



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103396899 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310288201. 1

CN 1882521 A, 2006. 12. 20, 全文 .

(22) 申请日 2009. 09. 22

CN 1894187 A, 2007. 01. 10, 全文 .

(30) 优先权数据

US 2008118443 A1, 2008. 05. 22,

61/098, 879 2008. 09. 22 US

审查员 宋春雷

(62) 分案原申请数据

200980136589. 5 2009. 09. 22

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 杰弗里·约翰·沙伊贝尔

罗伯特·爱德华·舒梅特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 纪晓峰

(51) Int. Cl.

C11D 1/825(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101208285 A, 2008. 06. 25, 全文 .

权利要求书1页 说明书32页

(54) 发明名称

特殊的多支链醛、醇、表面活性剂以及基于它们的消费品

(57) 摘要

本发明公开了制备洗涤剂醇混合物的方法以及由此方法产物制得的支链醛、醇和表面活性剂, 所述方法包括以下步骤: 提供一种或多种多支链多烯, 其中所述多支链多烯必须在所述分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃; 将所述多支链多烯加氢甲酰化以获得包含多支链烯烃的醛产物以及一种或多种烯烃或它们混合物; 在氢气和氢化催化剂的存在下还原步骤 (b) 的醛产物以形成多支链洗涤剂醇混合物; 并且从所述催化剂中移出所述多支链醇混合物。

1. 一种制备洗涤剂醇混合物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 提供一种或多种多支链多烯,其中所述多支链多烯必须在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃;
 - b. 采用如下的催化剂和工艺条件,将所述多支链多烯加氢甲酰化以产生包含多支链烯烃的醛产物以及一种或多种烯烃或它们的混合物,所述催化剂选自由下列组成的组:改性或未改性的第 IX 族过渡金属,所述工艺条件包括在 50°C 至 130°C 范围内的加工温度、在 0.25:1 至 4:1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、以及在 300psig 至 2000psig 范围内的总压力;
 - c. 在氢气和氢化催化剂的存在下,采用如下工艺条件,还原步骤 (b) 的醛产物以形成多支链洗涤剂醇混合物,所述工艺条件包括在 20°C 至 130°C 范围内的加工温度和 100psig 至 2000psig 范围内的氢气压力;以及
 - d. 从所述催化剂中移出所述多支链醇混合物;
其中所述多支链多烯选自从生物体中提取出的金合欢烯。
2. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括在加氢甲酰化步骤 b 之前,选择性地氢化所述多支链多烯混合物中除了一个烯烃之外的所有烯烃以产生多支链单烯混合物的步骤。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物体是天然植物。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述金合欢烯经由基因修饰的生物体获得。
5. 一种制备洗涤剂醇混合物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 提供多支链多烯,所述多支链多烯在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃;
 - b. 采用如下的催化剂和工艺条件,将所述多支链多烯加氢甲酰化并还原,所述催化剂选自特殊改性的第 IX 族过渡金属,所述工艺条件包括在 90°C 至 200°C 范围内的加工温度、在 2 比 1 至 5 比 1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、以及在 300psig 至 2000psig 范围内的总压力;以及
 - c. 从所述催化剂中移出所述醇组合物;
其中所述多支链多烯选自从生物体中提取出的金合欢烯。
6. 如权利要求 5 所述的方法,所述方法还包括在加氢甲酰化步骤 b 之前,选择性地氢化所述多支链多烯混合物中除了一个烯烃之外的所有烯烃以产生多支链单烯混合物的步骤。
7. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述生物体是天然植物。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述金合欢烯经由基因修饰的生物体获得。

特殊的多支链醛、醇、表面活性剂以及基于它们的消费品

[0001] 本申请是申请日为 2009 年 9 月 22 日,于 2011 年 3 月 17 日进入中国国家阶段的中国专利申请 200980136589.5 的分案申请。

发明领域

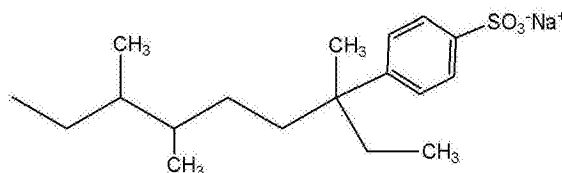
[0002] 本发明涉及某些新型醛、洗涤剂醇、表面活性剂和包含所述表面活性剂组合物的消费品如洗衣用产品、个人护理产品、盘碟护理产品、洗发剂产品和硬质表面清洁产品等。还公开了制备新型醛、醇和表面活性剂的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 即使到今天,表面活性剂仍是衣物洗涤和家庭清洁产品中最重要的清洁成分。作为一个类别,阴离子表面活性剂在世界消费方面是最大的并且通常以占洗涤剂制剂高达 30-40% 的含量使用。有时被称为“主要表面活性剂”的此类表面活性剂的发展一直是缓慢的,这应归因于研发时间长并且每年在此花费数十亿英镑的日用品产业中的资本投资成本高。消费者需求或习惯的变化通常促使改变,如需要较低洗涤温度和温和洗涤循环的新织物类型的发展,或者我们当前所生活的缩短洗涤时间正成为行为模式的快节奏社会。所有上述因素在过去新型阴离子表面活性剂的发展中起到了作用。由于对具有如下特性的表面活性剂的需求,所述特性使得自身对硬水中钙和镁的沉淀作用具有更高耐受性并且在较低洗涤温度和较短洗涤循环下具有改善的清洁作用的表面活性剂的需要,近年来研发出若干种化合物,所述化合物产生了引入甲基和乙基支化的特殊表面活性剂。此类研发的实例已描述于 J. Scheibel 在 2004 年 10 月“Journal of Surfactants and Detergents”上的文章“The Evolution of Anionic Surfactant Technology to Meet the Requirements of the Laundry Detergent Industry”第 7 卷第 4 册中(下文称为“Scheibel 的 JSD 文章”),所述文章限定了这些支化表面活性剂工艺的需求和发展。所述工艺表现出最大程度降低支化度的需要以提供具有良好生物降解能力的有效表面活性剂。

[0005] 高度支化的表面活性剂衍生自四丙烯并且被称为烷基苯磺酸盐或“硬 ABS”。硬 ABS 具有非常复杂的支化结构,每个分子具有 3 或 4 个支链。下文结构示出了硬 ABS 分子的一个实例。例证显示出四个支链,季碳上的甲基和乙基支链以及季位支链。

[0006]



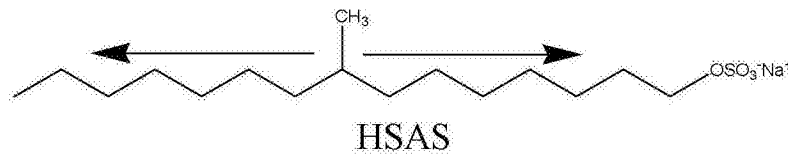
硬 ABS

[0007] 发现硬 ABS 的可生物降解性显著低于直链替代物。衍生自这些高度支化的四丙烯原料的醇 ES 具有与硬 ABS 相类似的问题,包括生物降解能力受到抑制。因此,硬 ABS 和相关的醇 ES 在衣物洗涤或其它消费品中的应用受到限制。

[0008] 当前市售的用于消费品中的支化表面活性剂的一个实例是轻度支化的烷基 E 并

且被称为“HSAS”，HSAS 表示高度可溶的烷基 E。HSAS 示例于 Scheibel 的 JSD 文章和其它外部文章中。HSAS 来源于石油原料。所述物质的轻支化度提供了高溶解度、硬度耐受性和良好的性能。

[0009]



[0010] 因此，虽然此表面活性剂和其它表面活性剂旨在满足当今消费者冷水清洁的需要，但是为了依赖表面活性剂工艺并且偏爱具有 HSAS 特性的支化材料的洗涤剂产业以及其它产业的未来可持续性而由非石油源提供可供选择的支化表面活性剂，仍存在挑战。

[0011] 本文公开了可用于配制消费品如个人护理产品以及衣物洗涤和清洁产品的新型醛、醇和表面活性剂的制备方法。

[0012] 发明概述

[0013] 本文描述的是具有 16 或 21 个碳原子的无环醛及其具体实施方案，所述醛包含至少三个支链和三个或更少的碳-碳双键，所述醛是可用于制备洗涤剂表面活性剂的原料。

[0014] 还描述了包含至少一种无环醇的洗涤剂醇组合物，所述醇具有 16 个碳原子，包含至少三个支链，其中所述支链为甲基、乙基或它们的混合物。

[0015] 还描述了包含一种或多种无环洗涤剂醇异构体表面活性剂衍生物的表面活性剂组合物，所述无环洗涤剂醇具有 11、16 或 21 个碳原子和两个、三个、四个或五个甲基或乙基支链或它们的混合物。

