



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102338.0

[51]Int.Cl⁵

C07C309 / 17

[45]授权公告日 1995 年 1 月 4 日

[24]颁证日 94.10.23

[21]申请号 91102338.0

[22]申请日 91.4.12

[30]优先权

[32]90.4.14 [33]DE[31]P4012106.2

[73]专利权人 亨克尔两合股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 伯恩德·费伯里 乌尔里克·克拉佐

沃夫冈·彻米特 冈特·克雷弗尔德

C07C303 / 06

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事

C07C 67 / 56

代理人 侯天军

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 淡色洗涤活性 α -脂族磺酸低级烷酯-盐
类的制备方法

[57]摘要

在磺化阶段加入羧基化合物及不饱和化合物含量
低的脂肪酸酯,通过磺化脂肪酸低级烷酯,接着进行
加工,即可得到淡色的酯磺酸盐。

权利要求书

1.通过用气态三氧化硫磺化脂肪酸低级烷基酯并进行后处理来制备淡色洗涤活性的 α -脂族磺酸低级烷基酯盐的方法,其特征在于在磺化阶段使用脂肪酸低级烷基酯,所述脂肪酸低级烷基酯通过在a1)无机酸或其与甘油的偏酯存在下蒸馏,a2)在已知的氢化催化剂存在下硬化,和/或a3)利用无机固体吸附,已将其a)羰基化合物含量和b)不饱和化合物含量事先分别降低到小于0.1wt.%,以脂肪酸低级烷基酯为基准。

2.按权利要求1所述的方法,其特征是,在蒸馏阶段加入浓度为0.05至0.5wt.%(以脂肪酸低级烷基酯为基准)的无机酸。

3.按权利要求1和2所述的方法,其特征是,加入磷酸、次磷酸和硼酸及其与甘油生成的偏酯作为无机酸。

4.按权利要求1所述的方法,其特征是,在吸附阶段加入浓度为10至150wt.%(以脂肪酸低级烷基酯为基准)的无机固体物。

5.按权利要求1所述的方法,其特征是,加入氧化铝、二氧化钛、氧化镁和硅胶作为无机固体物。

6.按权利要求1、4和5所述的方法,其特征是,在吸附阶段加入粒度为0.03至0.3mm的无机固体物。

7.按权利要求1、4和5所述的方法,其特征是,在吸附阶段向脂肪酸低级烷基酯中掺入无机固体物,在一种保护气氛下,使该混合物在0.5至5小时时间内搅拌加热到40至80℃,接着用机械方法再分离出无机固体物。

