

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101316923 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

- (21) 申请号 200680044774.8 C11D 1/94 (2006.01)
- (22) 申请日 2006.11.29 C11D 1/83 (2006.01)
- (30) 优先权数据 C11D 1/12 (2006.01)
  - 60/740,513 2005.11.29 US C11D 1/14 (2006.01)
  - 11/599,546 2006.11.14 US C11D 1/29 (2006.01)
  - C11D 1/75 (2006.01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 C11D 1/38 (2006.01)
  - 2008.05.29 C11D 1/88 (2006.01)
- (86) PCT申请的申请数据 C11D 1/90 (2006.01)
  - PCT/US2006/045783 2006.11.29 C11D 3/04 (2006.01)
  - C11D 3/20 (2006.01)
- (87) PCT申请的公布数据 (56) 对比文件
  - W02007/064756 EN 2007.06.07 CN 1259994 A, 2000.07.12,
  - WO 0119507 A1, 2001.03.22,
  - 审查员 陈伊诺
- (73) 专利权人 宝洁公司
- 地址 美国俄亥俄州
- (72) 发明人 C·J·肯尼利 S·E·赫奇特
- S·L·克伦
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
- 72001
- 代理人 吕彩霞 李炳爱
- (51) Int. Cl.
- C11D 17/00 (2006.01)
- C11D 11/00 (2006.01)
- C11D 1/65 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称  
包含离子活性物质的离子液体的制备方法

(57) 摘要  
本发明公开了一种制备包含离子活性物质的离子液体的方法,所述离子活性物质可提供织物处理有益效果、表面处理有益效果和/或气体处理有益效果。所述离子液体可由离子活性物质给料和形成离子液体的抗衡离子给料制成,所述形成离子液体的抗衡离子给料优选包含另一种离子活性物质。

CN 101316923 B

1. 一种在含水载体中制备离子液体活性物质浓缩物的连续方法,所述离子液体具有氧化胺阳离子和烷基硫酸根阴离子,所述方法包括以下步骤:

将包含有机氧化胺的第一反应物和包含烷基硫酸盐的第二反应物加入到反应器的反应区域中,所述氧化胺是一种具有 20% 至 40% 重量氧化胺的可泵抽的含水浓缩物,并且所述烷基硫酸盐是一种具有 20% 至 70% 重量烷基硫酸盐的含水浓缩物;

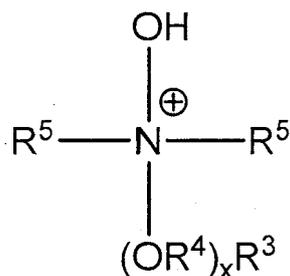
将足量的质子酸加入到所述反应区域中,使得所得反应混合物具有小于 5 的 pH;

以一定的循环速率使所述第一和第二反应物与所述质子酸在所述反应区域中循环,所述循环速率足以产生至少 2000 的雷诺数以提供所述第一和第二反应物与所述质子酸的均匀混合,以产生包含所述离子液体的产品流;

从所述反应区域中移出所述产品流,并且将所述产品流转移至离析器中,其中所述产品流包含含氧化胺阳离子和烷基硫酸根的离子液体;

同时控制所述第一和第二反应物向所述反应区域的加入和所述产品流从所述反应区域的移出,使得所述反应混合物在所述反应区域内的停留时间足以形成所述离子液体;和使得所述产品流分离成上相和下相,并且从所述上相中回收所述离子液体。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第一反应物包含具有以下化学式结构的氧化胺阳离子:



其中  $\text{R}^3$  为直链、支链或直链和支链的组的  $\text{C}_{8-22}$  烷基、 $\text{C}_{8-22}$  羟烷基、或  $\text{C}_{8-22}$  烷基苯基;  
 $\text{R}^4$  为  $\text{C}_{2-3}$  亚烷基或  $\text{C}_{2-3}$  羟基亚烷基; $x$  为 0 至 3;并且每个  $\text{R}^5$  为  $\text{C}_{1-3}$  烷基或  $\text{C}_{1-3}$  羟烷基或包含平均 1 至 3 个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团;任选地,所述  $\text{R}^5$  基团通过氧或氮原子彼此连接以形成环结构。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述烷基硫酸根阴离子具有以下化学式结构:



其中  $\text{R}^1$  为直链、支链或直链和支链的组的烷基、羟烷基或烷基苯基。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中将所述反应区域加热至高于环境温度。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中在所述反应区域中所述反应混合物的停留时间为 0.1 分钟至 30 分钟。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述方法任选包括将有机溶剂加入到所述反应区域中,使得所得反应混合物在  $60^\circ\text{C}$  下具有 0.01 至 0.07Pa. s 的粘度。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中所述有机溶剂选自由下列组成的组:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  醇、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  二醇以及它们的混合物。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述质子酸选自由下列组成的组: 硫酸、基于卤素的