[0016] 一种制备洗涤剂醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：(a) 提供一种或多种多支链多烯，其中所述多支链多烯必须在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃；(b) 采用如下的催化剂和工艺条件，将所述多支链多烯加氢甲酰化以产生包含多支链烯烃的醛产物以及一种或多种烯烃或它们的混合物，所述催化剂选自由下列组成的组：改性或未改性的第 IX 族过渡金属，所述工艺条件包含在约 50°C 至约 130°C 范围内的加工温度、在约 0.25 : 1 至约 4 : 1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、以及在约 300psig 至约 2000psig 范围内的总压力；(c) 在氢气和氢化催化剂的存在下，采用如下工艺条件，还原步骤 (b) 的醛产物，形成多支链洗涤剂醇混合物，所述工艺条件包含在约 20°C 至约 130°C 范围内的加工温度和 100psig 至约 2000psig 范围内的氢气压力；和 (d) 从所述催化剂中移出所述多支链醇混合物。

[0017] 一种制备洗涤剂醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：(a) 提供多支链多烯，所述多支链多烯在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃；(b) 采用如下的催化剂和工艺条件，将所述多支链多烯加氢甲酰化和还原，所述催化剂选自特殊改性的第 IX 族过渡金属，所述工艺条件包含在约 90°C 至约 200°C 范围内的加工温度、在约 2 比 1 至约 5 比 1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、以及在约 300psig 至约 2000psig 范围内的总压力；和 (c) 从所述催化剂中移出所述醇组合物。

[0018] 本发明依赖于如下意料不到的发现：具有两个或更多个支链的洗涤剂醇和衍生物可具有良好的生物降解能力、冷硬水中高度的溶解度、与其它洗涤剂成分如辅助表面活性剂、酶、助洗剂、螯合剂和清洁聚合物组合的高效性。此外，将定义方法，与由石油原料制得

的其它支化表面活性剂的产量相比,所述方法提供改善的合成效率。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明涉及一种制备洗涤剂醇混合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] a. 提供一种或多种多支链多烯,其中所述多支链多烯必须在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃;

[0022] b. 将所述多支链多烯加氢甲酰化,以获得包含多支链烯烃的醛产物以及一种或多种烯烃或它们混合物;

[0023] c. 在氢气和氢化催化剂的存在下还原步骤(b)的醛产物;和

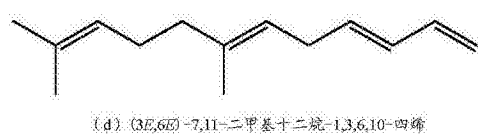
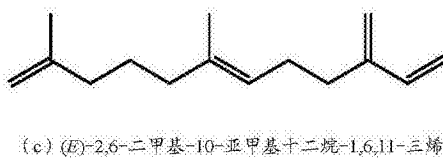
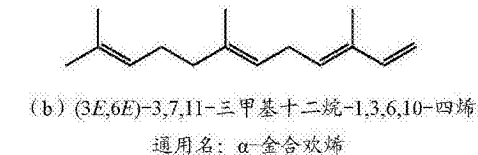
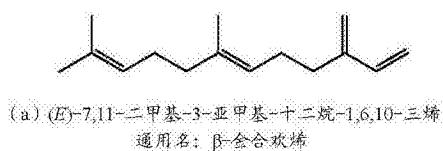
[0024] d. 从所述催化剂中移出所得多支链醇混合物。

[0025] 本发明方法的一个实施方案包括同时实施加氢甲酰化步骤和还原步骤。

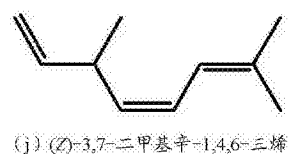
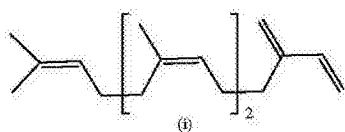
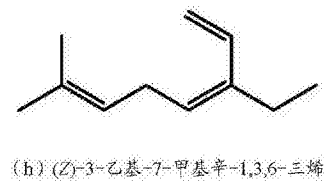
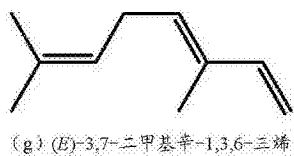
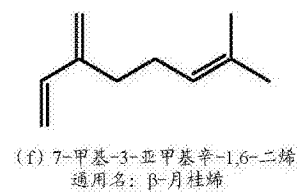
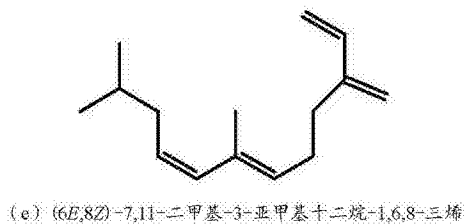
[0026] 多支链多烯结构

[0027] 本发明方法的一个要素是多支链多烯原料。为更好地示出本发明优选的多支链多烯原料的潜在复杂性,下文示出了结构(a)至(j)。这些仅是组成潜在原料的数百种可能优选结构中的几个,并且不应被视为是对本发明的限制。

[0028]



[0029]



[0030] 由结构 d) 表示的分子可能来自二异戊二烯,并且是使用除本发明所述优选原料

以外的其它原料的方法应用示例。

[0031] 化合物 (a)、(b)、(c) 和 (e) 可来源于：

[0032] i. 从之前就存在的植物和生物体中提取出的天然来源的金合欢烯；

[0033] ii. 经由基因修饰的生物体获得的金合欢烯；

[0034] iii. 合成来源的异戊二烯三聚体；

[0035] iv. 它们的混合物。

[0036] 示出了示例性多支链多烯的其它实例，以证实本发明方法可使用并非由方法 i、ii、iii 或 iv 衍生出的其它烯烃起作用的实用型。这些实例是次优选的。

[0037] 本发明高度优选的烯烃是可用于转变成本发明优选的醇 1 的 (k)。

[0038] i. 从之前就存在的植物和生物体中提取出的天然来源的金合欢烯：

[0039] 示出的天然来源的金合欢烯和可能的其它结构的实例可来自称为萜烯的一类天然物质。萜烯是庞大并且多样化的一类烃，主要由多种植物、尤其是针叶树和其它松树产生，然而也可由某些昆虫如燕尾蝶产生。由于从植物和其它天然生物体中分离出的许多这些物质通常呈现为粗混合物，因此期望在用于本发明方法中之前，纯化所述组分。参见 U. S. 4, 605, 783。

[0040] 术语“金合欢烯”是指六种密切相关的均为倍半萜烯的化合物系列。 α -金合欢烯和 β -金合欢烯是异构体，不同之处在于一个双键的位置。 α -金合欢烯（上文结构 (b)）为 3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二烷四烯，而 β -金合欢烯（上文结构 (a)）为 7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二烷三烯。 α 形式可以四种立体异构体形式存在，所述立体异构体的不同之处在于其三个内部双键中两个的几何构型（第三个内部双键的立体异构体是同一的）。 β 异构体以两种立体异构体形式存在，不同之处在于其中心双键的几何构型。

[0041] 据报导，两种 α -金合欢烯立体异构体是天然存在的。(E,E)- α -金合欢烯是最常见的异构体。它存在于苹果外皮和其它水果中。(Z,E)- α -金合欢烯已从紫苏油中分离出来。

[0042] β -金合欢烯具有一种天然存在的异构体。E 异构体是多种精油的组分。已表明，包括马铃薯物种在内的若干种植物合成此异构体。

[0043] ii. 经由基因修饰的生物体获得的金合欢烯：

[0044] 当前，若干个最近的实例能够经由基因修饰的生物体提供金合欢烯和其它异戊二烯衍生物。此类来源的实例可见于美国专利 7,399,323B2 中。此参考文献描述了经由转基因金合欢烯衍生的法呢烷作为燃料的潜在用途。转基因金合欢烯和异戊二烯的另一种来源公开于美国专利 6,872,556B2 中。

[0045] iii. 合成来源的异戊二烯三聚体：

[0046] 合成来源的三聚体可得自多种来源，其中两种示于日本专利 JP52031841 和 JP48040705 中。JP48040705 提出了制备如上所示的化合物 (b) 的方法。所述方法涉及在二价 Ni、膦衍生物和有机镁化合物的存在下低聚异戊二烯，以获得高收率即 75% 的化合物 (b)。存在获得三聚体的其它合成方法。

[0047] 上文公开的任何非限制性原料以及同分异构形式的混合物可用于本发明的方法中。

[0048] 制备洗涤剂醇混合物的方法

[0049] 本发明的第一方法实施方案是制备洗涤剂醇混合物的方法,所述方法包括:

[0050] a. 提供一种或多种多支链多烯,其中所述多支链多烯必须在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃;

[0051] b. 采用如下的催化剂和工艺条件,将所述多支链多烯加氢甲酰化,以获得包含多支链烯烃的醛产物以及一种或多种烯烃或它们混合物,所述催化剂选自改性或未改性的第 IX 族过渡金属,所述工艺条件包括:约 50°C 至约 130°C 范围内的加工温度、约 0.25 比 1 至约 4 比 1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、约 300psig 至约 2000psig 范围内的总压力;

