

实用轻工化工技术工艺资料汇编

国外精细化工技术工艺配方 汇 编（四）

孙伯鲁 主编



新华社经济政策咨询部

目 录

清洗精密零件的洗涤剂配方·····	(1)
清洗乳品工业设备的洗涤剂·····	(2)
清洗金属零件和去油污的新型工业洗涤剂·····	(3)
液体肥皂·····	(5)
透明肥皂·····	(7)
降低牙膏磨蚀性·····	(9)
抑制口臭的配方·····	(11)
化妆品和盥洗品的新型表面活性剂——酰基谷氨酸·····	(13)
香波的分析·····	(16)
月桂酸皂·····	(19)
香皂中有机合成染料的鉴定·····	(21)
肥皂抗硬水性能作为一项质量分析指标·····	(23)
甘油吸附过程的静力学研究·····	(27)
有两种香味的放热牙膏·····	(28)
含氟牙膏·····	(30)
新型化妆品用料——蜡醇的合成·····	(32)
化妆品的着色·····	(34)
润肤剂·····	(39)
头发调理用的润发剂·····	(40)
松节油的加工利用·····	(41)
山梨醇的应用与生产概况·····	(44)
合成蛋白的新进展·····	(48)
以甲醇为原料制取有机化合物·····	(50)
丙烯酸系乳液及其应用·····	(52)
甲醇燃料·····	(54)
低碳混合醇燃料·····	(59)
世界菜籽油的生产和利用·····	(61)
几种主要阻燃剂及其协同作用·····	(67)
含酯物资的回收利用技术简介·····	(71)

容易擦掉的墨水.....	(76)
吸血昆虫驱避剂.....	(77)
健康浴疗剂.....	(77)
多功效头发制剂.....	(78)
头发定型剂配方.....	(79)
防治粉刺面膏.....	(81)
含黄瓜籽油的化妆品.....	(83)
去皱美容注射剂.....	(84)
按摩液.....	(85)
乳房按摩液.....	(86)
新型驱虫美容香膏.....	(87)
透明蜡烛的制法.....	(88)
人造珍珠.....	(89)
花卉及水果保鲜剂.....	(89)
国外家用油灰配方.....	(90)

清洗精密零件的洗涤剂配方

本发明属于精密零件的清洗技术，可应用于机器制造工业企业。

以前的配方是以有机溶剂、表面活性剂、乳化剂的混合物为主要成分。配方中含有乙醇胺、乙二醇乙醚、脂肪醇、二元酸、羟乙基烷基酚和络合剂（特里龙B）。这种配方的去污力较低，而且有爆炸危险性，不适于清洗精密零件。

同样，以加有三乙醇胺油酸盐、多聚羟乙基脂肪醇、三乙醇胺、丁酮的三氯代乙烯为主要成分的洗涤剂配方，组分中的三乙醇胺油酸盐和三乙醇胺，易在被清洗零件表面形成薄膜，从而影响公差很小的高精度精密零件的完整装配性；而且此配方的去污力也不理想。

本发明提供的以卤代烃溶剂为主，加有表面活性剂混合物的洗涤剂的配方，利用仲硫醚油酸酯丁胺盐和 $C_{10}\sim C_{18}$ 伯烷基硫酸盐的混合物，作为表面活性剂的混合物，并配有 $C_5\sim C_8$ 环烷醇， $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪醇和卵磷脂。其组分比例如下（重量%）：

仲硫醚硫酸丁酯铵盐	0.75~1.5
伯烷基硫酸钠	0.25~1
环烷醇	0.5~1
脂肪醇	1.25~2.5
卵磷脂	0.25~0.5
卤代烃溶剂	加到100

可以利用氯代烃溶剂作为卤代烃溶剂。按与仲硫醚硫酸丁酯铵盐、 $C_{10}\sim C_{18}$ 伯烷基硫酸钠、脂肪醇（例如：异丙醇）和环烷醇（例如：环己醇）的规定比例，往氯代烃溶剂中加卵磷脂，可降低组分的表面张力，增强其分散和乳化作用，从而有效地排除粘附在精密零件上的污垢。

上述配方组分实例如下（重量%）

例 1

仲硫醚油酸丁酯铵盐	0.75~1.5
$C_{10}\sim C_{18}$ 伯烷基硫酸钠	0.25~0.5
卵磷脂	0.25~0.5
环庚醇	0.5~1
异丁醇	1.25~2.5
三氯代乙烯	加到100

例 2

仲硫醚油酸丁酯铵盐	0.75~1.5
$C_{10}\sim C_{18}$ 伯烷基硫酸钠	0.25~0.5
卵磷脂	0.25~0.5

环己醇	0.5~1
异丁醇	1.25~2.5
三氯代乙烯	加到100

制备配方时，首先注入卤代烃溶液，然后在搅拌条件下连续加表面活性剂、环烷醇、脂肪醇和卵磷脂混合物。加完全部组分后，仍进行搅拌，直至完全溶解，并形成均匀的组分。

该配方能保证零件的优质净化，为了与以前的配方比较，可将装配后的柱塞偶零件加以洗涤，需要清洗的污垢包括矿物油、石蜡、氧化铝微粒、金属屑等。完全洗净柱塞偶上污垢所需的时间，是鉴定去垢效果的依据。