酸、硝酸、磷酸、三氟乙酸或对甲苯磺酸、以及它们的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应混合物的 pH 在 2 至 5 的范围内。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中从所述相离析器移出的所述离子液体包含小于 35%的水。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中氧化胺与烷基硫酸盐的摩尔比为 1 : 1。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中将所述氧化胺和所述烷基硫酸盐预热至 50°C 至 70°C 的温度。

## 包含离子活性物质的离子液体的制备方法

### [0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及用于制备包含离子活性物质的离子液体的方法,所述离子活性物质可提供织物处理有益效果、表面处理有益效果和 / 或气体处理有益效果。所述离子液体可由离子活性物质给料和形成离子液体的抗衡离子给料制成,所述形成离子液体的抗衡离子给料优选包含另一种离子活性物质。

### [0003] 发明背景

[0004] 近年来,离子液体已被广泛评价为是常规有机溶剂的环境友好的或“绿色”的替代物,因此广泛用于有机合成应用领域。离子液体提供了某些不同于常规有机溶剂的独特特性,如无实际蒸汽压、宽的液相范围、高极性和电荷密度、疏水或亲水特性、以及独特的溶剂化特性。

[0005] 此外,在水基化学可能成问题的应用中(例如,涉及质子转移或亲核性的应用),或在某些配位化学对所包含的底物可能有破坏作用的应用中,离子液体已被证明是有效的。

[0006] 近年来,已发现离子液体和离子液体合剂可应用于消费品(如住宅维护、空气清新、表面清洁、衣物和织物护理制剂)和工业品中。示例性的包含离子液体的消费品描述于 US 2004/0077519A1 中。此外,包含离子液体的组合物描述于美国专利申请序列号 60/624,128 中,所述离子液体由离子活性物质和形成离子液体的抗衡离子构成。

[0007] 某些用于消费品中的成分可以高浓缩的形式由制造商提供。在一些情况下,活性成分在浓缩物中最多占 70% 至 90% 重量。所述浓缩物可使用有机溶剂,如异丙醇或乙醇,并且有时可使用微量(最多 10%)的水和 / 或表面活性剂。在制备消费品的过程中,可用水和任选的醇来稀释活性物质浓缩物。所得产品被分销给零售商和 / 或消费者。这些活性物质浓缩物的可分配性和粘度特性可对处理器造成严重的问题。表面活性剂活性物质仅在较低浓度下才能够以水分散体形式获得。通常不可能在没有产品粘度和贮存稳定性棘手问题的情况下来制备含有高于约 30% 活性物质的上述水分散体。上述问题表现在相分离和 / 或不可倾倒的产品中,所述产品在正常使用条件下具有不充分分散特性和 / 或较差溶解特性。

[0008] 希望利用离子液体的多种独特特性来解决这些问题。

[0009] 常规上,可通过在氯化溶剂如二氯甲烷或四氯化碳中混合原料来制备离子液体。为重新获得离子液体,可施加真空来蒸发氯化溶剂。由于若干原因,使用这种常规方法进行工业生产是不现实的。真空蒸发缓慢且耗能高。必须采取特定的措施来满足处理这些溶剂的监管规定。难以从离子液体中除去最终微量的氯化溶剂,从而致使所得离子液体无法适用于许多消费品应用中。

[0010] 因此,希望有一种在含水载体中制备离子液体活性物质浓缩物的批量方法或优选的连续方法。还希望连续方法制得具有高活性物质含量的含水浓缩物。具体地讲,希望具有含水离子液体活性物质浓缩物,所述浓缩物具有适当的粘度和可分配性,以使得所述浓缩物易于被加工成消费品。此外,希望所述离子液体活性物质浓缩物具有适于运输和储存

的相稳定性或分散稳定性。

#### [0011] 发明概述

[0012] 在其若干方面的其中一个方面,本发明涉及用于制备离子液体活性物质的连续方法。在本发明的一个实例中,所述方法包括以下步骤:

[0013] 将包含有机氧化胺的第一反应物和包含有机硫酸盐或有机磺酸盐的第二反应物加入到反应器的反应区域中;

[0014] 将足量的质子酸加入到所述反应区域中,以使得所得反应混合物具有小于约 5 的 pH;

[0015] 以一定的循环速率使反应物与质子酸在反应区域中循环,所述循环速率足以提供第一和第二反应物与质子酸的均匀混合,以产生包含所述离子液体的产品流;

[0016] 从所述反应区域中移出所述产品流,并且将所述产品流转移到离析器中,所述产品流包含由氧化胺阳离子和有机硫酸根或有机磺酸根阴离子构成的离子液体;

[0017] 同时控制第一和第二反应物向反应区域的加入和产品流从反应区域的移出,以使得反应混合物在反应区域内的停留时间足以形成离子液体;

