

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97129752.5

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1091642C

[22] 申请日 1997. 12. 6 [21] 申请号 97129752.5

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 6 [33] JP [31] 327365/96
[32] 1996. 12. 6 [33] JP [31] 327366/96
[32] 1997. 3. 7 [33] JP [31] 53212/97
[32] 1997. 3. 7 [33] JP [31] 53213/97

[73] 专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府

[72] 发明人 角野幸男 木股邦彦
乐谷健二 恩田义幸

[56] 参考文献

EP0538872A 1993. 4. 28 _
EP0587419A 1994. 3. 16 _
EP0687720A 1995. 12. 20 _
EP0738778A 1996. 10. 23 _
US4139566A 1979. 2. 13 _

审查员 李广峰

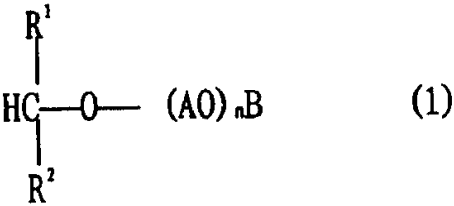
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图页数 10 页

[54] 发明名称 高级仲醇烷氧基化物混合物、其制备方法、以及使用该成分的洗涤剂 and 乳化剂

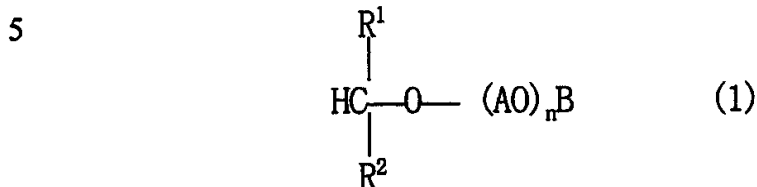
[57] 摘要

一种通式(1)表示的高级仲醇烷氧基化物混合物:
[其中, R¹和 R²表示烷基, 条件是 R¹和 R²的总碳原子数在 7-29 范围内, R²的碳原子数不少于 R¹的(R¹的碳原子数 ≤ R²的碳原子数), A 表示低级亚烷基, n 表示平均 1-50 范围内的整数; 条件是当 n 不小于 2 时, AO 表示的氧化烯基团部分的数是一或二或更多, 当氧烷基有二或更多部分时, 所有氧化烯基团以平均的 n 存在, B 表示氢原子或 SO₃M (其中 M 表示碱金属原子、碱土金属原子、铵基团或取代的铵基)], 其中该组合物含有 30-90mol% R¹是甲基的该高级仲醇烷氧基化物混合物(X), 还含有 70-10mol% R¹有 2 或多个碳原子的烷基的高级仲醇烷氧基化物混合物(Y), 其制备方法, 以及使用该组合物的洗涤剂和乳化剂。



权 利 要 求 书

1、一种通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物组合物:



10

式中, R^1 和 R^2 表示烷基, 条件为 R^1 和 R^2 的总碳原子数在 7-29 范围内, R^2 的碳原子数不少于 R^1 的碳原子数, 可用 R^1 的碳原子数 $\leq \text{R}^2$ 的碳原子数来表示, A 表示低级亚烷基, n 表示平均 1-50 范围内的整数; 条件为当 n 不小于 2 时, AO 表示的氧化烯基团部分的数是一或二或更多, 当氧烷基有二或更多部分时, 15 所有氧化烯基团以平均的 n 存在, B 表示氢原子或 SO_3M , 其中 M 表示碱金属原子、碱土金属原子、铵基团或取代的铵基,

其中该组合物含有 30-90mol% 的该高级仲醇烷氧基化物的化合物 X 和 70-10mol% 的该高级仲醇烷氧基化物的化合物 Y, 所述的化合物 X 具有的 R^1 是甲基, 而所述的化合物 Y 具有的 R^1 是含有 2 个或多个碳原子的烷基。

20 2、根据权利要求 1 的组合物, 其中在通式 (1) 中, A 表示的所述低级亚烷基是 2-8 个碳原子的亚烷基。

3、根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中在通式 (1) 中, R^1 和 R^2 的总碳原子数在 9-19 范围内。

4、根据权利要求 1 的组合物, 其中在通式 (1) 中, AO 表示的氧化烯基 25 团部分的数目是 1。

5、根据权利要求 4 的组合物, 其中所述氧化烯基团是氧乙烯基。

6、根据权利要求 1 的组合物, 其中在通式 (1) 中, B 表示氢原子。

7、根据权利要求 1 的组合物, 其中在通式 (1) 中, B 表示 SO_3M 。

8、一种洗涤剂, 含有权利要求 1-7 中所述的任一高级仲醇烷氧基化物组 30 合物。

9、一种乳化剂, 含有权利要求 1-7 中所述的任一高级仲醇烷氧基化物组合物。

说明书

高级仲醇烷氧基化物混合物、其制备方法、 以及使用该成分的洗涤剂 and 乳化剂

5

本发明涉及高级仲醇烷氧基化物混合物、其制备方法以及使用该组合物的洗涤剂 and 乳化剂。

非离子表面活性剂包括烷基苯酚乙氧基化物、高级伯醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物等。

10 在这些非离子表面活性剂中，烷基苯酚乙氧基化物、特别是壬基苯酚乙氧基化物受到的限制肯定要增加，因为它们生物可降解性低，所以对环境容易产生不利效果。

高级伯醇乙氧基化物的缺点不但在于由于倾点高而在室温是固体，而且在于由于诸如渗透力的表面活性性能不佳而在去垢力和乳化力方面的表现几乎
15 不能被称作令人满意。

其它一些非离子表面活性剂，诸如脂肪酸乙氧基化物，受到使用的限制，诸如因为水解而不能在碱性环境有效地使用，它们中没有一个在性能上令人完全满意。

高级仲醇乙氧基化物作为非离子表面活性剂的优点表现在倾点低、处理方便、非常令人满意的渗透力、产生极好的消泡、去垢力和乳化力强并证明是有用的。
20

但是，对于常规方法，它们的制备是通过以下步骤：将一种或两种或两种以上选自 8-20 个碳原子的烃类的化合物或混合物形成的直链烷烃在液相氧化，从而生成随机的仲醇，将环氧乙烷加入随机的仲醇，通过使用路易斯酸催化剂得到低环氧乙烷加合物，从生成的反应混合物中收集未反应的醇，使用碱性催化剂将环氧乙烷进一步与低环氧乙烷加合物加成。
25

这样，乙氧基化物的制备不但需要一个环氧乙烷加成的过程，还需要其它步骤，诸如除去催化剂、蒸馏和进一步的环氧乙烷加成。

因此，涉及该制备方法的工艺特别复杂。

30 阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸盐、高级伯醇硫酸酯、高级伯烷基醚

硫酸酯等。

在这些阴离子表面活性剂中，烷基芳基磺酸盐，特别是直链烷基苯磺酸盐受到的限制肯定要增加，因为它们生物可降解性低，所以对环境容易产生不利效果。

5 烷基芳基磺酸盐、高级伯醇硫酸酯等易受水的硬度的影响，并且水溶性低。

高级伯烷基醚硫酸酯的缺点不但在于粘度高和容易被凝胶化，还在于诸如表面张力和渗透力的表面活性性能不足，以及表现出的去垢力和乳化力几乎不能被称作令人满意。

在性能上其它阴离子表面活性剂没有一个是完全令人满意的。

10 作为阴离子表面活性剂的高级仲烷基醚硫酸酯由于粘度低而不容易凝胶化，因而易于处理，表现出非常令人满意的表面张力和渗透力，产生特别好的消泡，有突出的去垢力和乳化力，并证明是有用的。

但是，对于常规方法，它们的制备是通过以下步骤：将一种或两种或两种以上选自 8-20 个碳原子的烃类的化合物或混合物形成的直链烷烃在液相中氧化，从而生成随机的仲醇，将环氧乙烷加入随机的仲醇，通过使用路易斯酸催
15 化剂得到低环氧乙烷加合物，从生成的反应混合物中收集未反应的醇，通过使用碱性催化剂将环氧乙烷进一步与低环氧乙烷加合物加成，之后用氯磺酸和硫酸酐磺化生成的加合物。

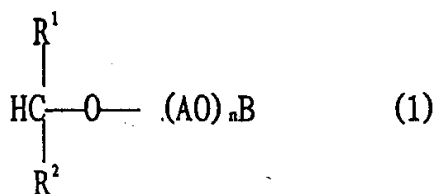
20 这样，高级仲烷基醚硫酸酯的制备不但需要一个环氧乙烷加成的过程，还需要其它步骤，诸如除去催化剂、蒸馏、进一步的环氧乙烷加成和硫酸化。

因此，涉及该制备方法的工艺特别复杂。

因此，本发明的一个目的是提供一种新的高级仲醇烷氧基化物混合物、其制备方法以及使用该混合物的洗涤剂 and 乳化剂。

25 本发明的另一个目的是提供一种具有低倾点、易于处理、表现出令人满意的渗透力、产生极好的消泡、去垢力和乳化力强的高级仲醇烷氧基化物混合物，及其制备方法和使用该混合物的洗涤剂 and 乳化剂。