根据柱塞偶的装配性，用放大56倍的显微镜测定洗涤质量。

洗涤良好的零件，表面不应留有薄盐层。洗涤后，应倾斜成45°角，洗液在自重的重力下收集在一起。

当温度为20℃时，以前的配方的表面张力为28.1尔格/平方厘米，而本发明提供的配方为26.6尔格/平方厘米。

苏联发明证书 495345 (1976. 11. 24)

清洗乳品工业设备的洗涤剂

本发明属于乳品工业设备（贮乳罐，导乳管，乳品玻璃包装容器，生产奶油、酪、酪状制品、乳脂和熔融干酪的设备，定量包装乳类产品的设备等）卫生处理洗涤剂，并指定供同时循环洗涤和消毒使用。

目前，用碱（例如：NaOH、NaCO₃）、酸（例如：HNO₃、HCl）循环洗涤上述设备。用含活性氯（例如：漂白粉）的制剂消毒。然而，这些制剂尽管使用普遍，却存在很多缺点。可造成危险（引起烫伤和刺激皮肤）和破坏（腐蚀）乳品工业设备，同时去垢和消毒效果也不理想。

含有三聚磷酸钠、碳酸钠、偏硅酸钠、硫酸钠和烷基苯磺酸钠的洗涤剂，由于含有生物难于降解的表面活性剂，因此也不适用于清洗乳品工业设备。

含下列组分的洗涤剂，用于清洗乳品工业设备是最有效的，其重量百分组成如下：

高级酯肪醇聚乙二醇醚	2~4
三聚磷酸钠	15~40
偏硅酸钠	10~30
氯胺	25~30
碳酸钠	加到100

但是，这种洗涤剂不适用高温生产条件，也很不适宜循环洗涤乳品工业设备。在一定温度下，由于氯胺的作用，此洗涤剂可腐蚀设备。在高温条件下，甚至要发生氯胺的纯化作用。碳酸钠含量不高时，由于三聚磷酸钠含量高，因此会有盐粒沉出，使设备上

出现沉淀。

为了提高该洗涤剂在高温下的洗涤效果及用于循环洗涤的可能性，本发明在含有高级脂肪醇的聚乙二醇醚、碳酸钠、三聚磷酸钠、偏硅酸钠的洗涤剂中，另加硫酸钠，其重量百分组成如下：

高级脂肪醇聚乙二醇醚	0.5~3
三聚磷酸钠	5~13
偏硅酸钠	10~24
硫酸钠	3~10
碳酸钠	加到100

将本发明提供的洗涤剂与以前的洗涤剂组分进行比较实验，当温度为45~70℃时，本洗涤剂溶液组分的质量没有变化，仍然是透明的，没有沉淀。而以前的洗涤剂组分，当温度在上述范围内升高时，要变浑，并形成沉淀。

提供的洗涤剂在加热时不分解，容易从设备上冲洗掉，而且不留下痕迹。洗涤浓度为1%。循环洗涤时，先用水冲洗容器，到完全消除产品的剩余物为止。然后用热洗涤剂溶液（60~65℃）循环洗涤5~10分钟；再用热水冲洗，最后用自来水冲洗。

如果循环洗涤容器和导乳管，温度在65~75℃，循环的延续时间为15分钟时，发现提供的洗涤剂比以前的洗涤剂泡沫要少（未搅动的循环洗涤）。

苏联发明证书 495346（1976.11.26）

清洗金属零件和去油污的 新型工业洗涤剂

全苏表面活性剂科学设计所与有关部门和企业单位研制出以表面活性剂为基础，用于清洗各种金属零件和去油污的工业洗涤剂（TMC）。

Импульс-к 牌洗涤剂配方的组分是按无线电工业装备（PTA）机组洗净的技术要求拟定的。经过广泛生产实验表明，用它可以代替以前用于同样目的的汽油和石油溶剂混合物（1:1）。这种洗涤剂成分中含有非离子表面活性剂、高碳不饱和脂肪酸皂和络合剂的混合物。可应用于PTA的清洗及其它方面。

在湿室中进行腐蚀作用的检验。将被测试的金属试样浸于洗涤剂水溶液中，于80℃下经过8小时和于18~25℃下经过48小时处理后，结果表明，Импульс牌洗涤剂适用于钢、铝、镀铬、镀锌和镀铜等零件的清洗和去油污。

在生产大量抛光金属零件的许多机械仪表制造厂，零件在电镀前，必须除去含有油腻成分和磨料固体微粒的抛光膏。为此，可采用TMC—31型工业洗涤剂，其重量百分组成如下：

C ₁₀ ~C ₁₈ 合脂酸钠皂	7~8
C ₁₀ ~C ₁₈ 合脂酸单乙醇胺盐	9~10

含磷表面活性剂 (Эсифат-383)	5~6
异丙醇	10~12
三乙醇胺	8~10
油 酸	3~4
水	加到100

使用时, 将50~80克TMC-31型洗涤剂溶于1升水中, 溶液加热至60~85℃, 温度的高低根据被清洗的零件结构的复杂程度及其沾污度而定。零件形状简单的可在带有振动器的洗涤浴中进行; 形状复杂的可在超声浴中清洗, 超声浴可以与电流自动装置相配合, 清洗效果最好。采用空气或蒸汽鼓泡的洗涤浴, 会引起强烈的起泡, 所以很不适用。为了防止起泡, 许多工厂在TMC-31溶液中添加有机硅或其它消泡剂。