[0018] 其中使所述产品流在所述离析器中分离成上相和下相;并且回收典型为所述离析器中上相的包含离子液体的产品。

[0019] 在本发明的另一个方面,可采用相同的方法,使用甜菜碱和有机硫酸盐或有机磺酸盐作为给料来制备离子液体活性浓缩物,其中质子化步骤使用的酸可以任选。

[0020] 下文还公布了本发明的其它方面,例如不使用卤化溶剂来制备上述基于表面活性剂的浓缩离子液体,以及由本发明所提供的新型经营方法。

#### [0021] 发明详述

[0022] 如本文所用,“消费品”是指使用者(即消费者)所用的物品,所述物品用于他们个人、房屋(如厨房表面、浴室表面、地毯、地板、窗户、镜子和台面)、汽车(如汽车内部、汽车外部、金属表面和挡风玻璃)、其它个人或家庭制品(如盘碟、织物、炊具、器具、餐具和玻璃器皿)以及使用者周围空气之中、之上或与之相关。“消费品组合物”还可包括由公共场所使用者(如旅馆、饭店、办公室)或服务供应商(如商业干洗店和清洁服务商)所使用的物品。在本文范围中,消费品可包括含有表面活性剂的任何产品。

[0023] 本文所用术语“工业品”是指生产制品的商业过程中所用的物品。非限制性实例包括用于脱脂制品的脱脂组合物,如金属;以及用于将纺织物加工和/或修整成织物制品如衣服、布料的纺织物处理组合物。在本文范围中,工业品可包括包含表面活性剂的任何上述产品。

[0024] 如本文所用,“处理”是指用于清洁、清新或保持目标表面或空气的组合物或方法。例如,“清新”包括从织物制品上除去褶皱或磨损外观的方法,或赋予织物制品、空气、软质表面或硬质表面以舒适气味的方法。清洁还包括个人护理,如沐浴、用洗发剂洗发等。

[0025] 如本文所用,“表面”、“目标表面”或“处理表面”是指无生命的非生物表面以及生物表面,如皮肤和毛发。上述表面的非限制性实例存在于软质表面如织物、织物制品、纺织物、纤维;和硬质表面如盘碟、炊具、器具、玻璃器具、台面、厨房表面、浴室表面、地板、窗户、汽车内部和外部、金属、以及它们的组合中。

[0026] 如本文所用,术语“离子活性物质”是指能够向目标基底递送有益效果的活性物质

离子（阳离子或阴离子）形式，所述有益效果包括例如织物处理有益效果、表面处理有益效果、和 / 或空气处理有益效果。所述离子活性物质保持递送上述有益效果的能力。如本文所用，术语“活性物质”和“有益剂”可互换使用。

[0027] 如本文所用，术语“离子液体活性物质”是指由至少一种离子活性物质和至少一种形成离子液体的抗衡离子构成的离子液体。

[0028] 如本文所用，术语“离子液体”是指具有约 100°C 或更低熔融温度，或在一个可供选择的实施例中具有约 60°C 或更低熔融温度，或在另一个可供选择的实施例中具有约 40°C 或更低熔融温度的盐。在其它实施例中，所述离子液体显示出不可辨别的熔点（基于 DSC 分析），但在约 100°C 或低于 100°C 的温度下是“可流动的”，或在另一个实施例中，在约 20 至约 80°C 的温度（即典型的织物或盘碟洗涤温度）下是“可流动的”。如本文所用，术语“可流动的”是指所述离子液体在如上指定的温度下显示出小于约 10,000mPa·s 的粘度。在生产环境中，所述离子液体是可泵抽的。

[0029] 应当理解，术语“离子液体”、“离子化合物”和“IL”包括离子液体、离子液体复合材料、以及离子液体混合物（或合剂）。所述离子液体可包括阴离子 IL 组分和阳离子 IL 组分。当离子液体为液体形式时，这些组分可自由地彼此结合（即混合）。如本文所用，术语“离子液体合剂”是指两种或更多种、优选至少三种不同且带电的 IL 组分的混合物，其中至少一种 IL 组分是阳离子，并且至少一种 IL 组分是阴离子。因此，合剂中三种阳离子和阴离子 IL 组分配对将产生至少两种不同的离子液体。可通过混合具有不同 IL 组分的单独的离子液体或通过组合化学来制备离子液体合剂。上述组合以及它们的制备更详细地论述于 US 2004/0077519A1 和 US 2004/0097755A1 中。如本文所用，术语“离子液体复合材料”是指盐（其在室温下为固体）与质子供体 Z（其可以是液体或固体）的混合物，如上文紧挨的文献中所述。混合后，这些组分在约 100°C 或低于 100°C 的温度下变成液体，并且所述混合物的行为类似离子液体。

[0030] 形成离子液体活性物质的离子活性物质是可向目标对象或目标表面提供所期望的处理有益效果的任何离子部分。例如，在本文范围内，织物处理通常涉及任何纺织物或纺织品的清洁、清新和 / 或护理，包括但不限于松散或游离的纤维、纱（包括细丝）、机织纺织物、非织造纺织物、针织纺织物、制品等。织物制品包括但不限于衣物、用于衣物生产中的组分、地毯、室内装潢等。此外，上述织物可由任何天然、人造或合成材料或它们的组合构成。表面处理通常涉及任何非织物固体表面材料的清洁、清新和 / 或护理，包括但不限于盘碟、旨在与食物接触的器具和其它物品和硬质表面，例如地板、柜台、器具、洗碗池、浴盆、抽水马桶、瓷砖等、以及个人卫生品。空气处理涉及环境空气、典型有限区域内的环境空气的清洁和 / 或清新。