8.按权利要求1所述的方法,其特征是,在150至220℃的温度和5至50巴和0.5至2wt.%(以脂肪酸酯为基准)市售常见的镍催化剂存在下进行硬化。

9.按权利要求1、4和5所述的方法,其特征是,在磺化阶段加入6至22个碳原子的脂肪酸与1至4个碳原子的醇生成的酯。

10.按权利要求9所述的方法,其特征是,在磺化阶段加入8至18个碳原子的脂肪酸的甲酯。

11.按权利要求1、4和5所述的方法,其特征是,在磺化阶段加入脂肪酸低级烷基酯,该脂肪酸酯

通过裂解天然油和脂,用再浸渍法净化得到的脂肪酸,并用甲醇进行酯化而制得。

本发明的对象是一种通过预处理脂肪酸低级烷基酯,与气体三氧化硫反应,并进行后处理来制备淡色洗涤活性 α -脂族磺酸低级烷基酯-盐类的方法。

长期以来,磺化脂肪酸低级烷基酯来制备 α -脂族磺酸低级烷基酯-盐类(以下称为“酯磺酸盐”)的方法就已公知[J. Am. Oil. Chem. Soc. 39, 490 (1962)]。用植物或动物脂和/或油作为工业原料,通过脂肪分解并接着用低级醇进行酯化,或者通过使天然甘油三酸酯与低级醇反应,由此制备脂肪酸低级烷基酯。生成的脂肪酸低级烷基酯为混合物,根据天然原料的不同来源,该混合物含有带6至22个碳原子的脂肪酸的酯。按照公知的方法,例如德国专利申请DE-A-1248645和DE-A-1179931所述的方法,用气体三氧化硫磺化这种类型的工作脂肪酸低级烷基酯。由此产生多少有点变色的酸性粗产物,对其进行漂白,并在pH值为6至7的条件下中和,即转化成相应的 α -脂族磺酸低级烷基酯-盐类。以这种形式制成的酯磺酸盐作为表面活性物质,对于制备洗涤剂和干洗剂具有重要意义。

尽管选用了最佳的磺化条件,在制备酯磺酸盐时却往往得到深色产物,其颜色在常见的漂白过程中不能变白或不能充分漂白。这种产物的缺点是,在1cm的球管和水中的洗涤活性物质为5%(重量)的浓度条件下测定,其漂白后的Klett色值(Klettfarbzahl为30以上。从美学观点考虑,这种类型的酯磺酸盐不能用于制备洗涤剂和干洗剂。

过去,也不乏开发制造淡色酯磺酸盐可靠方法方面的尝试。

按照德国专利申请DE-A-1246718的理论,制备淡色酯磺酸盐必不可少的条件是,在磺化阶段仅仅使用那些不饱和化合物含量不超过0.1至0.5%(重量)的脂肪酸酯。但工业应用表明,即使用不饱和化合物含量为0.1至0.3%(重量)的脂肪酸低级烷基酯也能造成酯磺酸盐的颜色质量不令人满意。

为了改善色质,德国专利说明书DE-C-1262265建议,使脂肪酸低级烷基酯和至少

25% (重量) 烷基苯形成的混合物与三氧化硫共同进行反应。但这种途径只会产生阴离子表面活性剂混合物, 除了酯磺酸盐之外, 它还含有烷基苯磺酸盐。

由德国专利申请 DE-A-1443995 可知, 若在磺化时将反应率限制到大约 90%, 可以得到色泽良好的酯磺酸盐。然而, 磺化率低的酯磺酸盐在通过喷雾来制备粉末洗涤剂时会出现问题, 因为根据经验, 加工这些产物时会出现很强的卷流 (Plum-ing)。

欧洲专利说明书 EP-B-0054724 终于公开了一种制备淡色酯磺酸盐的方法, 其中在磺化阶段使用的脂肪酸酯, 其脂肪酸甘油酯含量事先已通过蒸馏降低到 0.3 至 0.5% (重量) 的数值。但其工业应用表明, 为了可靠地制备淡色酯磺酸盐而不依赖于原料和其预处理, 光这种措施本身是远远不够的。

因此, 本发明的目的在于, 开发一种制备淡色洗涤活性 α -脂族磺酸低级烷酯-盐类的改进的方法, 它不具有所述的缺点。

本发明的对象是一种通过用气体三氧化硫磺化脂肪酸低级烷酯和后处理来制备淡色洗涤活性的 α -脂族磺酸低级烷酯-盐类的方法, 其特征在于, 在磺化阶段加入脂肪酸低级烷酯, 事先将

a) 其羰基化合物含量值降到小于 0.1% (重量), 和

b) 其不饱和化合物含量值降到小于 0.1% (重量), 重量百分数均以脂肪酸低级烷酯为基准计。

该发明基于如下认识, 即脂肪酸低级烷酯中的羰基化合物和不饱和化合物的含量对于深色酯磺酸盐的生成起决定性作用。本发明还认识到, 所述物质相互影响对方的劣化颜色的作用, 只有用来减少两组色泽诱发剂含量的措施才适于确保淡色酯磺酸盐的制备。

