金属或锕系金属。其它适合的起始组合物描述于 PCT 申请 W02008/048522 的第 7-17 页, 将其内容引入本文作为参考。

[0044] 在交叉复分解中的其它反应物是烯烃。适合的烯烃为具有一个或多个碳碳双键的内烯烃或 α -烯烃。可以使用烯烃的混合物。优选地, 所述烯烃为单不饱和 C_2 - C_{10} α -烯烃, 更优选地为单不饱和 C_2 - C_8 α -烯烃。优选的烯烃也包括 C_4 - C_9 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、1-癸烯等, 及其混合物。

[0045] 通过在均质或异质的复分解催化剂的存在下将天然油和烯烃反应来完成交叉复分解。虽然当天然油发生自复分解时可以省略烯烃, 但通常使用相同的催化剂类型。适

合的均质复分解催化剂包括过渡金属卤化物或含氧卤化物(例如, WOCl_4 或 WCl_6) 与烷基化助催化剂(例如, Me_4Sn) 的组合。优选的均质催化剂是定义明确的过渡金属的烷叉(或卡宾)复合物, 所述过渡金属特别是 Ru、Mo 或 W。这些包括第一和第二代的 Grubbs 催化剂、Grubbs-Hoveyda 催化剂等。适合的烷叉催化剂具有一般结构:



[0047] 其中 M 是第 8 族过渡金属, L^1 、 L^2 和 L^3 是中性电子供体配体, n 为 0 (从而 L^3 可能不存在) 或 1, m 为 0、1 或 2, X^1 和 X^2 是阴离子配体, R^1 和 R^2 独立地选自 H、烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、含杂原子的取代烷基和官能团。 X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 和 R^2 中的任意两个或更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。

[0048] 第一代 Grubbs 催化剂属于这一类, 其中 $m=n=0$, 并且如第 2010/0145086 号美国专利申请公开('086 公开) 所述对 n、 X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 和 R^2 做出特定选择, 将其与所有复分解催化剂相关的教导引入本文作为参考。

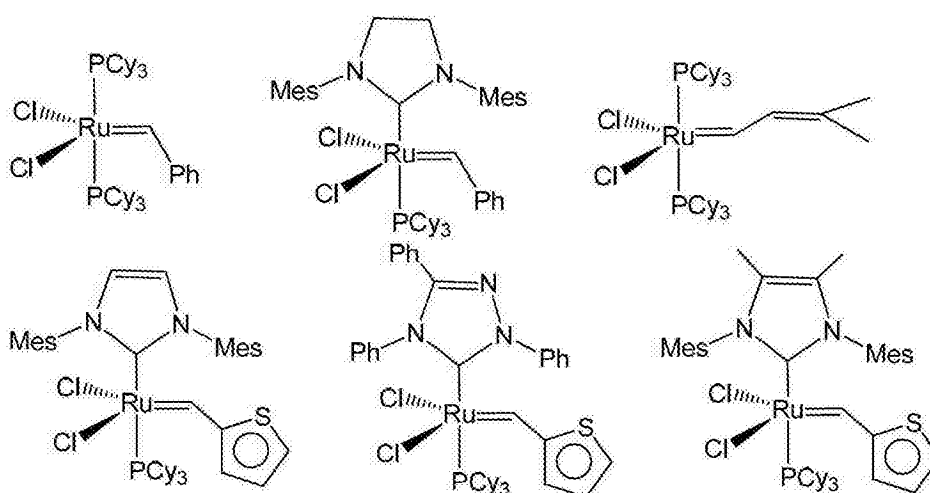
[0049] 第二代 Grubbs 催化剂也具有上述通式, 但 L^1 是卡宾配体, 其中卡宾碳的两侧为 N、O、S 或 P 原子, 优选地两侧为两个 N 原子。通常, 卡宾配体是环状基团的一部分。适合的第二代 Grubbs 催化剂的实例也出现在 '086 公开中。

[0050] 在另一类的适合的烷叉催化剂中, L^1 是与第一代和第二代 Grubbs 催化剂一样的强配位的中性电子供体, 而 L^2 和 L^3 是以任选地取代的杂环基团形式的弱配位的中性电子供体配体。因此, L^2 和 L^3 是吡啶、嘧啶、吡咯、喹啉、噻吩等。

[0051] 在又一类的适合的烷叉催化剂中, 一对取代基用于形成二齿或三齿配体, 如二膦、二烷氧化物(dialkoxide) 或烷基二酮。Grubbs-Hoveyda 催化剂是这种类型的催化剂的亚组, 其中 L^2 和 R^2 相连。通常地, 中性氧或氮与金属配位, 同时也键合于相对于卡宾碳的 α -、 β - 或 γ - 碳, 以提供二齿配体。适合的 Grubbs-Hoveyda 催化剂的实例出现在 '086 公开中。

[0052] 以下结构仅提供了可能使用的适合的催化剂的几个示意式:

[0053]



[0054] 适用于自复分解或交叉复分解反应的异质催化剂包括某些铈和钼化合物, 例如 J. C. Mol in Green Chem. 4(2002)5 的第 11-12 页所描述的。具体的实例是包括载于氧化铝上的 Re_2O_7 的催化剂系统, 通过烷基化的助催化剂如四烷基锡铅、锆或硅化合物来促进所述催化剂系统。其它催化剂包括通过四烷基锡活化地载于二氧化硅的 MoCl_3 或 MoCl_5 。

[0055] 对于自复分解或交叉复分解的适合的催化剂的其它实例,参见第 4,545,941 号美国专利,将其教导引入本文作为参考,以及参见其引用的参考文献。

[0056] 复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1,18-二酸或它们的酯衍生物被转化成特定类别的磺酸盐、酰胺磺酸盐、磺化的脂肪酸酯烷氧基化物、酰胺基胺磺酸盐、酰胺基胺甜菜碱磺酸盐、酰胺基胺氧化物磺酸盐、磺基交内酯和其它组合物,它们被用作硬表面清洁剂中的阴离子表面活性剂。用于下文提供制备这些组合物的通用合成步骤(通用步骤 A-L),这是根据表 2A 和 2B 中制备的每一特定组合物总结的。例如,使用方法 E 和 J 通过 9-十二烯酸甲酯与 DMAPA 反应来制备 DMAPA 酰胺,然后进行内双键的亚硫酸化以得到酰胺基胺磺酸盐从而方便地制备酰胺基胺磺酸盐 C12-42。

[0057] 硬表面清洁剂可以包含其它常规的组分。通常,清洁剂包含一种或多种添加剂,如助洗剂、缓冲剂、研磨料、电解质、漂白剂、芳香剂、染料、泡沫控制剂、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、硅氧烷、水溶助剂等。

[0058] 硬表面清洁剂:来自天然油复分解的非离子或两性表面活性剂

[0059] 这些硬表面清洁剂包含至少一种由天然油复分解得到的非离子或两性表面活性剂。优选地,清洁剂包含一种或多种其它组分,包括水、有机溶剂、阴离子表面活性剂等。

[0060] 当使用时,水的用量通常为 50 至 99 重量%,优选为 70 至 98 重量%,更优选为 80 至 96 重量%。

[0061] 适合的有机溶剂在下文描述。它们通常的用量为 0.5 至 20 重量%,优选为 1 至 10 重量%,更优选为 3 至 8 重量%。

[0062] 可以包含常规的阴离子表面活性剂。下文进一步总结了适合用于这些制剂的阴离子表面活性剂。使用的阴离子表面活性剂的通常为 0.1 至 10 重量%,优选为 0.2 至 5 重量%,更优选为 0.3 至 2 重量%。如果需要,除了常规阴离子表面活性剂可以使用由天然油复分解生成的阴离子表面活性剂,或者可以使用由天然油复分解生成的阴离子表面活性剂替代常规阴离子表面活性剂。

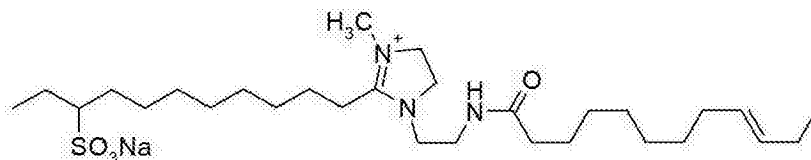
[0063] 由天然油复分解生成的非离子或两性表面活性剂包含在其中。然而,并非所有的这样的组合物都适合使用。通过大量实验,我们发现了性能等同或优于硬表面清洁剂中的商用阴离子表面活性剂的特定类别的组合物。

[0064] 因此,适合的非离子或两性表面活性剂由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1,18-二酸或它们的酯衍生物来生成,并且它们选自 C_{10} 或 C_{12} 酰胺, C_{10} 、 C_{12} 或 C_{18} 咪唑啉季铵磺酸盐, C_{10} 或 C_{12} 中或高 EO 脂肪酸酯烷氧基化物, C_{10} 氧化胺, C_{10} 甜菜碱, C_{10} 和 C_{12} 磺基甜菜碱, C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱, C_{10} 或 C_{12} 酰胺基胺季铵磺酸盐, C_{16} 酰胺基胺, C_{16} 酰胺基胺甜菜碱, C_{18} 中或高 EO 乙氧基化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺二甜菜碱, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱氧化物, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱季铵, C_{18} 酰胺基胺单甜菜碱酯, C_{18} 酰胺基胺单氧化物羧酸盐, C_{18} 酯胺, C_{18} 二胺,由交叉复分解的棕榈油或豆油、或由自复分解的豆油制备的酰胺基胺磺基甜菜碱,由交叉复分解或自复分解的豆油制备的酰胺基胺甜菜碱,以及由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺氧化物。

[0065] 特别优选的非离子或两性表面活性剂包括季铵化的 C_{12} 咪唑啉磺酸盐, C_{10} 高 EO 脂肪酸酯烷氧基化物, C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱, C_{10} 季铵化的酰胺基胺磺酸盐,以及由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺磺基甜菜碱。

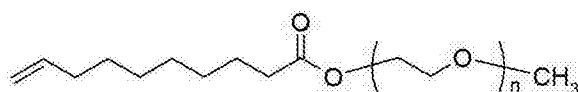
[0066] 一个优选的方面,非离子或两性表面活性剂为季铵化的 C_{12} 咪唑啉磺酸盐。通过复分解生成的 C_{12} 单不饱和甲酯与 DETA 反应以得到酰胺中间体,然后通过酸催化的环闭合形成咪唑啉,接着进行烯烃的亚硫酸化方便地制备这些化合物。特别优选的例子具有以下结构:

[0067]



[0068] 另一优选方面,非离子或两性表面活性剂为 C_{10} 高 EO 脂肪酸酯烷氧基化物。复分解生成的脂肪甲酯与 EO 在插入催化剂存在下反应容易得到烷氧基化物。一种优选的例子具有如下结构:

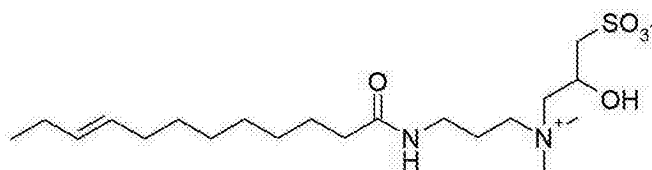
[0069]



[0070] 其中 n 为氧化乙烯单元的平均数,其值为 15 至 50。

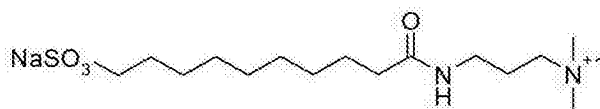
[0071] 另一个优选方面,阴离子或两性表面活性剂为 C_{12} 酰胺基胺磺基甜菜碱。可以通过复分解生成的脂肪甲酯与 DMAPA 反应,然后将叔胺基团转化成磺基甜菜碱来制备这些化合物。脂肪 DMAPA 胺与例如环氧氯丙烷与焦亚硫酸钠的反应产物反应。优选的例子:

[0072]



[0073] 又一优选的方面,非离子或两性表面活性剂为 C_{10} 季铵化的酰胺基胺磺酸盐。可以通过复分解生成的 C_{10} 甲酯与 DMAPA 反应,然后将叔胺与硫酸二甲酯进行季铵化,接着通过烯烃的亚硫酸化来制备这类适合的组合物。一个优选的例子具有以下结构:

[0074]



[0075] 非离子或两性表面活性剂的量通常为 0.1 至 10 重量%,优选为 0.2 至 5 重量%,更优选为 0.3 至 2 重量%。

[0076] 正如以下实施例所证实的,上述的水性清洁剂在 Gardner 直线可洗性测试中达到或超过商业标准。在该测试中,非离子或两性表面活性剂由天然油复分解生成。使用所述非离子或两性表面活性剂的制剂还包含水、有机溶剂和阴离子表面活性剂。对照样品不含测试组合物。我们发现仅某些类别被测试的组合物在可洗性测试中性能等同或优于对照(参见表 6),而其它组合物通常是结构类似的在测试中性能差(参见表 7)。

[0077] 用于制备阴离子表面活性剂的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸、十八碳烯-1, 18-二酸或它们的酯衍生物来自上文详细完整描述的天然油的复分解。原料被转化成特定种类的酰胺,季铵

化的咪唑啉磺酸盐, 脂肪酸酯烷氧基化物, 氧化胺, 甜菜碱, 酰胺基胺硫代甜菜碱磺基甜菜碱, 季铵化的酰胺基胺磺酸盐, 酰胺基胺单甜菜碱, 酰胺基胺单甜菜碱氧化物, 由交叉复分解的棕榈油或豆油或者自复分解的豆油制备的酰胺基胺硫代甜菜碱磺基甜菜碱, 由交叉复分解或自复分解的豆油制备的酰胺基胺甜菜碱, 由交叉复分解的豆油制备的酰胺基胺氧化物, 在硬表面清洁剂中用作非离子或两性表面活性剂的其它组合物。下文提供了用于制备这些组合物的通用合成步骤(通用步骤 A-L), 这是根据表 2 中制备的每一特定组合物来总结的。例如, 使用方法 E、G 和 D 通过 9-十二烯酸甲酯与二甲胺(DMA) 反应制备酰胺, 然后以氢化锂铝将酰胺还原成胺, 接着用过氧化氢氧化胺以得到胺的氧化物从而方便地制备了 C10-39 氧化胺。

[0078] 上文讨论的任何水性硬表面清洁剂可以包含以下组分:

[0079] 有机溶剂

[0080] 硬表面清洁剂可以包含有机溶剂, 优选水溶性的。优选的溶剂包括醇、二醇, 二醇醚, 二醇醚酯, 酰胺, 酯等。例子包括 C_1 - C_6 醇, C_1 - C_6 二醇, C_3 - C_{24} 二醇醚及其混合物。适合的醇包括例如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、戊醇及其混合物。适合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、二乙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚等, 及其混合物。适合的二醇醚酯包括例如丙二醇甲醚乙酯, 丙二醇正丁醚乙酯等。

[0081] 其它适合用在硬表面清洁剂中的有机溶剂是本领域熟知的, 已经在例如第 5, 814, 590 号、第 6, 284, 723 号、第 6, 399, 553 号和第 6, 605, 584 号美国专利, 以及公开的第 2010/0184855 号美国专利申请中描述了, 它们的教导在此引入作为参考。

[0082] 阴离子表面活性剂

[0083] 阴离子表面活性剂一般具有 10000 以下的分子量, 包含一种或多种当处在水溶液中时表现出净负电荷的功能基团。适合的阴离子表面活性剂包括脂肪烷基硫酸盐, 脂肪烷基醚硫酸盐, 烷基磺酸盐, 烯基磺酸盐, 烷基芳基磺酸盐, 烷基酯磺酸盐, 脂肪酸酯磺酸盐, 磺基琥珀酸酯, 有机磷酸盐, 烷基烷氧基化的硫酸盐等。

[0084] 适合的阴离子表面活性剂的其它例子在美国专利第 No. 3, 929, 678 号、, 第 5, 929, 022 号、, 第 6, 399, 553 号、, 第 6, 489, 285 号、, 第 6, 511, 953 号、, 第 6, 949, 498 号美国专利, 以及公开的第 2010/0184855 号美国专利申请 No. 2010/0184855 中描述, 它们的教导在此引入作为参考。

[0085] 非离子或两性表面活性剂

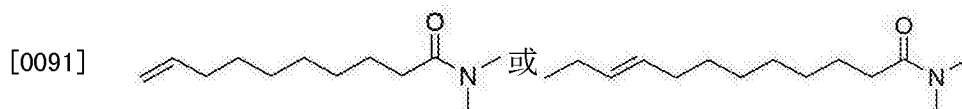
[0086] 非离子表面活性剂通常用作润湿剂、水溶助剂和 / 或偶联剂。适合的非离子表面活性剂包括例如脂肪醇, 醇脂肪酸酯, 脂肪醇乙氧基化物, 烷基酚乙氧基化物, 烷氧基化物嵌段共聚物, 烷氧基化的脂肪酰胺, 脂肪酰胺, 脂肪胺氧化物, 蓖麻油烷氧基化物, 多元醇酯, 脂肪甲酯, 甘油酯, 乙二醇脂肪酸酯, 牛脂胺乙氧基化物, 聚乙二醇酯等。脂肪醇乙氧基化物是优选的。