上述目的的实现是通过通式（1）表示的高级仲醇烷氧基化物混合物：



5

[其中, R^1 和 R^2 表示烷基, 条件为 R^1 和 R^2 的总碳原子数在 7-29 范围内, R^2 的碳原子数不少于 R^1 的 (R^1 的碳原子数 $\leq R^2$ 的碳原子数), A 表示低级亚烷基, n 表示平均 1-50 范围内的整数; 条件为当 n 不小于 2 时, AO 表示的氧化烯基团部分的数是一或二或更多, 当氧烷基有二或更多部分时, 所有氧化烯基团以平均的 n 存在, B 表示氢原子或 SO_3M (其中 M 表示碱金属原子、碱土金属原子、铵基团或取代的铵基)], 其中该组合物含有 30-90mol% R^1 是甲基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (X), 还含有 70-10mol% R^1 有 2 或多个碳原子的烷基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (Y)。

15 通过将通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物混合物混入形成一种洗涤剂达到上述目的。

通过将通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物混合物混入形成一种乳化剂达到这些目的。

20 通过一种用于制备高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物的方法进一步达到该目的, 该方法包括将 (聚) 亚烷基二醇加到长链烯烃的双键上, 得到高级仲醇烷氧基化物, 将烯化氧加到高级仲醇烷氧基化物上, 形成高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物。

25 通过一种用于制备高级仲醇烷氧基化物或高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物的硫酸酯混合物的方法进一步达到该目的, 该方法包括将 (聚) 亚烷基二醇加到长链烯烃的双键上, 得到高级仲醇烷氧基化物, 任意地将烯化氧加到高级仲醇烷氧基化物上, 形成高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物, 硫酸化生成的高级仲醇烷氧基化物或高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物, 中和得到的硫酸酯。

30 本发明的高级仲醇烷氧基化物混合物的优点在于具有低倾点、易于处理、表现出令人满意的渗透力、产生极好的消泡、去垢力和乳化力强。另外, 根据本发明的用于制备高级仲醇烷氧基化物混合物的方法非常简单, 并且有许多实用性和经济性的优点。

附图 1 表示 1H -NMR 分析数据, 用于计算实施例 1 得到的仲十二醇乙氧基化

物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

附图 2 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 2 得到的仲十二醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

附图 3 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 3 得到的仲十四醇乙氧基化物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

附图 4 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 4 得到的仲十四醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

附图 5 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算比较例 2 得到的仲十二醇乙氧基化物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

附图 6 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算比较例 3 得到的仲十二醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物中乙氧基化部分加成至烷基链上的位置。

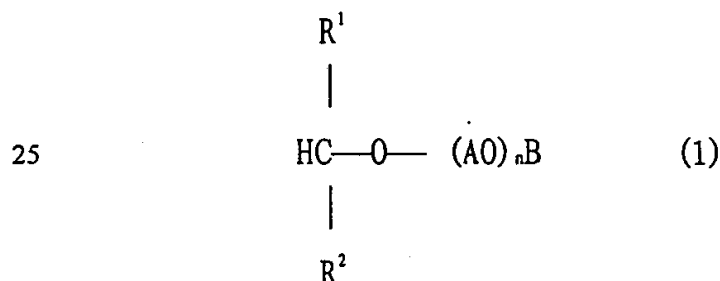
附图 7 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 5 得到的仲十二醇乙氧基化物硫酸酯混合物中硫酸酯加成到烷基链上的位置。

附图 8 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 6 得到的仲十二醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯混合物中硫酸酯加成到烷基链上的位置。

附图 9 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算实施例 7 得到的仲十六醇乙氧基化物硫酸酯混合物中硫酸酯加成到烷基链上的位置。

附图 10 表示¹H-NMR 分析数据, 用于计算比较例 5 得到的仲十二醇乙氧基化物硫酸酯混合物中硫酸酯加成到烷基链上的位置。

根据本发明的高级仲醇烷氧基化物混合物是通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物混合物:



[其中, R¹ 和 R² 表示烷基, 条件为 R¹ 和 R² 的总碳原子数在 7-29 范围内, R² 的碳原子数不少于 R¹ 的 (R¹ 的碳原子数 ≤ R² 的碳原子数), A 表示低级亚烷基, n

表示平均 1-50 范围内的整数; 条件为当 n 不小于 2 时, A_0 表示的氧化烯基团部分的数是一或二或更多, 当氧烷基有二或更多部分时, 所有氧化烯基团以平均的 n 存在, B 表示氢原子或 SO_M (其中 M 表示碱金属原子、碱土金属原子、铵基团或取代的铵基), 其中该组合物含有 30-90mol% R^1 是甲基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (X), 还含有 70-10mol% R^1 有 2 或多个碳原子的烷基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (Y)。

上述通式 (1) 中 A 表示的低级亚烷基包括 2-8 个碳原子、优选 2-4 个碳原子的亚烷基。 A_0 表示的氧化烯基团的典型例子可指乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丙氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基和辛氧基。在上述所指的这些氧化烯基团中, 乙氧基、丙氧基和丁氧基可优选使用。在上述通式 (1) 中定义为 A_0 的这些氧化烯基团可只包括一个部分, 或可包括两个或多个部分。当包括两个或多个部分时, 氧化烯基团可随机排列, 或可以几个嵌段排列。可构造氧化烯基团使乙氧基的长链部分由丙氧基形成。

在通式 (1) 中表示为 R^1 和 R^2 的烷基优选是直链烷基。 R^1 和 R^2 的总碳原子数在 7-29 范围内, 优选 9-19, 同时, R^2 的碳原子数不少于 R^1 的 (R^1 的碳原子数 $\leq R^2$ 的碳原子数)。

上述通式 (1) 中所述的符号 n 表示平均 1-50、优选 1-20 的整数。

如上述通式 (1) 中所述, B 表示氢原子或 SO_M 。在这种情况下, M 表示碱金属原子、碱土金属原子、铵基团或取代的铵基。其典型的例子, 可以是诸如钠、钾和锂的碱金属原子、诸如镁、钙和钡的碱土金属原子、铵基团和诸如羟烷基铵基和烷基铵基的取代的铵基。

本发明的高级仲醇烷氧基化物混合物, 即, 上述通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物混合物, 含有 30-90mol%、优选 40-80mol% R^1 是甲基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (X), 还含有 70-10mol%、优选 60-20mol% R^1 有 2 或多个碳原子的烷基的高级仲醇烷氧基化物混合物 (Y)。在这种情况下, 如果高级仲醇烷氧基化物混合物 (X) 的比例超过 90mol%, 所得的高级仲醇烷氧基化物混合物的倾点被过分提高, 降低了去垢力。在另一方面, 如果高级仲醇烷氧基化物混合物 (X) 的比例低于 30mol%, 尽管其作为表面活性剂的性质未改变, 但根据本发明制备方法的制备费用被过分提高, 从经济角度看是不利的。

作为本发明的高级仲醇烷氧基化物混合物的一个成分形成的高级仲醇烷氧

基化物（其中，在通式（1）中，B表示氢原子）的制备可通过8-30个碳原子的长链烯烃与（聚）亚烷基二醇在酸催化剂存在下反应，用蒸馏、萃取或一些其它方法从反应产物中分离。

在本发明中，重要的是作为制备高级仲醇烷氧基化物的原料的长链烯烃应是8-30个碳原子的、含烯属不饱和键的烃，优选非环的、10-20个碳原子的、含烯属不饱和键的烃。可在本发明中使用的长链烯烃的典型例子是辛烯、癸烯、十二烯、十四烯、十六烯、十八烯、二十烯、二十二烯、二十四烯、二十六烯、二十八烯和三十烯，例如可指出1-癸烯、2-癸烯、1-十二烯、2-十二烯、3-十二烯、4-十二烯、5-十二烯、1-十四烯、2-十四烯和1-十六烯。

在这些长链烯烃中，可优选使用癸烯、十二烯、十四烯、十六烯、十八烯和二十烯。这些长链烯烃可单独使用或以两种或多种的混合物的形式使用。

另外，长链烯烃可不加任何限制地使用，可以是不饱和键在 α -位的长链烯烃、不饱和键在内位的长链烯烃或不饱和键在 α -位的长链烯烃与不饱和键在内位的长链烯烃的混合物。不用说，可联合使用不饱和键在不同位的两种或多种长链烯烃。

作为制备高级仲醇烷氧基化物的原料的（聚）亚烷基二醇的典型例子是单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、单丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、对二甲苯二醇和1,4-环己烷甲烷二醇。这些（聚）亚烷基二醇可单独使用或以两种或多种的混合物的形式使用。