为了制备淡色的酯磺酸盐, 在磺化阶段加入脂肪酸低级烷酯, 其羰基化合物含量值事先通过。

a1) 在无机酸或其与甘油生成的偏酯存在下蒸馏和/或

a2) 用无机固体吸附

降低到低于 0.1, 优选低于 0.05% (重量) (以脂肪酸低级烷酯为基准)。

作为干扰性羰基化合物, 尤其要考虑羟基脂肪酸酯、二羟基脂肪酸酯和脂肪酸酮酯, 它们由于不饱和脂肪酸酯的自动氧化而作为杂质包含在脂肪酸低级烷酯中。另外, 甾醇衍生物, 例如胆甾醇, 也属于羰基化合物类, 它们代表尤其来自动物的天然脂肪酸酯的伴生物。

在蒸馏阶段加入浓度为 0.05 至 0.5% (重量) (以脂肪酸低级烷酯为基准) 的无机酸。作为无机酸, 这里要考虑磷酸、次磷酸和尤其是硼酸及其与甘油生成的偏酸, 蒸馏可在 230 至 280℃ 的温度和 0.05 至 0.2 毫巴的压力下连续或间歇地进行。较好的是先在 30 至 40℃ 将无机酸加入脂肪酸低级烷酯, 然后对该混合物进行塔顶蒸馏, 这时, 无机酸与羰基化合物形成难挥发的酯, 其绝大部分留在蒸馏塔釜中。

在吸附阶段加入浓度为 10 至 150, 优选 25 至 100% (重量) (以脂肪酸低级烷酯为基准) 的无机固体物。其中, 作为无机固体物可考虑氧化铝、二氧化钛、氧化镁, 尤其是硅胶, 其粒度为 0.03 至 0.3mm, 优选 0.06 至 0.2mm。将无机固体物掺入脂肪酸低级烷酯, 在保护气氛下, 经 0.5 至 5 小时, 将该混合物搅拌加热到 40 至 80℃, 优选 40 至 70℃, 接着, 用机械方法, 例如在 40 至 70℃ 下过滤, 重新分离出该无机固体物。极性的羰基化合物吸附在无机固体物上, 且绝大部分留在过滤残渣中, 该残渣经处理后重新送回吸附阶段。

为了制备淡色酯磺酸盐, 在磺化阶段加入另一些脂肪酸低级烷酯, 其不饱和化合物含量事先通过在常见的加氢催化剂存在条件下硬化降低到小于 0.1%, 优选小于 0.05% (重量, 以脂肪酸低级烷酯为基准) 的数值。

作为干扰性不饱和化合物, 特别要考虑不饱和脂肪酸与低级醇反应生成的酯, 以及胆甾醇的脂肪酸酯。硬化例如可在 150 至 220℃, 优选 170 至 190℃ 的温度和 5 至 50 巴, 优选 15 至 25 巴的压力下在加入 0.5 至 2%, 优选 0.8 至 1.2% (重量) (脂肪酸酯总量为基准) 市场上常见的镍催化剂的条件下进行。经过硬化, 将不饱和的脂肪酸酯转化成饱和的脂肪酸酯。

在磺化阶段加入 6 至 22 个碳原子的脂肪酸与 1 至 4 个碳原子的醇反应生成的酯, 优选加入 8 至 18 个碳原子的脂肪酸的甲酯。

脂肪酸酯的制备可以通过裂解天然油和脂,接着用低级醇酯化来进行,或者用低级醇直接反应来实现。

在本发明一个优选的实施方式中,所加入的脂肪酸低级烷酯是通过裂解天然油和酯,用再浸渍法净化生成的脂肪酸,接着用甲醇酯化制得的。

用再浸渍方法进行净化时[Fat.Sci.Technol., 89, 237 (1987)],将裂解后得到的饱和及不饱和脂肪酸的混合物冷却到温度为2至7℃,此时饱和的脂肪酸结晶,与液态不饱和脂肪酸形成一种分散液。加入一种润湿剂,例如一种C16/18硫酸烷基酯的水溶液,不饱和脂肪酸即乳化,此时,饱和脂肪酸结晶即可脱去粘附的不饱和脂肪酸。在随后的乳液/分散液的离心分离过程中,分成一个含不饱和脂肪酸的相和一种饱和脂肪酸在水中的分散液,两者可在一个分离器中彼此分开。随后将分散液加热至70℃,熔化的饱和脂肪酸与水相分离,水则循环流回分离工艺。