通过对金属零件的鉴定发现, 于60~80℃下, 用5% TMC-31水溶液清洗过的零件, 在工序暂存期间, 还有抗大气腐蚀的能力, 所以不需再对零件做防腐处理。这是由于TMC-31成分中, 加入的脂肪酸钠皂、含磷表面活性剂和三乙醇胺在油酸的配合下, 它不仅具有清洗和去油污的性能, 还是一种抗大气腐蚀的抑制剂。

但是, 在生产性的应用试验中, 发现TMC-31也有许多不足之处。主要是水溶液的高起泡性, 对镁、锌铝-镁合金和镀镉、镀锡铅合金和镀锌的腐蚀作用; 以及对含石墨润滑膏、ЦИАТИМ防腐膏、金属表面经模压、轧制、振动强化后形成的污垢, 脱脂能力不强, 洗净效果差。

TMC-31-1A (1979年起称“Полинка”) 是类似TMC-31型号的产品 (其中不含醇类), 曾组织过工业生产。它适用于手工清洗由于飞行沾污 (在周围空气挤压温度下) 的滑翔机外壳。此外, 鉴于TMC-31-1A的某些不足, 还制备了更有效的 Вертолин-74牌工业洗涤剂。由于这种洗涤剂各组分间相互配合所显示的综合性质, 使之可作为有效的洗涤剂用于各种金属和合金零件工序之间的清洗及防护油清除。

МС-6、МС-8和Лабоминг牌碱性粉状工业洗涤剂, 是清洗拖拉机、汽车及其它公路筑路和农业机器维修零件的, 还可清除某些航空发动机上沥青树脂状的运转污垢。为了增强去污力, 还制备了新的更有效的 Темп-100牌粉状洗涤剂。生产性试验表明, 将10~20克/升含Темп-100的水溶液加热到65~80℃, 其起泡力为中等, 适于清洗内部燃烧而产生油腻的沥青树脂污垢的发动机零件。这种清洗可在喷射式洗涤器中, 洗涤液外流工作压强为3.0~4.5公斤/厘米²下进行12~30分钟。Темп-100牌洗涤剂保证在10~14天内使经过清洗和干燥的零件不受大气的腐蚀。

在维修工作中要除去旧油漆常采用机械、加热或化学的方法, 其中以化学洗净法应用最广。洗净时可采用碱性的或酸性的混合物, 熔融的无机盐及以有机溶剂或和以含表面活性剂的水乳状液为基础的洗涤液。从考虑易燃易爆、劳动卫生条件和废液利用的可能性出发, 以采用有机溶剂与表面活性剂的混合物为基础的水乳状液的方法最佳。

全苏表面活性剂科学研究所制备的上述水乳化剂, 用来清洗金属, 洗下来的旧油漆是由于漆膜的膨胀和对金属完全失去粘附作用的结果, 而不是溶解或略微的溶解作用。从金属上取下的片状油漆和落到溶液中的含有色素的旧漆膜, 可以通过沉淀或过滤把它

们从溶液中分离出来。再生的废液，可部分地补充新制备的溶液以重复使用。

所制备的洗涤剂中各组分的作用机理如下：

有机溶剂渗进旧油漆的微孔中引起成膜物质膨胀，润湿固体表面，破坏油漆的粘附作用；

表面活性物增强了有机溶剂的消粘附性，促进了溶剂通过漆膜的扩散作用并润湿金属。

全苏表面活性剂科学研究所并对СЭЛ-411型洗涤剂进行了批量试验，已在维修企业中取得良好的试验结果。

应当指出，由于现有表面活性剂工业产品的品种不多，要用这些物质为基础的洗涤剂取代在清洗金属零件过程中的那些易燃易爆或有机溶剂，还有许多问题需要解决；在机械制造中，那些与使用塑料和其它新型聚合物的有关问题，也没有解决。因此，需要制备对低能疏水表面具有有效润湿和去污作用的新的特种表面活性剂及添加剂。

为了解决研制不燃性和无毒的洗涤剂的一些新的更复杂的问题，需要相应地加强理论研究，拟定定量评价去污力和脱脂力的可靠快速的方法，统一规范洗涤设备、再生工艺以及表面活性剂为基础的洗涤污水溶液的利用。

《Нефтепереработка и нефтехимия》1979, №9, 34~36

液 体 肥 皂

美国的块状肥皂市场销量目前约为40万吨/年，约合7亿美元。家庭中日常用的肥皂，至今，商品型式很少变化。但在市场上成功地投放了一种液体肥皂，也叫做软肥皂之后。这一商品在很大程度上改变了市场的结构。

据报道，液体肥皂之所以行销，原因有两点：不至于象块状肥皂那样沾污肥皂盒；可以用泵输送，便于运送分装，也便于零售，用户想买多少，想用多少，都便于控制。

液体肥皂的要求，与块状皂相似，即：

1. 在不论什么水中，都有良好的去污力。
2. 在不论什么水中，都有良好的泡沫。
3. 对皮肤温和。
4. 有悦人的外观和香味。
5. 有适宜的粘度，便于灌装和倾倒。