尽管对（聚）亚烷基二醇与长链烯烃的摩尔比不特别地限制，但优选在0.05-20范围内，更优选在0.1-10范围内。如果摩尔比小于0.05，就降低了高级仲醇烷氧基化物的产量。在另一方面，如果超过20，反应器的体积就非常大，不经济。用于将（聚）亚烷基二醇加成到长链烯烃的不饱和键上的反应条件，反应温度一般在50-250℃范围内，优选100-200℃，反应压力可以是减压、常压或加压，但理想的是在常压到20kg/cm²范围内。如果温度低于50℃，反应速度非常低。在另一方面，如果超过250℃，缺点是发生长链烯烃的聚合、（聚）亚烷基二醇的降解或缩合，从而降低了选择性。

作为用于长链烯烃和（聚）亚烷基二醇的反应的酸催化剂的典型例子是强酸性离子交换树脂、结晶硅铝酸盐，诸如BEA型沸石和十二烷基苯磺酸。在这些

酸催化剂中,结晶硅铝酸盐,特别是 BEA 型沸石在反应性方面是有益的。

使用的酸催化剂的量基于长链烯烃的量在 1-50wt%范围内,优选 2-30wt%。如果上述催化剂的量小于 1wt%,催化剂不能产生令人满意的催化活性,并且不能促进加成反应。相反,如果超过 50wt%,过量导致用量与效能不成比例,从而不经济。

高级仲醇烷氧基化物可以其未改性的形式作为制备高级仲醇烷氧基化物的硫酸酯的原料使用,同时,可根据本发明通过与烯化氧,诸如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和氧化苯乙烯在碱性催化剂存在下将其转化为高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物。该高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物可以其未改性的形式作为制备根据本发明的高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物的硫酸酯的原料使用。

对于烯化氧加成到高级仲醇烷氧基化物的加成摩尔量尽管没有特别限定,但在 1-30 范围内,优选 4-20。在该烯化氧加成的条件方面,反应温度一般在 50-200 °C 范围内,优选 100-200 °C,反应压力可以是常压或加压,优选在常压到 20kg/cm³ 范围内。如果反应温度低于 50 °C,反应速度就非常低。相反地,如果超过 250 °C,缺点是增加了降解生成的产物的量从而带来副反应。

上述碱性催化剂典型的例子是碱金属或碱土金属的氢氧化物,诸如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡。在这些碱性催化剂中,氢氧化钠和氢氧化钾在易于获得和反应性方面有特别的优点。这些碱性催化剂可以粉末、颗粒或水溶液的形式加入,或可以被脱水。基于作为原料的烷氧基化物的量,这类碱性催化剂的用量在 0.01-2.0wt%范围内,优选 0.02-0.5wt%。

本发明的高级仲醇烷氧基化物或高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物的硫酸酯混合物可通过将上述高级仲醇烷氧基化物或其烯化氧加合物硫酸化并用碱性物质中和反应混合物获得,或通过将上述高级仲醇烷氧基化物或其烯化氧加合物在一种溶剂存在下硫酸化并用碱性物质中和反应混合物再从中除去溶剂获得。在这个硫酸化的过程中,可使用氯磺酸或硫酐。

当使用氯磺酸时,硫酸化可分批进行,通过将氯磺酸直接地或用公知的用空气或惰性气体承载地滴加到高级仲醇烷氧基化物或其烯化氧加合物中,或通过 JP-B-01-36,823 公开的、名为用包括一个线性混合器的外循环器进行的硫

酸化方法将其混合。滴加氯磺酸的时间在 1-2 小时范围内，反应温度在 -20-30 °C 范围内，优选 0-20 °C。

当使用硫酐时，可用 JP-B-51-17, 538 公开的方法进行硫酸化，即，使高级仲醇烷氧基化物或其烯化氧加合物以薄层的形式流下，同时使被惰性气体稀释的硫酐气体与薄层同向流动，形成气-液接触，进行并流薄层反应。惰性气体的流速在 20-70m/秒范围内，在惰性气体中硫酐的浓度在 1-10 体积%范围内，硫酐与高级仲醇烷氧基化物的摩尔比优选在 0.95-1.2 范围内。反应温度在 -20-60 °C 范围内，优选 0-30 °C。

在硫酸化过程中使用溶剂可高质量高产量地制备根据本发明的高级仲醇烷氧基化物或其烯化氧加合物的硫酸酯混合物。在此使用的溶剂的典型例子是含氯型溶剂，诸如氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,1,2-四氯乙烷；烃类溶剂，诸如正戊烷、正己烷、正庚烷和环己烷；醚型溶剂，诸如二乙基醚和异丙醚。基于反应溶液的量，溶剂的浓度优选在 10-90wt% 范围内。如果溶剂浓度小于 10wt%，就达不到使用溶剂的效果。如果超过 90wt%，会降低反应效率并减低产量。

适用于中和步骤的碱性物质包括碱金属氢氧化物，优选氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂；碱土金属的氧化物和氢氧化物，优选氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、和氢氧化钙；氨和链烷醇胺，优选一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺以及伯烷基胺、仲烷基胺和叔烷基胺，例如，每个烷基有 1-4 个碳原子。

关于应用，本发明的通式 (1) 表示的高级仲醇烷氧基化物混合物可作为非离子表面活性剂和制备阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的原料使用。由于其低倾点、易于处理、表现出令人满意的渗透力、产生极好的消泡、去垢力和乳化力强，其优选可作为洗涤剂和乳化剂使用。

因此，根据本发明的另一个方面，提供了一种洗涤剂，其含有上述高级仲醇烷氧基化物混合物。本发明预期的该洗涤剂可单独使用上述高级仲醇烷氧基化物混合物，或与任何此前已知的洗涤剂级表面活性剂联合使用。作为典型的表面活性剂，阴离子表面活性剂诸如烷基苯磺酸盐、烷基硫酸酯、 α -烯炔磺酸盐、烷基磺酸盐、脂族酰胺磺酸盐、二烷基磺化琥珀酸盐和烷基醚硫酸酯；阳离子表面活性剂，诸如烷基胺盐和季铵盐；两性表面活性剂，诸如烷基甜菜碱。

通式 (1) 中 B 是氢原子的高级仲醇烷氧基物或其烯化氧加合物还可加入

任何常规非离子表面活性剂，诸如高级伯醇乙氧基化物，该常规非离子表面活性剂的量应不损害本发明洗涤剂本来的品质。

通式（1）中B是SOM的高级仲醇烷氧基物或其烯化氧加合物的硫酸酯还可加入任何常规阴离子表面活性剂，诸如烷基芳基磺酸盐、高级伯醇硫酸酯或高级伯烷基醚硫酸酯，常规阴离子表面活性剂的量应不损害本发明洗涤剂本来的品质。

另外，本发明的洗涤剂可进一步加入一般用于标准洗涤剂的各种添加剂。添加剂的典型例子是碱性剂、助洗剂、香味剂、荧光增白剂、着色剂、发泡剂、泡沫稳定剂、上光剂、杀菌剂、漂白剂、酶、抗菌剂、染料和溶剂。

10 本发明的洗涤剂可有效地作为是用作于衣服、纺织产品、餐具、容器、各种器皿、食物、用于建筑维修的产品、住房、家具、汽车、飞机和金属产品，还可作为香波和浴液使用。

根据本发明的另一方面，其提供了含有上述高级仲醇烷氧基化物混合物的乳化剂。本发明的乳化剂可单独地使用上述高级仲醇烷氧基化物混合物或使用15 其与任何以前已知的乳化剂的混合物。作为乳化剂的典型实例，可提到的是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂。

对于在本发明的乳化剂中使用的油状物质没有特殊限定，但可以包括矿物油、动物和植物油，以及合成油。这些油状物质可单独地使用或以两种或多种物质的混合物形式使用。作为矿物油的典型的实例可提到的是锭子油、机油和20 液体石蜡。作为动物和植物油的典型实例可提到的是牛油、猪脂、鱼油、鲸油、菜油、芝麻油、椰子油、大豆油、棕榈油、tsubaki油和蓖麻油。

本发明的乳化剂可用于农药、金属加工油和涂覆材料，还可作为用于乳液聚合的乳化剂。

现在，参考如下操作实施例将更详细地描述本发明。然而，应注意的是，25 本发明并不限于这些操作实施例。在如下操作实施例中，在通式（1）中n是1的混合物将称为“高级仲醇烷氧基化物”。n不小于2的混合物称为“高级仲醇烷氧基化物烯化氧加合物”。

（合成方法）

实施例1：仲十二烷醇乙氧基化物混合物

30 在内体积为3000ml，装有搅拌叶片和回流冷凝器的玻璃反应容器中装入

810g (4.82mol) 十二碳烯异构体混合物 (由 25mol % 1 - 十二碳烯和 75mol % 内十二碳烯组成)、900g (14.52mol) 乙二醇和 100g BEA 型沸石 (由 PQ Corp. 生产, 以商品名 “ VALFOR CP 811 BL - 25 ” 销售), 十二碳烯异构体混合物通过 1 - 十二碳烯在液相中与按重量计 5 % 的 BEA 型沸石 (由 PQ Corp. 生产, 以商品名 “ VALFOR CP 811 BL - 25 ” 销售) 在 150 °C 反应 10 小时得到。用氮气替换反应容器的蒸汽相部分, 随后保持在常压氮气气氛下。加热反应混合物, 并保持 150 °C 3 小时, 期间搅拌保持在 600rpm 以引起反应。将反应溶液冷却至室温, 分离和蒸馏上层的十二碳烯相以排出未反应的十二碳烯。蒸馏的残余物在 2mmHg 的减压下在 129 °C 至 131 °C 的沸点范围内处理得到 155g 仲十二烷醇乙氧基化物混合物。