再浸渍法适于用来降低不饱和化合物和特定羰基化合物的含量。在本发明的意义上,方法特征

- 1.再浸渍,
- 2.在无机酸存在下蒸馏和/或
- 3.用无机固体物吸附和
- 4.硬化

的结合以协同的方式导致产生特别淡色的酯磺酸盐。

所述方法步骤的顺序对于取得本发明预处理的结果是不重要的。然而为了限制处理时的物料损失,建议遵守给出的顺序。

脂肪酸低级烷酯的磺化按现有技术的方法进行,使用一种由气体三氧化硫和一种惰性气体优选为氮或空气组成的混合气,该混合气通常含有2至8%(体积)的三氧化硫。脂肪酸低级烷酯对三氧化硫的摩尔比为1:1.1至1:1.8,优选1:1.2至1:1.5。反应在70至90℃于一个降膜反应器或阶式反应器中进行。磺化后,在70至90℃下使得到的酸性反应混合物进行一段10至30分钟时间的后续反应(老化),然后漂白并中和。

漂白可按公知方法在含水介质中用过氧化氢和/或次氯酸盐进行。中和酸性反应产物既可在漂白前也可在漂白后进行。在中和前用过氧化氢漂白例如已由德国专利说明书DE-B-1179931所描述。

德国专利申请DE-A-1234709要求保护一种联合漂白方法,其中用含水过氧化氢处理酸性反应产物后,紧接着中和部分漂白的磺化产物,然后再用过氧化氢或次氯酸钠进行最后的漂白过程。按照德国专利申请DE-A-3319591的理论,先在一种调至中性至弱碱性的含水介质中用次氯酸钠对未加工的磺化产物进行漂白,然后将该盐糊调成弱酸性,并用过氧化氢或过氧化物再次漂白。

酸性磺化产物的中和用碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液进行,优选用氢氧化钠水溶液。漂白和中和时工艺条件的选择,应最大程度地排除这里原理上可能发生的酯的皂化。

下面用实施例进一步解释本发明的内容,但发明内容并不限于此。

实施例

1.原料酯

酯I.加压裂解牛脂,用再浸渍法广泛分离不饱和脂肪酸,并用甲醇酯化,得到硬脂酸甲酯,表1中总结了这种酯的组成及其油脂化学特征值。

酯II.用甲醇再酯化牛脂,得到硬脂酸甲酯。表1中也列出这种酯的组成及其油脂化学特征值。

酯III.加压裂解棕榈油,用再浸渍法广泛分离不饱和脂肪酸,并用甲醇酯化,得到棕榈硬脂酸甲酯。这种酯的组成及油脂化学特征值也汇总于表1中。

表1: 酯的组成和油脂化学特征
值组成以重量%表示

	酯 I	酯 II	酯 III
C ₁₂ 脂肪酸酯	2	1	—
C ₁₄ 脂肪酸酯	5	3	4
C ₁₆ 脂肪酸酯	53	27	79
C ₁₈ 脂肪酸酯	40	69	17
羰基化合物	0.12	0.25	0.11
碘值	21	47	21
羟值	1.1	1.1	1.1
皂化值	195.8	192.5	198.3
酸值	0.5	0.7	0.4

II.预处理方法

为了对脂肪酸低级烷酯进行预处理,进行了下列方法步骤:

- 1.蒸馏
- 2.在 0.1% (重量) 硼酸存在下蒸馏,
- 3.用 75% (重量) 硅胶 (硅胶 60, 粒度 0.063-0.2mm, Merck 公司) 吸附, 搅拌时间 3 小时, 搅拌温度 80℃。