以下介绍几种配方：

配 方 1

二乙醇胺月桂酰硫酸盐	50.0%
乙二醇单硬脂酸脂	2.0
氯化钠	1.5

蒸馏水 46.5

本品外观有珠光，为白色溶液，pH为8.0，粘度为1200厘泊（25℃）。

配 方 2

月桂基硫酸钠	4.0%
三乙醇胺月桂硫酸盐	30.0
单油酰胺基磺化琥珀酸二钠	40.0
月桂酰胺二乙醇胺	2.0
椰油酰胺基丙基甜菜碱	5.0
甘 油	2.0
乙二胺四乙酸四钠	0.5
蒸馏水	16.5

本品外观清亮，为金色液体，pH为6.5(用柠檬酸调节)，粘度为2900厘泊(25℃)。

配 方 3

α 烯烃磺酸盐	30.0%
椰油酰基丙基二甲基氧化胺	5.0
氯化钠	3.0
蒸馏水	62.0

本品外观清亮，为金色液体，pH为5.5(用柠檬酸调节)，粘度为180厘泊（25℃）。

配 方 4

三乙醇胺月桂基硫酸盐	60.0%
椰油胺二乙醇胺	3.0
乙二醇硬脂酸酯	10.0
乙烯二胺四乙酸四钠	0.5
香料（芦荟浸膏）	0.5
蒸馏水	26.0

本品为珍珠光泽的白色液体，pH为8.2，粘度为15200厘泊（25℃）。

上述配方的加料顺序，大体上是：水—乙二醇—表面活性剂—稳定剂—香料—防腐剂—色料。香料、防腐剂、色料等应是水溶性的，也可预先溶解在少量表面活性剂中，按顺序加入。

加盐可以使液体增加粘度。如需加盐：可在一开始加在水中，搅拌均匀，十分重要。

在液体肥皂中，常配用矿物油、液体酯、蛋白质、水溶性蜡、羊毛脂或羊毛脂衍生物等以使产品赋有某些性能。

摘译《Household & Personal Products Industry》1980, No10

透 明 肥 皂

几十年来，人们知道，制造透明肥皂所用的昂贵酒精可以用甘油和蔗糖溶液代替。

许劳斯 (Schrauth) 告诉我们，用50公斤煮制的酪状净皂，趁仍为液态时溶入25公斤酒精 (96%) 中。再加12公斤纯甘油 (24°波美) 和5公斤苏丹黄或其它色料。设备应加盖严密，使肥皂加入时尽量少蒸发酒精。

恩盖尔哈特 (Engelhardt) 叙述英国香皂的制法如下。100份牛油，5份棕榈油和15份松香 (原文为resin) 按常法制成的酪状皂基，干燥之后刨成片皂，溶入密闭的搅拌锅中。锅中的混合物料是：60公斤皂基，20公斤甘油，20公斤酒精 (96%)，5公斤蔗糖，5公斤水。

在浇盘之前，加香料：计：300克秘鲁香膏，150克山扁豆油，30克迷迭香油和100克丁香油。

甘油皂中的脂肪酸含量约45~50%，使用时消耗较快。这类肥皂仍有其爱好者，这类肥皂象玻璃那样透明，香味宜人并有较好发泡力等引入的性状。

这类肥皂不适宜在一般生产线上大量制造，那时还没有用研制方法生产的透明皂。研制法透明皂的脂肪酸含量约在70~75%，性状与一般香皂相似。

精制皂的发明，是西德亨凯尔公司的一位派贝博士发现的炼制得好的油脂，用纯烧碱溶液处理，在有足量的松香 (原文为resin) 存在下，而不需加甘油、蔗糖或酒精等可以制成精制透明香皂。制法是，液状热皂基形成薄片，在2~3秒钟内从90~100℃降至20℃，薄片进入压条机，机中的螺旋转速略低于常用的压条机。

压条机为单螺旋结构，有一真空室。现在机器制造商主张用双螺旋的，避免因皂料粘度大而打滑。

成品皂的性能因精制和压条的条件而异。含水量少的皂基在适当温度下机械加工制成的肥皂坚实，溶解度和发泡力都较好。蒂逊发现，这种肥皂有一突然晶化的转变过程称为因裂性 (genolypicity)。他在1936年验证了肥皂的两种相，即X相 (低温) 和β相 (转变之后)，β相在香皂中是必需的。

细心的制皂者很早注意到，皂料翻复通过辗辊就逐渐混浊不透明。运用这个特点，片加二氧化钛于精制皂中，也仍然具有高度的不透明性。原则上可以说，不透明性是精制皂的一个基本特征。

肥皂的干燥方式对于它的性状也有决定性的影响。比如，有时在常用的真空干燥器的出料螺旋处可以看出酪状皂的乳色。这种现象，在来自煮皂锅或连续皂化单元的皂基受到迅速干燥时尤其显著。此皂体如不进一步精制而立即压条，则是很透明的。