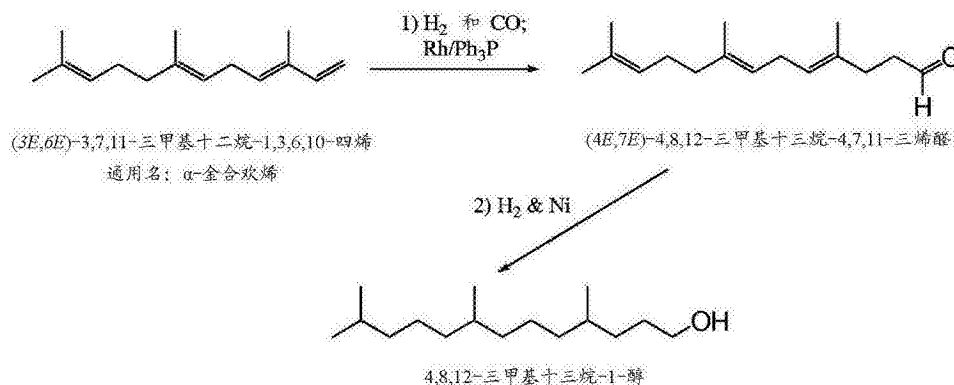
[0052] c. 在氢气和氢化催化剂的存在下,采用如下工艺条件,还原步骤 (b) 的醛产物,所述工艺条件包括:约 20°C 至约 130°C 范围内的加工温度、100psig 至约 2000psig 范围内的氢气压力;和

[0053] d. 从所述催化剂中移出所述多支链醇组合物。

[0054] 此第一方法实施方案可由下文加工方案 I 示例,作为非限制性实例,所述加工方案使用 α -金合欢烯作为原料。

[0055] 加工方案 I

[0056]



[0057] 工序 a 中烯烃的选择早已示例于上文中。可使用任何混合物或单一的物质,它们来自于结构列表或具有多支链和多烯要素并且在链末端位置具有一个未支化烯烃的其它物质。

[0058] 步骤 1- 加氢甲酰化 - 在氢气、一氧化碳和铑 / 三苯基膦催化剂的存在下,使一种或多种多支链多烯 (此处显示为 α -金合欢烯) 反应获得所期望的多支链多烯醛。其它第 IX 族金属如钴也可用于此工序中。优选钴和铑,但是铱也是所述方法可接受的。羰基氢化三 (三苯基膦) 铑 (I) 是可购自 Aldrich Chemical 和其它来源的金属配合物,将与三苯基膦一起使用。由于某些加氢甲酰化催化剂是易燃的,因此推荐采用标准制备方法和处理程序以将氧含量保持低于 40ppm, 平均低于 1ppm。

[0059] 通过使用放置于 300mL 反应器玻璃衬里中的 PTFE 包被的磁力搅拌子,实现搅拌。继而将反应器放置在磁力搅拌板上,所述与磁力搅拌板与搅拌子磁耦合。最多 200rpm 的搅拌速率是可行的,而不会丧失磁耦合。

[0060] 也可使用未改性的 Rh,但是由于选择性较低,可能需要在较高的温度和压力下使用。HRh(CO)(PPh₃)₂ 是提供高选择性的催化剂,尤其是在 25°C、90-200psig 以及 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气混合物下用于步骤 1 中时。如果在反应条件如 80-100psig 和 90°C 以及 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气混合物和相对于铑约 800 : 1 的高比率过量的三苯基膦下

进行反应,其它催化剂如 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 也可提供良好的选择性。在 80-100psig 和 90°C 下使用具有过量膦配体的铑,形成具有活性、具有选择性并且稳定的催化剂体系。

[0061] 需要温度、压力以及一氧化碳与氢气的比率来控制反应,以在本发明方法工序 b(加工方案 1,步骤 2)中获得单醛。可采用 60-90°C 范围内的温度和 300-600psig 的压力以及 2 : 1 的一氧化碳与氢气比率。如上所述,改性的铑是优选的,然而如果在工序 b 中期望使用未改性的催化剂,则应替换使用其反应性和异构化烯烃能力更高的钴,以获得更多的所需末端加成产物。还应使用更高比率的氢气以及钴,以避免内部加氢甲酰化,产生不在本发明范畴之内的根本不期望的产物。

[0062] 在高于 90°C 的温度下实施所述方法,可能促使发生聚醛的生成。还可使用较高的一氧化碳与氢气比率,以最大程度地生成二醛和其它聚醛。

[0063] 步骤 2-还原 - 在步骤 2 中,在还原催化剂如镍的存在下,使制得的多支链多烯醛与氢气反应以产生基本上三甲基取代的饱和醇。硅藻土载镍是还原催化剂体系的一个非限制性实例。二氧化硅载铑、硅藻土载钨是可用于还原多支链多烯醛的催化剂的其它实例。

[0064] 使用硅藻土载镍、二氧化硅载铑、硅藻土载钨范围内的多种催化剂实施工序 c,所述催化剂是用于还原多支链多烯醛的催化剂的其它实例。反应条件从 20°C 变至约 130°C,氢气压力在 100psig 至约 2000psig 氢气范围内,并且催化剂载量相对于多支链多烯醛通常在基质的 1-5% 范围内。从而,确定了高效方法,提供特定的表面活性剂醇和用于表面活性剂制备的醇混合物。反应时间将根据催化剂比率、所选温度和氢气压力而变化。典型的条件是在 150°C 和 1000psig 下以间歇模式反应 16 小时。所述方法不限于间歇方法。连续反应也可应用于本发明。在一系列工序期间,可观察到链烷烃的形成,但是链烷烃易于在工序 c 之后通过蒸馏从多支链多烯醛中移除,或也可在实施工序 d 之后从多支链醇中移除(如果需要)。从而,确定了高效方法,提供特定的表面活性剂醇和用于表面活性剂制备的醇混合物。多支链醇组合物可由许多常规方法转变成表面活性剂组合物,如洗涤剂醇乙氧基化物、洗涤剂醇 E 和洗涤剂醇乙氧基化 E,其示例于合成实施例 1 中。

[0065] 合成实施例 I:采用加工方案 I:

[0066] 合成金合欢烯衍生的包含多支链多烯的醛及其混合物

[0067] 将 1.6 克 羰基氢化三(三苯基磷)铑(I) [17185-29-4]、3.0 克 三苯基膦 [603-35-0]、和 336 克 α -金合欢烯 [502-61-4] 的异构体混合物加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入 2 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物至 300psig 初始压力。将反应器加热至 85°C,同时用磁力搅拌子以 500rpm 速率搅拌,并且使用 2 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物将压力调节至 600psig。由于一氧化碳和氢气因反应而被消耗,使用 1 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物保持压力。随时间对反应器内容物取样,并且由气相色谱("GC")进行分析,以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明,初始 α -金合欢烯被完全消耗时,将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳:氢气混合物排出。根据 α -金合欢烯的纯度,处理时间从几小时延长至长达 70 小时。在进行下一步反应之前,通过采用抽真空和充氮气循环移除残余的一氧化碳。在转变成实施例 II 中的醇之前,不将醛混合物移出反应器,然而如果确实需要或用于其它反应中,可将醛纯化。

[0068] 合成实施例 II:采用加工方案 I 步骤 c、d。

[0069] 合成金合欢烯衍生的多支链醇及其混合物

[0070] 将 20 克硅藻土载镍 (60 重量%的载量) 和 200mL 四氢呋喃加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气, 然后充入氢气至约 600psig 初始压力。将混合物加热至约 150℃, 同时以 500rpm 速率搅拌。充入氢气至约 1000psig 最终压力, 并且在此压力下保持 16 小时。然后将反应器内容物冷却至室温, 并且将压力降至约 50psig。

[0071] 接着将得自合成实施例 I 的混合物加入到反应器中, 同时避免从环境中引入空气, 并且持续搅拌反应器内容物。得自合成实施例 I 的加氢甲酰化催化剂可与醛混合物留在一起, 或可在使用前从醛混合物中移除。然后用氢气将反应器增压至约 600psig 的初始压力, 并且加热至约 125℃, 同时用磁力搅拌子以约 500rpm 的速率搅拌。接着将氢气压力升至 1000psig, 并且保持在此压力下。由 GC 监测反应进程, 直至不再有额外的产物形成。反应时间将根据反应条件而变化。

[0072] 粗醇混合物的纯化可经由已知的标准方法来实现, 如蒸馏或本领域已知的其它纯化方法。

[0073] 合成实施例 III: 采用加工方案 I:

[0074] 合成金合欢烯衍生的主要由 4,8,12-三甲基十三烷-1-醇 (醇 1) 和 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇 (醇 2) 以及它们的混合物组成的混合物