[0087] 适合的两性表面活性剂包括例如氧化胺, 甜菜碱, 磺基甜菜碱等。具体的例子包括椰油酰胺丙基胺氧化物, 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, 椰油甜菜碱和酰胺丙基甜菜碱(例如十二烷基甜菜碱, 椰油酰胺丙基甜菜碱, 月桂酰胺丙基甜菜碱), 以及其组合。

[0088] 其它适合的非离子和两性表面活性剂在第 5,814,590 号、第 6,281,178 号、第 6,284,723 号、第 6,605,584 号和第 6,511,953 号美国专利中公开,它们中涉及那些表面活性剂的教导在此引入作为参考。

[0089] 另一方面,本发明涉及主要打算用于工业应用的基于溶剂的去污剂脱酯剂。这些去污剂脱酯剂包含由复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸或其酯衍生物而得到的 C_{10} 或 C_{12} 酰胺溶剂。我们发现当以纯的或稀释的酰胺溶剂去除油污时,酰胺溶剂优于商业标准。在对比测试中,用刷子将标准污物(Gardner ASTM D4488-95A5)施加到白色瓷片上。将一滴测试溶剂施加到瓷片上,每 10 秒(纯样品)或每 30 秒(稀释的)后,在第一滴附近施加第二滴,等等。几分钟后停止滴加,清洗瓷片,拍照,相对于纯的对照品和稀释的制剂中的对照品判断清洁程度。当与 Steposol M8-10, N,N-二甲基癸酰胺和 N,N-二甲基辛酰胺的混合物(Stepan 的产品)对比时,由 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸或其酯衍生物得到的纯的 C_{10} 或 C_{12} 酰胺溶剂测试样品优于对照(参见表 10)。包含酰胺、脂肪胺氧化物和去离子水的稀释的样品也优于水性对照样品。同时,大量其它测试材料的性能不及对照。

[0090] 在优选的方面, C_{10} 或 C_{12} 酰胺溶剂来源于复分解生成的 C_{10} - C_{17} 单不饱和酸或其酯衍生物。适合的酰胺通过将复分解生成的 C_{10} 或 C_{12} 脂肪甲酯与二甲胺一起加热来方便地制备。特别优选的例子具有以下结构:



[0092] 可以使用纯的(即未稀释的)基于溶剂的脱酯剂,或者可以用水稀释。稀释的组合物包含至少 2 重量 % 的脱酯剂。

[0093] 在优选的方面,稀释的脱酯剂包含 2 至 20 重量 % 的 C_{10} 或 C_{12} 酰胺溶剂,3 至 25 重量 % 的脂肪胺氧化物以及 55 至 95 重量 % 的水。

[0094] 脱酯剂可以包含一种或多种上述的用于水性硬表面清洁剂的常规添加剂(助洗剂、缓冲剂、漂白剂、表面活性剂、助溶剂等)。

[0095] 以下实施例仅是举例说明本发明,本领域技术人员将认识到许多变化都在本发明的精神和权利要求的范围内。

[0096] 原料合成

[0097] 9-癸烯酸甲酯(“C10-0”)和 9-十二碳烯酸甲酯(“C12-0”)的制备

[0098]



[0099] 第 2011/0113679 号美国专利申请公开的步骤用来如下所述生成原料 C10-0 和 C12-0,将其教导引入本文作为参考。

[0100] 实施例 1A:豆油和 1-丁烯的交叉复分解

[0101] 向配备有内浸管、顶置式搅拌器、内部冷却/加热线圈、温度探针、取样阀、泄压阀的洁净、干燥、带有不锈钢护套的 5 加仑 Parr 反应器中充入氩气至 15psig,将豆油(SB0, 2.5kg, 2.9mol, Costco, M_n =864.4g/mol, 85 重量 % 不饱和基,在 5 加仑的容器中用氩气充气 1 小时)加入 Parr 反应器中。将反应器密封,并用氩气充气 SB02 小时,同时冷却至 10° C。

2 小时后,将反应器排空至 10psig。将内浸管阀连接于 1-丁烯气缸(Airgas,CP 级,33psig 顶空压力,>99 重量%)并用 1-丁烯重新加压至 15psig。再次将反应器排空至 10psig 以去除残留的氩气。在 350rpm 和 9-15° C 下在 18-28psig 的 1-丁烯中搅拌 SB0,直到每 SB0 烯烃键有 3mol 的 1-丁烯被转移到反应器中(~ 2.2kg1-丁烯,在 4-5 小时内)。

[0102] 在 Fischer-Porter 压力容器中,通过将 130mg 催化剂溶于 30g 的甲苯中(每摩尔 SB0 的烯烃键 10molppm)制备 [1,3-双-(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯化钨(3-甲基-2-丁烯亚基)(三环己基膦)(C827, Materia)的甲苯溶液。通过用氩气对 Fischer-Porter 容器的顶部空间加压至 50-60psig,通过反应器的内浸管将催化剂混合物加入反应器中。使用另外的甲苯(30g)漂洗 Fischer-Porter 容器和内浸管。在 60° C 下搅拌反应混合物 2 小时,然后冷却至环境温度,同时排空顶部空间中的气体。

[0103] 在释放压力后,将反应混合物转移到含有漂白粘土(Pure-Flo[®] 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 下在氩气中搅拌反应混合物。2 小时后,在该段时间内将任何剩余的 1-丁烯排空,将反应混合物冷却至 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部分进行酯交换。通过气相色谱法(GC)测得其含有: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%)。

[0104] 结果不亚于针对假设的平衡混合物计算的收率: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%)。

[0105] 实施例 1B. 一般按照实施例 1A 的步骤,使用 1.73kg SB0 和 3mol1-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部分进行酯交换。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%)。

[0106] 实施例 1C. 一般按照实施例 1A 的步骤,使用 1.75kg SB0 和 3mol1-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部分进行酯交换。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%)。

[0107] 实施例 1D. 一般按照实施例 1A 的步骤,使用 2.2kg SB0 和 3mol1-丁烯/SB0 双键。此外,用 SB0 代替用于转移催化剂的甲苯(60g)。如上所述使用在甲醇中的甲醇钠对产物混合物的等分部分进行酯交换。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%)。

[0108] 实施例 1E. 从改性的甘油三酯中分离烯烃。在配备了磁力搅拌棒、加热套和温度控制器的 12-L 圆底烧瓶中加入来自实施例 1A-1D 的混合的反应产物(8.42kg)。将具有真空入口的冷凝器连接于中间的烧瓶颈,将接收烧瓶连接于冷凝器。通过真空蒸馏将挥发性烃(烯烃)从反应产物中去除。釜温:22°C -130°C ;蒸馏头温度:19°C -70°C ;压力 2000-160 μ torr。去除挥发性烃后,剩余 5.34kg 的非挥发性残留物。如上所述使用在甲醇中的甲醇钠对非挥发性的产物混合物的等分部分进行酯交换。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”)。

[0109] 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、加热套、温度探针和气体接头的 12-L 圆底烧瓶中加入在甲醇中的甲醇钠(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 下搅拌得到的浅黄色的异质混合物。1 小时后,混合物变为均质并具有橙色(pH=11)。反应 2 小时后,将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, 2x3L)洗涤有机相,分离,并通过用冰醋酸的甲醇溶液(1mol HOAc/mol NaOMe)洗涤中和至 pH=6.5。收率:5.03kg。

[0110] 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 12-L 圆底烧瓶中加入在实施例 1F 中制备的甲酯混合物(5.03kg),并将烧瓶放置在加热套上。玻璃柱为 2" x 36" 并且包括 0.16" Pro-Pak™ 不锈钢鞍形架(saddle) (Cannon Instrument Co.)。将柱连接于分馏头,在所述分馏头上配备 1-L 的预先称重的烧瓶用于收集馏分。蒸馏在真空中进行(100-120 μ torr)。1:3 的回流比用于分离 9-癸烯酸甲酯("C10-0")和 9-十二碳烯酸甲酯("C12-0")。在蒸馏过程中收集的样品、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 滴返回到蒸馏塔中。混合合适的馏分来得到 9-癸烯酸甲酯(1.46kg,纯度为 99.7%)和 9-十二碳烯酸甲酯(0.55kg,纯度 >98%)。

[0111]

表 1. 通过蒸馏对 C10-0 和 C12-0 的分离

馏分#	蒸馏头 温度(° C)	釜温 (° C)	真空度 (μ torr)	重量 (g)	C10-0 (重量%)	C12-0 (重量%)
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

[0112] 9-十六碳烯酸甲酯(“C16-0”)原料的制备**[0113]**

[0114] 除了用 1-辛烯代替 1-丁烯与豆油进行交叉复分解之外,一般按照实施例 1A 的步骤。然后如实施例 1E 所述对混合的反应产物进行汽提,以从改性的油馏分中去除更易挥发的不饱和烃馏分。实施例 1F 的步骤用于将改性的油馏分转化为包含 9-十六碳烯酸甲酯的甲酯混合物。减压分馏用于从其他甲酯中分离出所需的产物 9-十六碳烯酸甲酯。

[0115] 不饱和脂肪酸甲酯(UFAMEs)的磺化:通用步骤 A

[0116] 将不饱和脂肪酸酯(例如 9-癸烯酸甲酯)加到小规模批量磺化反应器中的二氯甲烷中,该反应器配备了干冰冷凝器并用预先设置的 2L/m 的 N_2 流保持在约 20℃。如果需要,使用另外的溶剂降低反应混合物的粘度。经过 30 分钟,经 140℃ 闪蒸罐蒸发三氧化硫,并以 SO_3 与烯烃官能度的摩尔比为约 1:1 鼓入反应器。调整 SO_3 的添加速率以保持反应温度处在或低于 35℃。当反应结束时,再维持混合物 5 分钟,并且将多余的溶剂在真空下去除。然后在 50℃ 下消化直到不再保留 β -磺内酯。向酸加入甲醇(5 重量%),并且将溶液在 65℃ 下温热 1 小时。通过滴定得到总酸度,用等摩尔量的 50%NaOH 水溶液处理酸,并用额外的水稀释以得到理想的活性物质水平。通过将溶液温热至 85℃ 进行磺内酯的水解,同时另外加入 50% 氢氧化钠水溶液保持 pH=6。

[0117] 酯胺合成:通用步骤 B

[0118] 在同一反应容器中,将烷醇叔胺(例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺,N,N-二甲基乙醇胺)或其烷氧基化的衍生物与 9-癸烯酸、9-十二烯酸或 9-十八碳烯-1,18-二酸的酯衍生物和碳酸钾混合。该混合物在 150℃ 至 200℃ 的温度边搅拌边加热。考虑由皂化数确定的酯/酸含量来平衡胺和酯(或酸)的相对量,以获得理想的化学计量。在氮气喷射下或真空下进行反应以去除释放的醇。当使用癸烯酸或十二烯酸的甘油酯时,释放的甘油未被去除。当起始胺维持预期的残余量时,反应视为完成。

[0119] 季铵化:通用步骤 C

[0120] 叔胺通过与季铵化试剂反应被转化成甲基季铵、甜菜碱或磺基甜菜碱。在 65℃ 至 100℃ 的温度进行季铵化。就甲基季铵而言,使用的季铵化试剂为硫酸二甲酯;就甜菜碱而言,使用的季铵化试剂为一氯乙酸钠;就磺基甜菜碱而言,使用的季铵化试剂为环氧氯丙烷。基于叔胺的量,季铵化试剂的量为 0.8 至 1.0 摩尔当量。当游离胺数值落入由高氯酸滴定确定的理想范围时,反应视为完成。

[0121] 由胺得到氧化胺:通用步骤 D

[0122] 用水稀释叔胺形成 10-40 重量%的混合物,其在氮气下温热至 50℃ 至 75℃。滴加过氧化氢溶液(35% 溶液,1 至 2.2 摩尔当量),同时保持温度在 75℃ 以下。在反应温度下维持混合物 4 至 12 小时或直到由淀粉碘试纸确定的游离过氧化物水平在 0.2% 以下。

[0123] 酰胺的合成(包括酰胺基胺):通用步骤 E

[0124] 不饱和甲酯(C_{10} 、 C_{12} 或 C_{16} 单酯或 C_{18} 二酯)与 1-6 摩尔当量的伯胺或仲胺(例如 DMA、DEA、MEA、DMAPA)混合。如果需要,加入碱催化剂(例如 NaOMe 或其它烷氧化物)。在 50℃ 至 150℃ 的温度下加热反应混合物直到起始酯基本上消耗掉。酰胺产物经蒸馏、水洗或

其它常规方法纯化。可选择地,直接使用产物并转化成其它衍生物。

[0125] 酯化以制备乙氧基化物(eFAME):通用步骤 F

[0126] 将适合的羧酸与聚乙二醇单甲醚(0.8-2.5 当量)、酸催化剂(例如硫酸、甲磺酸,对甲苯磺酸等)以及任选的溶剂(例如甲苯、二甲苯或其它的能够形成水共沸物的烃)混合。在真空、氮气喷射或氮气层、120℃至 180℃下加热混合物,收集释放的水。反应持续至达到期望的酸值。

[0127] 酰胺还原形成胺:通用步骤 G

[0128] 在氮气层下,将氢化锂铝(或类似的还原剂)溶解在溶剂(例如二乙醚、THF、二氧六环、二甘醇二甲醚)中。将适合的脂肪酰胺溶解在相同的溶剂中并滴加,保持反应温度在 25℃至 50℃。添加后,将混合物在室温下搅拌过夜。小心地加水终止反应,加入氢氧化钠水溶液。过滤掉固体并去除溶剂。胺产物通过蒸馏纯化。

[0129] 咪唑啉合成:通用步骤 H

[0130] 以期望的酯基与伯胺和 / 或羟基的摩尔比,在加或不加催化剂的情况下,将 9-癸烯酸甲酯或 9-十二烯酸甲酯与二乙烯三胺(DETA)混合。一般地,每摩尔 DETA 使用两摩尔酯。在弱真空下将混合物边搅拌边加热至 140℃和 200℃的温度,避免 DETA 从反应混合物挥发或使之最小化。反应持续直至分析(IR 或 ^1H NMR 图谱)显示相当完全的转化。然后以较低的真(5-100mmHg)将内容物加热至 175℃至 300℃的温度,从而使环闭合形成咪唑啉。通过滴定确定反应终点。

[0131] 烯烃的亚硫酸化:通用步骤 J

[0132] 将亚硫酸化试剂(亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠等)溶解于水中,并与至少摩尔当量的烯烃混合。任选地,包含催化剂(过氧化物、铁或其它自由基引发剂)。将混合物加热至 50℃-100℃达 3-15 小时,直到亚硫酸化基本完成。

[0133] 交内酯的制备:通用步骤 K

[0134] 一般地,按照下文所述进行用于将甲酯 C10-0 转化成其各自的脂肪酸 C10-36 的步骤。

[0135] 在保持在 20℃的批量反应器中、在氮气流(2L/分)下进行磺化。将不饱和脂肪酸,或不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸混合物加到二氯甲烷。通过 140℃的闪蒸罐蒸发三氧化硫达 30 分钟,以 SO_3 与烯烃官能度的摩尔比为约 1:1 将 SO_3 鼓入反应器。调整 SO_3 的添加速率以保持反应温度为 35℃或在 35℃以下。添加到最后,再维持反应混合物 5 分钟,然后在真空下浓缩混合物。酸产物在 50-85℃下消化 1-2 小时。采用适合的碱进行中和,并在 85℃下发生水解反应,用另外的碱维持 pH。采用 ^1H NMR 确定水解完全。

[0136] 酯水解成脂肪酸:通用步骤 L

[0137] 一般地,使用下文详细列出的用于制备脂肪酸的 C10-36 的步骤。

[0138] 表 2A 和 2B 总结了用于制备以下组合物的通用步骤:

[0139]

表 2A 用于合成组合物的通用方法

组合物	方法	组合物	方法	组合物	方法	组合物	方法
C10-0	进料	C10-30	F, J	C12-19	E, C, J	C12-42	E, J
C10-1	A	C10-32*	K	C12-20	E, D	C12-43	K
C10-6	B	C10-33*	K	C12-21	E, D, J	C12-44	K
C10-8	F	C10-34	K	C12-22	E, C	C12-46	E, G, C
C10-9	F	C10-35	K	C12-23*	E, C, J	C12-47	F
C10-10	F, J	C10-37	E, J	C12-24*	E, C	C12-48	F
C10-11*	F	C10-38	E, G	C12-25*	E	C12-49	F
C10-14	H, C, J	C10-39	E, G, D	C12-26	E, G	C16-0	进料
C10-17*	E	C10-41	E, G, C	C12-28	E, G, D	C16-1	A
C10-19*	E, C, J	C10-43*	E, G, C	C12-29	E, J	C16-4	B
C10-20	E, D	C12-0	进料	C12-31	E	C16-6	B
C10-21	E, D, J	C12-1	A1	C12-32	F, J	C16-8	F
C10-22	E, C	C12-4	B	C12-33	F, J	C16-9	E
C10-23	E, C, J	C12-6	B	C12-34	K	C16-11	E, J
C10-24*	E, C	C12-8	F	C12-35	K	C16-12	E, D, J
C10-25*	E	C12-9	F	C12-36	K	C16-13	E, C
C10-26	E, J	C12-10	F, J	C12-37	K	C16-15	E, G
C10-27	E	C12-11	F	C12-39	L	C16-16	E, G, C
C10-29	F, J	C12-14*	H, C, J	C12-40	E, G, C		