[0031] 适宜离子活性物质的实例包括但不限于离子形式的表面活性剂、漂白剂、漂白活化剂、助洗剂、抗微生物剂、软化剂、染料、染料固定剂、荧光增白剂，如美国专利申请序列号 60/624,128 中所述。

[0032] 根据所期望有益效果的需要，离子活性物质可为阴离子或阳离子的，并且典型衍生自己知有益剂的盐或酸。例如，如果盐形式的常规有益剂具有化学式  $X^+Y^-$  结构，并且阴离子  $Y^-$  提供所期望的织物、表面或空气处理活性，则阴离子形式的有益剂可用于离子液体活性物质中。适宜阴离子活性物质的实例包括但不限于磷酸根阴离子助洗剂、直链或支链的

烷基硫酸根和磺酸根阴离子去污表面活性剂、直链或支链的烷基化和烷氧基化硫酸根和磺酸根阴离子去污表面活性剂、过硼酸根阴离子、过碳酸根阴离子和过酸阴离子漂白剂等。作为另外一种选择,如果盐形式的常规有益剂具有化学式  $X^+Y^-$  结构,其阳离子  $X^+$  提供所期望的织物、表面或空气处理活性,则阳离子形式的有益剂可用于离子液体活性物质中。适宜阳离子活性物质的实例包括但不限于阳离子季铵抗微生物剂、阳离子季铵织物软化剂、阳离子季铵表面活性剂等。适宜两性离子活性物质的实例包括但不限于氧化胺表面活性剂和甜菜碱表面活性剂。

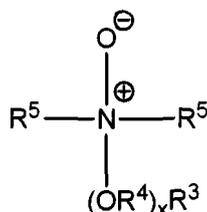
[0033] 此外,通过用阳离子官能团(如三甲基铵烷基)或阴离子官能团(如硫酸根基团)的离子官能化作用,可将常规的非离子或两性离子有益剂转变成离子活性物质。作为另外一种选择,可通过 pH 变化将两性离子有益剂离子化成低于两性离子活性物质 pKa 的组合物,从而获得阳离子形式的有益剂。

#### [0034] 离子活性物质

[0035] 阳离子离子活性物质可衍生自以下反应物:

[0036] (a) 氧化胺去污表面活性剂,包括但不限于具有以下化学式结构的那些:

[0037]



[0038] 其中  $\text{R}^3$  为  $\text{C}_{8-22}$  烷基、 $\text{C}_{8-22}$  羟烷基、 $\text{C}_{8-22}$  烷基苯基、以及它们的混合物;  $\text{R}^4$  为  $\text{C}_{2-3}$  亚烷基或  $\text{C}_{2-3}$  羟基亚烷基、或它们的混合物;  $x$  为 0 至约 3; 并且每个  $\text{R}^5$  独立地为  $\text{C}_{1-3}$  烷基或  $\text{C}_{1-3}$  羟烷基或包含平均约 1 至约 3 个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团; 或者  $\text{R}^5$  基团通过氧或氮原子彼此连接以形成环结构; 和

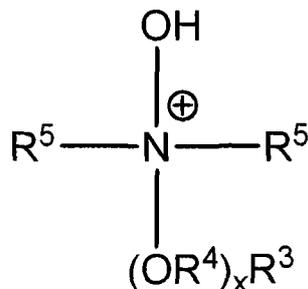
[0039] (b) 甜菜碱去污表面活性剂,包括但不限于具有以下化学式结构的那些:

[0040]  $\text{R}-\text{N}^{(+)}(\text{R}^1)_2-\text{R}^2\text{COO}^{(-)}$

[0041] 其中 R 选自由下列组成的组:  $\text{C}_{10-22}$  烷基、 $\text{C}_{10-22}$  烷基芳基和  $\text{C}_{10-22}$  芳烷基,所有这些可任选间杂酰氨键或醚键; 每个  $\text{R}^1$  为  $\text{C}_1-\text{C}_3$  烷基; 并且  $\text{R}^2$  为  $\text{C}_1-\text{C}_6$  亚烷基。

[0042] 在本发明方法的一个实施例中,氧化胺反应物被质子化,以形成所得离子液体活性物质中的阳离子离子活性物质。所得阳离子离子活性物质具有以下化学式结构:

[0043]



[0044] 其中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  如上所述。

[0045] 在另一个实施例中,甜菜碱可被用作反应物,以形成所得离子液体活性物质中的

阳离子离子活性物质。所得阳离子离子活性物质（质子化形式）具有以下化学式结构：



[0047] 其中 R、R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 如上所述。

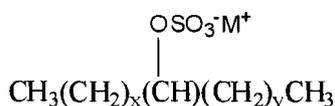
[0048] 在本发明的方法中，以下有机硫酸盐或磺酸盐是示例性的表面活性剂型反应物，其可与上述氧化胺或甜菜碱反应物配对以形成离子液体活性物质。