[0075] 将具备磁力搅拌子搅拌的 600mL 不锈钢搅动压力容器称为反应器 #1, 采用抽真空抽入物质, 同时避免空气。使 1.80 克羰基氢化三 (三苯基膦) 铑 (I) [17185-29-4] 和 5.84 克 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽 [161265-03-8] 在 77 克戊烷中浆化, 并且加入到反应器 #1 中。采用抽真空并且不加热移除戊烷, 然后加入 50mL 甲苯。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气, 然后充入 10atm 的 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物, 并且在 60℃ 下加热两小时, 然后冷却至 30℃。

[0076] 将反应器放置于真空下, 然后将 100.86 克反式-β-金合欢烯 [18794-84-8] 和 50mL 甲苯加入到反应器中, 同时排除空气。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气, 然后充入约 44atm 的 2 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物。起初将反应器加热至 45℃, 并且在此温度下保持 19 小时。由于一氧化碳和氢气因反应而被消耗, 使用 1 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物保持压力。

[0077] 随时间对反应器内容物取样, 并且由 GC 进行分析, 以监测反应的进程。19 小时后, 将反应温度升至 85℃, 同时再持续反应 54 小时, 并且保持压力。在进行下一步反应之前, 通过采用加热和抽真空, 移除残余的一氧化碳。同时, 由 GC 分析测定, 将甲苯蒸发至小于 15%。

[0078] 将 600mL 不锈钢搅动压力容器用作反应器 #2。将在 50mL 戊烷中浆化的二氧化硅载镍 (10 克 64% 的二氧化硅载镍, 还原并且稳定) 加入到反应器 #2 中, 然后加入额外的 50mL 戊烷清洗管线。采用加热和抽真空, 将戊烷蒸去。真空下将反应器加热至 270-275℃ 之间, 然后通过底部排放口充入氢气至 150-250psig H₂, 以保持此区域无催化剂并且防止排放口堵塞。使反应器静置 15 分钟。将氢气排空, 然后采用水泵, 使反应器置于真空下。再次向反应器充入氢气, 保留 15 分钟, 然后排空, 接着施加真空。将此重复两次以上。然后向反应器充入氢气至约 250psig (总是通过底部排放口), 并且使反应器在温度 (270-275℃) 和压

力(约 250psig H₂)下静置过夜。然后将反应器排空,施加真空 15 分钟,然后再次充入氢气(150-250psig),保持 15 分钟。将此重复 2 次以上。向反应器充入氢气至 250psig,然后冷却至小于 40°C。

[0079] 将反应器 #1 的排放管线与反应器 #2 连接。通过用氢气加压反应器 #1 并且将液体从反应器 #1 压入到反应器 #2 中,将反应器 #1 内容物充入到反应器 #2 中,同时排除空气,并且保持反应器以约 200RPM 的速率搅拌。将额外的氢气通过底部排放口充入到反应器中,以使所述区域无催化剂。然后向反应器充入氢气至 150psig(总是通过底部排放口),并且使反应器以约 500RPM 速率搅拌。使反应持续进行,直至氢气停止消耗,并且从反应器中放出的样品显示反应完全。将反应器在 125°C 下加热 24 小时,同时保持氢气压力介于 450-500psig H₂ 之间。将产物混合物从反应器中排出。通过过滤移除催化剂,并且使用旋转蒸发器移除挥发性物质。由气相色谱分析最终混合物,表明所述混合物包含约 39% 的 4,8,12-三甲基十三烷-1-醇、34% 的 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇、共 10% 的链烷烃和混合烯烃、以及共 10% 的混合二氧化物。

[0080] 采用加工方案 I 步骤 a、b 的合成实施例 IV:

[0081] 合成 β -月桂烯(C₁₁)衍生的包含多支链多烯的醛及其混合物

[0082] 将 1.6 克 羰基氢化三(三苯基磷)铑(I) [17185-29-4]、3.0 克 三苯基膦 [603-35-0]、和 336 克 β -月桂烯 [84776-26-1] (异构体的混合物) 加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入 2 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物至 300psig 初始压力。将反应器加热至 85°C,同时用搅拌子以 500rpm 速率搅拌,并且使用 2 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物将压力调节至 600psig。由于一氧化碳和氢气因反应而被消耗,使用 1 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物保持压力。随时间对反应器内容物取样,并且由 GC 进行分析,以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明,初始 β -月桂烯被完全消耗时,将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳:氢气混合物排出。处理时间根据 β -月桂烯纯度而变化。在进行下一步反应之前,通过采用抽真空和充氮气循环移除残余的一氧化碳。在转变成实施例 V 中的醇之前,不将醛混合物移出反应器,然而如果确实需要或用于其它反应中,可将醛纯化。

[0083] 合成实施例 V:采用加工方案 I 步骤 c、d。

[0084] 合成 β -月桂烯衍生的多支链醇及其混合物

[0085] 将硅藻土载镍(20 克 60 重量%的载量)和四氢呋喃(200mL) 加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入氢气至约 600psig 初始压力。将混合物加热至约 150°C,同时以 500rpm 速率搅拌。充入氢气至约 1000psig 最终压力,并且在此压力下保持 16 小时。然后将反应器内容物冷却至室温,并且将压力降至约 50psig。

[0086] 接着将得自合成实施例 IV 的醛混合物加入到反应器中,同时避免从环境中引入空气,并且持续搅拌反应器内容物。使加氢甲酰化催化剂与醛混合物留在一起。如果确实需要,可将催化剂在使用前从醛混合物中移除。然后用氢气将混合物增压至约 600psig 的初始压力,并且加热至约 125°C,同时以约 500rpm 的速率搅拌。接着将氢气压力升至 1000psig,并且保持在此压力下,同时对反应器内容物定期取样,由 GC 进行分析。由 GC 监测反应进程,直至不再有额外的产物形成。反应时间将根据反应条件而变化。粗醇混合物

的纯化可经由已知的标准方法来实现,如蒸馏或本领域已知的其它纯化方法。

[0087] 合成实施例 VI:采用加工方案 I:

[0088] 合成 β -月桂烯衍生的主要由 4,8-二甲基壬-1-醇和 3-乙基-7-甲基辛-1-醇以及它们的混合物组成的混合物

[0089] 将在 77 克戊烷中浆化的 1.80 克羰基氢化三(三苯基膦)铑(I) [17185-29-4] 和 5.84 克 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽 [161265-03-8] 加入到反应器 #1 中,所述反应器为具备搅拌子搅拌的 600mL 不锈钢搅动压力容器,采用抽真空抽入物质,同时避免空气,整个过程期间采用 300-500rpm 的速率进行搅拌。采用抽真空并且不加热移除戊烷。加入 50mL 甲苯。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入 10atm 的 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物。将其在 60°C 下加热两小时,然后冷却至 30°C。将反应器放置在真空下。将 100.86 克 β -月桂烯 [18794-84-8] 和 50mL 甲苯加入到反应器中,同时排除空气。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入约 44atm 的 2 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物。起初将反应器加热至 45°C,并且在此温度下保持 19 小时。由于一氧化碳和氢气因反应而被消耗,使用 1 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物保持压力。

[0090] 随时间对反应器内容物取样,并且由 GC 进行分析,以监测反应的进程。19 小时后,将反应温度升至 85°C,同时再持续反应 54 小时,并且保持压力。

[0091] 在进行下一步反应之前,通过采用加热和抽真空,移除残余的一氧化碳。同时,经由 GC 分析,将甲苯蒸发至小于 15%。

[0092] 将在 50mL 戊烷中浆化的二氧化硅载镍(10 克 64% 的二氧化硅载镍,还原并且稳定)加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中,然后加入额外的 50mL 戊烷清洗管线。采用加热和抽真空,将戊烷蒸去。真空下将反应器加热至 270-275°C 之间,然后通过底部排放口充入氢气至 150-250psig 氢气之间,以保持此区域无催化剂并且防止排放口堵塞。使反应器静置 15 分钟。将氢气排空,然后采用水泵,使反应器置于真空下。向反应器充入氢气,保留 15 分钟,然后排空,接着施加真空。将此重复两次以上。然后向反应器充入氢气至约 250psig(总是通过底部排放口),并且使反应器在温度(270-275°C)和压力(约 250psig H₂)下静置过夜。