方法: A: UFAME 磺化; B: 烷醇胺转酯化; C: 形成甲基季铵、甜菜碱或磺基甜菜碱的季铵化反应; D: 胺氧化成氧化胺; E: 源自不饱和酯和伯胺或仲胺的酰胺; F: 源自不饱和酯和脂肪酸的乙氧基化的脂肪酸甲酯; G: 由酰胺还原成胺; H: 由不饱和酯+ DETA 制备咪唑啉; J: 烯烃的亚硫酸化; K: 交内酯的制备; L: 酯水解成脂肪酸或盐。

*下文包括了用于合成该组合物详细步骤。

[0140]

表 2B 用于合成组合物的通用方法

组合物	方法	组合物	方法	组合物	方法	组合物	方法
C18-1	A	C18-31	E, C	Mix-61	F, J	UTG-7	B, C
Mix-2	B	Mix-31	E, C	C18-63	K	UTG-9	B
Mix-3	B	C18-32	E, C	C18-64	K	UTG-11	E, C
Mix-5	B	Mix-32	E, C	C18-68	E, J	UTG-12	E, D
C18-9	B	C18-33	E, C, J	Mix-70	E	UTG-15	E
Mix-9	B	C18-35	E, C, D	Mix-73	E, D	UTG-16	E
Mix-11	B	Mix-35	E, C, D	Mix-78	E		
Mix-13	B	C18-36	E, C	PMTG-6	E, C		
Mix-15	B	Mix-36	E, C	PMTG-11	E, C		
Mix-17	F	C18-37	E, C, D	PMTG-12	E, D		
Mix-18	F	Mix-37	E, C, D	PUTG-6	E, C		
Mix-20	F	C18-38	E, C	PUTG-11	E, C		
Mix-23	H, C, J	Mix-38	E, C	PUTG-12	E, D		
C18-28	E, C, J	Mix-42	E	MTG-6	E, C		
C18-29	E, D	Mix-46	E, D	MTG-11	E, C		
Mix-29	E, D	Mix-48	E, C	MTG-12	E, D		
C18-30	E, D, J	Mix-59	E	UTG-6	E, C		

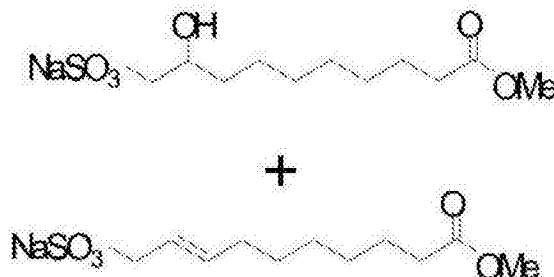
方法: A: UFAME 磺化; B: 烷醇胺转酯化; C: 形成甲基季铵、甜菜碱或磺基甜菜碱的季铵化反应; D: 胺氧化成氧化胺; E: 由不饱和酯和伯胺或仲胺形成酰胺; F: 由不饱和酯和脂肪酸的乙氧基化的脂肪酸甲酯; G: 由酰胺还原成胺; H: 由不饱和酯+DETA制备咪唑啉; J: 烯烃的亚硫酸化; K: 交内酯的制备; L: 酯水解成脂肪酸或盐。

[0141] 或者作为水性硬表面清洁剂脱酯剂组分,或者在非水性脱酯剂制剂中,对以下组合物中的每一种进行测试。如果下文不另外指明,使用表 2A 和 2B 总结的通用方法制备组

合物。

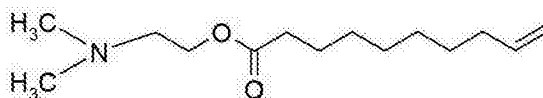
[0142] C10-1:C10 不饱和甲酯磺酸盐

[0143]



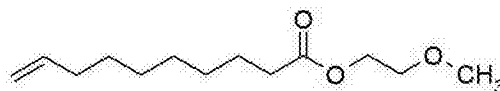
[0144] C10-6:C10 DMEA 酯

[0145]

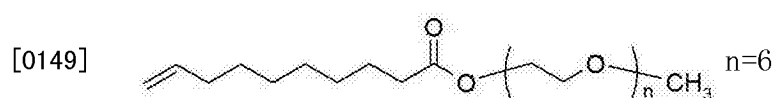


[0146] C10-8:C10 乙氧基化的脂肪酸甲酯(“eFAME”)

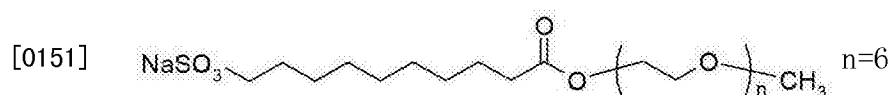
[0147]



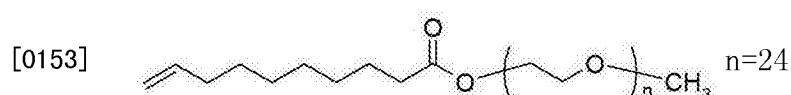
[0148] C10-9:C10 6EO eFAME



[0150] C10-10:C10 6EO eFAME 磺酸盐



[0152] C10-11:C10 24EO eFAME

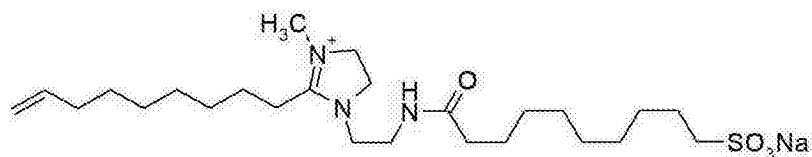


[0154] 甲酯C10-0被转化成其各自的脂肪酸C10-36。将甘油中的氢氧化钾混合物(16-17重量%)装入配备悬臂式搅拌器、热电偶和氮气喷射器的烧瓶,将溶液加热至100℃。然后加入甲酯。使用过量的KOH(每摩尔甲酯2摩尔)。将温度升至140℃,持续加热直到气相色谱分析显示完全转化。加入去离子水,使得产物混合物与水的重量比为约1.5。将溶液加热至90℃,使任何可能固化的产物熔化。加入硫酸水溶液(30%)并混合,使得能够分层。排出水层。用去离子水清洗脂肪酸C10-36直到水洗物是中性的。

[0155] 将C10-36脂肪酸(45.0g, 0.256mol)装入配备悬臂式搅拌器、Dean-Stark分离器、回流冷凝器、热电偶、加热罩和温度控制器的圆底烧瓶。加入聚乙二醇单甲醚(267.0g, 0.256摩尔,每分子平均约24个EO)和甲苯(500mL)。将混合物加热至124℃,同时加入对甲苯磺酸(3.0g)。当达到目标温度时开始收集反应的水。加热24小时后,转化率(通过GPC)为97%。分离样品去除甲苯。通过真空下(1-5mmHg)、150℃下搅拌并轻微喷射氮气去除剩余的甲苯。

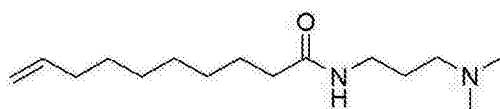
[0156] C10-14:C10DETA 季铵磺酸盐

[0157]



[0158] C10-17:C10DMAPA 酰胺

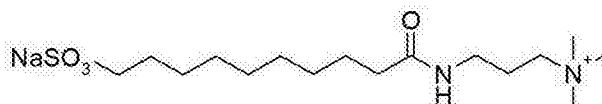
[0159]



[0160] 将甲酯 C10-0 (500g)、DMAPA (331g) 和甲醇钠 /MeOH 溶液 (基于甲酯的量, 0.5 重量 % 甲醇钠) 装入圆底烧瓶。缓慢将内容物加热至 140℃ 并保持 6 小时。反应混合物进行真空分离 (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 I₂/100g 样品; 可滴定的胺: 99.94%。¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5.75 (CH₂=CH-); 4.9 (CH₂=CH-); 3.3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2.15 (-N(CH₃)₂)。

[0161] C10-19:C10DMAPA 季铵磺酸盐

[0162]

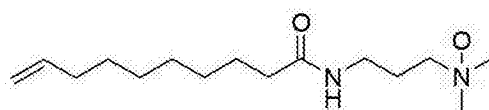


[0163] 将酰胺基胺 C10-17 (151.3g) 装入配备冷凝器和氮气入口的烧瓶。温热至 80℃ 后, 滴加硫酸二甲酯 (68.38g)。升温至 85℃, 将混合物搅拌 2 小时。加入异丙醇 (23.45g), 混合物搅拌 1 小时。分析 C10-18 产物: IPA: 7.72 重量 %; pH: 8.41 (1% 在 9:1 的 IPA/水中); 碘值: 56.8; 叔胺: 0.020meq/g; 水分: 1.7 重量 %; 季铵活性物: 91.2 重量 %。

[0164] 将甲基季铵化合物 C10-18 (98.30g) 和水 (216.3g) 装入配备搅拌棒、冷凝器和热电偶的圆底烧瓶。在 80℃ 下加热混合物直至均质。加入焦亚硫酸钠 (Na₂S₂O₅; 23.49g, 1.03 当量 NaHSO₃), 混合物保持在 80℃ 下过夜。¹H NMR (D₂O) 显示 ~ 50% 转化为亚硫酸盐化的产物。混合物保持在 80℃ 下达 48 小时, 然后再分析, 没有明显的变化。将二氧化硫鼓入混合物, 然后保持在 80℃ 下过夜, 但在 NMR 图谱中仍没有明显变化。在室温下搅拌反应度过周末。将 pH 调节至 6.6, 并且将混合物在 80℃ 下加热过夜。NMR 分析显示烯烃峰已经削弱。pH 已经降至 3, 用苛性钠调节至 7。再加热 24 小时后, NMR 分析显示不再变化, 剩余 ~ 4-5% 烯烃。另外加入焦亚硫酸钠 (0.91g, 0.04 当量的 NaHSO₃), 加热反应混合物过夜。¹H NMR 图谱表明完全转化为期望的季铵磺酸盐 C10-19。分析显示: 水分: 60.1%; Na₂SO₄: 1.93%。

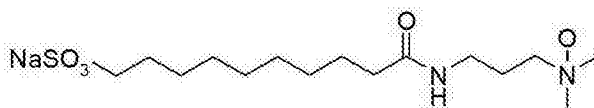
[0165] C10-20:C10DMAPA AO

[0166]



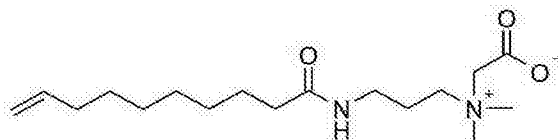
[0167] C10-21:C10DMAPA AO 磺酸盐

[0168]



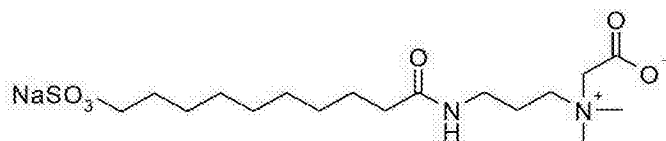
[0169] C10-22:C10DMA 甜菜碱

[0170]



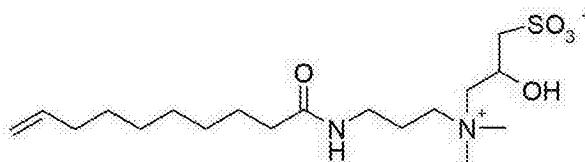
[0171] C10-23:C10DMA 甜菜碱磺酸盐

[0172]



[0173] C10-24:C10DMA 磺基甜菜碱

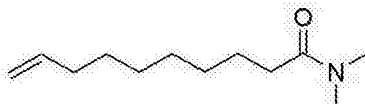
[0174]



[0175] 一般地,采用酰胺基胺 C10-17 (60g)、焦亚硫酸钠(25.6g)、水(114g),50%NaOH 水溶液(两份 0.3g)和环氧氯丙烷(24.4g)进行用于制备磺基甜菜碱 C10-43 (见下)的步骤。反应在 75℃下持续 3 小时, pH (10% 水稀释物)保持在 8.2 和 8.9 之间。3 小时后,混合物冷却至室温过夜。将混合物再加热至 75℃。1 小时后, pH 已经降至 8.1,用 50%NaOH(0.3g)提高 pH。反应持续 1 小时。当 NaCl 水平稳定在 6.55%时,判断反应完成。将混合物冷却至室温,用 50%H₂SO₄调节 pH 至 6.95。分析磺基甜菜碱产物 C10-24 :NaCl :6.55 重量%;固体:51.8%;磺基甜菜碱活性物(通过固体 -NaCl):45.25%。一部分干燥的产物混合物的 ¹H NMR 分析证实了预期的结构。

[0176] C10-25:C10DMA 酰胺

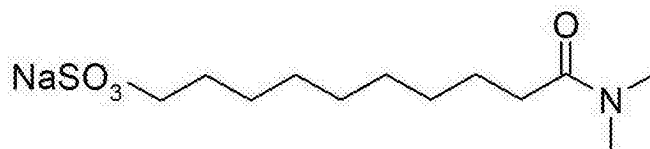
[0177]



[0178] 将甲酯原料 C10-0 (235g)装入圆底烧瓶,混合物用氮气脱气。经注射器加入甲醇钠(5g 的 30% 甲醇溶液),并且混合物搅拌 5 分钟。通过液面下汲取管缓慢加入二甲胺(67g)。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 I₂/100g 样品。¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm)=5.8 (CH₂=CH-);4.9 (CH₂=CH-);2.8-3.0 (-C(O)-N(CH₃)₂);2.25 (-CH₂-C(O)-)。酯含量(通过 ¹H NMR):0.54%。

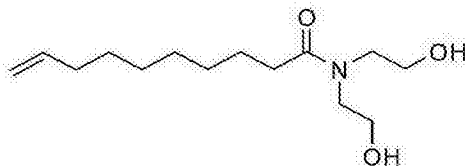
[0179] C10-26:C10DMA 磺酸盐

[0180]



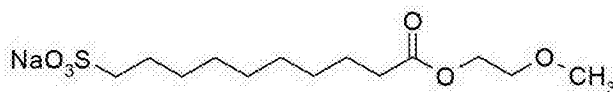
[0181] C10-27: C10DEA 酰胺

[0182]

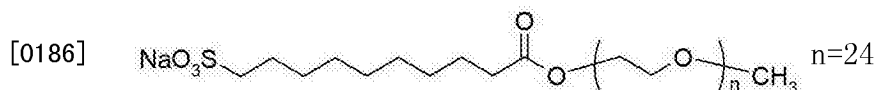


[0183] C10-29: C10eFAME 磺酸盐

[0184]

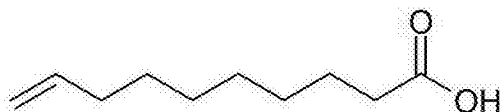


[0185] C10-30: C1024EO eFAME 磺酸盐



[0187] C10-36: C10 脂肪酸

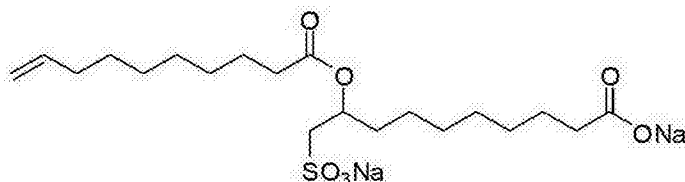
[0188]



[0189] 将甲酯 C10-0 (390.2g) 装入配备悬臂式搅拌器的圆底烧瓶, 将内容物温热至 70℃。加入氢氧化钾(16% 甘油溶液, 523g)。将混合物加热至 100℃, 另外加入 KOH 微粒 (35.10g)。搅拌 17 小时后, 气相色谱显示 ~ 94% 转化为脂肪酸。再加入 KOH(10g), 并且在 100℃ 下持续搅拌 4 小时。GC 显示的转化率 >97%。在 100℃ 下再搅拌混合物 4 小时, 然后冷却至 80℃。加入水(400mL)和 30% 硫酸溶液(500mL), 搅拌混合物 1 小时。然后去除水相。加入水(500mL), 并且加热 / 搅拌(至 80℃) 0.5 小时。再去除水相。水洗过程再重复两次 (2×500mL)。脂肪酸粗产物在真空、80℃ 下分离 2 小时以去除水, 使用脂肪酸粗产物无需进一步纯化。收率: 357g。

[0190] C10-32: C10UFA SLA

[0191]