4.硬化。

本发明方法 (A-D) 及对比方法 (E-K) 的细节列于表 2 中。

表 2: 预处理方法

方法	1.	2.	3.	4.	碘值
A	-	+	-	+	0.09
B	-	+	-	+	0.05
C	-	-	+	+	0.05
D	-	+	+	+	0.05
E	+	-	-	+	0.50
F	+	-	-	+	0.10
G	+	-	-	+	0.05
H	-	+	-	+	0.50
I	-	+	-	+	0.30
J	-	-	+	+	0.50
K	-	-	+	+	0.30

III. 磺化和加工

脂肪酸低级烷酯的磺化和酸性磺化产物的加工按标准工艺进行:

将 1 摩尔脂肪酸酯在一个有加热及冷却夹套和进气管的 1 升磺化反应器中加热到 80℃, 相应于 1:1.2 的摩尔加料比, 用 9.6 克 (1.2 摩尔) 气体三氧化硫与之反应。在加热条件下由相应数量的 65% (重量) 的发烟硫酸中产生 SO₃, 用氮气稀释到浓度为 5% (体积), 在 60 分钟内导入酯中。同时, 保持反应混合物的温度低于 90℃。

磺化之后, 先在 80℃ 于水浴中使粗磺化产物进行 15 分钟后继反应, 接着将其混入一种 25% (重量) 的氢氧化钠水溶液中进行中和。

在确定 Klett 色值以前, 向 α -脂族磺酸低级烷酯-盐类加入 2% (重量) (以洗涤活性物质组分为基准) 次氯酸钠并在 60℃ 对其漂白 120 分钟。

产物的 Klett 色值在洗涤活性物质浓度为 5% (重量) 和 pH=7 的条件下用一个 Klett 光度计 (型号: 800—3, Klett-Summerson 公司, 1cm 圆

球管, 蓝滤色镜 400—465nm) 进行测定。

表 3 (发明实施例和表 4 (对比例) 列出了对酯 I—III 进行预处理后所达到的羰基化合物和不饱和化合物含量以及生成的酯磺酸盐的 Klett 色值。所有结果为 5 次测量的平均值。(表 3、表 4 见文后)

羰基化合物含量及不饱和化合物的含量用气相色谱法测定。

表 3:羰基化合物含量及不饱和化合物
含量和 Klett 色值(发明实施例)

实施例	方法	酯	羰基化合 物重量%	不饱和化 合物重量%	色值 Klett
1.1	A	I	0.07	0.09	23
1.2	B	I	0.07	0.05	12
1.3	C	I	0.06	0.05	10
1.4	D	I	0.06	0.05	9
2.1	A	II	0.09	0.09	29
2.2	B	II	0.09	0.05	19
2.3	C	II	0.08	0.05	14
2.4	D	II	0.08	0.05	12
3.1	A	III	0.06	0.09	17
3.2	B	III	0.06	0.05	10
3.3	C	III	0.05	0.05	8
3.4	D	III	0.05	0.05	6

表 4:羰基化合物含量及不饱和化合物
含量和 Klett 色值(对比例)

例	方法	酯	羰基化合 物重量%	不饱和化 合物重量%	色值 Klett
V 1.1	E	I	0.12	0.50	72
V 1.2	F	I	0.12	0.11	35
V 1.3	G	I	0.12	0.05	31
V 1.4	H	I	0.07	0.51	61
V 1.5	I	I	0.07	0.29	41
V 1.6	J	I	0.06	0.50	57
V 1.7	K	I	0.07	0.31	44
V 2.1	E	II	0.25	0.49	98
V 2.2	F	II	0.25	0.12	44
V 2.3	G	II	0.25	0.05	36
V 2.4	H	II	0.09	0.52	85
V 2.5	I	II	0.09	0.33	51
V 2.6	J	II	0.08	0.50	69
V 2.7	K	II	0.08	0.31	46