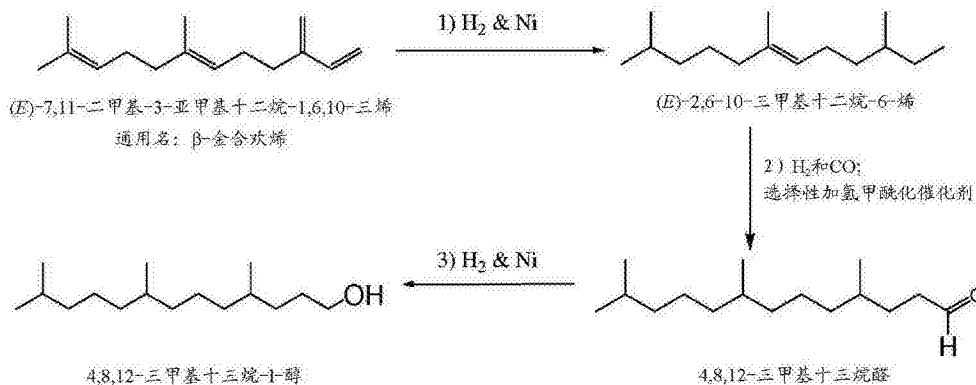
[0093] 将反应器排空,并且将真空施加 15 分钟。然后再次向反应器充入氢气(150-250psig),保持 15 分钟。将此重复 2 次以上。向反应器充入氢气至 250psig,然后冷却至 < 40°C。

[0094] 将反应器 #1 的排放管线与反应器 #2 连接。通过用氢气加压反应器 #1 并且将液体从反应器 #1 压入到反应器 #2 中,将反应器 #1 内容物充入到反应器 #2 中,同时排除空气,并且保持反应器以约 200rpm 的速率搅拌。将额外的氢气通过底部排放口充入到反应器中,以使所述区域无催化剂。然后向反应器充入氢气至 150psig(总是通过底部排放口),并且使反应器以约 500rpm 速率搅拌。使反应持续进行,直至氢气停止消耗,并且从反应器中放出的样品显示反应完全。将产物混合物从反应器中排出,通过过滤移除催化剂,并且使用旋转蒸发器移除挥发性物质。

[0095] 由加工方案 II 代表的第二方法实施方案包括在加氢甲酰化之前选择性氢化多支链多烯的步骤。

[0096] 加工方案 II

[0097]



[0098] 因此,所述实施方案包括:

[0099] a. 向反应器提供多支链多烯;

[0100] b. 选择性氢化多支链多烯混合物中除了一个烯烃之外的所有烯烃,获得多支链单烯混合物;

[0101] c. 在选择性加氢甲酰化催化剂和如下加工条件的存在下,加氢甲酰化步骤(b)的多支链单烯混合物产物,所述加工条件包括:在约 $50^{\circ}C$ 至约 $130^{\circ}C$ 范围内的加工温度、在约0.25比1至约5比1范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、在约300psig至约2000psig范围内的总压力;制得多支链醛混合物;

[0102] d. 在氢气和金属催化剂的存在下还原步骤(c)的多支链醛产物;和

[0103] e. 从所述催化剂中移出所述多支链醇组合物。

[0104] 在一些情况下,可最大程度地缩减或甚至去除此实施方案中的步骤d,因为某些加氢甲酰化催化剂仅需要微量的醛中间体就能够将单烯烃直接转变成醇。就此等效方法而言,可能仍需要采用步骤d作为精加工步骤,以将微量的醛转变成醇,因为此醛可能对涉及转变成表面活性剂的反应不利。该催化剂的实施例描述于US3,420,898中。

[0105] 如果多支链单烯得自其它生物或合成方法,可略过反应步骤a和b,并且直接实施步骤c和d。

[0106] 选择性氢化-可用于加工方案II工序b以提供选择性氢化至单烯烃的催化剂和体系描述于Xu等人的美国专利6,627,778B2中。它描述了将二烯转变成单烯的具体催化剂和反应条件。此方法可应用于此方法实施方案中的多支链多烯反应序列。其它适宜的催化剂和体系描述于美国专利No.4,695,560、4,523,048、4,520,214、4,761,509和中国专利CN1032157中。此方法中催化剂的某些实施方案的特征在于,它包含1.0-25重量%的镍、0.05-1.5重量%的硫,并且载体为由油滴法制得的 Al_2O_3 小球,所述小球具有 $1.44-3.0cm^3/g$ 的孔体积,大于 $150m^2/g$ 的表面积,并且不含有贵金属,并且基本上不含有卤素、碱土金属和碱金属(<0.1 重量%)。由于用于此方法中的催化剂的主要活性元素是镍,因此必须在高于 $200^{\circ}C$ 的温度下实施选择性氢化,以获得一定的活性。此外,为了提高二烯至单烯的选择性,很多情况下需要硫化所述催化剂以抑制其活性。

[0107] 如果确实需要,由此方法实施方案的步骤b提供单烯中间体的另一种方法是不控制氢化,而是使用标准的氢化催化剂,并且使形成单烯烃与链烷烃的混合物。然后使反应混合物完成加氢甲酰化c和还原d工艺步骤,并且在工序d之后经由标准蒸馏方法从最终支化醇中移除链烷烃。

[0108] 就此方法实施方案步骤 c 加氢甲酰化而言,需要温度、压力以及氢气与一氧化碳的比率来控制反应,以最大程度地减少此情况下链烷烃的生成。优选的温度在 60-90℃ 范围内,并且压力在 300-600psig 范围内,并且优选 2 : 1 或更高的高比率一氧化碳混合物,以降低或最大程度地减少烯烃氢化成链烷烃。如上所述,改性的钴因其反应性和异构化烯烃能力更高而是优选的,以获得更多的所需末端加成产物。如果期望使用未改性的钴,还应采用较低比率的氢气以避免内部加氢甲酰化,获得不在本发明范畴之内的根本不期望的产物。

[0109] 使用硅藻土载镍、二氧化硅载铑、硅藻土载钯范围内的多种催化剂实施工序 d,所述催化剂是用于还原多支链醛的催化剂的其它实例。反应条件从 20℃ 变至约 130℃,氢气压力在 100psig 至约 2000psig 氢气范围内,并且催化剂载量相对于多支链多烯醛通常在基质的 1-5% 范围内。从而,确定了高效方法,提供特定的表面活性剂醇和用于表面活性剂制备的醇混合物。反应时间将根据催化剂比率、所选温度和氢气压力而变化。典型的条件是在 150℃ 和 1000psig 下,以间歇模式反应 16 小时。此方法不限于间歇反应,并且连续反应也可应用于本发明。在一系列工序期间,可观察到链烷烃的形成,但是链烷烃易于在工序 d 之后通过蒸馏从多支链多烯醇中移除,或也可在实施工序 e 之后从多支链醇中移除(如果需要)。

[0110] 合成实施例 VII:(加工方案 II):

[0111] 合成金合欢烯衍生的多支链单烯及其混合物

[0112] 使二氧化硅载镍催化剂(5 克 64% 的二氧化硅载镍,还原并且稳定)在 50mL 戊烷中浆化,并且加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中,然后加入额外的 50mL 戊烷清洗管线。采用加热和抽真空,将戊烷蒸去。真空下将反应器加热至 270-275℃ 之间,然后通过底部排放口充入氢气至 150-250psig 氢气之间,以保持此区域无催化剂并且防止排放口堵塞。使反应器静置 15 分钟。将氢气排空,然后采用水泵,使反应器置于真空下。向反应器充入氢气,保留 15 分钟,然后排空,接着施加真空。将此重复两次以上。然后向反应器充入氢气至约 250psig(总是通过底部排放口),并且使反应器在温度(270-275℃)和压力(约 250psig H₂)下静置过夜。然后将反应器排空,向反应器施加真空 15 分钟,然后向反应器中再次充入氢气(150-250psig),保持 15 分钟。将此重复 2 次以上。向反应器充入氢气至 250psig,然后冷却至 < 40℃。

[0113] 将反式-β-金合欢烯[18794-84-8](100 克)加入到 300mL 样品杯中,然后加入 50mL 戊烷冲洗管线。用管线和阀门将样品杯连接到 600mL 反应器上。采用抽真空-充氢气循环,清除样品杯中的空气。通过样品杯底部引入氢气,并且引入通过液体混合物,以有助于将液体曝气,协助移除少量的空气。共完成四个抽真空-充氢气循环。然后通过用氢气加压样品杯并且将液体压入到反应器中,将反式-β-金合欢烯混合物加入到 600mL 反应器中,同时排除空气,并且保持反应器以约 200rpm 的速率搅拌。将额外的氢气通过底部排放口充入到反应器中,以使所述区域无催化剂。然后向反应器充入氢气至 150psig(总是通过底部排放口),并且使反应器以约 500rpm 速率搅拌。使反应持续进行,直至氢气停止消耗,并且从反应器中放出的样品显示反应完全。将产物-戊烷混合物从反应器中放出。通过过滤移除催化剂,并且使用旋转蒸发器移除戊烷。

[0114] 合成实施例 VIII:采用实施例 VII 的加工方案 II:

[0115] 合成金合欢烯衍生的多支链醇及其混合物

[0116] 在具有玻璃衬里和 PTFE 包被的搅拌子的 300mL 不锈钢压力容器中,将 1.17mmol 八羰基二钴和 4.7mmol 9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷 (异构体 [13887-00-8] 和 [13886-99-2] 的混合物) 混合于 48mL 无水脱气 2-丙醇中。将合成实施例 VII 中获得的早已在 X₂A 分子筛上干燥并且过滤过的 47.7mmol 金合欢烯衍生的链烷烃 / 单烯混合物加入到反应器的进料管中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器管线中的空气。然后用 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物吹扫所述 300mL 反应器。