当然，在适宜条件下，皂基只要以机械处理，就有可能获得透明。

西德1958年的专利DAS 1,047,972曾说明,那时制造透明皂的许多方法都没有获得商业性成就。一方面,制造成本太高,另一方面,特别是那些含蔗糖的透明肥皂有产生斑点和发粘的趋势。该专利制造透明皂的新方法为:液态的酪状皂基的水分含量经迅速均匀干燥降至16~20%,干皂中的盐含量调节至0.5~1%,此干皂即予以压制。干燥中的脂肪酸含量约为70%。

另一西德专利DAS 1,167,472(1964)进一步说明透明皂的制法,以75%牛油,25%椰子油制成的钠皂,用硬脂酸进行酸化,然后加甘油,调节盐分至0.5%左右,再予干燥(最好用管式干燥器),使脂肪酸含量达70%。游离脂肪酸量应不超过多元醇量的1%。而且,游离脂肪酸和多元醇的总量应在1.5~2.5%。多元醇是指甘油、山梨醇、蔗糖或季戊四醇。该专利也强调在研制和压条时准确控制温度的重要性,皂料温度在机械处理之初为30℃,在加工过程中应不升至40℃以上。

综合专利和其它文献的关键,制取精制透明香皂的要点可概述如下。

1. 制皂各原料应高度纯净。
2. 引起混浊的添加剂应予以避免。
3. 混合油脂脂酸冻点应是35~38℃,皂化价应是215~220,电解质的含量应在0.3~0.4%。
4. 酪状皂基应干燥至脂肪酸含量为72~76%。
5. 应加晶化抑制剂,如蔗糖液、甘油(可高达6%)或多元醇等。
6. 油脂混合物中应加蓖麻油或松香(原文为resin),以改善性能。
7. 各加工阶段应控制温度勿猛升,作业温度应最好与脂酸冻点相同。
8. 酪状皂应尽早地获得最佳不透明性,以在干燥器处理时为理想。

名 称	皂样甲	皂样乙	皂样丙
混合油脂:牛油	74.4%	70%	80%
椰子油	18.4	30	20
松香(原文为resin)	6		
蓖麻油	1		
脂肪酸含量按新样重量计	70%	74%	71.9%
脂 肪 酸:酸价	219	23℃	222
碘价	15	37.3	41.9
脂酸冻点	37℃	39℃	40.9%
NaOH	0.02%	0.016%	痕迹
NaCl	0.39	0.69	0.46%

还有一些其它要点,例如压条螺旋的转速应尽量低,流量尽应可能均匀(尽管生产量要下降)。

精制透明皂商品的一些分析结果,见左表,或有助于详细说明。表中数字说明两点:一方面,有一些制造商是按照专利和其它文献所总结的原则严格进行工作的。另一方面,这些厂家多少年来已有了独自的技术秘密和经营窍门,生产顺利,质量稳定。

译自《Soap Cosmetics Chemical Specialties》1980, No10, 34~

降低牙膏磨蚀性

本发明阐述一种有良好清洁性能和磨擦性能的牙膏，其中含有清洁力比较强的口腔用磨擦剂，例如水合二氧化硅和粒度1~15微米的煅烧氧化铝，用量至少为10%。少量的钙、镁或钠盐由于提高了牙膏的pH，更能降低牙釉磨损。

牙膏中磨擦剂的功能是除去牙齿表面薄膜及各种沉积物。该薄膜是一种牢固的附着膜，通常呈棕色或黄色，致使牙齿变色。牙膏中加入的最好磨料，应既能最大限度地去除薄膜而又不会损伤牙齿硬组织。尽管，牙膏中使用的诸如磷酸氢钙和焦磷酸钙软质磨料不会过分腐蚀牙组织，但在去除牙面色素沉着上则不如硬性磨料，如果采用硬性磨料，又由于其显著的磨擦力，会造成口腔硬组织（牙釉、牙本质和齿骨质）的严重磨损而出现许多问题。

现已发现，在含有水合二氧化硅和硬性煅烧氧化铝的磨擦系统中加0.1~5%（最好1~5%）的钙、镁或钠盐。上述牙膏pH7提高与否基本上都有降低牙釉磨蚀的功效。在应用含有硬性煅烧氧化铝磨擦系统时，就呈现特别理想的特色。

表 1

pH	添加物	REA	RDA*
4	HCl	4855	714
5	HCl	2563	432
6	HCl	1200	338
6.6	没调整	391	353
7	NaOH	792	342
8	NaOH	656	348
9	NaOH	488	349
10	NaOH	434	346

* 放射性牙本质腐蚀值（RDA）

牙膏中含有少量钙、镁、钠化合物，水合二氧化硅和粒度1~15微米的煅烧氧化铝摩擦体系，其用量相当于牙膏具放射性牙釉磨损值的450（REA）。表1所示的REA值证明，增加牙膏的pH也会降低牙釉磨蚀。含24%二氧化硅和10%氧化铝磨料牙膏的pH，可用加入HCl和NaOH来调整。

表1清楚地说明牙釉磨蚀值在pH5~10范围内是敏感的，随着pH增加而下降；但在pH6~10的范围内，牙本质磨蚀度基本上保持不变。

从表2清楚看出调整含有二氧化硅和煅烧氧化铝的牙膏pH来降低牙釉磨蚀度的效果。

表 2

pH	REA		RDA	
	没用 CaCl ₂	5% CaCl ₂	没用 CaCl ₂	5% CaCl ₂
5	1374	723	458	392
7	858	461	416	411
9	663	436	442	424