生成的仲十二烷醇乙氧基化物混合物的乙氧基化部分加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析 (附图 1) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位乙氧基化的仲醇乙氧基化物混合物 [在通式 (1) 中 R¹ 为甲基的乙氧基化物] (它相应于权利要求 1 中的高级仲醇烷氧基化物 (X); 下文中类似地给出) 的比率为 71mol %。当该仲醇乙氧基化物混合物根据在 JIS (日本工业标准) K - 2269 中描述的方法进行倾点试验时, 发现倾点不高于 - 20 °C。

(计算乙氧基 或硫酸酯位置的方法)

接近 1.15ppm 的双重峰的积分值 (表示甲基的 R¹ 的甲基的质子) : a

接近 0.9ppm 的三重峰的积分值 (表示不少于 2 个碳原子的烷基的 R¹ 的端部甲基和 R² 的所有端部甲基的质子) : b

高级仲醇烷氧基化物化合物 (X) : c

$$c = 2a / (a+b) -$$

(NMR 分析方法)

仪器: Varian UNITY Plus 400 (400MHz)

溶剂: CDCl₃ + 0.03%TMS : 试样 = 99 : 1

积分整数: 16

在 ¹H - NMR 分析后显示的条件如下:

频率: 399.958 MHz

光谱宽度: 7998.4Hz

采样时间: 4.001 秒

总搜索时间: 1 分钟

10 在不锈钢高压釜中加入 155g (0.67mol) 实施例 1 中得到的仲十二烷醇
乙氧基化物和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换高压釜的气相部分，
然后用氮气调节内压至 1.0kg/cm²G。然后加热高压釜至 150℃，在 3 小时内
在高压釜中加入 217g (4.93mol) 环氧乙烷。加完后，将高压釜保持在 150℃ 1
小时，然后冷却至室温，释放内压。最终得到通式 (1) 中 n 平均值为 8.4 的
15 仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物。

20 实施例 3：仲十四烷醇乙氧基化物混合物

30 蒸馏的残余物在 5mmHg 的减压下在 170 °C 至 174 °C 的沸点范围内处理得到

102g 仲十四烷醇乙氧基化物混合物。

生成的仲十四烷醇乙氧基化物混合物的乙氧基化部分加入烷基链的位置通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (附图 3) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位乙氧基化的仲醇乙氧基化物混合物的比率为 69mol %。计算乙氧基化位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。当该仲醇乙氧基化物混合物根据在 JISK - 2269 中描述的方法进行倾点试验时, 发现倾点为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实施例 4: 仲十四烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物

在不锈钢高压釜中加入 102g (0.40mol) 实施例 3 中得到的仲十四烷醇乙氧基化混合物和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换高压釜的气相部分, 用氮气调节内压至 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。然后加热高压釜至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 在 3 小时内在高压釜中加入 150g (3.42mol) 环氧乙烷。加完后, 将高压釜保持在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 1 小时, 然后冷却至室温, 释放内压。最终得到通式 (1) 中 n 平均值为 9.6 的仲十四烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物。

生成的仲十四烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物的乙氧基化部分加入烷基链的位置通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (附图 4) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位乙氧基化的仲醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物的比率为 66mol %。计算乙氧基化位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。

比较例 1: 伯十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物

在不锈钢高压釜中加入 320g (1.7mol) 正十二烷醇和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换高压釜的气相部分, 用氮气调节内压至 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。然后加热高压釜至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 在 3 小时内在高压釜中加入 680g (15.5mol) 环氧乙烷。加完后, 将高压釜保持在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 1 小时, 然后冷却至室温, 释放内压。最终得到通式 (1) 中 n 平均值为 9.0 的伯十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物。

比较例 2: 仲十二烷醇乙氧基化物混合物

在内体积为 3000ml, 装有搅拌叶片和回流冷凝器的玻璃反应容器中装入 810g (4.82mol) 1-十二碳烯、900g (14.52mol) 乙二醇和 100g BEA 型沸石 (由 PQ Corp. 生产, 以商品名 “VALFOR CP 811 BL - 25” 销售)。用氮气替换出反应容器的蒸汽相部分, 随后保持在常压氮气气氛下。加热反应混合物, 并保持 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 3 小时, 期间搅拌保持在 600rpm 以引起反应。将反应溶

液冷却至室温，分离和蒸馏上层的十二碳烯相以排出未反应的十二碳烯。蒸馏的残余物在 2mmHg 的减压下在 129 °C 至 131 °C 的沸点范围内处理得到 255g 仲十二烷醇乙氧基化物混合物。

生成的仲十二烷醇乙氧基化物混合物的乙氧基化部分加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析（附图 5）根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位乙氧基化的仲醇单乙氧基化物混合物的比率为 94mol %。计算乙氧基化位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。

比较例 3：仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物

在不锈钢高压釜中加入 255g（1.1mol）比较例 2 得到的仲十二烷醇单乙氧基化物和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换高压釜的气相部分，用氮气调节内压至 1.0kg/cm²G。然后加热高压釜至 150 °C，在 3 小时内高压釜中加入 358g（8.14mol）环氧乙烷。加完后，将高压釜保持在 150 °C 1 小时，然后冷却至室温，释放内压。最终得到通式（1）中 n 平均值为 8.4 的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物。

生成的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物的乙氧基化部分加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析（附图 6）根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位乙氧基化的仲醇乙氧基化物混合物的比率为 93mol %。计算乙氧基化位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。

实施例 5：仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物

使用内径 5mm 长度 100cm 的适合形成圆柱形反应区域的反应管，将实施例 1 得到的仲十二烷醇乙氧基化物混合物由液体贮存器从反应管的上部沿反应管的内壁以薄膜形式以 16.2 克/分的速率流入反应管。其间将用氮气稀释的硫酸酐由安装在反应管上部的喷嘴流入反应管。加入反应管的所有氮气的流速设定为 30 米/秒，在加入反应管的总混合气体中硫酸酐的浓度设定为按体积计 4 %。向下流动的硫酸酐与向下流动的仲十二烷醇乙氧基化物的比率为 1.1。通过乙氧基化物与硫酸酐反应产生的热量通过反应管外部流动的冷却物冷却，保持在 15 °C。从反应管排出的液体物流通过旋风分离器分离成氮气和反应产物。反应产物立即用氢氧化钠水溶液中和得到约 25 % 硫酸酯的水溶液。

生成的仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物的硫酸酯加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析（附图 7）根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲

位硫酸酯化的仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯的比率为 66mol %。

实施例 6：仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯混合物

在不锈钢高压釜中加入 155g (0.67mol) 实施例 1 中作为中间体得到的仲十二烷醇乙氧基化物混合物和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换
5 高压釜的气相部分，用氮气调节内压至 1.0kg/cm²G。然后加热高压釜至 150 °C，在 3 小时内在高压釜中加入 62g (1.41mol) 环氧乙烷。加完后，将高压釜在 150 °C 保持 1 小时，然后冷却至室温，释放内压。最终得到含有平均 3.1 摩尔烯化氧基团的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物。

在内体积 500ml 的烧瓶中加入 217g (0.67mol) 加合了环氧乙烷的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物混合物，将其冷却至 10 °C。在冷却的溶液中，在约 1 小时内滴加 86.3g (0.74mol) 氯磺酸，在滴加过程中，烧瓶中的液体温度保持在 10 - 15 °C 的范围内。在氯磺酸滴加完后，在反应溶液中通入氮气以排出副产的氯化氢气体。然后，在保持温度不高于 20 °C 的水平下将反应溶液滴加入氢氧化钠水溶液中以得到约 25 % 的硫酸酯水溶液。
10

生成的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯混合物的硫酸酯加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析 (附图 8) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位硫酸酯化的仲十二烷醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯的比率为 75mol %。计算硫酸酯位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。
15 实施例 7：仲十六烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物

在内体积为 3000ml，装有搅拌叶片和回流冷凝器的玻璃反应容器中装入 810g (3.62mol) 十六碳烯异构体混合物 (由 20mol % 1 - 十六碳烯和 80mol % 内十六碳烯组成)、900g (14.52mol) 乙二醇和 100g BEA 型沸石 (由 PQ Corp. 生产，以商品名 “VALFOR CP 811 BL - 25” 销售)，十六碳烯异构体混合物通过 1 - 十六碳烯与按重量计 5 % 的 BEA 型沸石 (由 PQ Corp. 生产，以商品名 “VALFOR CP 811 BL - 25” 销售) 在 150 °C 反应 13 小时得到。用氮气替换出反应容器的蒸汽相部分，随后保持在常压氮气气氛下。加热反应混合物，并保持 150 °C 3 小时，期间搅拌保持在 600rpm 以引起反应。将反应溶液冷却至室温，分离和蒸馏上层的十六碳烯相以排出未反应的十六碳烯。蒸馏的残余物在 2mmHg 的减压下在 160 °C 至 165 °C 的沸点范围内处理得到 95g 仲十六
20 烷醇乙氧基化物混合物。
25
30