[0117] 向反应器中充入 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物至约 150psig 初始压力,所述反应器中含有八羰基二钴、9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷和 2-丙醇的混合物。将反应器加热至 60-65°C,并且磁子以 150-200rpm 的速率搅拌,并且使用 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物将压力保持在 150-200psig 之间。1 至 2 小时后,将反应器冷却至 40°C 以下。

[0118] 将反应器排空,并且将金合欢烯衍生的链烷烃 / 单烯混合物加入到所述反应器中。然后向反应器中充入 1 : 2 比率的一氧化碳与氢气的混合物。然后将反应器加热至 160-165°C 之间,同时使用 1 : 2 比率的 CO : H₂ 气体混合物将压力保持在 500-700psig 之间。随时间对反应器内容物取样,并且由 GC 进行分析,以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明反应完成时,将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳-氢气混合物排空。

[0119] 醇产物可由此催化剂直接生成,并且仅需要氢化精加工步骤以提供稳定的产物醇。

[0120] 合成实施例 IX : 采用加工方案 II 步骤 c, 经由购得的具有末端单烯烃的金合欢烯:

[0121] 合成 4,8,12-三甲基十三醛及其混合物

[0122] 将在 53 克己烷中浆化 1.22 克羰基氢化三 (三苯基膦) 铑 (I) [17185-29-4] 和 3.11 克 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽 [161265-03-8] 加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中,所述容器具有以约 300-500rpm 速率搅拌的搅拌子,采用抽真空抽入样品,同时避免空气。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入 10atm 的 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物,并且在 60°C 下加热两小时,然后冷却至 30°C。将反应器放置于真空下。将 27.4 克 3,7,11-三甲基-1-十二碳烯 [1189-36-2] 和 85 克甲苯加入到反应器中,同时排除空气。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气,然后充入 10-15atm 的 2 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物。将反应器加热至 45°C。由于一氧化碳和氢气因反应而被消耗,使用 1 : 1 比率的一氧化碳和氢气混合物保持压力。随时间对反应器内容物取样,并且由 GC 进行分析,以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明反应完成时,将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳:氢气混合物排空。

[0123] 根据 3,7,11-三甲基-1-十二碳烯的纯度,处理时间可从几小时延长至长达 120 小时。在进行下一步反应之前,通过采用抽真空和充氮气循环移除残余的一氧化碳。在转变成实施例 IX 中的醇之前,不必将醛混合物移出反应器,然而如果确实需要或用于其它反应中,可将醛纯化。

[0124] 合成实施例 X : 采用加工方案 II 步骤 d

[0125] 合成 4,8,12-三甲基十三烷-1-醇及其混合物

[0126] 将硅藻土载镍（20 克 60 重量%的载量）和四氢呋喃（200mL）加入到 600mL 不锈钢搅动压力容器中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器中的空气，然后充入氢气至约 600psig 初始压力。将混合物加热至约 150℃，同时以约 500rpm 速率搅拌。充入氢气至约 900psig 最终压力，并且在此压力下保持 16 小时。然后将反应器内容物冷却至室温，并且将压力降至约 50psig。

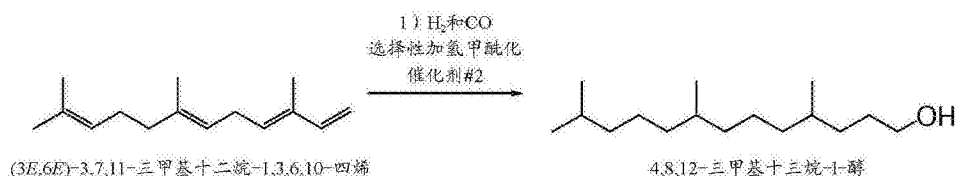
[0127] 接着将得自合成实施例 VI 的醛混合物加入到反应器中，同时避免从环境中引入空气，并且持续搅拌反应器内容物。加氢甲酰化催化剂可与醛混合物留在一起。如果确实需要，可将催化剂在使用前从混合物中移除。然后用氢气将混合物增压至约 600psig 的初始压力，并且加热至约 125℃，同时以约 500rpm 的速率搅拌。接着将氢气压力升至约 900psig，并且保持在此压力下，同时对反应器内容物定期取样，由 GC 进行分析。由 GC 监测反应进程，直至不再有额外的产物形成。反应时间将根据反应条件而变化。

[0128] 粗醇混合物的纯化可经由已知的标准方法来实现，如蒸馏或本领域已知的其它纯化方法。

[0129] 本发明方法的另一个实施方案由加工方案 III 示出：

[0130] 加工方案 III

[0131]



[0132] 此实施方案是如第一实施方案所述的方法，然而其中所述加氢甲酰化和还原步骤在一步中同时进行。因此，所述方法包括：

[0133] a. 提供多支链多烯，其中所述多支链多烯必须在分子中包含一个非支化末端烯烃和一个或多个附加的支化烯烃；和

[0134] b. 采用如下的催化剂和工艺条件，将所述多支链多烯加氢甲酰化并且还原，所述催化剂选自特殊改性的第 IX 族过渡金属，所述工艺条件包括：约 90℃ 至约 200℃ 范围内的加工温度、约 2 比 1 至约 5 比 1 范围内的氢气与一氧化碳的摩尔比、约 300psig 至约 2000psig 范围内的总压力；和

[0135] c. 从所述催化剂中移出所述醇组合物。

[0136] 在上文第三方法实施方案序列中，原料的选择与其它实施方案相同。就反应步骤 b 而言，需要特定的加氢甲酰化催化剂和工艺条件，以使得所述醛的形成最大化，而无需分离所述醛。此外，此方法的关键结果也是同时氢化多支链多烯原料中未反应的烯烃。这是最有效的方法。然而，避免形成大量链烷烃很具有挑战性。示例于 US3,420,898 中的催化剂类型是适用于此第三实施方案的催化剂。步骤 b 的工艺条件要求温度在约 50℃ 至约 130℃ 之间，氢气与一氧化碳的摩尔比在约 2 : 1 至约 5 : 1 之间，并且总压力在约 300psig 至约 2000psig 之间。

[0137] 优选用于此方法中的催化剂是基于钴并且被三苯基膦改性的。加入少量的 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 可有助于此反应。

[0138] 最后，实施步骤 c 以通过蒸馏或工业上常用的其它方法，从所述催化剂中移出所

述支链醇组合物。在此方法中较易形成链烷烃,因此需要蒸馏来纯化所述醇。

[0139] 合成实施例 XI:加工方案 III:

[0140] 合成金合欢烯衍生的多支链醇及其混合物

[0141] 在操作加压设备的场所内,在具有玻璃衬里和 PTFE 包被的搅拌子的 300mL 不锈钢压力容器中,将 1.17mmol 八羰基二钴和 4.7mmol 9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷 (异构体 [13887-00-8] 和 [13886-99-2] 的混合物) 混合于 48mL 无水脱气 2-丙醇中。将 47.7mmol 反式- β -金合欢烯 (早已在 $\text{X} \text{ \AA}$ 分子筛上干燥并且过滤过) 加入到与反应器连接的进料管中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器管线中的空气。然后用 1 : 1 比率的一氧化碳与氢气的混合物吹扫所述 300mL 反应器。

[0142] 向 300mL 反应器中充入 1 : 1 比率的一氧化碳-氢气的混合物至约 150psig 初始压力,所述反应器包含八羰基二钴、9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷和 2-丙醇的混合物。将反应器加热至约 60-65 $^{\circ}\text{C}$ 之间,同时以 150-200rpm 的速率搅拌,并且使用 1 : 1 的一氧化碳与氢气的混合物将压力保持在 150-200psig 之间。1 至 2 小时后,将反应器冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0143] 将反应器排空,并且将反式- β -金合欢烯加入到所述反应器中。使进料管与所述反应器分离,然后向反应器中加入 1 : 2 比率的一氧化碳与氢气的混合物。然后将 300mL 反应器加热至 160-165 $^{\circ}\text{C}$ 之间,同时使用 1 : 2 比率的一氧化碳与氢气的混合物将压力保持在 500-700psig 之间。随时间对反应器内容物取样,并且由 GC 进行分析,以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明反应完成时,将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳:氢气混合物排空。所得粗产物包含醇 1 和醇 2。