表中磨擦剂由10%氧化铝和24%二氧化硅磨料组成。该表也表明了盐和pH相结合对牙釉磨蚀度的影响，并发现它们对牙本质磨蚀度基本上无影响。

为了进一步降低牙膏的牙釉磨蚀度，最好是调整其pH。加适宜的碱金属缓冲剂或前述的钙、镁和钠盐也能生效，另加

入适量的氢氧化钠、磷酸氢钠、磷酸三钠、碳酸氢钠等都能调整pH。采用磷酸钠—碳酸氢钠、焦磷酸四钠、含 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 的磷酸盐缓冲剂系统特别有益。只要这些化合物的比例选择适当，就能得到所要求的pH。

由碳酸、碳酸氢、盐酸、磷酸、硅酸和硝酸生成的钙、镁、钠盐在配方中的用量为0.1~5%（最好为1~5%）对降低磨料的REA非常有效。一般说来，钙盐的效果比镁大，而镁盐又优于钠盐。采用 $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ 比例为1:25（以 Mg-SiO_4 表示）的硅酸镁特别有效。现已发现，即使添加的盐小于1%，也会降低含有水合二氧化硅和煅烧氧化铝磨擦系统的磨蚀度。并发现添加盐的量超过5%对降低牙膏磨蚀度的效果不显著。

煅烧氧化铝是本发明最好的磨擦剂。片状煅烧氧化铝（指扁平片状结晶的 α -氧化铝）的平均直径小于7微米（即2~7微米）。在电子显微镜下扫描观察，扁的氧化铝颗粒有锐利的边缘，断裂的边缘与扁平面相垂直。一般这种片的厚度小于其直径的1/3（即1/3~1/10），也就是在1/2微米（或更小）到2微米的厚度范围内（即约1微米）。扁平的 α -氧化铝结晶和制备工艺曾在美国专利3,121,623中作了阐明。

结晶的氧化铝RC—152DBM是将粒度98%通过200目筛和25%通过100目筛的粗氧化铝RC—152磨碎而制得的。

经测定结晶 α -氧化铝的化学成分见表3。

例如，牙膏中煅烧氧化铝或其它硬性磨料的用量可达7.5%以上，一般为7.5~20%，最好是7.5~15%。

除了煅烧氧化铝磨擦剂之外最好还含有足量的二氧化硅作为辅助磨擦剂。二氧化硅相应地是软性磨料，已用于牙膏。含硅磨料最好使用粒度小于20微米的，以免有砂粒感。下面举例说明本发明。例中的比例都以重量计，除非另有说明。

表 3

	(%重量)	ppm
Al_2O_3	99.7	
Na_2O	0.04	
SiO_2	0.065	
Fe_2O_3	0.024	
TiO_2	0.0016	
MnO	0.0012	
CaO	0.045	
Cr_2O_3	0.00036	
B_2O_3	0.001	
F_2		200
α -氧化铝	90	

实 例

牙膏(%)：25甘油，1.4羧甲基纤维素，0.50苯酸钠，0.20糖精，24铝硅酸钠，0.4二氧化钛，10煅烧氧化铝RC—152DBM，1.5月桂醇硫酸钠，1.00香料，适量去离子水。该牙膏pH7.1，REA值751。

在此牙膏中加入适量的酸或碱来改变其pH，所得结果如下：

pH	REA
7.1	751
4.5	2975
6.0	1141
8.1	603
9.3	506

由此可见，牙膏的pH对其磨损度的影响是相当大的。pH在碱性时才能降低其磨

损度。

测定磨料牙釉磨损值的方法如下：把臼齿暴露于中子射线中，从而使预先测定的磷酸盐变成 P^{32} 。把每个牙釉标本装在甲基异丁烯自动固化的聚合物上，然后，将这些标本放入一专门设计的主要由能固定牙釉标本、一管稀释好的牙膏和一把顶部负有150克压力的牙刷组成为装置上。该标本受到在交切表面上的牙刷往返刷动4500次。再将2.0毫升的等分试样放在玻板上，在室温下晾干，然后用传统的Geiger-Mueller检测器测定其放射活度（ P^{32} ）。用给定牙釉磨损度为500的焦磷酸钙粉作为参考，来对照该实验膏体浆料对每个牙釉标本的放射活度，就能测定出试验膏体的相应磨损度。

用人的犬牙本质为样本，经牙刷往返刷1000次，就能测定出RDA值。

摘译自 美国专利 4,144,322

抑制口臭的配方

本发明阐述一种由锌化合物和阴离子聚合物组成的新口腔卫生制品，这是一种抑制口臭、牙斑、牙结石和牙周病的有效制剂。

通过放射性同位素研究，发现阴离子聚合物在口腔表面能被吸收，因此，抑制口臭的一个有效方法需要采用一种由锌聚合物盐，或由锌化合物与阴离子聚合物化合生成的络合物。

现在发现，用锌化合物和一种阴离子聚合物相结合处理口腔，就能抑制住口臭。锌一聚合物能粘附于口腔表面，延长锌离子在口腔内释放的时间，形成一个储藏库，作为抑制口臭、牙斑、牙结石和牙周病的一种有效措施。此外，锌一聚合物的化合物能降低锌离子的高收敛性，使口腔内不致留下不愉快的味道。