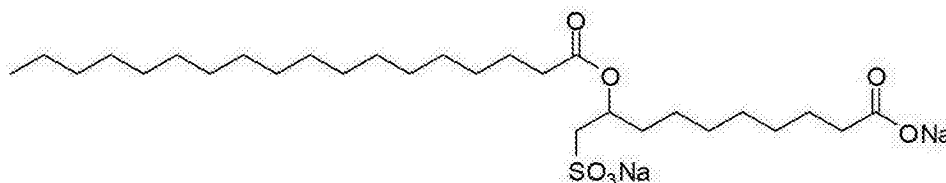


[0192] 在维持在 20℃ 的批量磺化反应器中, 在氮气流(2L/ 分钟)下, 将 C10-36 (109.6g, 0.64 摩尔) 加入二氯甲烷(100mL)。经 140℃ 闪蒸罐蒸发三氧化硫(51.6g, 0.64 摩尔)达 30 分钟, 使用氮气流鼓入反应器。调节 SO₃ 的添加速率以保持温度处在 35℃ 或在 35℃ 以下。添加到最后, 再维持反应混合物 5 分钟, 然后在真空下浓缩混合物。然后在 50℃ 下消化酸

产物 1 小时。采用水(151.0g),然后用 50%NaOH 水溶液(41.7g)中和酸。在 85℃下进行水解,并且再加入 50%NaOH 水溶液维持 pH。¹H NMR 分析证实了磺基酸酐交内酯 C10-32 的预期组成。分析结果:pH:5.25(不变);水分:51.6 重量%;硫酸钠:0.51 重量%;未磺化的物质:0.79 重量%。

[0193] C10-33:C10UFA C18FA (80:20) SLA

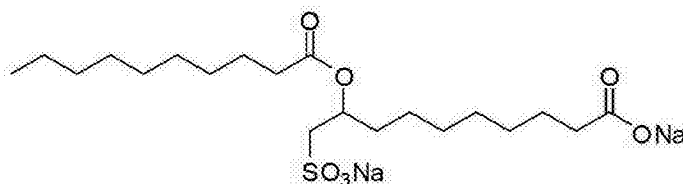
[0194]



[0195] 在保持在 15℃的批量反应器中,在氮气流(2L/分钟)下,向二氯甲烷(300mL)加入 9-癸烯酸甲酯(C10-0)和硬脂酸(115.3g, 0.542 摩尔不饱和基)的 80/20 (重量/重量)的混合物。通过 140℃闪蒸罐蒸发三氧化硫(45.5g, 0.569 摩尔)达 30 分钟,采用氮气流鼓入反应器。调节 SO₃的添加速率以保持反应温度为 25℃或在 25℃以下。加到最后,再维持反应混合物 5 分钟,然后在真空下浓缩混合物。然后在 50℃下消化酸混合物 1.5 小时。采用水(161.5g)、50%NaOH 水溶液(42.9g)中和酸产物。在 85℃下进行水解。整个水解过程存在两相混合物。将混合物冷却至室温,通过 ¹H NMR 分析每一相。使产物在开放的空气中浓缩 2 天。将得到的糊状物温热至 75℃,通过搅拌进行均质化,冷却至室温。磺基交内酯分析显示:pH:7.89 (1%在 9:1 的 IPA/水中);水分:23.7 重量%;无机硫酸盐:0.94 重量%;未磺化的物质:10.5 重量%。¹H NMR 分析证实了预期的组成。

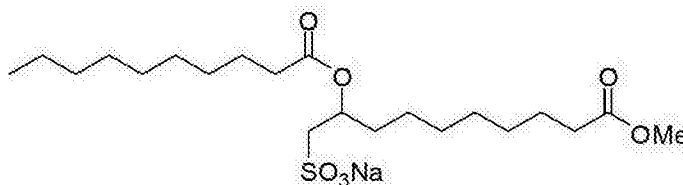
[0196] C10-34:C10UFA C10FA (80:20) SLA

[0197]



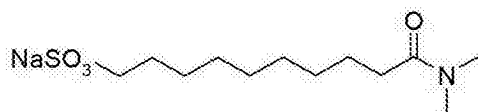
[0198] C10-35:C10UME C10FA (60:40) SLA

[0199]



[0200] C10-37:C10DMA 磺酸盐(#2)

[0201]



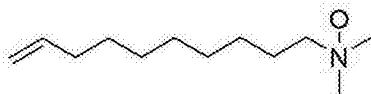
[0202] C10-38:C10 胺

[0203]



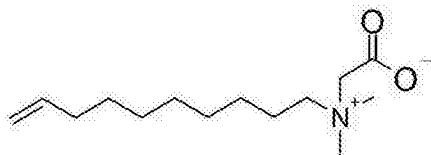
[0204] C10-39:C10 氧化胺

[0205]



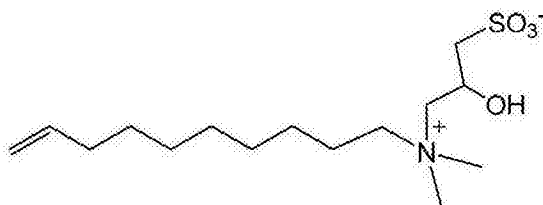
[0206] C10-41:C10 甜菜碱

[0207]



[0208] C10-43:C10 胺磺基甜菜碱

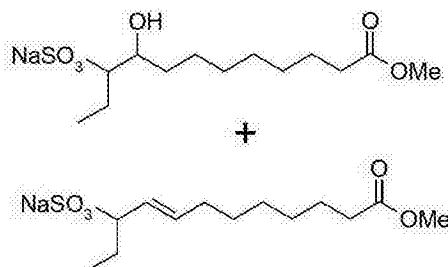
[0209]



[0210] 将焦亚硫酸 (50g) 和水 (197g) 装入配备氮气入口的烧瓶, 混合物温热至 40℃。加入氢氧化钠水溶液 (0.6g 的 50% 溶液)。搅拌混合物 5 分钟后, 1 小时内滴加环氧氯丙烷 (47.7g), 反应放热至 70℃。搅拌混合物并在 70℃ 下再加热 0.5 小时。加入更多的 NaOH 水溶液 (0.6g)。短暂搅拌混合物。加入胺 C10-38 (90g), 温度升至 90℃。1 小时后, 温度升至 95℃, 在 90-95℃ 下维持 11.5 小时。加入 50%NaOH (水溶液) (2×1g 和 1×0.75g), 将 pH 维持在 8.3 和 8.7 之间。当 NaCl 水平稳定在 7.60% 时, 判断反应完全。冷却混合物以得到 C10-43, 为清澈溶液 (369.7g)。分析显示: pH:7.53 (10% 在 DI 水中不变); NaCl :7.82 重量%; 水分:48.8 重量%。¹H NMR 分析证实了预期的结构 (在 ~4.7 处为次甲基质子 CH-OH 的多重峰)。

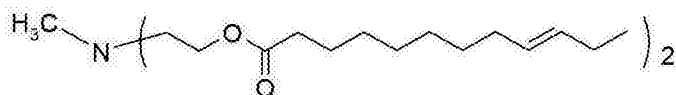
[0211] C12-1:C12 磺酸盐

[0212]



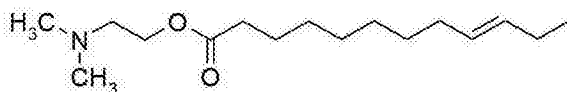
[0213] C12-4:C12MDEA 酯

[0214]



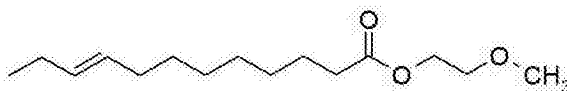
[0215] C12-6:C12DMEA 酯

[0216]



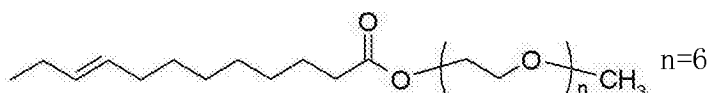
[0217] C12-8:C10eFAME

[0218]



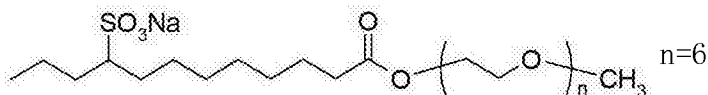
[0219] C12-9:C126EO eFAME

[0220]



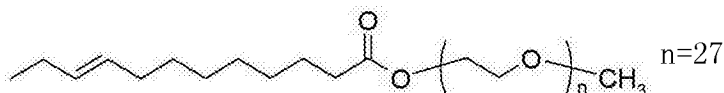
[0221] C12-10:C126EO eFAME 磺酸盐

[0222]



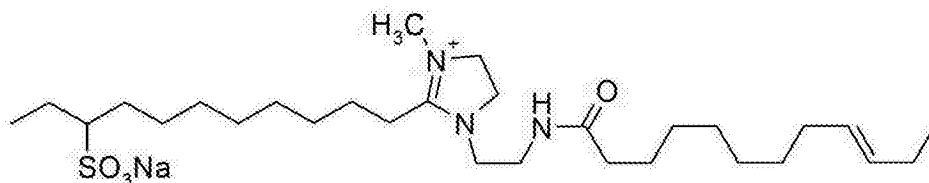
[0223] C12-11:C1227EO eFAME

[0224]



[0225] C12-14:C12DETA 季铵磺酸盐

[0226]



[0227] 将 9-十二烯酸甲酯(“C12-0,”273.3g)、DABCO (0.3450g)和 DETA (66.48g)装入圆底烧瓶,并对液体混合物用氮气喷射(175mL/分钟)。在大气压下 2 小时内将混合物加热至 100℃至 170℃。在 170℃下 4.5 小时后,施用真空(90mmHg),混合物再加热 6 小时。得到的馏出物(44.3g)包含约 2g 的 DETA。向反应器再加入 DETA (2g),持续在 170℃、400mm Hg 下加热 5 小时。在改进的真空下(50mmHg)下升温至 200℃。4 小时后没有馏出物。加入对甲苯磺酸(诱导环闭合形成咪唑啉,C12-12),将混合物再加热(200℃,50mmHg)22 小时。滴定分析显示环闭合率为 81%。

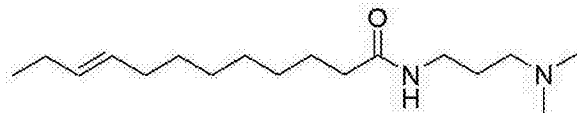
[0228] 将咪唑啉 C12-12 (212.1g)装入配备冷凝器、氮气入口、热电偶和添加烧瓶接口的烧瓶。将内容物加热至 80℃,经添加烧瓶加入 DMS (59.3g),目标高氯酸滴定度(PAT)值为 0.065。将温度升至 85℃,持续搅拌 1 小时。去除样品,滴定测定 PAT (结果:0.045)。加入异丙醇(30.4g),混合物搅拌 1 小时。产物为 DETA 季铵 C12-13。

[0229] 将 C12DETA 季铵(C12-13,126.1g)、IPA (126.1g)和叔丁基过氧苯甲酸盐(2.5g)装入圆底烧瓶。混合物加热至 75℃,将焦亚硫酸钠(37.5g)、亚硫酸钠(7.2g)、水(190.0g)和叔丁基过氧苯甲酸盐(1.2g)装入加料漏斗,然后滴加到反应混合物,将其在 75℃下维持

16 小时。经旋转蒸发去除 IPA。¹H NMR 图谱显示 75% 的转化率。通过加水将水分含量调节至 ~50%。(注意：上文所示的结构显示单一位点磺化,但技术人员理解至少一些产物是两个碳碳双键磺化的产物。)

[0230] C12-17:C12DMPA 酰胺

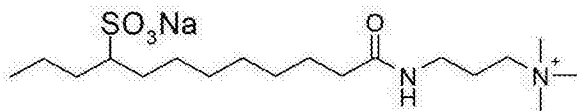
[0231]



[0232] 将 9-十二烯酸甲酯(“C12-0,”670g)装入圆底烧瓶。机械搅拌混合物,加入 DMPA (387g)。反应器配备 Dean-Stark 分离器,加入甲醇钠(30 重量% 溶液,11.2g)。1.5 小时内升温至 130℃,收集甲醇。回收 100g 馏出物后,升温至 140℃并保持 3 小时。¹H 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。1.5 小时内将温度缓慢升至 150℃,并在 150℃下维持 1 小时。产物酰胺基胺 C12-17 冷却至室温。胺值:202.1mg KOH/g;碘值:89.5g I₂/100g 样品;游离 DMPA:0.43%;可滴定的胺:100.3%。¹H NMR (CDCl₃), δ:5.4 (-CH=CH-);3.3 (-C(O)-NH-CH₂-);2.2 (-N(CH₃)₂)。

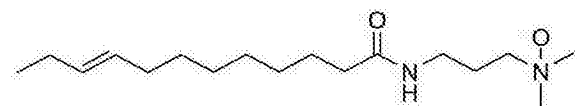
C12-19:C12DMPA 季铵磺酸盐

[0233]



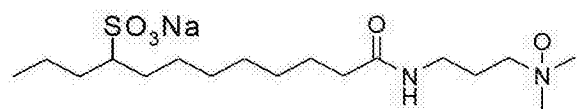
[0234] C12-20:C12DMPA A0

[0235]



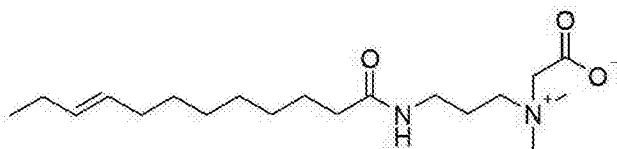
[0236] C12-21:C12DMPA A0 磺酸盐

[0237]



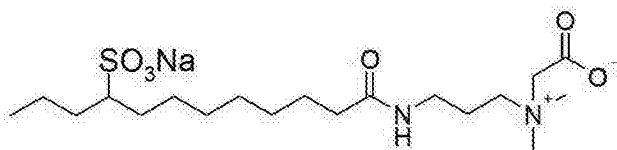
[0238] C12-22:C12DMPA 甜菜碱

[0239]



[0240] C12-23:C12DMPA 甜菜碱磺酸盐

[0241]

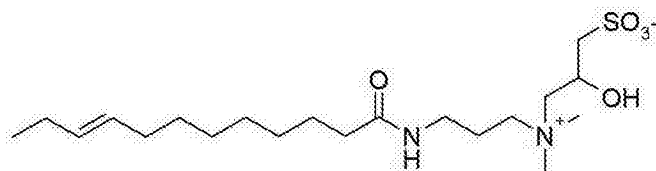


[0242] 将酰胺基胺 C12-17 (210g) 和水 (400g) 装入圆底烧瓶。加入一氯乙酸钠 (89g), 并将混合物加热至 80℃。采用 50%NaOH 水溶液将 pH 维持在 8 和 10 之间(使用 pH 试纸以 10% 水溶液测定 pH)。升温至 100℃并维持 4 小时。混合物冷却至室温过夜。加水 (100g) 稀释混合物, 将其再加热至 100℃达 4 小时。氯化物滴定显示 5.55% 的 NaCl (预期的是 5.62%)。冷却产物甜菜碱 C12-22 并分析: 水分: 62.13%; NaCl: 5.66%; 游离胺: 2.28%。¹H NMR (d_4 -MeOH), δ : 5.4 (-CH=CH-); 3.8 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3.2 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-)。

[0243] 甜菜碱 C12-22 (284.6g) 与水和亚硫酸钠 (33mg) 混合。以 0.5mL/分钟向溶液鼓入空气。随着在室温下搅拌, 每小时加入部分焦亚硫酸钠 (5.99g) 达 4 小时, 并将得到的溶液搅拌过夜。¹H NMR 显示 74% 的转化率。再加入焦亚硫酸钠 (2.39g), 并将反应搅拌过夜。¹H NMR 显示 77% 的转化率。分析产物磺酸盐 C12-23: 水分: 77.2%; Na₂SO₄: 1.6%; 游离亚硫酸氢盐: 10mg/L。

[0244] C12-24: C12DMA 磺基甜菜碱

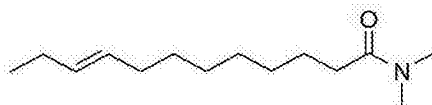
[0245]



[0246] 一般地, 采用酰胺基胺 C12-17 (105g)、焦亚硫酸钠 (39.6g)、水 (190g)、50%NaOH 水溶液(两份 0.6g) 和环氧氯丙烷 (37.8g) 进行用于制备磺基甜菜碱 C10-24 的步骤。反应在 80℃下持续 3.5 小时, 并将 pH(10% 水溶液)保持在 8.2 和 8.6 之间。3.5 小时后, 将混合物冷却至室温过夜。将混合物再加热至 80℃。2 小时后, pH 为 8.5, NaCl 水平为 6.36%。判断反应完成。混合物冷却至室温, 用 50%H₂SO₄将 pH 调节至 7.6。分析磺基甜菜碱产物 C12-24: NaCl: 6.34 重量%; 水分: 49.7%; 固体: 50.4%; 磺基甜菜碱活性物(通过固体-NaCl): 44.0%。一部分干燥的产物混合物的 ¹H NMR 分析证实了预期的结构。

[0247] C12-25: C12DMA 酰胺

[0248]