在内体积 1 升的烧瓶中加入 80g (0.28mol) 仲十六烷醇乙氧基化物混合物和 400g 用作溶剂的二氯乙烷, 并冷却至 10 °C。在冷却的溶液中, 在约 1 小时内滴加 36g (0.31mol) 氯磺酸, 在滴加过程中, 烧瓶中的液体温度保持在 10 - 15 °C 的范围内。在氯磺酸滴加完后, 在反应溶液中通入氮气以排出副产的氯化氢气体。然后, 在保持温度不高于 20 °C 下将反应溶液滴加入氢氧化钠水溶液中进行中和以得到约 25 % 的硫酸酯水溶液。

生成的仲十六烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物的硫酸酯加入烷基链的位置通过 ¹H-NMR 分析 (附图 9) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位硫酸酯化的仲十六烷醇乙氧基化物硫酸酯的比率为 61mol %。计算硫酸酯位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。

比较例 4: 伯醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯

在不锈钢高压釜中加入 593g (3.08mol) 伯醇 (正十二烷醇/正十四烷醇混合物) 和用作催化剂的 0.2g 氢氧化钠。用氮气置换高压釜的气相部分, 用氮气调节内压至 1.0kg/cm²G。然后加热高压釜至 150 °C, 在 3 小时内在高压釜中加入 407g (9.25mol) 环氧乙烷。加完后, 将高压釜保持在 150 °C 1 小时, 然后冷却至室温, 释放内压。最终得到含有平均 3.0mol 所加合的环氧乙烷的伯醇乙氧基化物环氧乙烷加合物。

在内体积 500ml 的烧瓶中加入 200g (0.62mol) 伯醇乙氧基化物环氧乙烷加合物, 将其冷却至 10 °C。在冷却的溶液中, 在约 1 小时内滴加 79.0g (0.68mol) 氯磺酸, 在滴加过程中, 烧瓶中的液体温度保持在 10 - 15 °C 的范围内。在氯磺酸滴加完后, 在反应溶液中通入氮气以排出副产的氯化氢气体。然后, 在保持温度不高于 20 °C 的水平下将反应溶液滴加入氢氧化钠水溶液中以得到约 25 % 的伯醇乙氧基化物环氧乙烷加合物硫酸酯水溶液。

比较例 5: 仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物

在内体积 1 升的烧瓶中加入 255g (1.11mol) 仲十二烷醇乙氧基化物和 510g 用作溶剂的二氯乙烷, 并冷却至 10 °C。在冷却的溶液中, 在约 1 小时内滴加 142g (1.22mol) 氯磺酸, 在滴加过程中, 烧瓶中的液体温度保持在 10 - 15 °C 的范围内。在氯磺酸滴加完后, 在反应溶液中通入氮气以排出副产的氯化氢气体。然后, 在保持温度不高于 20 °C 下将反应溶液滴加入氢氧化钠水溶液中进行中和以得到约 25 % 的硫酸酯水溶液。

生成的仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯混合物的硫酸酯加入烷基链的位置通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (附图 10) 根据烷基端甲基的质子比率确定。结果发现具有仲位硫酸酯化的仲十二烷醇乙氧基化物硫酸酯的比率为 94mol %。计算硫酸酯位置的方法和 NMR 分析的方法与实施例 1 相同。

5 实施例 8 - 9 和比较例 6 - 7

用实施例 2 和 4 和比较例 1 和 3 得到的物质测试如下物理性质和表面性质。结果示于表 1 中。

采用如下方法测定物理性质和表面性质。

(1) 倾点

10 该性质采用根据需要改进的 JIS K - 2269 (测试石油产品倾点的方法) 中描述的方法测定。

(2) 渗透能力

15 羊毛: 该性质用根据需要改进(活性试剂浓度按重量计 0.1 %)的在 JIS K - 3362 - 1955 中描述的方法, 由 Nippon Wool Textile Co., Ltd. 制备的 90mm x 10mm 的 20 盎司辊布羊毛片在 25 °C 下测定。

棉布: 该性质用根据需要改进(活性试剂浓度为按重量计 0.25%)的根据场杯(Campus disc)方法使用布№6 在 25 °C 下测定。

(3) 发泡能力

20 该性质采用根据需要改进(活性试剂浓度按重量计 0.1 %)的根据在 JIS K - 3362 中描述的方法 (Ross-Miles 方法) 在 25 °C 测定。

表 1

物理性质	实施例 2 的 试样	实施例 4 的 试样	比较例 1 的 试样	比较例 3 的 试样
倾点 (°C)	8	16	24	9
渗透能力 (秒)				
羊毛	5	9	7	6
棉布	9	15	14	10
发泡能力 (cm)				
浸泡后	163	138	148	158
5 分钟后	87	113	135	98

实施例 10 - 12 和比较例 8 - 9

测试实施例 5 - 7 和比较例 4 和 5 得到的物质的如下性质。结果示于表 2 中。

采用如下方法测定性质。

5 (1) 液体状态的范围

其大小基于通过使用 Brookfield 型旋转粘度仪在 25 °C 测定的水溶液的粘度确定。

(2) 表面张力

10 使用 Kyowa Kagaku K. K. 生产的表面张力仪, 采用 Wilhelmy 方法在 25 °C 测定该性质 (活性试剂浓度为按重量计 0.1 %)。

(3) 渗透能力

该性质根据实施例 8 和 9 的方法使用棉布测定 (活性试剂浓度为按重量计 0.25 %)。

(4) 发泡能力

15 该性质根据实施例 8 和 9 的方法测定。

表 2

	实施例 5 的试样	实施例 6 的试样	实施例 7 的试样	比较例 4 的试样	比较例 5 的试样
液体状态的范围 (wt%)	不超过 45	-	-	不超过 30	-
表面张力 (dyne/cm)	29	36	37	42	33
棉布渗透能力 (秒)	7	12	29	45	8
发泡能力 (cm)					
立即	198	183	185	192	187
5 分钟后	155	21	167	170	157

实施例 13 - 17 和比较例 10

实施例 5 - 7 和比较例 3 得到的物质按如下方法测试洗涤能力。结果示于表 3 中。

20 通过使用搅拌型洗涤能力测试仪 (Terg-o-tometer) 在如下条件下进行测试, 同时参考 JIS K - 3362 的说明。

(洗涤条件)

污染的布: 5cm x 5cm

污染物质 (%)

油酸	28.3
三油精	15.6
胆甾醇油酸酯	12.2
液体石蜡	2.5
角鲨烯	2.5
胆甾醇	1.6
明胶	7.0
红黄粘土	29.8
碳黑	0.5
使用的水:	自来水
温度:	25 °C
耗时:	洗涤 5 分钟, 漂洗 5 分钟
浴比	3 片/1 罐 (1L)
活性试剂浓度:	0.03%

(评价洗涤能力的方法)

5 新提供状态的、人工污染状态的和用样品洗涤剂洗涤状态的布的试验片通过使用反射仪对每种试验片分三次测试反射率。样品洗涤剂的洗涤能力 (%) 根据如下公式例如得到的反射率的平均数值计算。

$$\text{洗涤能力 (\%)} = (R_w - R_s) / (R_o - R_s) \times 100$$

其中 R_o 表示新提供的布的反射率, R_s 表示人工污染的布的反射率, R_w 表示洗涤后的布的反射率。

10

表 3

	实施例 2 的样品	实施例 4 的样品	实施例 5 的样品	实施例 6 的样品	实施例 7 的样品	比较例 3 的样品
洗涤能力 (%)	80	85	80	78	85	75

实施例 18 - 20

实施例 2 和实施例 4 - 7 得到的物质按如下方法测定乳化能力。结果示于表 4 中。

试验根据如下方法进行，其包括将 5ml 合成的样品加入由 55ml 水和 40ml 油组成的混合液体中，将它们充分混合，然后将得到的混合物静置 5 分钟，在静置后，观察混合物以测定水层或油层的分离状态，即乳化状态。样品的乳化能力以三点规格根据乳化状态确定，其中

- 5 O：表示令人满意的乳化状态；
 Δ：表示出现轻微的分层；和
 ×：表示完全分为两层。

表 4

	实施例 2 的样品	实施例 4 的样品	实施例 5 的样品	实施例 6 的样品	实施例 7 的样品
对大豆油的乳化能力	O	O	O	O	O
对锭子油的乳化能力	O	O	O	O	O
对丙烯酸乙酯的乳化能力	O	O	O	O	O
对二甲苯的乳化能力	O	O	O	O	O