通过抗水的平衡透析研究证实，锌离子与阴离子聚合物结合，可随时间延长而慢慢地释放出来。每次试验，都用0.025%的氧化锌加2%的乙烯甲基醚和分子量为250,000的马来酐的一种共聚物（Gantrez-119），并用3N NH_4OH 调整pH到6.5。

试验结果表明，经过10分钟和1小时透析，在透析液（外表面的隔膜）中没有检测出锌；透析24小时后，只发现有53%的锌。而在没有聚合物的情况下，10分钟后，从透析液中检出21%的锌；1小时后，检出70%的锌；透析24小时，则发现100%的锌。

所使用的阴离子聚合物，最好含有电离的羧基、磺基或膦基。一种最好类型的聚合物在其键上有它的离子取代基，该聚合物以乙烯聚合物的脂肪烃为佳。

用诸如分子量为500,000至1,000,000的阴离子聚合物，可取得良好的效果。用分子量相当低但至少为1000的阴离子聚合物也能同样取得好效果，但最好用1500~500000。阴离子聚合物在牙膏配方中，按重量计约为0.1~10%，其中，以0.5~1.5%为最好。

由上述阴离子聚合物与锌聚合物反应生成的锌化合物，都是符合生理需要的锌盐；

包括溶于水的和不溶于水的，有机的和无机的锌盐。相当于1.5毫克/毫升锌的任何化合物都可与阴离子聚合物混合。适用的锌化合物有：醋酸锌、辛酸锌、硫酸锌铵、碳酸锌、苯（甲）酸锌、柠檬酸锌、溴化锌、氟化锌、硼酸锌、月桂酸锌、水杨酸锌、酒石酸锌、硫酸锌等等。

虽然大多数锌盐在水中的溶解度有限，但在有阴离子聚合物的情况下，却能增加化合物的溶解度。例如，氧化锌或丙酸锌在水中是不溶解的，当有适量的阴离子聚合物时，则是可溶解的。由此，用稀 NH_4OH 将pH（值）调整到5.5~7.0，并保持溶液的澄明度，当与阴离子聚合物化合时，能使许多不溶性锌盐变成可溶性的；从而提出了锌和阴离子聚合物之间相互作用的一种手段。锌化合物在口腔用品配方中按重量计为0.01~5%，但以0.025~1%为宜。

锌聚合物的化合物的溶解性是防止口臭配方中的一个活性因素。阴离子聚合物和锌盐的可溶性化合物可抑制口臭的发生。阴离子聚合物与氧化锌或丙酸锌的可溶性化合物对抑制VSC（挥发性硫化物）非常有效。水杨酸锌—聚合物的化合物除了锌离子有利于抑制口臭外，由于它的平衡离子的抗炎性能，可能用来防止牙周病的发生。

试验结果表明，氧化锌、氯化锌和丙酸锌与阴离子聚合物的化合物对VSC有良好的抑制作用（见下表）。采用加水的氯化锌作为抑制剂。

化 合 物*	抑制VSC中 挥发性硫%
氯化锌+G-119（可溶）	36
丙酸锌+G-119（可溶）	53
葡糖酸锌+G-119（可溶）	15
α -葡庚糖酸锌+G-119（可溶）	15
焦磷酸锌（不溶）	12
甘油磷酸锌+G-119（微溶）	13
8-羟基喹啉酸锌+G-119（微溶）	24
水杨酸锌+G-119（可溶）	17
氯化锌+ H_2O	54

* 锌当量为1.6毫克/毫升，G-119=0.1%；
pH6.5~7.0。

在改进由锌引起的不好滋味时特别有益。

把稀溶液、膏状或固态的锌盐加到阴离子聚合物稀溶液中，可产生锌—聚合物的化合物溶液。在锌盐加到产生沉淀（或凝胶）之前，停止加入。边加边搅拌，加量不要超过这种锌—聚合物的络合物的最大溶解度，就能制得一种澄明的溶液或分散体。在加锌盐之前，最好用氢氧化铵或其他合适的碱，把阴离子聚合物溶液的pH调整到5.5。最后的锌聚合物盐溶液的pH为4.5~6.0。据信，离子化的羟基与锌离子反应生成一种锌—聚合物盐或络合物。实验证明：锌与化合物的结合大部分是离子结合。

除作为口臭抑制剂的锌—聚合物的化合物的效力外，按照五人一组对两个样品进行尝试，其中一个样品含氯化锌和锌聚合物，另一样品仅含氯化锌和水，并加0.2%香料（二者的pH都为5.5~5.8）。通过含有等量锌离子进行漱口，参加者一致认为：两种样品截然不同，氯化锌—聚合物的样品没有锌离子涩味。这说明聚合物的存在，通过消除锌离子造成的涩味和舌尖上失去感觉，能改进含锌溶液的味道。显然，配方中锌—聚合物的化合物

为进一步说明本发明，特举出下列例子。在应用中，除非另有说明，全部比例都按重量计算。

例 1

0.2克氯化锌溶解于15毫升水中，在搅拌下加入4%的马来酐和1-甲代乙烯酯的共聚物的水溶液，然后稀释到200毫升，便得到锌-聚合物的络合物的澄清溶液。

例 2

(1) 配制含锌0.5%的含水氧化锌膏100克，在不断搅拌下慢慢加入25毫升1%甲基乙烯醚-马来酐共聚物的水溶液中，接着用75毫升的水稀释。溶液的pH为5.5，并略显混浊。锌和阴离子聚合物之比为1:2。