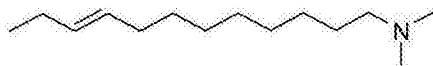


[0249] 将甲酯原料 C12-0 (900.0g, 4.22 摩尔) 装入圆底烧瓶, 将原料加热至 60℃。密封反应器, 并施加真空 0.5 小时以干燥原料和使原料脱气。反应器用氮气回填, 然后经注射器加入甲醇钠 (30g 的 30% 甲醇溶液)。建立静态真空 (-30" Hg), 然后经液面下汲取管缓慢加入二甲胺 ("DMA," 190.3g, 4.22 摩尔)。当压力平衡时, 反应器对顶端的氮气开放, 并将温度升至 70℃达 1.0 小时。将反应器冷却至室温, DMA 的添加中断。继续加热至 80℃, 经液面下喷射缓慢引入 DMA 并维持 2.0 小时。然后升温至 90℃并维持 1.0 小时。¹H NMR 图谱显示 >98% 的转化率。将混合物冷却至 75℃, 施用全真空分离甲醇和过量的 DMA。通过加入 50% 硫酸水溶液 (16.3g) 淬灭催化剂, 剧烈搅拌混合物 10 分钟。加入去离子水 (200mL), 并将所有的内容物转移至底部排出式的容器。去除水层。用 300mL、然后用 150mL 去离子水重复清洗。加入约 50mL 的 20%NaCl 溶液, 混合物放置过夜。去除较低的层, 将产物转移回反应器。产物加热至 75℃, 施用真空去除残余的水。在 120℃下通过真空蒸馏回收酰胺。在 135℃、

全真空下放置酰胺部分直到酯含量在 1% 以下。最终酯含量 :0.7%。收率 :875g (91.9%)。

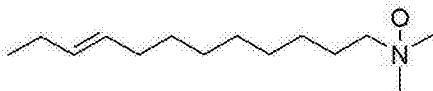
[0250] C12-26:C12 胺

[0251]



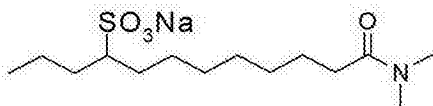
[0252] C12-28:C12 氧化胺

[0253]



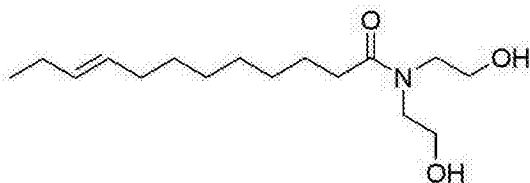
[0254] C12-29:C12DMA 酰胺磺酸盐

[0255]

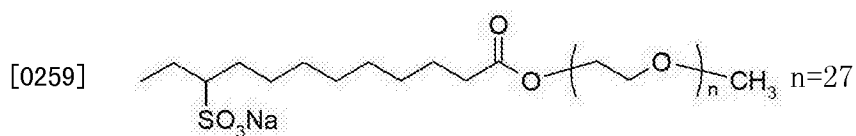


[0256] C12-31:C12DEA 酰胺

[0257]

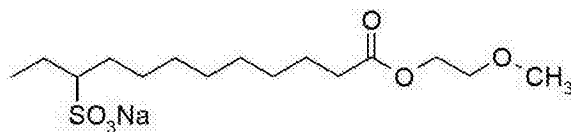


[0258] C12-32:C1227EO eFAME 磺酸盐



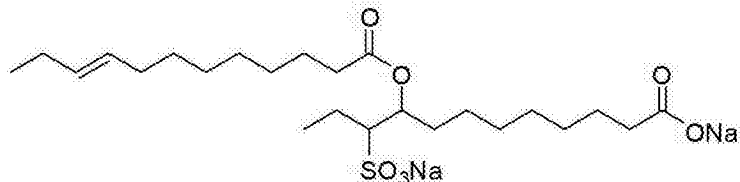
[0260] C12-33:C12eFAME 磺酸盐

[0261]



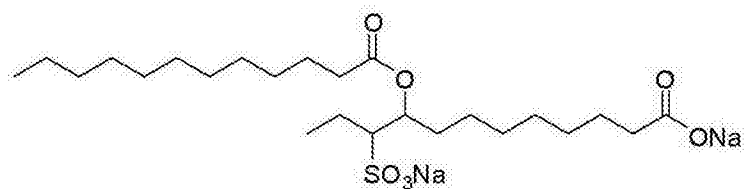
[0262] C12-34:C12UFA SLA

[0263]



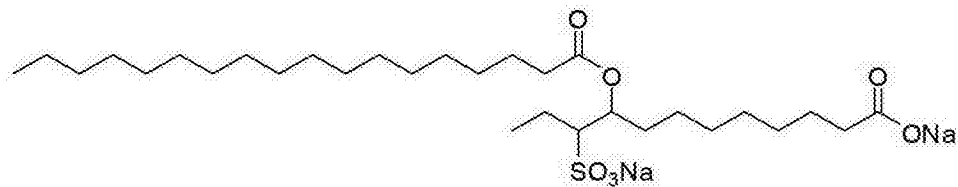
[0264] C12-35:C12UFA C12FA (80 :20) SLA

[0265]



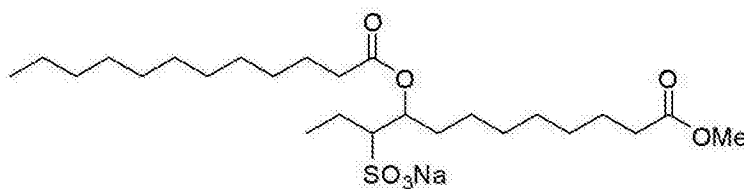
[0266] C12-36:C12UFA C18FA (80:20) SLA

[0267]



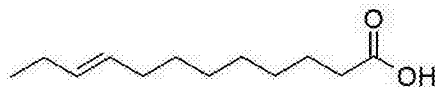
[0268] C12-37:C12UME C12FA (60:40) SLA

[0269]



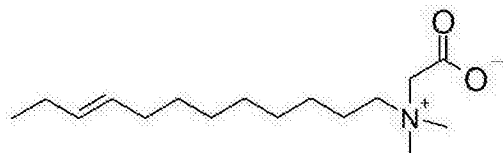
[0270] C12-39:C12 脂肪酸

[0271]



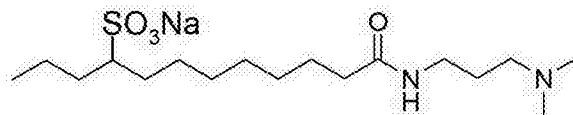
[0272] C12-40:C12 甜菜碱

[0273]



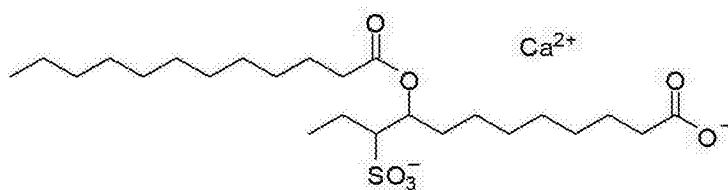
[0274] C12-42:C12DMPA 磺酸盐

[0275]



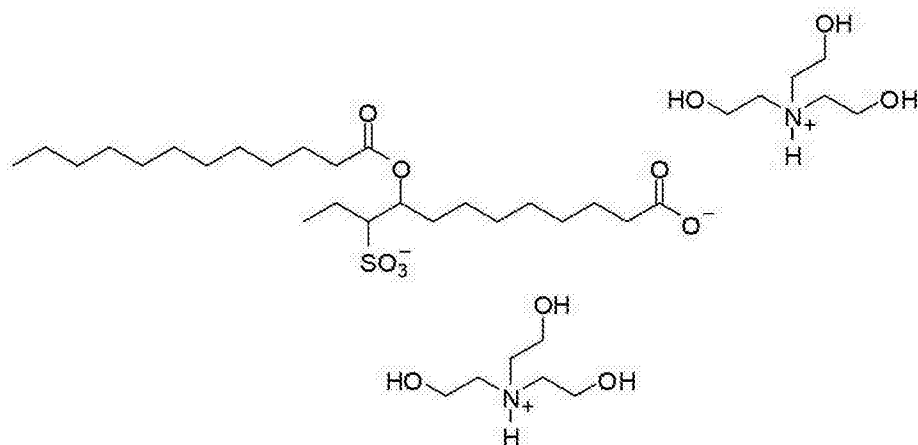
[0276] C12-43:C12UFA C12FA (80:20) SLA, Ca 盐

[0277]



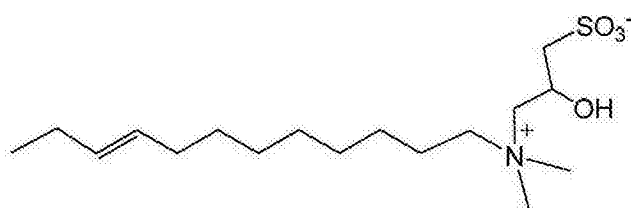
[0278] C12-44:C12UFA C12FA (80:20) SLA, TEA 盐

[0279]



[0280] C12-46:C12 磺基甜菜碱

[0281]



[0282] C12-47:C129EO eFAME



[0284] C12-48:C1211EO eFAME

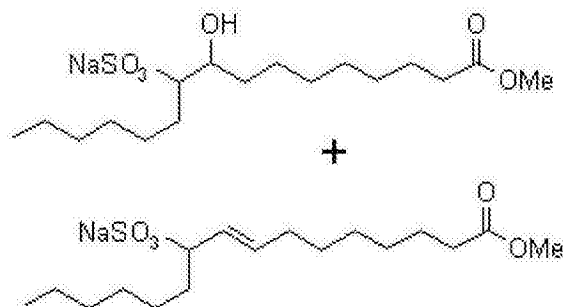


[0286] C12-49:C1215EO eFAME



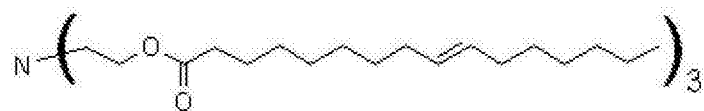
[0288] C16-1:C16 磺酸盐

[0289]



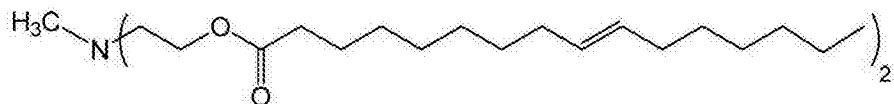
[0290] C16-4:C16TEA 酯

[0291]



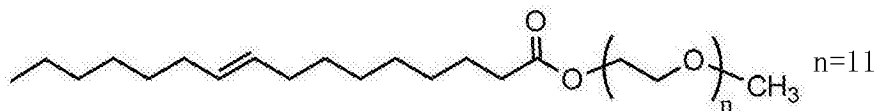
[0292] C16-6:C16MDEA 酯

[0293]



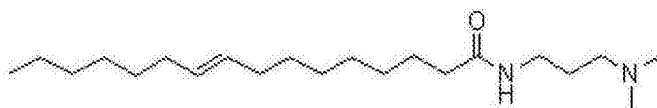
[0294] C16-8:C1611E0eFAME

[0295]



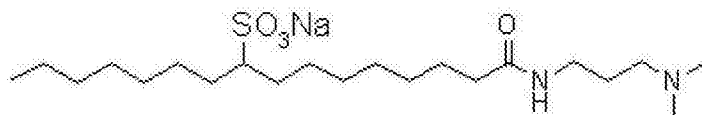
[0296] C16-9:C16DMPA 酰胺

[0297]



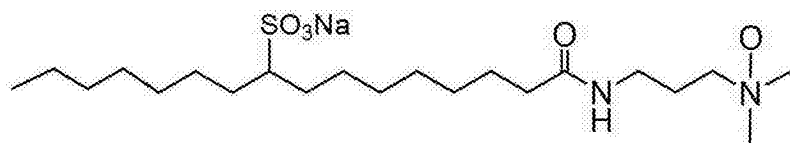
[0298] C16-11:C16DMPA 磺酸盐

[0299]



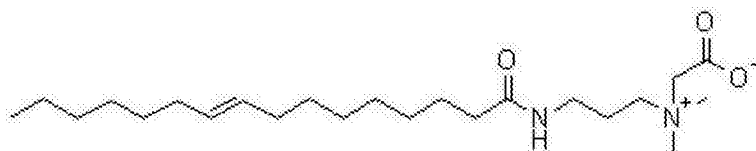
[0300] C16-12:C16DMPA 磺酸盐 A0

[0301]



[0302] C16-13:C16DMPA 甜菜碱

[0303]



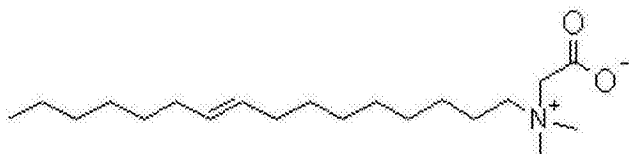
[0304] C16-15:C16 胺

[0305]



[0306] C16-16:C16 甜菜碱

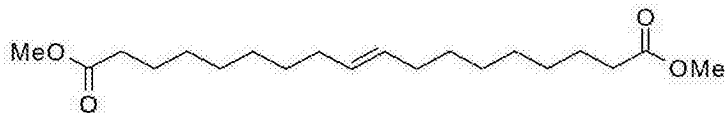
[0307]



[0308] 原料的合成

[0309] 9-十八碳烯 -1, 18-二酸二甲酯(“ Mix-0”或“C18-0”)的制备

[0310]



[0311] 将 9-十二碳烯酸甲酯的八个样品(每个 10.6g, 参见表 3)升温至 50° C, 并且用氩气脱气 30 分钟。将复分解催化剂([1, 3-双-(2, 4, 6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯化钨(3-甲基-2-丁烯亚基)-(三环己基膦), Materia 的产品)加入 9-十二碳烯酸甲酯(量显示于表 3 中)并施加真空以提供 <1mmHg 的压力。使反应混合物在所报导的时间内进行自复分解。气相色谱分析表明所制备的 9-十八碳烯-1, 18-二酸二甲酯具有如表 3 所报导的收率。“Mix-0”为来自反应混合物的 80:20 反式/顺式异构体混合物。结晶提供了全反式异构体原料, “C18-0”。

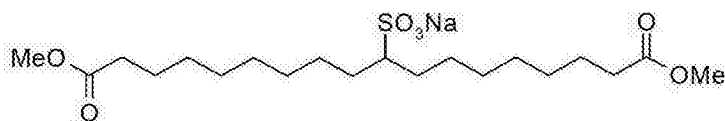
[0312]

表 3 9-十二烯酸甲酯的自复分解			
样品	催化剂装载量 (ppm 摩尔/摩尔) *	反应时间 (小时)	C18-0 (GC 面积%)
A	100	3	83.5
B	50	3	82.5
C	25	3	83.0
D	10	3	66.2
E	15	4	90.0
F	13	4	89.9
G	10	4	81.1
H	5	4	50.9
* ppm 摩尔催化剂/摩尔 9-十二烯酸甲酯			

[0313] 基于 C₁₈原料的测试化合物具有以下结构：

[0314] C18-1:C18 磺酸盐

[0315]



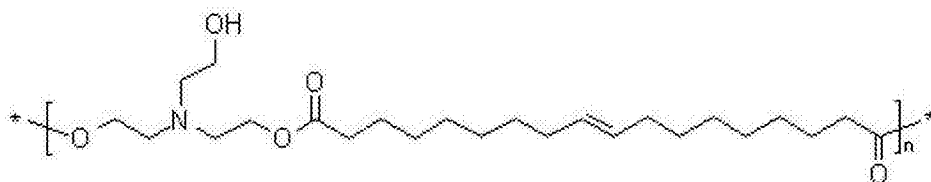
[0316] MIX-2:C18diIPA 酯(80 :20 反式 / 顺式)

[0317]



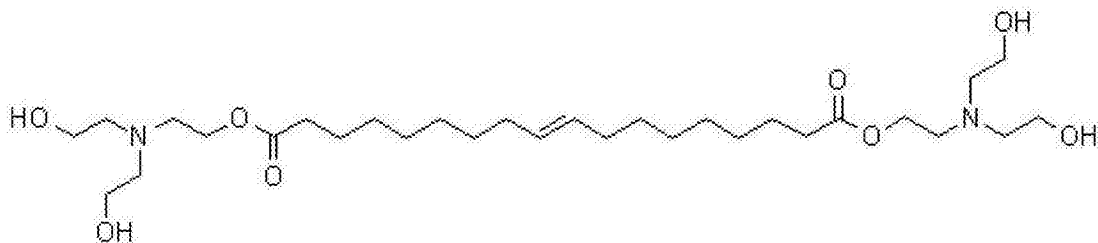
[0318] MIX-3:C18TEA 酯(2 :1) 混合物(80 :20 反式 / 顺式)

[0319]



[0320] MIX-5:C18TEA 酯(1:1)混合物(80:20 反式/顺式)

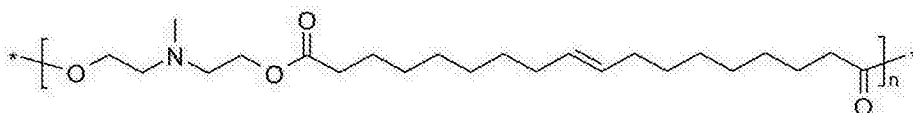
[0321]



[0322] C18-9:C18MDEA 酯(2:1)混合物(100% 反式)