[0049] (1) 烷基硫酸盐 (AS)、烷氧基硫酸盐和烷基烷氧基硫酸盐，其中烷基或烷氧基是直链、支链的、或它们的混合物；此外，硫酸根基团与烷基链的连接可位于烷基链末端 (AS)、烷基链内部 (SAS) (即仲烷基链)、或它们的混合物；非限制性实例包括具有以下化学式结构的直链 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 烷基硫酸盐：



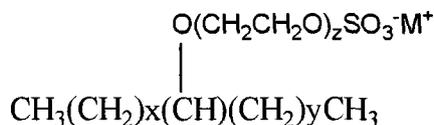
[0051] 其中 x 为至少 8，优选至少约 10 的整数；并且 M<sup>+</sup> 为 H 或碱金属或碱土金属阳离子。例如，所述反应物可包含 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>++</sup> 等；或者具有以下化学式结构的 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 直链仲烷基硫酸盐：

[0052]



[0053] 其中 x+y 为至少 7，优选至少约 9 的整数；并且 x 或 y 可为 0；并且 M<sup>+</sup> 为 H 或碱金属或碱土金属阳离子。所述反应物可包含 H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>++</sup> 等；或者具有以下化学式结构的 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 仲烷基乙氧基硫酸盐：

[0054]



[0055] 其中 x+y 为至少 7，优选至少约 9 的整数；x 或 y 可为 0；z 为约 1.2 (平均值) 至约 30；并且 M<sup>+</sup> 为 H 或碱金属或碱土金属阳离子。例如，甜菜碱盐可包含 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>++</sup> 等；烷氧基硫酸盐的非限制性实例包括可商购获得的烷氧基共聚物如 **Pluronic**<sup>®</sup> (得自 BASF) 的硫酸化衍生物；

[0056] (2) 磺基琥珀酸单酯和二酯：非限制性实例包括饱和的和不饱和的 C<sub>12-18</sub> 磺基琥珀酸单酯，如以商品名 **Mackanate LO-100**<sup>®</sup> (得自 TheMcIntyre Group) 的磺基琥珀酸月桂酯；饱和的和不饱和的 C<sub>6-12</sub> 磺基琥珀酸二酯，如以商品名 **Aerosol OT**<sup>®</sup> (得自 Cytec Industries, Inc.) 的磺基琥珀酸二辛酯；

[0057] (3) 烷基芳基磺酸盐，其非限制性实例包括甲苯磺酸盐、具有直链或支链、饱和或不饱和 C<sub>8-14</sub> 烷基的烷基芳基磺酸盐；烷基苯磺酸盐 (LAS)，如 C<sub>11-18</sub> 烷基苯磺酸盐；和苯的磺酸盐；

[0058] (4) 在烷基部分中具有 8 至 22 个碳原子的烷基甘油醚磺酸盐；

[0059] (5) 中链支化的烷基硫酸盐 (HSAS)、中链支化的烷基芳基磺酸盐 (MLAS) 和中链支化的烷基聚氧化烯硫酸盐；MLAS 的非限制性实例公开于 US 6, 596, 680；US 6, 593, 285；和 US 6, 202, 303 中；

[0060] (6) 硫酸化和磺化的直链或支链的油和脂肪酸，如衍生自以商品名 **Norfox 1101**<sup>®</sup>

得自 Norman, Fox & Co. 的椰油皂钾和得自 ChemronCorp. 的油酸钾的那些硫酸盐和磺酸盐, 以及链烷磺酸盐;

[0061] (7) 具有以下化学式结构的脂肪酸酯磺酸盐:



[0063] 其中  $R_1$  为直链或支链  $C_8$  至  $C_{18}$  烷基, 并且  $R_2$  为直链或支链  $C_1$  至  $C_6$  烷基。

[0064] 有机硫酸盐和磺酸盐优选可用于本文中。

[0065] 方法

[0066] 本发明包括但不限于用于制备离子液体活性物质的连续方法。通过引用一个连续方法的具体实施例来详细描述所述方法, 其中所述离子液体活性物质由氧化胺和烷基硫酸盐构成。然而应当理解, 所述方法可用于制备由上述那些离子活性物质任何组合构成的其它离子液体活性物质。

[0067] 此外, 本发明示例性的连续方法可用于制备由例如阳离子织物软化剂、阳离子抗微生物剂或阳离子表面活性剂与阴离子漂白活化剂或阴离子表面活性剂构成的其它离子液体活性物质。在一个实例中, 离子液体活性物质由季铵阳离子和烷基磺酸根阴离子构成。当然, 制备某些离子液体活性物质的方法不需要质子化步骤。

[0068] 本发明次方面的一个通用实例包括将氧化胺和烷基硫酸盐连续给料于反应区域中的步骤, 其中进行反应物的均匀混合。所述反应器可以是搅拌槽反应器、配有静态搅拌器的活塞流反应器或再循环环流反应器。可将质子供体如硫酸直接给料到反应区域中以将氧化胺质子化, 从而形成离子液体活性物质。从反应区域中取出包含离子液体活性物质的产品流, 并给料到相离析器中。离子液体活性物质易于自相离析器顶层回收。