(2) 将100克含锌0.25%的含水的氧化锌膏，在不断搅拌下加入含甲基乙烯醚-马来酐共聚物0.25%的水溶液中，最后溶液的pH为6.5，锌和阴离子共聚物之比为1:1。

(3) 照上述配制出含锌0.25%和阴离子聚合物1.0%，其比例为1:4的锌-聚合物的络合物溶液。其pH为3.5，并呈透明。10毫升3N的氢氧化铵加到上述透明溶液中，将pH调到6.8（口腔内的pH值）而溶液仍保持透明度。

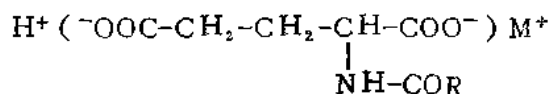
本例清楚地表明，锌盐与阴离子聚合物的比例取决于最后生成的锌-聚合物的络合物的溶解度。虽然略显混浊的溶液是允许的，但最好用透明溶液来验证它的最大溶解度。

本发明在更为广泛的范围内，一般都把上述络合物加入澄清的或混浊的漱口水、透明或不透明的牙膏、糖锭剂、口香糖、片剂或牙粉中。

摘译自 美国专利 4,138,477

化妆品和盥洗品的新型表面活性剂 ——酰基谷氨酸

近来开发了一种直接由谷氨酸和高级脂肪酰氯生产长链N-酰基谷氨酸的新简便法。此法得率高，并已工业生产。N-酰基谷氨酸分子含有二个羧基和一个酰氨基，羧基可部分或全部用碱中和。典型的化学结构式为：



式中COR是酰基团，M⁺为一碱性离子，如钠或三乙醇胺。N-酰基谷氨酸单钠液的pH范围是5.0~7.0，近似于皮肤的pH值。此外，N-酰基谷氨酸盐对皮肤的刺激性比十二烷基醚硫酸钠等小得多，使皮肤有一种舒适感。

一般性质

缩写成酰基谷氨酸盐的N-酰基-L-谷氨酸盐是阴离子表面活性剂。其特性随酰基团的类型、平衡的离子和中和程度的不同而异。一价盐在水中的溶解度稍低，而表面活性性质则优于相应的二价盐。

1. 溶解性 酰基谷氨酸一钠盐在水中的溶解度稍差，高浓度时则成膏状。酰基谷氨酸的三乙醇胺盐在水中的溶解度较高，即使在-5℃时也不结晶沉淀。一钠盐的稀水溶液于室温下静置时，溶液变成凝胶状或结晶沉淀。这是由于一钠盐水解成为游离酸，此酸不溶于水或变成凝胶和二钠盐。其它N-酰基谷氨酸二钠盐均可高度溶解在水中，室温下也不结晶析出。

2. pH值 酰基谷氨酸盐的水溶液随中和度、浓度和温度的变化而呈现不同的pH值。一钠盐和单三乙醇胺盐偏于酸性（pH5.0~6.5）。由于分子中羧基和羧酸酯基团的存在，故有大量缓冲活性。因为人体皮肤的pH值是微酸性的，所以一价盐适用于同人体皮肤一样的pH范围。

3. 表面张力 酰基谷氨酸盐显著地降低水溶液的表面张力。月桂酰基和椰油酰基的谷氨酸盐表面张力值特别低，0.25%水溶液大约为27达因/厘米。

4. 泡沫力 可用Ross-Miles法测定。0.25%以上浓度的酰基谷氨酸盐水溶液有优良的泡沫力和稳定性。水溶液冲淡后，泡沫高度则有迅速下降的趋势。

5. 对钙离子稳定性 酰基谷氨酸盐可用于相当于300ppmCaCO₃的硬度水中。对于钙皂也有良好的分散力。如加到香皂中，能防止澡盆圈垢的形成。

生物降解性

已知N-酰基谷氨酸能通过酯（酰基转化酶）的作用而水解。例如，N-棕榈酰基谷氨酸与由分枝杆菌分离出的酶或由肾脏分离出的酰基转化酶作用即发生水解。这说明N-酰基谷氨酸易用微生物进行生物降解。酰基谷氨酸的需氧生物降解试验，是用活性污泥作为微生物的来源而进行的。在试验条件下，酰基谷氨酸盐是可以生物降解的。

安全性评价

用放射性同位素化合物测量酰基谷氨酸盐对豚鼠皮肤的吸附程度，类似肥皂或SL S。一般说，蛋白质与表面活性剂接触后，会产生某种程度的变性；结果使皮肤发生刺激。用酰基谷氨酸盐制成的固体块状物在正常人和患有皮肤炎症的人身上进行多次临床应用试验。试验结果表明，酰基谷氨酸盐对皮肤很温和。

应用

N-酰基谷氨酸一钠用一般块皂成型机就能制成一种新的块状洗涤剂。这种块状洗涤剂在水中的pH为5.5~6.5，与皮肤的pH相似，适合在硬水中使用，并使皮肤感觉舒