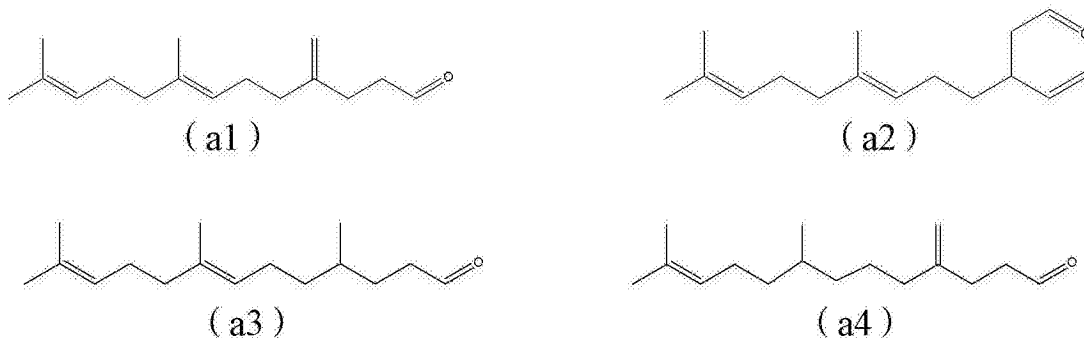
[0144] 多支链无环醛

[0145] 本发明的另一个实施方案是形成新的无环醛,所述醛具有 16 或 21 个碳原子,并且包含至少三个支链和三个或更少的碳-碳双键。这些新型醛可在风味剂和芳香剂方面具有应用。这些无环醛的实例包括但不限于 3-乙基-7,11-二甲基十二烷醛、2,3,7,11-四甲基十二烷醛、7,11-二甲基-3-乙烯基十二烷-6,10-二烯醛、8,12-二甲基十三烷-4,7,11-三烯醛。其它实施方案是具有一个、两个或三个碳-碳双键的无环醛,其中支链为甲基、乙基或二者。另一个实施方案是所述无环醛是饱和的并且所述支链为甲基、乙基或二者的情况。所述无环醛可与其它物质共混,以获得有用的组合物。

[0146] 本发明新型的包含多支链多烯的醛的结构非限制性实例示于下文中:

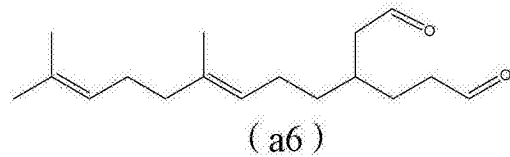
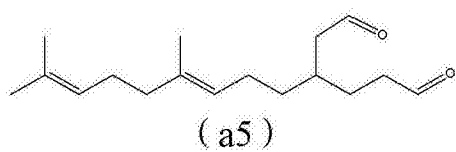
[0147] 下文示出的四种醛 (a1-a4) 是根据方法实施方案 1,由 β -金合欢烯反应形成的结构。

[0148]

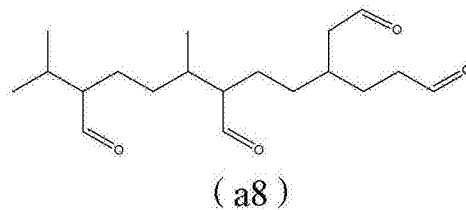
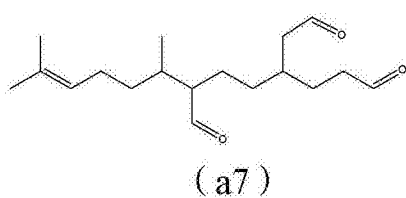


[0149] 下面也是可能的多支链多醛结构,其可由 β -金合欢烯制得,通过控制反应条件以使它们产量最大化。

[0150]



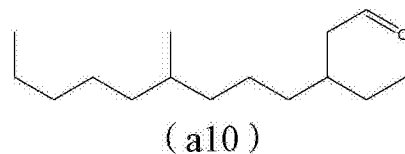
[0151]



[0152] 多醛可转变成多元醇,随后转变成多官能化表面活性剂。据信,多支链多取代(例如二阴离子)表面活性剂具有良好的污垢悬浮能力,而无结晶的趋势,并且具有直链二阴离子表面活性剂趋于表现出的差溶解度。

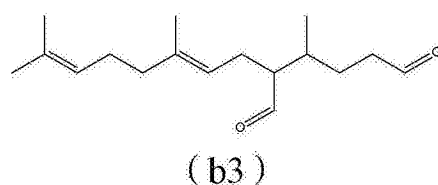
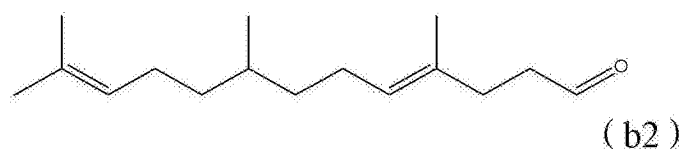
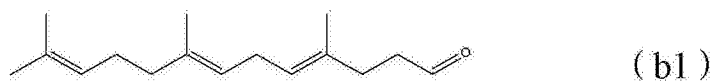
[0153] 4,8,12-三甲基十三醛(a9)是可经由第二方法实施方案,由加工方案 II 获得的醛。(a10)也是本发明的另一种所得醛,也是两种的混合物。

[0154]



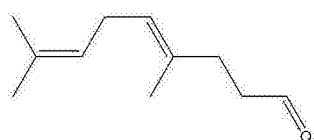
[0155] 下面(b1-b2)是可由 α -金合欢烯制得的包含多支链多烯的醛。如果期望制得二醛,(b3)是可在一定工艺条件下制得的二醛。

[0156]

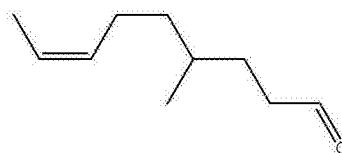


[0157] 下列(C₁₁醛 1-4)也是根据加工方案 I 和 C₁₁和 C₂₁链长方面详述的加工要素,得自本发明方法的醛的实施例。它们可根据方法 1,通过采用罗勒烯(1-2)和月桂烯(3-4)与得自(Z)-3-乙基-7-甲基辛-1,3,6-三烯(C₁₁多支链多烯)的(醛 5)的反应形成。

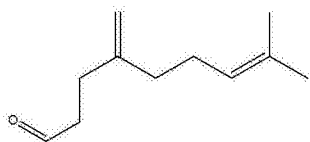
[0158]



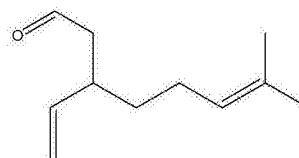
(C11 醛 1)



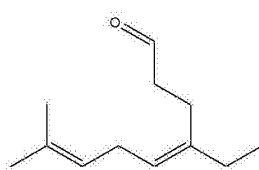
(C11 醛 2)



(C11 醛 3)



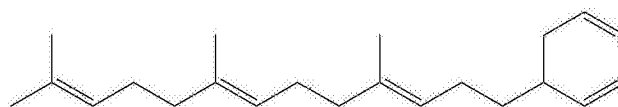
(C11 醛 4)



(C12 醛 5)

[0159] 下列是 C_{21} 多支链多烯醛的实施例, 所述醛可衍生自 C_{20} 萜烯如烯炔 (i)。

[0160]

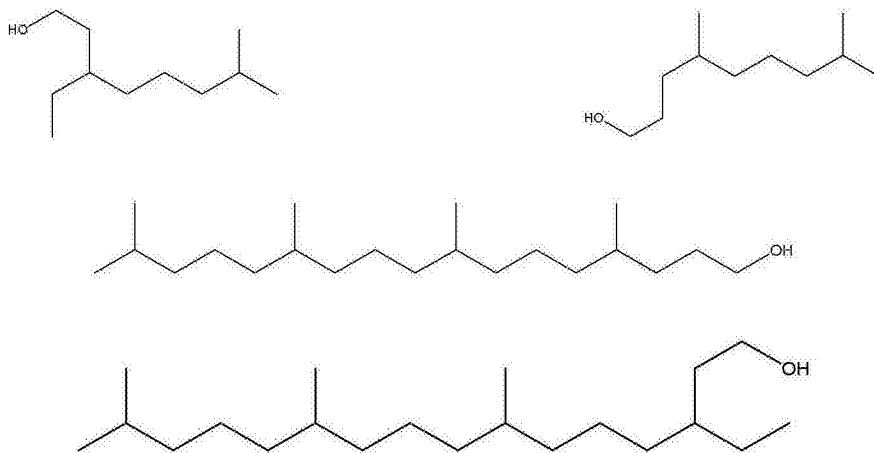
(C₂₁ 醛 1)

[0161] 多支链洗涤剂醇

[0162] 本发明的另一个实施方案是由本发明方法形成的多支链洗涤剂醇, 其包含 11、16 或 21 个碳原子。

[0163] 本发明多支链洗涤剂醇的某些实施方案包括 C_{11} 和 C_{21} 洗涤剂醇, 所述洗涤剂醇包含两个、三个、四个或五个甲基或乙基支链、或它们的混合物。这些可来自于二异戊二烯和四异戊二烯或其它多支链多烯原料的结构。在转变成相应的表面活性剂组合物后, 它们可用于洗发剂、盘碟洗涤和 / 或硬质表面清洁剂中。这些醇的实施例示于下文中。可用的实施方案将具有高含量的甲基支链, 并且将包含大于 70% 的两个、三个或四个甲基、或它们的混合物。