[0069] 一旦在反应器中形成稳态条件, 则可控制反应物 (氧化胺和烷基硫酸盐) 加入到反应区域中的速率大致等同于从反应区域中取出产品流的速率, 以使得反应混合物和 / 或反应区域中反应物的停留时间保持恒定。反应区域中的其它变量 (如温度、搅拌和循环速率) 也优选保持恒定。

[0070] 在此实施例中, 为经由本发明连续方法获得所期望的离子液体活性物质, 可以满足化学计量的摩尔比, 典型为约 1 : 1、或约 0.9 : 1、或约 1.2 : 1 的摩尔比, 将氧化胺和烷基硫酸盐加入到连续反应器中。氧化胺和烷基硫酸盐给料可为含水浓缩物形式。典型的氧化胺给料可为具有约 20% 至约 40% 重量氧化胺的可泵抽的含水浓缩物。在本发明的一个实施例中, 所述给料包含约 30% 重量的表面活性剂型 (例如  $C_{10}$ - $C_{20}$  二甲基氧化胺) 氧化胺水溶液, 并且具有约 150mPa. s (150 厘泊) 的粘度。示例性氧化胺浓缩物可以商品名 **Ammonyx<sup>®</sup>**、**Barlox<sup>®</sup>** 和 **Amphitol<sup>®</sup>** 从 Stepan Lonza 或 Kao 商购获得。典型的烷基硫酸盐给料可为具有约 20% 至 70% 重量, 优选约 30% 至 60% 重量烷基硫酸盐的含水浓缩物。在本发明的一个实施例中, 所述给料包含约 50% 至 70% 重量的烷基硫酸盐水溶液, 并且具有大于约 500mPa. s (500 厘泊) 的粘度。实例性烷基硫酸盐浓缩物可以商品名 **Stepanol<sup>®</sup>** 或 **Emal<sup>®</sup>** 从 Stepan 或 Kao 商购获得。除了水以外, 所述给料还可包含助溶剂, 如甲醇、乙醇和其它低级 ( $C_3$ - $C_6$ ) 醇, 并且上述溶剂 (优选地非卤化的) 可用于降低所述体系的粘度。

[0071] 也可将质子供体加入到反应混合物中以使氧化胺质子化, 从而将其转变成氧化胺阳离子。示例性的质子供体是质子酸, 包括但不限于硫酸、基于卤素的酸 (如 HF、HCl、HBr、

HI、HC10<sub>4</sub>)、硝酸、磷酸、三氟乙酸或对甲苯磺酸 (PTSA)。反应混合物中质子的量应足以使反应混合物的 pH 保持小于约 5, 优选约 3 至约 5, 并且更优选约 3.5 至约 4。

[0072] 使连续反应器尤其是反应区域的温度保持在环境温度以上, 优选约 40°C 至约 99°C, 或约 50°C 至约 85°C, 以使得离子液体为其液体形式。可将氧化胺和烷基硫酸盐给料加热至环境温度以上, 优选至约 50°C 至约 70°C 的温度, 或等于反应器温度的温度。将给料预热可降低它们的粘度, 以有利于传送到反应区域中, 并且最大程度地降低反应区域的温差。可经由任何已知的方法 (例如通过热交换器) 来进行给料的预热和反应器的加热。

[0073] 为以最佳的方式获得本发明所期望的结果, 反应器构型、反应混合物的性质 (如粘度) 以及体积流速应使得在反应区域中可保持湍流。在一个实施例中, 在约 10,000 的雷诺数下操作所述反应器体系。在其它实施例中, 在至少约 2000, 优选约 5000 至约 50,000 的雷诺数下在反应区域中操作所述反应器体系。

[0074] 在一个实施例中, 反应混合物在反应器中的停留时间 (在稳态下, 简单地比较输入时间与输出时间来测定) 为约 5 秒至约 10 小时, 或约 0.1 分钟至约 30 分钟。在另一个实施例中, 反应混合物在反应器中的停留时间为约 30 秒至约 15 分钟。还可通过标记物 (如染料嵌条或放射性示踪剂) 通过反应器所需的时间来确定停留时间。