[0323] MIX-9:C18MDEA 酯(2:1)混合物(80:20 反式/顺式)

[0324]



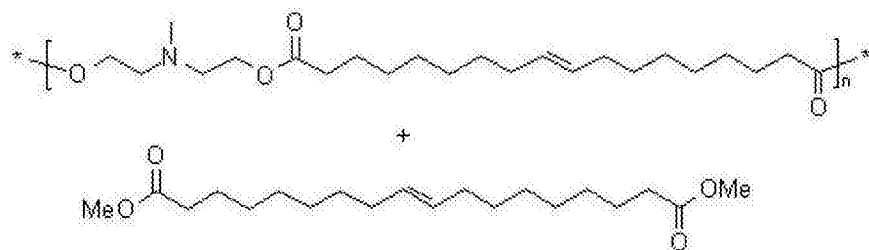
[0325] MIX-11:C18MDEA 酯(1:1)混合物(80:20 反式/顺式)

[0326]



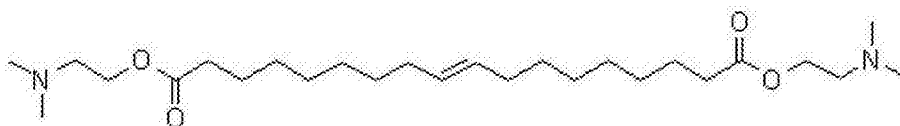
[0327] MIX-13:C18MDEA 酯(3:1)混合物(80:20 反式/顺式)

[0328]



[0329] MIX-15:C18diDMEA 酯(80:20 反式/顺式)

[0330]

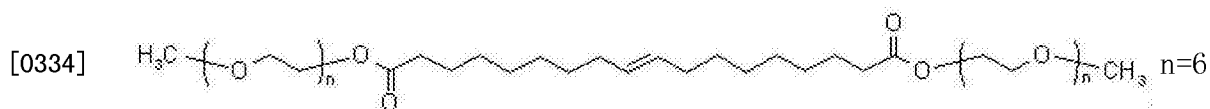


[0331] MIX-17:C18eFAME (80:20 反式/顺式)

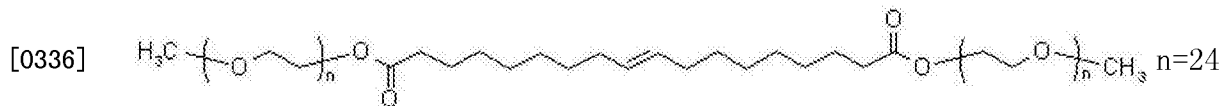
[0332]



[0333] MIX-18:C18eFAME (80 :20 反式 / 顺式)

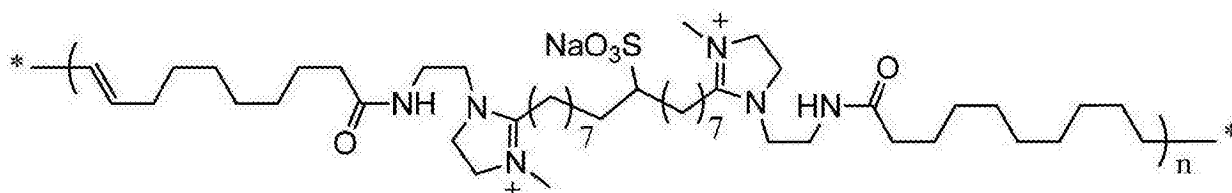


[0335] MIX-20:C18eFAME (80 :20 反式 / 顺式)



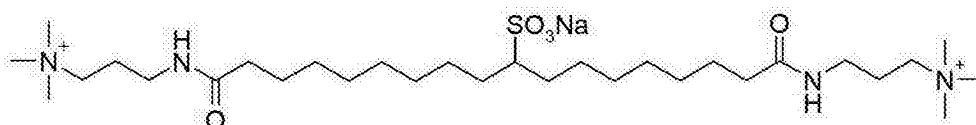
[0337] MIX-23:C18diDETA 二季铵磺酸盐

[0338]



[0339] C18-28:C18DiDMPA 二季铵磺酸盐

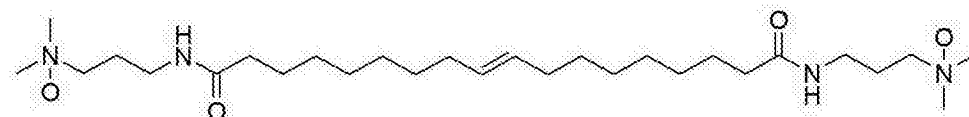
[0340]



[0341] C18-29:C18DiDMPA DiAO (100% 反式)

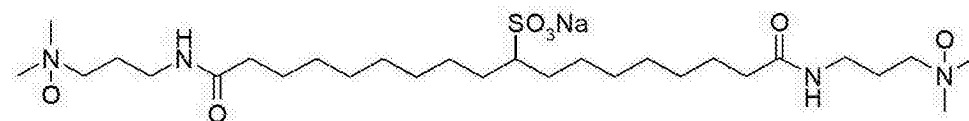
[0342] MIX-29:C18DiDMPA DiAO (80 :20 反式 / 顺式)

[0343]



[0344] C18-30:C18DiDMPA DiAO 磺酸盐

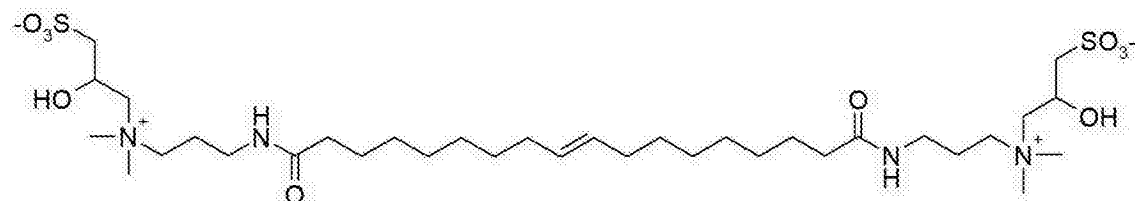
[0345]



[0346] C18-31:C18DiDMPA 二磺基甜菜碱 (100% 反式)

[0347] MIX-31:C18DiDMPA 二磺基甜菜碱 (80 :20 反式 / 顺式)

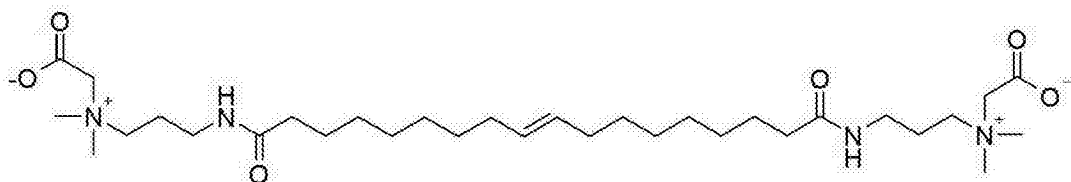
[0348]



[0349] C18-32:C18DiDMPA 二甜菜碱 (100% 反式)

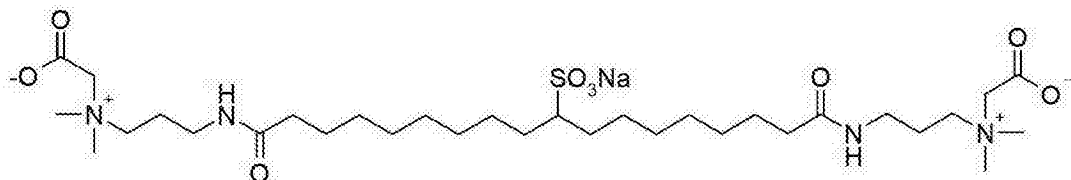
[0350] MIX-32:C18DiDMPA 二甜菜碱 (80 :20 反式 / 顺式)

[0351]



[0352] C18-33: C18DiDMPA 二甜菜碱磺酸盐

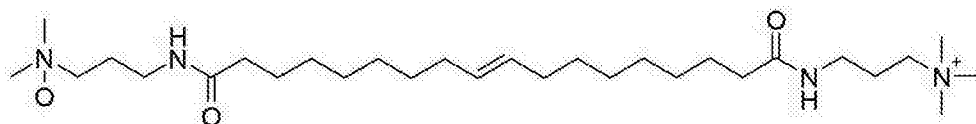
[0353]



[0354] C18-35: C18DiDMPA 季铵化合物 A0 (100% 反式)

[0355] MIX-35: C18DiDMPA 季铵化合物 A0 (80 :20 反式 / 顺式)

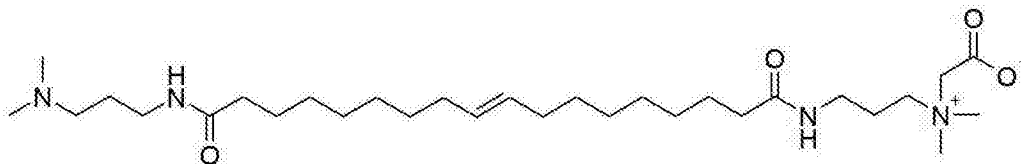
[0356]



[0357] C18-36: C18DiDMPA 单甜菜碱 (100% 反式)

[0358] MIX-36: C18DiDMPA 单甜菜碱 (80 :20 反式 / 顺式)

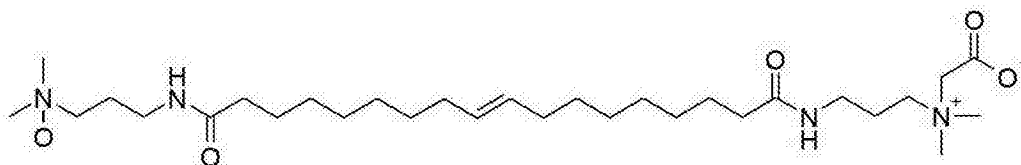
[0359]



[0360] C18-37: C18DiDMPA 甜菜碱 A0 (100% 反式)

[0361] MIX-37: C18DiDMPA 甜菜碱 A0 (80 :20 反式 / 顺式)

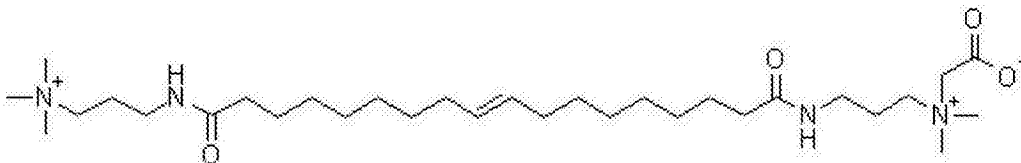
[0362]



[0363] C18-38: C18DiDMPA 甜菜碱季铵化合物 (100% 反式)

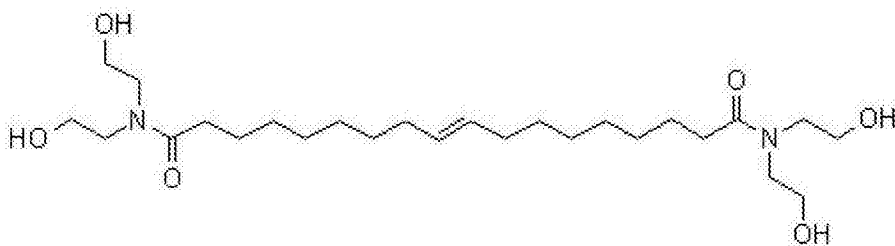
[0364] MIX-38: C18DiDMPA 甜菜碱季铵化合物 (80 :20 反式 / 顺式)

[0365]



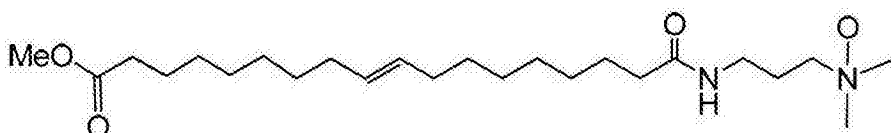
[0366] MIX-42: C18DiDEA 酰胺 (80 :20 反式 / 顺式)

[0367]



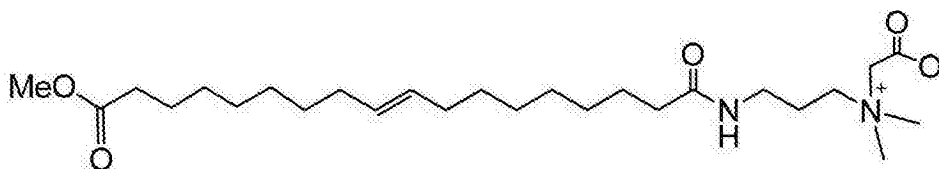
[0368] MIX-46: C18 酯 DMAPA A0 (80 :20 反式 -/ 顺式 -)

[0369]



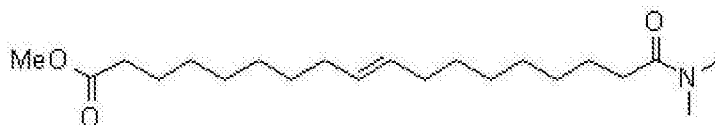
[0370] MIX-48: C18 酯 DMAPA 甜菜碱 (80:20 反式 / 顺式)

[0371]



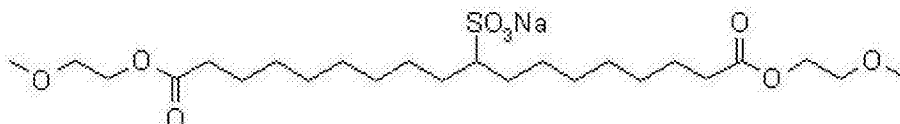
[0372] MIX-59: C18 酯 DMA (80:20 反式 / 顺式)

[0373]



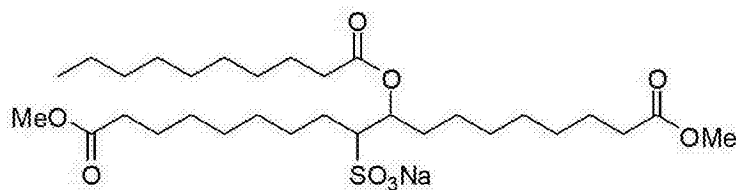
[0374] MIX-61: C18eFAME 磺酸盐

[0375]



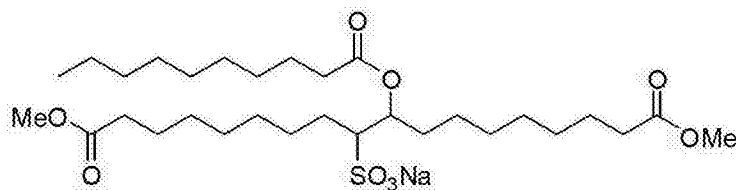
[0376] C18-63 :DBE C10FA (60 :40) SLA

[0377]



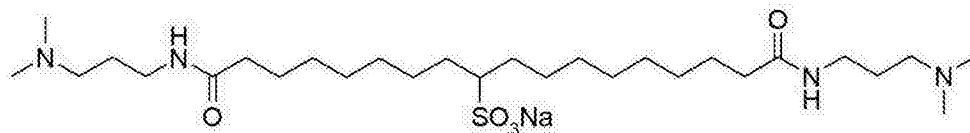
[0378] C18-64:DBE C10FA (75 :25) SLA

[0379]



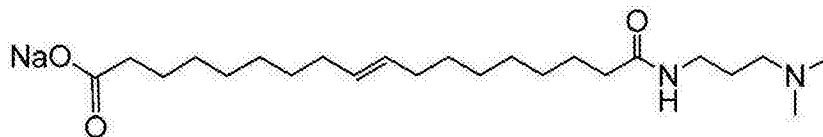
[0380] C18-68: C18DiDMAPA 酰胺磺酸盐

[0381]



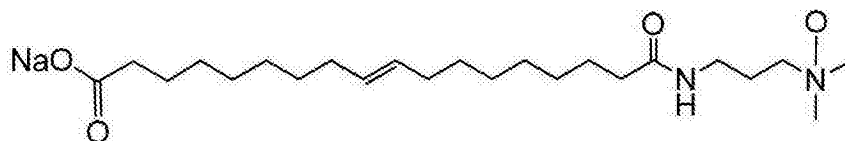
[0382] MIX-70:C18DMPA 羧酸盐 (80 :20 反式 / 顺式)

[0383]



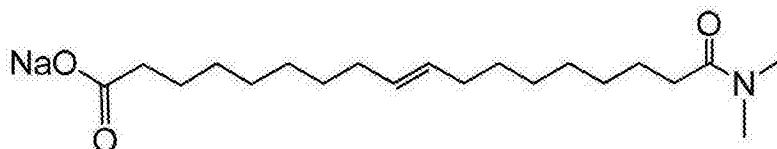
[0384] MIX-73:C18 羧酸盐 DMAPA A0 (80:20 反式 / 顺式)

[0385]



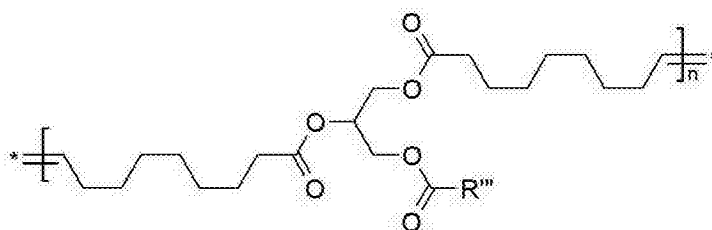
[0386] MIX-78:C18 羧酸盐 DMA 酰胺 (80 :20 反式 / 顺式)