说 明 书 附 图

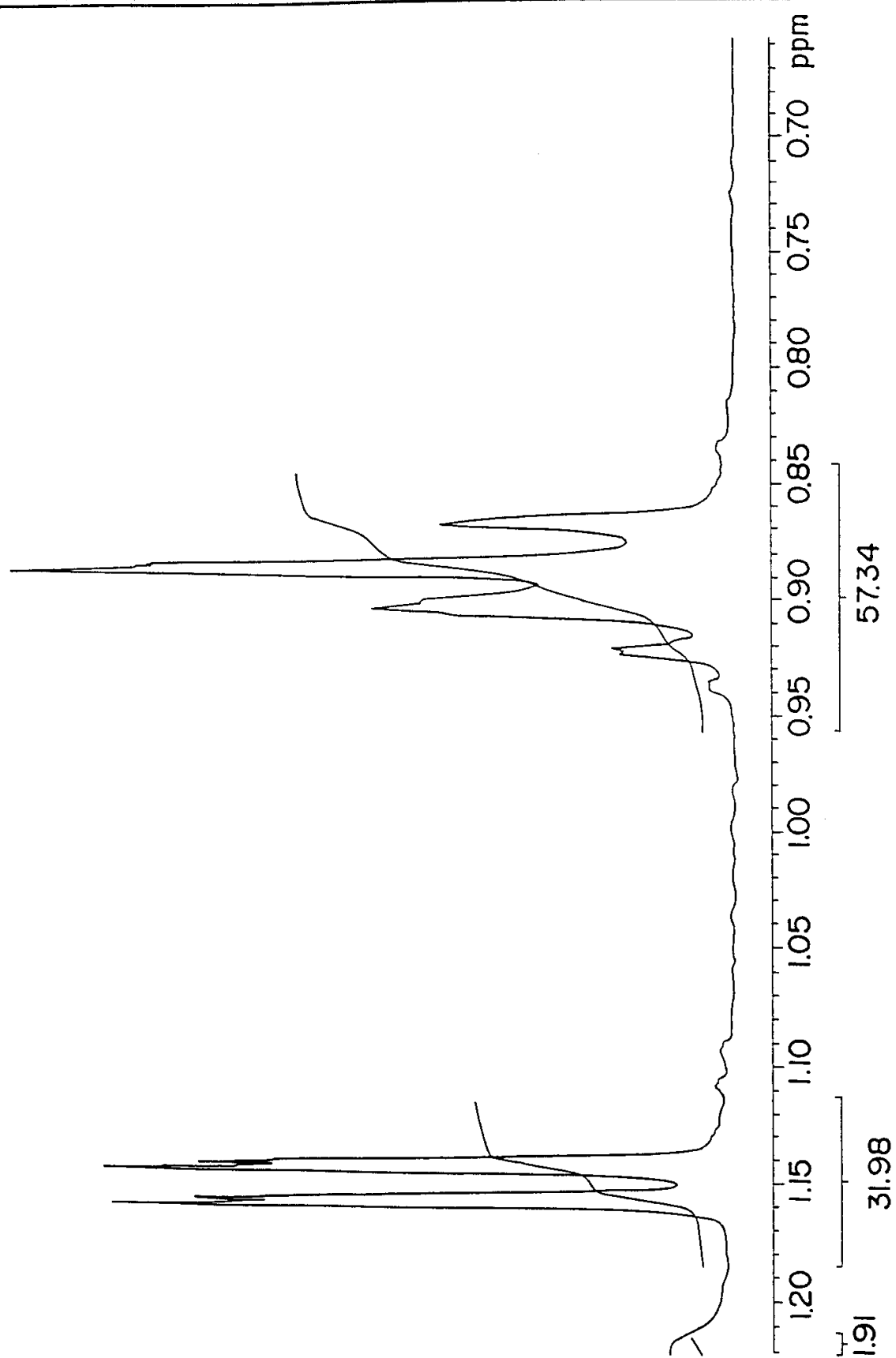
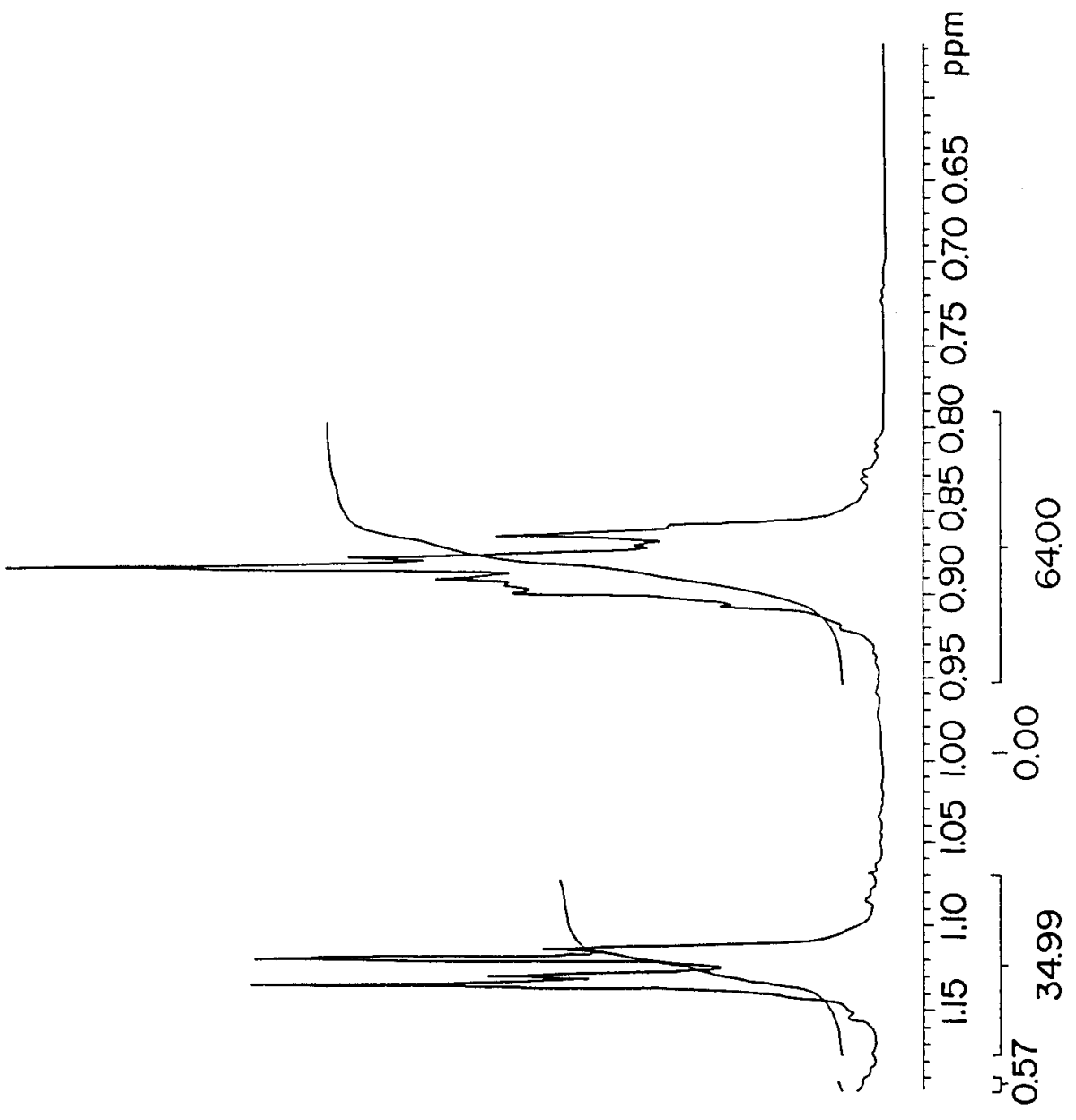
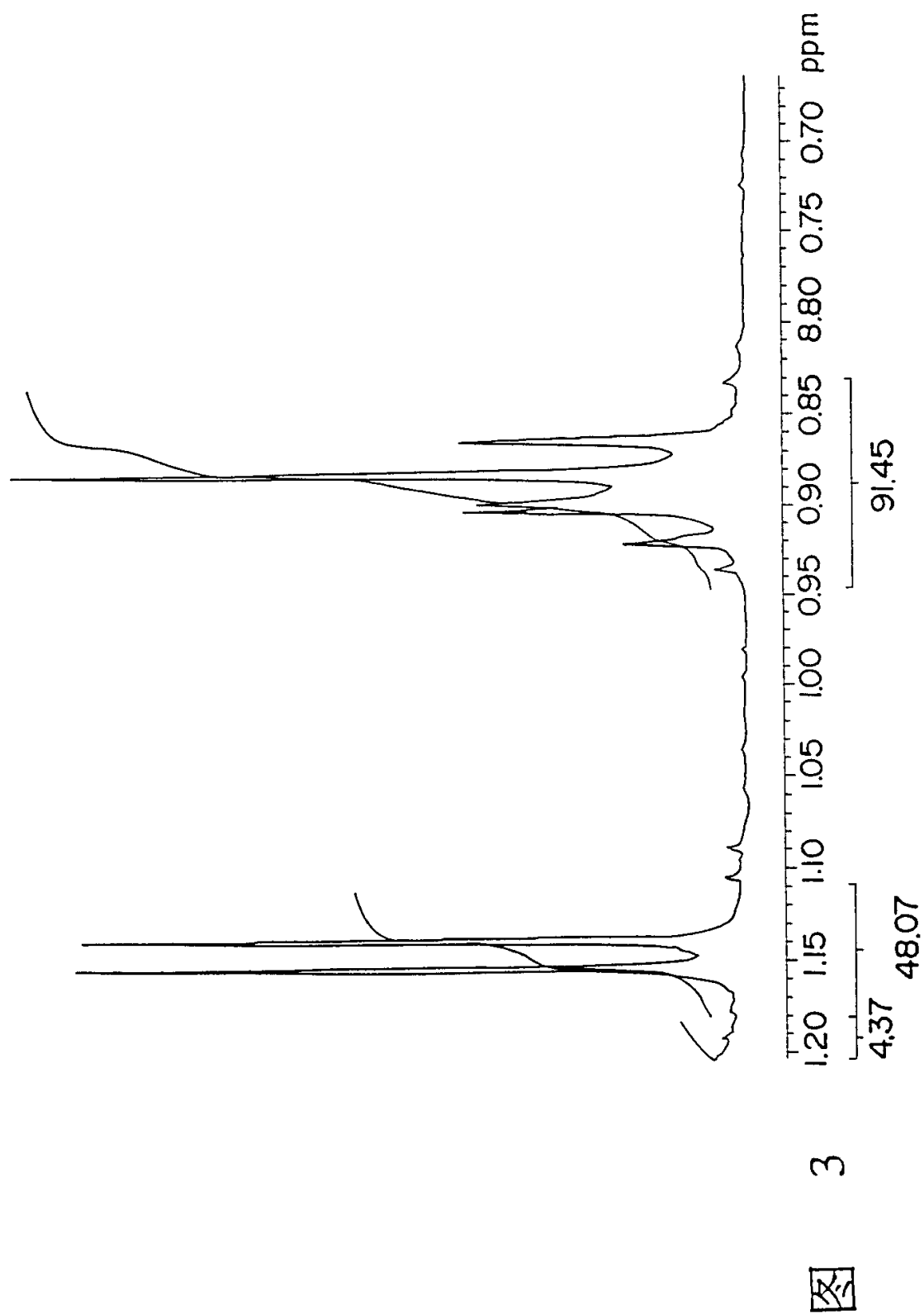