[0075] 应当理解, 可在本发明的范畴内, 在批量方法中使用类似的操作参数, 如下文所公开。

[0076] 为从反应流中回收所得的离子液体活性物质, 可从连续反应器中取出反应流, 并给料到相离析器中。可经由界面张力和 / 或重力使反应流能够分离。在典型的安排中, 在离析器正中央附近将反应流给料到离析器中, 并且所述离析器具有两个排料管。第一个排料管连接离析器, 位于离析器顶部附近或顶部上。第二个排料管连接在离析器底部或底部附近, 并且沿着离析器外表向上延伸, 以使离析器中的底层高度保持在恰好低于离析器和第一个排料管连接位置的适宜高度上。离子液体活性物质富集在位于下层水层上方的上层分离层中, 并且经由排料管从相离析器中将上层排出到储罐中。从离析器中回收的顶层可包含水和助溶剂以及离子液体活性物质。在一个实施例中, 所回收的顶层包含约 50% 至约 100% 重量, 或约 60% 至约 90% 重量的离子液体活性物质。在另一个实施例中, 所回收的顶层包含约 0% 至约 35% 重量的水, 或约 10% 至约 25% 重量的水。在另一个实施例中, 所回收的顶层包含 0% 至约 15% 重量, 或约 5 至约 12% 重量的醇, 如甲醇和 / 或乙醇。

[0077] 由此连续方法可制得代表性的离子液体活性物质, 并且可作为顶层从离析器或批量反应器中回收。它们显示出如下所示的相近特性。

[0078]

实例	离子液体活性物质	%重量的 IL 活性物质	%重量的水	%重量的 EtOH	完全熔化的温度 (°C) <sup>1</sup>	开始固化温度 (°C) <sup>1</sup>
1	IL 活性物质 (A)	72	22	6	20	-6
2	IL 活性物质 (A)	69.7	23.3	7.0	36	11

3	IL 活性物质 (A)	66.5	21.1	12.4	35	10
4	IL 活性物质 (A)	61.0	30.8	8.2	28	-9
5	IL 活性物质 (B)	61.3	29.2	9.5	34	20

[0079] IL 活性物质 (A) 包含十二烷基二甲基氧化胺和 Isalchem 123<sup>®</sup> 硫酸盐, 所述硫酸盐经由本领域已知的硫酸盐化方法, 衍生自 Isalchem 123<sup>®</sup> 醇 (得自 Sasol Chemical Industries, Ltd., Johannesburg, South Africa)。

[0080] IL 活性物质 (B) 包含十二烷基二甲基氧化胺和 Lial 123<sup>®</sup> 硫酸盐, 所述硫酸盐经由本领域已知的硫酸盐化方法, 衍生自 Lial 123<sup>®</sup> 醇 (得自 Sasol Chemical Industries, Ltd., Johannesburg, South Africa)。

[0081] 1. 所有测定均在 Perkin Elmer Pyris 1 DSC 体系上进行。将样本以每分钟 10°C 的速率从室温加热至 75°C, 以每分钟 5°C 的速率冷却至 -50°C; 在 -50°C 下保持 60 分钟, 然后以每分钟 10°C 的速率加热至 75°C。将第二次加热跟踪的一级转变终结记录为“完全熔化温度”。将冷却跟踪的一级转变开始记录为“开始固化温度”。

[0082]

实例	离子液体活性物质	粘度 (Pa-s) <sup>2</sup>				
		30°C	35°C	40°C	60°C	80°C
1	IL 活性物质 (A)	ND	ND	0.39	0.052	0.027
2	IL 活性物质 (A)	1.99	0.15	0.045	0.026	0.016
3	IL 活性物质 (A)	0.060	0.040	0.024	0.015	0.015
4	IL 活性物质 (A)	0.060	0.060	0.039	0.015	0.015
5	IL 活性物质 (B)	ND <sup>3</sup>	ND <sup>3</sup>	ND <sup>3</sup>	0.021	0.021

[0083] 2. 所有测定均在 TA Instruments AR 1000 锥板粘度计上进行。使用 40mm 直径、2° 成角的不锈钢锥。所有实验均在以下条件下进行: 温度梯度上升速率为 5°C /min, 并且恒定剪切应力为 5Pa。记录从 30°C 至 80°C 的样本粘度。

[0084] 3. ND 表示样本过于粘稠, 以致无法在测试条件下获得数据。

[0085] 由本发明离子连续方法制得的离子液体活性物质浓缩物提供了比目前得自供应商的含水浓缩物更高的活性物质含量。此外, 这些离子液体活性物质浓缩物显示出适宜的粘度特性, 以使得使用标准加工设备能够易于将它们配制成消费品, 以致无需使用高温或高压泵。此外, 这些离子液体活性物质浓缩物在典型的储存和运输条件下是相稳定的。

[0086] 虽然上述公开内容描述了用于制备本文基于表面活性剂的浓缩离子液体的优选连续方法, 但是应当了解, 本文方法也可以批量的方式来实施。

[0087] 实际上,当虑及其更广泛的方面时,本发明方法的重要特征在于,其可在没有卤代烃(如典型用于离子液体组合物制备中的那些)的情况下实施。如本领域技术人员所易于理解,在大规模生产过程中无需使用和回收卤代烃,大大简化了车间的设计和操作系统。

[0088] 因此,本发明还包括:

[0089] 用于制备离子液体的方法,所述方法包括:

[0090] a.) 通过在存在水或水-醇但不存在卤代烃溶剂的情况下,使质子化氧化胺、质子化甜菜碱或它们的混合物与有机硫酸盐或有机磺酸盐或它们的混合物混合一段足以能够形成离子液体的时间,来制备反应混合物;