[0387]



[0388] 基于豆油的改性的甘油三酯 (“MTG-0”)

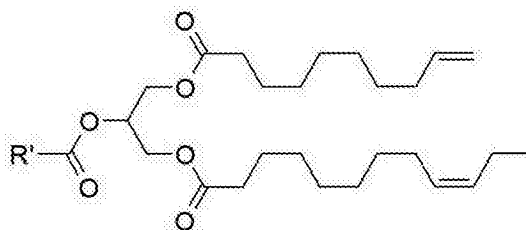
[0389]



[0390] 一般地,进行实施例 1A 和 1E 的步骤,除了去掉 1- 丁烯。

[0391] 来自豆油和 1- 丁烯 (“UTG-0”) 的交叉复分解的改性的甘油三酯

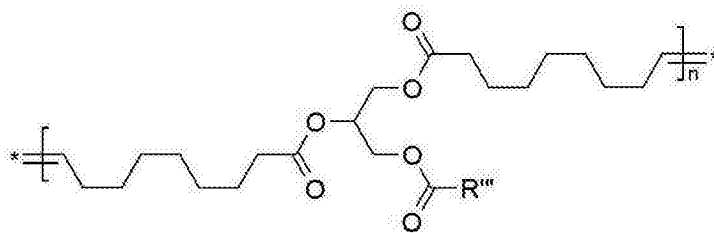
[0392]



[0393] 不饱和的甘油三酯(富含 C10 和 C12,还包含 C16 和 C18 饱和的)一般地,进行实施例 1A 和 1E 的步骤由豆油和 1- 丁烯生产 UTG-0。

[0394] 基于棕榈油的改性的甘油三酯 (“PMTG-0”)

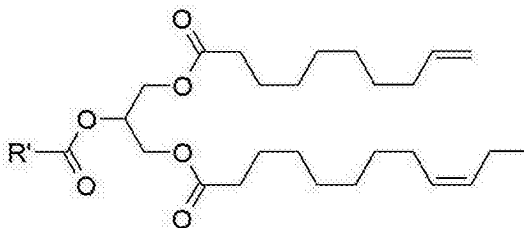
[0395]



[0396] 进行用于制备 UTG-0 的步骤,除了使用棕榈油替代豆油。

[0397] 由棕榈油和 1- 丁烯的交叉复分解的改性的甘油三酯 (“PUTG-0”)

[0398]

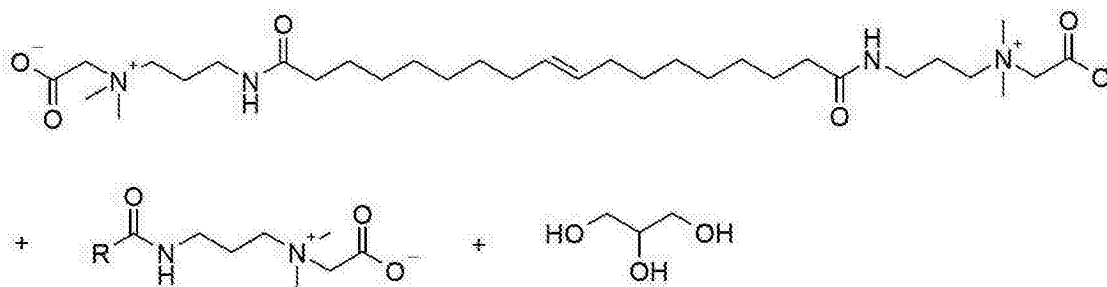


[0399] 不饱和的甘油三酯(富含 C₁₀和 C₁₂,还包含 C₁₆和 C₁₈饱和的) 进行用于制备 MTG-0 的步骤,除了使用棕榈油替代豆油。

[0400] MTG-0 原料衍生物

[0401] MTG-6:MTG DMAPA 甜菜碱混合物

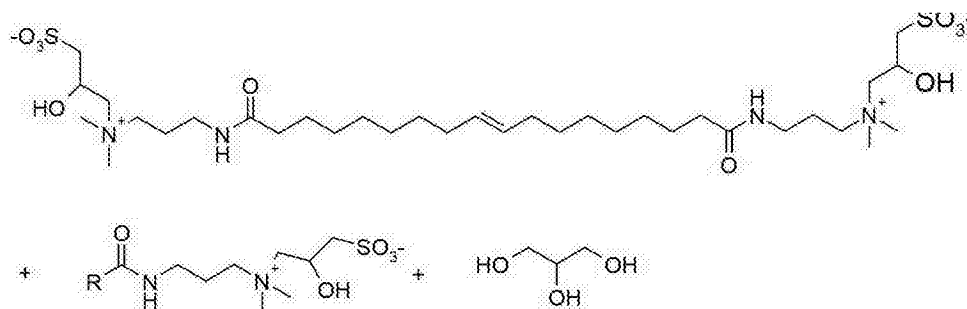
[0402]



[0403] R=C₁₆、C₁₈饱和 + 不饱和

[0404] MTG-11:MTG DMAPA 磺基甜菜碱

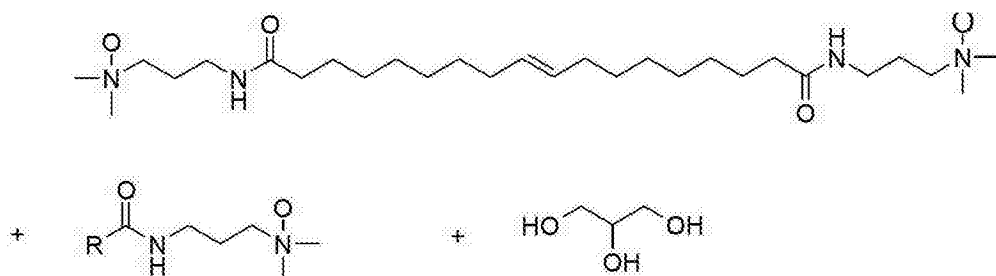
[0405]



[0406] R=C₁₆、C₁₈ 饱和 + 不饱和

[0407] MTG-12:MTG DMAPA AO

[0408]



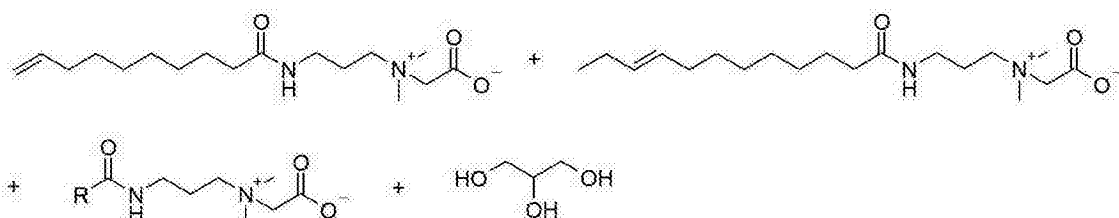
[0409] R=C16、C18 饱和 + 不饱和

[0410] 使用类似的步骤由 PMTG-0、UTG-0 和 PUTG-0 开始制备相应的产物。在以下表 4 中总结了由改性的甘油得到的产物。

[0411] PMTG 产物具有与 MTG 产物类似的结构。PUTG 产物具有下文显示的结构,UTG 产物具有与 PUTG 产物类似的结构。

[0412] PUTG-6:PUTG DMAPA 甜菜碱混合物

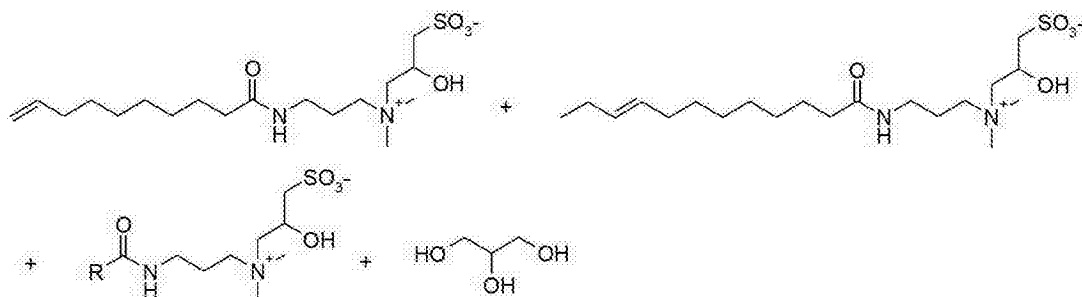
[0413]



[0414] R=C16、C18 饱和的

[0415] PUTG-11:PUTG DMAPA 磺基甜菜碱

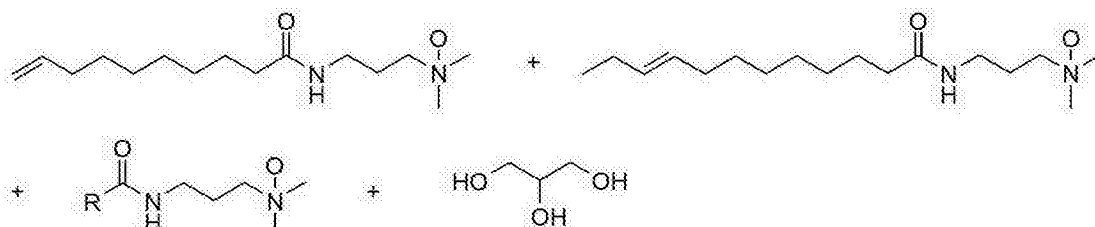
[0416]



[0417] R=C16、C18 饱和的

[0418] PUTG-12:PUTG DMAPA A0

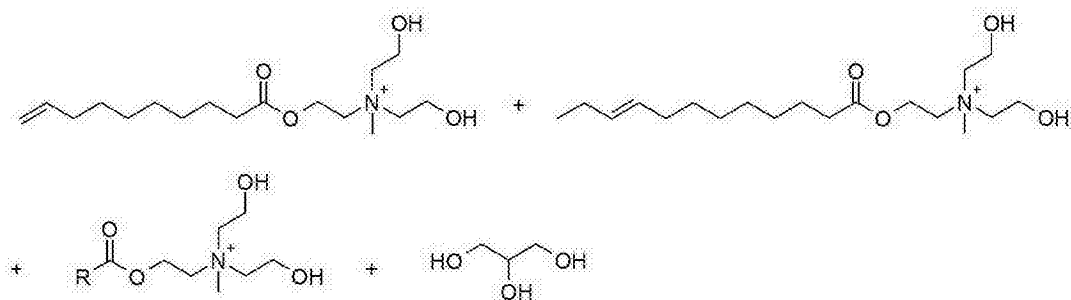
[0419]



[0420] R=C16、C18 饱和的

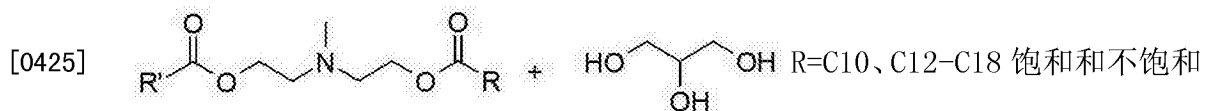
[0421] UTG-7:UTG TEA 酯(1:1)季铵

[0422]



[0423] R=C16、C18 饱和 + 不饱和

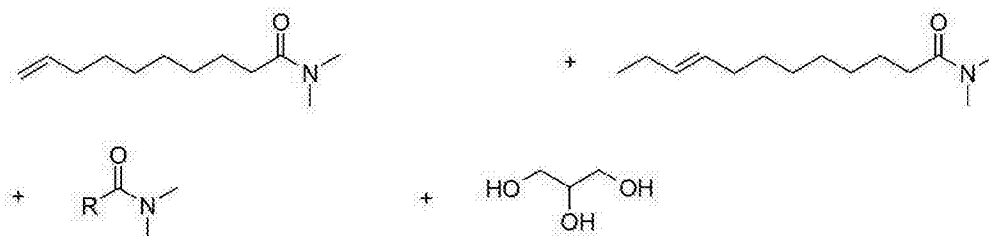
[0424] UTG-9:UTG MDEA 酯(2:1)



[0426] R' =C10、C12-C18 饱和和不饱和

[0427] UTG-15:UTG DMA 酰胺

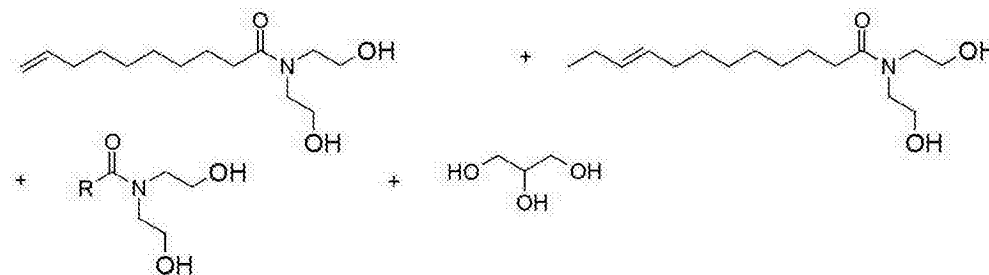
[0428]



[0429] R=C16、C18 饱和

[0430] UTG-16:UTG DEA 酰胺

[0431]



[0432] R=C16、C18 饱和

[0433] 一般地,进行用于制备 UTG-15 的步骤,除了使用二乙醇胺替代二甲胺。

[0434]

表 4 改性的甘油三酯产物的总结

	豆油		棕榈油	
	自复分解 MTG-0	交叉复分解 UTC-0	自复分解 PMTG-0	交叉 复分解 PUTG-0
DMAPA 甜菜碱混合物	MTG-6	UTC-6	PMTG-6	PUTG-6
DMAPA 磺基甜菜碱	MTG-11	UTC-11	PMTG-11	PUTG-11
DMAPA AO	MTG-12	UTC-12	PMTG-12	PUTG-12
UTG MDEA 酯 (2:1)		UTC-9		
UTG DMA 酰胺		UTC-15		
UTG DEA 酰胺		UTC-16		
UTG TEA 酯季铵化合物		UTC-7		

[0435] 硬表面清洁剂:水性脱脂剂

[0436] 该试验测量了清洁产品将油污(greasy dirt soil)从白色乙烯基瓷砖上去除的能力。试验是自动化的并且使用工业标准的加德纳直线式洗涤装置(Gardner Straight Line Washability Apparatus)。摄像机和受控制的照明用于采集清洁过程的现场录像。机器使用以已知量的试验产品润湿的海绵。当机器用海绵擦拭污染的瓷砖时,录像记录下结果,由所述结果测定清洁百分比。使用以 1:32 的比例用水稀释的试验制剂总共进行十次擦拭并且计算 1-10 次中的每一次的清洁度以提供产物清洁效率的数据图。根据是否为阴离子型、两性或非离子型将试验样品用作不同对照制剂的组分。

[0437] 阴离子型试验样品:

[0438] 由丙二醇正丙醚(4.0g)、丁基卡必醇(4.0g)、柠檬酸钠(4.0g)、**Bio-Soft[®]** EC-690 乙氧基化醇(1.0g, Stepan 产品)、试验样品(0.29g,如果是 100% 活性物质)、和去离子水制备中性可稀释的多用途清洁剂(至 100.0g 溶液)。在用于阴离子型试验的对照样品中,用**Stepanol[®]** WA-Extra PCK (十二烷基硫酸钠, Stepan, 1.0g, 标称 30% 的活性物质)代替试验样品。

[0439] 非离子型和两性试验样品:

[0440] 由丙二醇正丙醚(4.0g)、丁基卡必醇(4.0g)、柠檬酸钠(4.0g)、Stepanol WA-Extra PCK (十二烷基硫酸钠, 1.0g)、试验样品(0.90g,如果是 100% 活性物质)、和去离子水制备中性可稀释的多用途清洁剂(至 100.0g 溶液)。在用于非离子型 / 两性试验的对照样品中,用 Bio-Soft EC-690 (乙氧基化醇, 1.0g, 标称 90% 的活性物质)代替试验样品。

[0441] 污物组成(Gardner ASTM D4488-95 法):

[0442] 使用颗粒介质(50mg)和油介质(5滴)污染瓷砖。颗粒介质由(以重量份计)hyperhumus (39)、石蜡油(1)、废机油(1.5)、波特兰水泥(17.7)、二氧化硅 1 (8)、莫拉卡黑(1.5)、氧化铁(0.3)、带状黑粘土(18)、硬脂酸(2)和油酸(2)组成。油介质由煤油(12)、Stoddard 溶剂(12)、石蜡油(1)、SAE-10 机油(1)、J. M. Smucker Co. 的产品 **Crisco[®]** 起酥油(1)、橄榄油(3)、亚油酸(3)和角鲨烯(3)组成。

[0443]