图 1

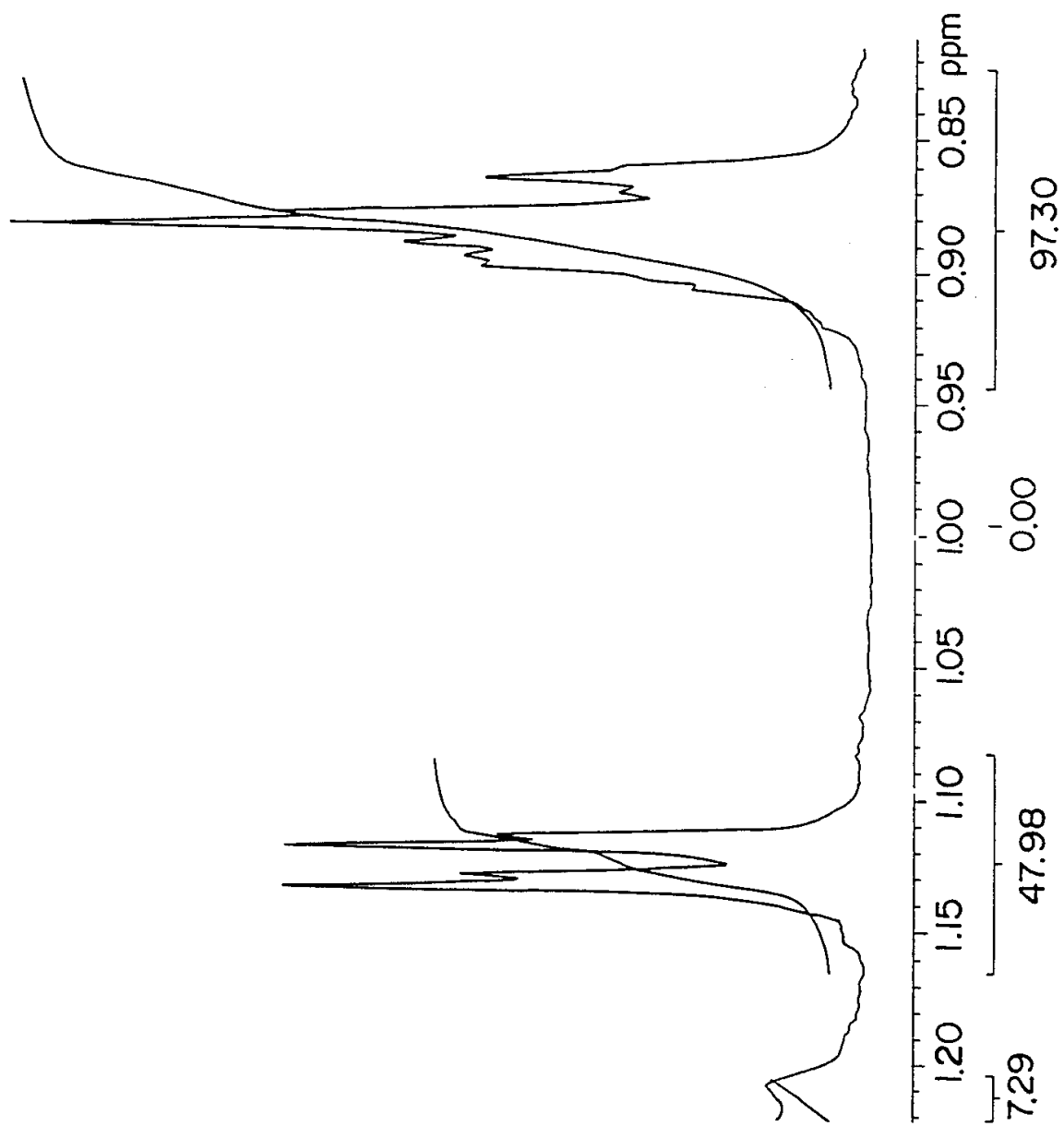


2



图

4



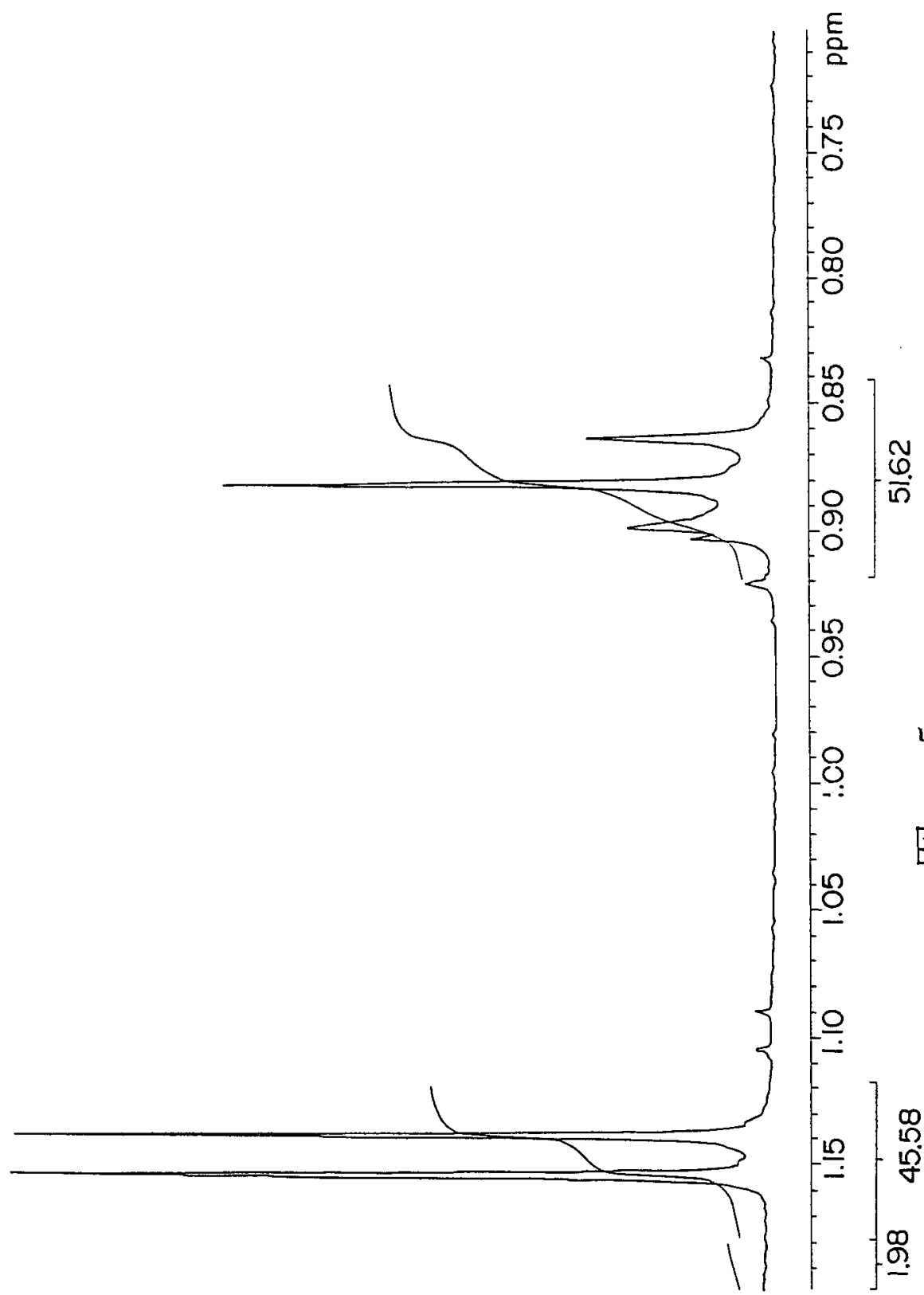


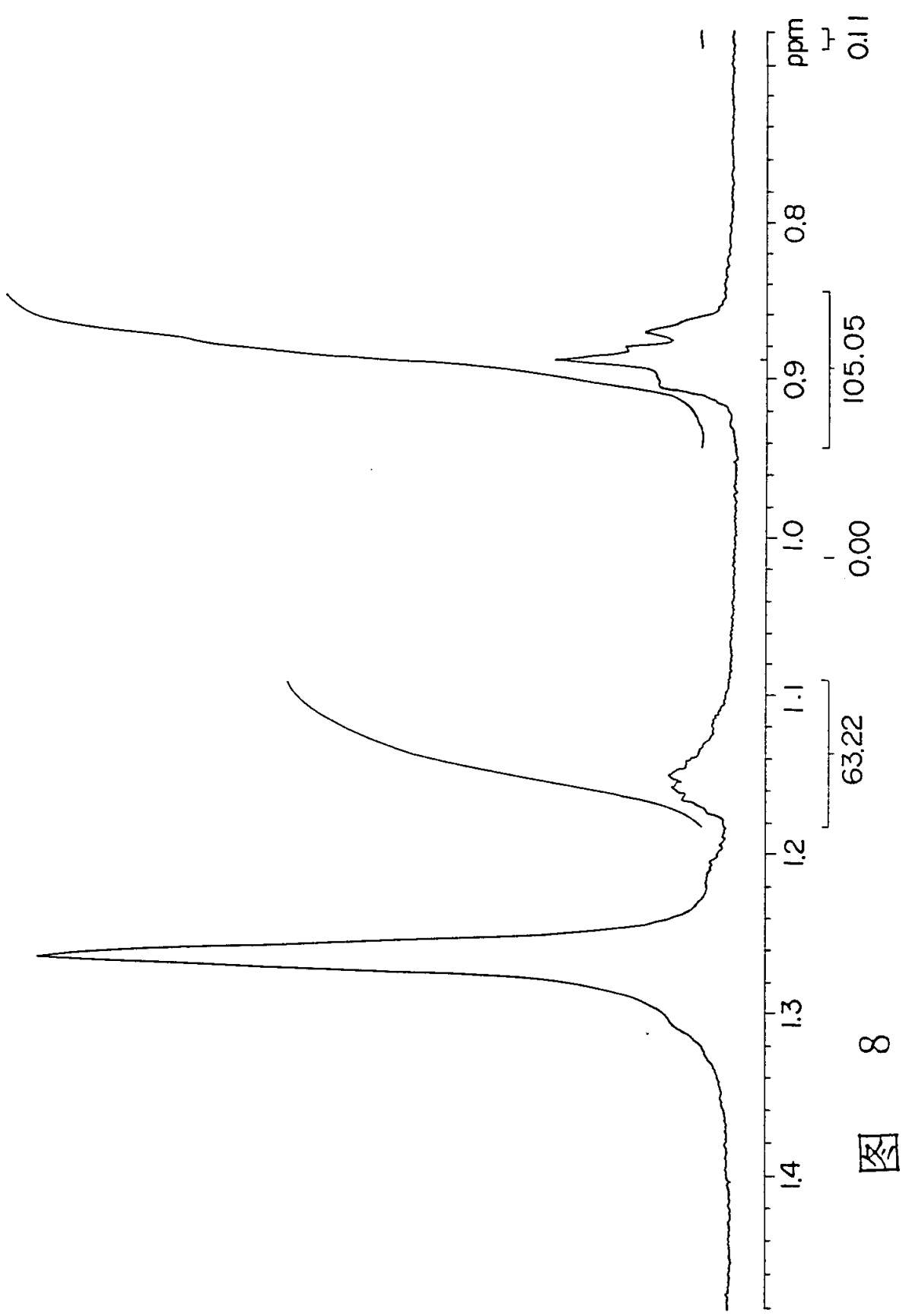
图 5