[0091] b.) 通过停止搅拌,使反应混合物分离成上相和下相;和

[0092] c.) 保留含有所述离子液体的上相。

[0093] 上文注释的各种反应条件还可用于这种由本发明提供的更通用的方法中。

[0094] 此外,还应当了解,以本发明方式制得基于表面活性剂的离子流体,向包含一种或多种表面活性剂组分的产品制造商提供了节省费用的新良机。

[0095] 原则上,在分布广泛的区域、甚至全球区域分配包含表面活性剂的产品制造商更喜欢来自某些(或多或少)集中供应地或多个供应地的表面活性剂给料源,然后使用表面活性剂给料来配制成成品以局部分配和销售。这种集中源还可使当地配制的成品能够适合当地的需要、习惯和惯例。例如,在硬水区域内配制的衣物洗涤剂可能需要的辅助成分不同于在软水区域内配制的那些,即使在两种情况下,表面活性剂自身的性质相同。使用上述“集中供应-当地配制”体系,可简单而经济的满足当地的需要。

[0096] 这种商业计划具有的问题是,表面活性剂通常显示出复杂的相行为,以致它们必须作为较稀的组合物来运输。因此,所造成的大部分运输费用应归于表面活性剂给料中存在的水。

[0097] 对氧化胺表面活性剂而言尤其如此,从表面活性剂给料中除去水不是件简单的事。由于它们的相行为,在这以前甚至大多数浓缩的含水表面活性剂“糊剂”仅包含按重量计约30%至40%的表面活性剂(余量主要包含水),以保持可在生产车间中泵抽。可加入多种溶剂来降低高浓缩物的粘度,但这增加了费用。实际上,水中浓度按重量计大于约40%的氧化胺表面活性剂/水体系在标准车间操作条件下基本上是难处理的。此外,试图通过加热来降低氧化胺/水浓缩糊剂的粘度是不可取的,因为氧化胺在低至100°C的温度下就开始分解。

[0098] 从本文公开内容可以看出,本发明提供了更加高度浓缩(如按重量计低至10%至30%的水)而又可泵抽的表面活性剂给料,这提供了确保在运输费用上大大节省的良机。因此,上述商业计划现在变得可行。因此本发明还包括:

[0099] 一种在包含一种或多种表面活性剂组分的产品生产中实现费用节省的方法,所述方法包括:

[0100] a.) 建立至少一个供应点,以将所述一种或多种表面活性剂组分转换加工成基于表面活性剂的离子液体;

[0101] b.) 建立一个或多个远离所述供应点的接收点,以接纳来自所述供应点的所述离子液体运货;

[0102] c.) 将来自供应点的所述离子液体运送到所述一个或多个接收点;知

[0103] d.) 在所述一个或多个接收点使用所述离子液体来生产所述产品。

[0104] 再把注意力集中在实例 1 至 5 中的离子液体上。如上表中所示,由十二烷基二甲基氧化胺和 Isalchem 123<sup>®</sup> 硫酸化醇制得的离子液体令人惊奇地具有比由 Lial 123<sup>®</sup> 硫酸化醇制得的离子液体更好的优选粘度特性。

[0105] 不受理论的限制,现可假设,这种粘度特性的改善可能是由于 Lial 123<sup>®</sup> 是由仅包含按重量计约 45% 仲醇的给料制成的事实,而 Isalchem 123<sup>®</sup> 醇给料包含按重量计约 95% 的仲醇。当然,这分别获得按重量计 45% 对 95% 的仲烷基硫酸盐。

[0106] 因此,作为优选的实施例,本发明还包括离子液体,所述离子液体包含有机氧化胺部分(尤其是 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 二甲基氧化胺)与衍生自仲醇的硫酸化醇部分的组合,并且包含按重量计大于约 45%,优选约 50% 至约 100%,最优选至少约 95% 的硫酸化仲醇(尤其是 C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> 仲醇)。所述离子液体还包含上述低含量的水或水-醇(尤其是乙醇)。上述优选的离子液体具有如上所述的适宜粘度特性,并且不含卤化溶剂。

[0107] 这种刚被认识到的技术作用可进一步支持本发明更广泛的方面,也就是说:使用仲醇给料的烷基硫酸盐衍生物,所述醇给料包含按重量计大于 45% 的仲醇取代基,以在 80°C 和更低的温度下制备具有改善粘度特性(即可泵抽)的离子液体,优选不使用卤代烃溶剂。

[0108] 所有引用的文献的相关部分均以引用方式并入本文。任何文献的引用不可解释为是对其可作为本发明的现有技术的认可。当本书面文献中术语的任何含义或定义与以引用方式并入本文的文献中的术语的任何含义或定义冲突时,将以赋予本书面文献中的术语的含义或定义为准。

[0109] 尽管已用具体实施方案来说明和描述了本发明,但对于本领域的技术人员显而易见的是,在不背离本发明的精神和保护范围的情况下可作出许多其它的变化和修改。因此,有意识地在附加的权利要求书中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。