表 5 用于 Gardner 直线可洗性测试的对照轮次					
	2、4、6、8 或 10 次擦拭后的平均清洁百分比				
	2	4	6	8	10
对照 1	52.4	59.0	62.5	62.8	63.9
对照 2	47.0	57.3	61.0	63.7	65.2
对照 3	54.6	61.4	64.3	68.4	72.2
对照 4	52.5	58.2	59.5	60.9	63.3
对照 5	50.8	59.2	63.9	65.3	67.1
对照 6	51.2	57.6	62.7	62.6	66.0
对照 7	52.3	56.0	61.5	64.3	65.0
对照 8	49.6	55.9	56.8	62.8	64.1
对照 9	55.5	61.5	66.0	65.9	68.4
对照 10	60.3	63.5	66.2	65.8	68.7
对照 11	53.0	61.0	63.6	64.6	66.2
对照 12	65.6	71.4	75.0	75.3	72.6
对照 13	67.6	72.6	76.0	76.3	76.5
对照 14	61.2	65.5	67.7	69.1	69.7
对照 15	59.7	63.6	64.5	69.5	69.5
对照 16	50.9	61.5	63.1	64.0	67.7
对照 17	54.7	63.7	64.6	66.1	69.6

[0444]

对照 18	62.2	67.6	70.4	71.7	71.7
对照 19	60.8	68.0	70.6	71.4	71.5
对照 20	65.0	70.7	72.2	73.7	74.0
对照 21	64.6	68.8	70.5	71.2	72.0
对照 22	51.3	57.7	61.5	64.1	68.0
对照 23	60.2	64.7	66.7	68.3	68.7
对照 24	52.8	61.6	63.3	64.9	65.7

[0445]

表 6 非离子/两性测试样品: 本发明的样品

样品	Con. #	化合物类别	平均清洁百分比					评价
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	高 EO 乙氧基化物	57.7	64.8	70.2	70.5	71.9	优异
C10-19	2	DMAPA 季铵磺酸盐	55.2	62.0	65.5	66.9	67.8	优异
C12-14	1	DETA 季铵磺酸盐	58.0	65.7	68.5	69.0	69.4	优异
C12-24	3	DMAPA 磺基甜菜碱	64.2	70.6	72.3	76.6	80.2	优异
UTG-11	4	DMAPA 磺基甜菜碱	63.3	65.3	69.1	69.9	70.5	优异
C10-9	5	中 EO 乙氧基化物	52.2	55.1	60.9	64.7	64.3	相等
C10-14	6	DETA 季铵磺酸盐	59.0	65.2	65.6	67.7	67.4	相等
C10-27	7	DEA 酰胺	53.9	56.0	58.4	62.0	65.2	相等
C10-39	6	氧化胺	47.4	56.8	60.4	59.8	61.9	相等
C10-41	6	甜菜碱	56.2	63.0	63.1	63.7	64.2	相等
C10-43	23	磺基甜菜碱	55.5	63.2	66.0	66.5	67.2	相等
C12-9	8	中 EO 乙氧基化物	48.8	54.8	59.4	59.8	61.4	相等
C12-11	9	高 EO 乙氧基化物	62.5	67.2	70.7	70.1	69.6	相等
C12-19	9	DMAPA 季铵磺酸盐	55.5	61.7	64.5	66.1	66.6	相等
C12-31	5	DEA 酰胺	57.3	64.2	67.1	69.0	69.6	相等
C12-46	23	磺基甜菜碱	56.6	61.2	63.5	64.6	65.3	相等
C12-49	4	中 EO 乙氧基化物	53.1	57.3	59.3	59.4	61.2	相等
C16-9	11	DMAPA 酰胺	48.0	53.9	60.1	62.2	64.7	相等
C16-13	19	DMAPA 甜菜碱	50.7	62.5	63.4	65.3	66.2	相等
Mix-3	19	TEA 酯	55.0	61.6	63.3	65.6	66.7	相等
Mix-5	4	TEA 酯	60.1	62.0	64.7	66.3	67.1	相等
Mix-15	18	DMEA 酯	47.0	60.9	62.8	64.3	65.5	相等
Mix-18	18	中-EO 乙氧基化物	57.8	61.8	62.3	63.4	66.2	相等
Mix-20	18	高-EOB 乙氧基化物	59.4	63.2	67.3	67.4	69.2	相等
Mix-23	20	diDETA 二季铵磺酸盐	58.9	68.2	69.0	71.0	71.2	相等
Mix-32	11	diMAPA 二甜菜碱	49.6	58.1	59.4	62.1	65.5	相等
C18-36	8	diMAPA 单甜菜碱	50.2	57.3	59.9	65.5	67.8	相等
Mix-36	11	diMAPA 单甜菜碱	40.1	53.7	58.4	60.4	63.6	相等
C18-37	8	diMAPA 甜菜碱/AO	54.2	60.1	62.4	63.9	66.6	相等
Mix-37	4	diMAPA 甜菜碱/AO	57.4	61.6	62.9	64.6	65.5	相等
Mix-38	18	diMAPA 甜菜碱季铵	44.5	57.1	62.4	66.0	67.8	相等
Mix-42	18	diDEA 酰胺	65.6	66.6	70.8	71.5	73.3	相等

[0446]

Mix-48	21	DMAPA 甜菜碱酯	55.3	62.6	63.9	65.7	65.9	相等
Mix-73	21	DMAPA AO 羧酸盐	55.6	60.6	61.8	62.9	64.2	相等
PUTG-11	7	DMAPA 磺基甜菜碱	53.9	60.5	62.2	66.4	67.1	相等
MTG-6	10	DMAPA 甜菜碱	62.8	66.7	68.7	70.2	72.7	相等
MTG-11	7	DMAPA 磺基甜菜碱	49.9	54.5	54.7	58.8	61.2	相等
UTG-6	11	DMAPA 甜菜碱	51.9	60.1	61.9	62.8	63.3	相等
UTG-7	4	TEA 酯季铵	59.5	62.7	63.7	66.0	66.4	相等
UTG-12	4	DMAPA 氧化胺	43.3	51.2	54.3	55.0	57.4	相等

[0447]

表 7 非离子/两性测试样品: 对比实施例								
样品	Con. #	化合物类别	平均清洁百分比					评价
			2	4	6	8	10	
C10-20	10	DMAPA 氧化胺	59.0	61.7	62.2	61.8	63.9	差
C10-22	12	DMAPA 甜菜碱	57.3	63.9	66.6	68.8	72.2	差
C10-24	13	DMAPA 磺基甜菜碱	53.7	56.0	63.2	65.3	64.4	差
C12-20	3	DMAPA 氧化胺	30.2	35.9	39.1	42.7	46.1	差
C12-22	13	DMAPA 甜菜碱	47.5	55.2	58.1	61.6	66.4	差
C12-28	14	氧化胺	27.7	38.6	42.7	46.7	47.9	差
C12-40	14	甜菜碱	36.9	43.8	49.9	50.6	52.9	差
C12-47	4	中 EO 乙氧基化物	40.5	44.7	45.2	46.0	46.2	差
C12-48	4	中 EO 乙氧基化物	38.7	47.0	48.1	48.1	48.3	差
C16-8	11	中 EO 乙氧基化物	34.9	40.3	42.0	42.8	43.3	差
C16-16	20	甜菜碱	58.1	60.4	62.2	62.9	63.4	差
C18-29	15	diDMAPA 氧化胺	38.5	42.8	49.9	51.0	51.4	差
Mix-29	22	diDMAPA 氧化胺	41.6	49.7	51.6	53.5	56.6	差
C18-31	15	diDMAPA 二磺基甜菜碱	45.2	50.1	52.3	53.3	53.3	差
Mix-31	22	diDMAPA 二磺基甜菜碱	45.6	53.8	57.5	59.2	59.6	差
C18-32	15	diDMAPA 二甜菜碱	48.9	56.9	58.9	60.3	61.9	差
C18-35	15	diDMAPA 季铵 AO	39.0	48.4	52.4	55.2	57.4	差
Mix-35	11	diDMAPA 季铵 AO	36.0	43.0	49.2	52.0	56.2	差
C18-38	17	diDMAPA 季铵甜菜碱	34.4	46.4	52.5	57.7	59.4	差
Mix-46	21	酯 DMAPA AO	38.0	49.9	53.0	54.2	57.0	差
Mix-70	21	DMAPA 羧酸盐	42.2	53.4	55.8	56.2	57.6	差
Mix-78	20	DMA 酰胺羧酸盐	58.4	60.4	60.7	62.0	61.6	差
PMTG-6	3	DMAPA 甜菜碱	51.7	55.8	56.6	57.6	60.0	差
PMTG-11	3	DMAPA 磺基甜菜碱	49.0	52.1	55.4	61.7	62.1	差
PMTG-12	3	DMAPA 氧化胺	34.8	40.3	44.4	48.0	49.8	差
PUTG-6	3	DMAPA 甜菜碱	44.4	50.5	52.9	55.9	57.0	差
PUTG-12	7	DMAPA 氧化胺	42.7	46.4	48.0	53.0	56.0	差
MTG-12	7	DMAPA 氧化胺	42.7	47.6	51.9	54.5	56.1	差

[0448] 如表 6 和 7 中的结果证实的, 当在 Gardner 直线可洗性测试中作为非离子或两性溶剂被测试时, 预测哪一类化合物将表现出至少良好的性能是不容易的。例如, DMAPA 磺基甜菜碱 C12-24 取得了优的评价, 但是其它 DMAPA 磺基甜菜碱(C10-24 和 PMTG-11) 在测试中表现差。尽管 C10-22 通过最后一次过程达到了与对照相等的清洁水平, 但是其在前 6 次过程中较差, 所以被评价为差。

[0449]

表 8 阴离子测试样品: 本发明的实施例								
样品	Con. #	化合物类别	平均清洁百分比					评价
			2	4	6	8	10	
C10-33	1	磺基交内酯	52.6	58.8	67.6	69.2	69.9	优异
C12-23	2	DMAPA 甜菜碱磺酸盐	55.7	61.5	64.8	67.4	70.1	优异
C10-1	10	磺酸盐	61.8	65.6	68.0	68.7	70.5	相等
C10-10	16	中 EO 乙氧磺酸盐	49.9	57.5	59.7	61.0	62.6	相等
C10-21	3	DMAPA AO 磺酸盐	51.1	56.4	57.4	63.3	65.9	相等
C10-26	3	DMA 酰胺磺酸盐	53.2	57.0	61.7	65.4	66.9	相等
C10-29	16	低 EO 乙氧磺酸盐	54.4	61.6	63.1	65.6	67.9	相等
C10-30	6	高 EO 乙氧磺酸盐	58.8	63.6	68.3	68.8	70.6	相等
C10-34	3	磺基交内酯	50.9	54.0	58.5	60.5	64.6	相等
C10-35	5	磺基交内酯	56.0	63.1	66.5	68.0	71.0	相等
C10-37	16	DMA 酰胺磺酸盐	56.1	59.6	66.0	67.9	69.1	相等
C12-1	16	磺酸盐	52.6	60.9	62.6	65.5	68.0	相等
C12-10	6	中 EO 乙氧磺酸盐	57.1	61.2	66.6	66.0	66.8	相等
C12-21	11	DMAPA AO 磺酸盐	58.2	63.9	63.7	64.2	65.3	相等
C12-34	8	磺基交内酯	52.2	59.4	61.3	63.8	65.3	相等
C12-35	9	磺基交内酯	57.1	64.8	68.2	70.5	72.5	相等
C12-36	9	磺基交内酯	58.2	62.0	68.0	70.9	72.2	相等
C12-37	9	磺基交内酯	56.3	65.8	68.3	71.1	72.3	相等
C12-42	11	DMAPA 磺酸盐	54.5	60.2	61.5	63.5	65.3	相等
C12-43	24	磺基交内酯	57.8	62.6	64.3	64.9	66.2	相等
C12-44	24	磺基交内酯	58.6	62.9	64.4	65.6	67.0	相等
C16-1	20	磺酸盐	62.7	69.2	69.4	70.2	70.2	相等
C16-12	20	DMAPA AO 磺酸盐	65.7	69.7	70.3	71.0	71.0	相等
C18-1	15	磺酸盐	52.7	59.2	59.6	62.1	64.0	相等

[0450]

C18-28	17	DMAPA 二季铵磺酸盐	52.2	61.1	64.3	67.6	69.2	相等
C18-30	17	diDMPA A0 磺酸盐	55.3	59.2	64.1	65.9	66.2	相等
C18-33	17	DMPA 二甜菜碱磺酸盐	58.7	63.3	66.2	67.6	68.1	相等
Mix-61	21	低 EO 乙氧磺酸盐	58.8	62.5	64.8	65.0	65.5	相等
C18-63	17	磺基交内酯	52.4	55.3	64.2	66.0	66.9	相等
C18-64	17	磺基交内酯	52.2	62.0	64.6	65.6	67.0	相等
C18-68	17	diDMPA 磺酸盐	53.9	63.3	66.8	67.6	70.0	相等

[0451]

表 9 阴离子测试样品: 对比实施例								
样品	Con. #	化合物类别	平均清洁百分比					评价
			2	4	6	8	10	
C10-23	13	DMPA 甜菜碱磺酸盐	56.1	59.7	61.3	64.8	68.0	差
C10-32	13	磺基交内酯	54.2	60.4	63.5	67.0	67.2	差
C12-29	14	DMA 酰胺磺酸盐	50.0	53.4	56.2	58.5	59.4	差
C12-32	14	高 EO 乙氧磺酸盐	42.3	49.9	51.5	53.2	53.5	差
C12-33	14	低 EO 乙氧磺酸盐	46.9	55.3	57.1	58.4	59.5	差
C16-11	11	DMPA 磺酸盐	28.8	32.7	34.9	37.1	37.2	差

[0452] 如表 8 和 9 中的结果证实的, 当在 Gardner 直线可洗性测试中作为阴离子溶剂被测试时, 预测哪一类化合物将表现出至少良好的性能是不容易的。例如, 高 EO 乙氧基化物磺酸盐 C10-30 取得了优的评价, 但是 C12-32, 另一种高 EO 乙氧基化物磺酸盐在测试中表现差。类似地, DMA 酰胺磺酸盐 C10-37 取得了好的评价, 但是 DMA 酰胺磺酸盐 C12-29 被证明是差的。

[0453] 工业脱酯剂制剂

[0454] 该测试测定溶剂清洁白色乙烯瓷片油腻污垢的能力。污泥与 Gardner ASTM D4488-95A5 方法中使用的相同, 仅是用刷子施用到瓷片。测试包括将一滴测试溶剂置于弄脏的瓷片上, 等候 10 秒(纯样品)或 30 秒(稀释的), 然后在第一滴附近加上第二滴, 等候预定的时间, 加入第三滴等。几分钟后, 停止滴加并清洗瓷片, 照相, 相对于纯对照和在稀释的制剂中的对照判断清洁度。

[0455] 将纯样品与 **Steposol**[®] M8-10、N、N-二甲基癸酰胺和 N、N-二甲基辛酰胺的混合物, Stepan 的产品进行对比测试。

[0456] 稀释的样品由测试活性物(5.0g)、**Ammonyx**[®] LMD0 (月桂酰胺丙基氧化胺, Stepan 的产品, 10.0g) 和去离子水(足量至 100g) 制备。用于稀释样品的对照以 Stepasol M8-10 (5.0g) 替换活性测试物。

[0457] 结果出现在表 10 中。由豆油的复分解得到的 C₁₀-C₁₂酰胺优于所有的其它作为去污溶剂的被测试的原料。

[0458] 如表 10 中的结果证实的, 当作为基于溶剂的脱酯剂被测试时, 预测哪一类化合

物将表现出甚至良好的性能是不容易的。例如, DMA 酰胺 C10-25 取得了优异的评价,但是 DMAPA 酰胺 C10-17 和 C12-17 以及其它基于 DEA 或 DMA 的酰胺,包括 UTG-15 和 UTG-16 在测试中表现差。

[0459]

表 10 作为工业脱酯剂的溶剂的性能			
样品	组合物类型	纯的	稀释的
本发明的实施例			
C10-25	DMA 酰胺	优异	优异
C12-25	DMA 酰胺	相等	优异
对比实施例			
C10-0	不饱和甲酯	差	差
C10-6	DMEA 酯	差	差
C10-8	低 EO 乙氧基化物	差	差
C10-17	DMAPA 酰胺	差	差
C10-38	胺	差	差
C12-0	不饱和的甲酯	差	差
C12-4	MDEA 酯	差	差
C12-6	DMEA 酯	差	差
C12-8	低 EO 乙氧基化物	差	差
C12-17	DMAPA 酰胺	差	差
C12-26	胺	差	差
C12-39	脂肪酸	差	差
C16-0	不饱和的甲酯	差	差
C16-4	TEA 酯	差	差
C16-6	MDEA 酯	差	差
C16-14	DMA 酰胺	差	差
C16-15	胺	差	差

[0460]

Mix-2	IPA 酯	差	差
C18-9	MDEA 酯	差	差
Mix-9	MDEA 酯	差	差
Mix-11	MDEA 酯	差	差
Mix-13	MDEA 酯	差	差
Mix-17	低 EO 乙氧基化物	差	差
Mix-59	DMA 酯	差	差
UTG-9	MDEA 酯	差	差
UTG-15	DMA 酰胺	差	差
UTG-16	DEA 酰胺	差	差

[0461] 之前的实施例仅意味着举例说明。以下权利要求限定本发明。