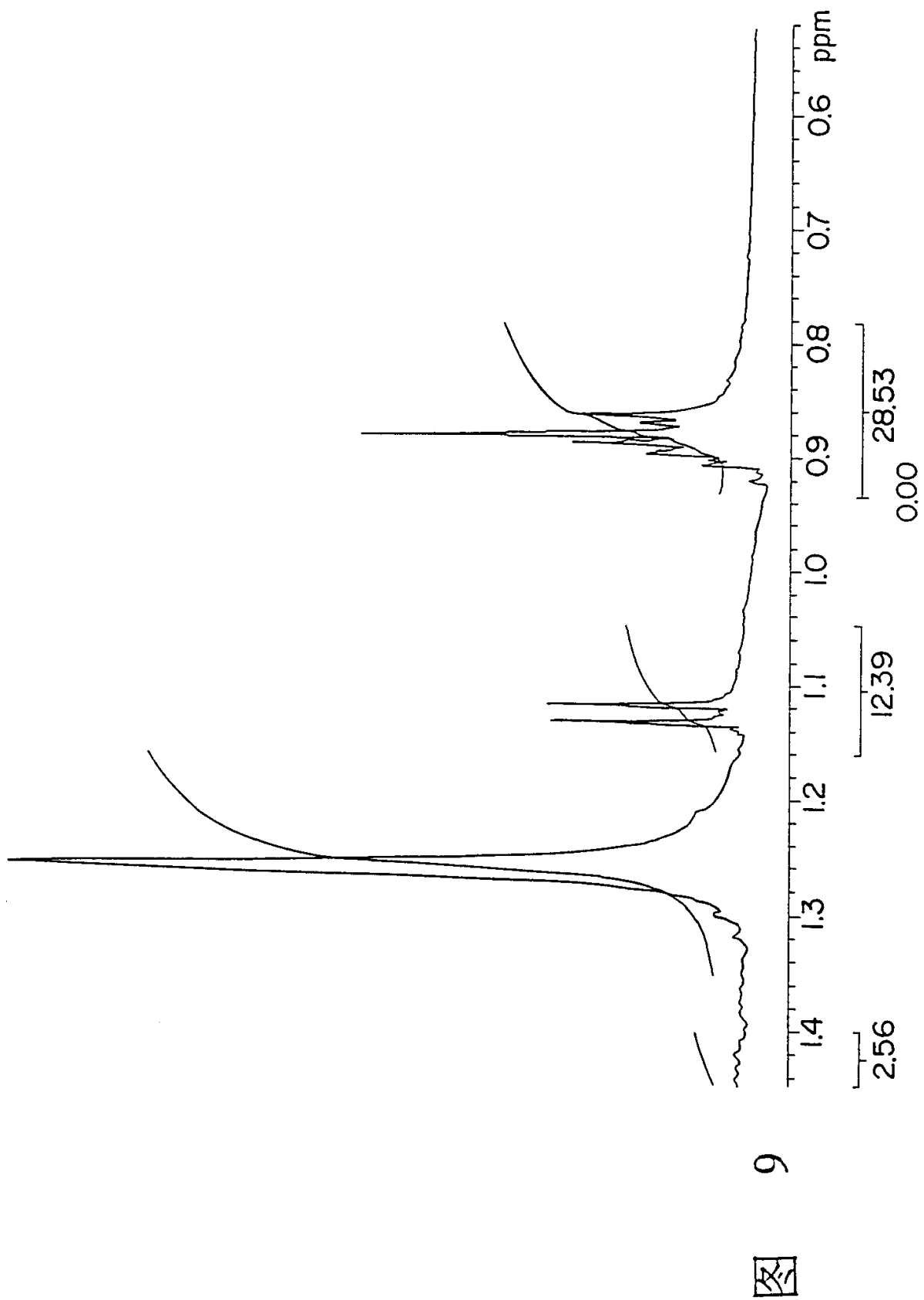
1.15
1.13
1.11
1.09
1.07
1.05
1.03
1.01
0.99
0.97
0.95
0.93
0.91
0.89
0.87
0.85
0.83
0.81
0.79
0.77
0.75



6

97-1000





9



97.1333