[0164]

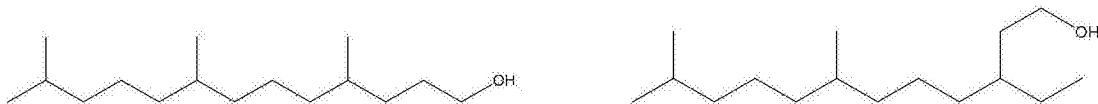


[0165] 其它可用的实施方案包括无环并且具有 16 个碳原子链长的多支链洗涤剂醇组合物。所述实施方案可具有大于 10% 的三甲基支链,或大于 30% 的三甲基支链,或甚至 70% 或更高的三甲基支链。

[0166] 已发现,多支链洗涤剂醇的实施方案可用于清洁组合物中,所述多支链洗涤剂醇来源于之前就存在的植物和生物体中提取出的天然来源的金合欢烯、经由基因修饰的生物体获得的金合欢烯、合成来源的异戊二烯三聚体、它们的混合物。多支链洗涤剂醇及其混合物可来源于金合欢烯异构体的混合物。

[0167] 然而应当理解,采用本发明的方法,可使用任何基于异戊二烯的具有任何链长的烯烃来制备洗涤剂醇混合物,只要所述衍生物来自自由无环异戊二烯获得的低聚物,如由上述任何方法形成的物质。C₁₆多支链洗涤剂醇的实施例如下所示。

[0168]



[0169] 本发明的多支链洗涤剂醇包括具有一个或多个醇基的醇。可优化本发明的方法,以控制生成的多元醇(二元、三元和四元醇)相对于一元醇而言最小或最大。

[0170] 合成实施例 XII- :采用加工方案 I:

[0171] 合成金合欢烯衍生的多支链多元醇

[0172] 在具有玻璃衬里和 PTFE 包被的搅拌子的 300mL 不锈钢压力容器中,将 1.17mmol 八烷基二钴和 4.7mmol 9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷(异构体 [13887-00-8] 和 [13886-99-2] 的混合物)混合于 48mL 无水脱气 2-丙醇中。将 47.7mmol 反式-β-金合欢烯(早已在分子筛上干燥并且过滤过)加入到与反应器连接的进料管中。采用抽真空和充氮气循环清除反应器管线中的空气。然后用 1:1 比率的一氧化碳与氢气的混合物吹扫所述反应器。向反应器中充入 1:1 比率的一氧化碳与氢气的混合物至约 150psig 初始压力,所述反应器包含八烷基二钴、9-二十烷基-9-磷杂二环 [3.3.1] 壬烷和 2-丙醇的混合物。将反应器加热至 60-65℃ 的温度,同时以 150-200rpm 的速率搅拌,并且使用 1:1 比率的一氧化碳与氢气的混合物将压力保持在 150-200psig 之间。1 至 2 小时后,将反应器冷却至 40℃ 以下。

[0173] 将反应器排空,并且通过开启将两个容器分隔的阀门,将进料管中的内容物(反式-β-金合欢烯)加入到反应器中。然后向反应器中加入新的一氧化碳-氢气混合物,所

述混合物由 1 : 2 比率的一氧化碳与氢气的混合物组成。然后将反应器加热至 160-165°C，同时使用 1 : 2 比率的一氧化碳与氢气的混合物将压力保持在 500-700psig 之间。

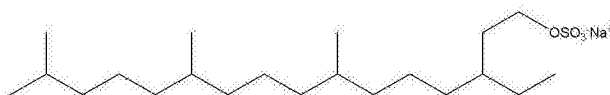
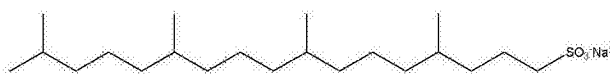
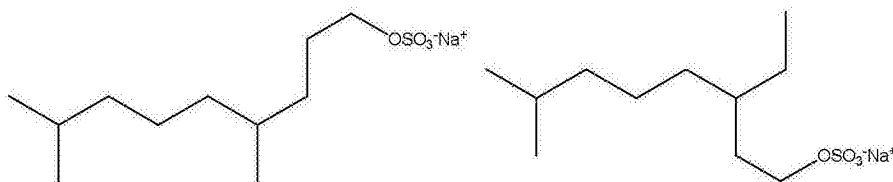
[0174] 随时间对反应器内容物取样，并且由 GC 进行分析，以监测反应的进程。当 GC 样品分析表明反应完成时，将反应混合物冷却至室温并且将一氧化碳 : 氢气混合物排空。移除催化剂，并且所得混合物包含大于 30% 的二醇和高级多元醇。通过常规蒸馏方法，使二醇和高级多元醇与链烷烃和一元醇分离。

[0175] 多支链表面活性剂

[0176] 本发明的其它实施方案包括由多支链洗涤剂醇衍生的表面活性剂组合物。这些可具有 C₁₁、C₁₆、或 C₂₁ 链长，并且可为多支链，其中所述支链为甲基、乙基、或它们的混合物。所述表面活性剂可经由工业上已知的任何醇至表面活性剂衍生方法形成。它们可包括醇乙氧基化物、醇 ES 或醇乙氧基化 ES、或它们的混合物。

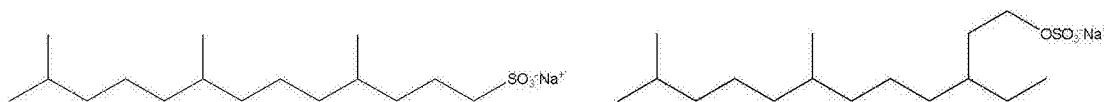
[0177] C₁₁ 和 C₂₁ 多支链表面活性剂的实施例是：

[0178]



[0179] 其它表面活性剂组合物可衍生自无环 C₁₆ 多支链洗涤剂醇，并且可包括无环 C₁₆ 洗涤剂醇乙氧基化物、ES 或乙氧基化 ES。优选的 C₁₆ 多支链醇表面活性剂结构的非限制性实例示例于下文中：

[0180]



[0181] 表面活性剂的混合物也是适宜的。

[0182] 可使用标准商业和实验室技术和 / 或使用任何合适的试剂例如氯磺酸、SO₃/ 空气、或发烟硫酸将本发明的醇烷氧基化，获得最终的醇衍生的表面活性剂组合物。

[0183] 下列实施例详细说明了多支链表面活性剂组合物的合成（本发明的第六实施方案）：

[0184] 合成实施例 XIII

[0185] 合成金合欢烯衍生的多支链醇 E 及其混合物

[0186] 使用具备搅拌和排除空气的氮气扫气的反应容器，来混合得自合成实施例 II、V

或 X 中的 96 克多支链醇物质与 149 克乙醚。将混合物冷却至 -5°C ，然后滴加 50 克氯磺酸 [7790-94-5]，同时保持混合物温度低于 10°C 。施加真空以移除释放出的 HCl 气体，同时使混合物升温至 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。由于乙醚挥发，将乙醚补加两次，同时持续搅拌两小时。然后在下一步之前，经由真空移除醚。

[0187] 在搅拌下将所得混合物缓慢加入到在冰浴中冷却的不锈钢烧杯中，所述烧杯包含 287 克含 9% 甲醇钠的甲醇溶液。将混合物搅拌一小时，然后倒入到不锈钢托盘中。然后使溶剂挥发，并且使用真空炉将样品进一步干燥。

[0188] 合成实施例 XIV

[0189] 合成金合欢烯衍生的 7 摩尔多支链醇乙氧基化物 (AE7) 及其混合物

[0190] 将 200 克金合欢烯衍生的醇（以及由任何方法或根据合成实施例 II 制得的它们的其它醇）和足量的催化剂加入到配备冷却旋管的 600mL 不锈钢搅拌压力容器中，所述足量的催化剂有利于醇与环氧乙烷在适当的时间段内以可控的方式反应。适宜的催化剂是 1.1 克由 50% 氢氧化钾水溶液组成的溶液。可根据所述方法的需要，使用其它类型和数量的催化剂。

[0191] 在不使金合欢烯醇损失的温度下（一般介于 $40-90^{\circ}\text{C}$ 之间，但是优选介于约 60°C 至约 80°C 之间）将反应器加热，同时在使用水泵作为真空源的情况下施加真空，以移除与催化剂一起引入的可产生副产物的物质如水。通过采用一般约 50rpm 的低速搅拌，同时用少量（滴流）惰性气体流经由底部排放阀或经由不锈钢气体分散熔块或任何惰性浸料管或烧结金属熔块材料搅动所述混合物，或通过用惰性气体在所述混合物上方吹扫，促进水的移除。从反应器中取样，并且使用适当的分析方法如 Karl-Fischer 滴定法分析水含量。

[0192] 完成除水步骤后，将环氧乙烷加入到所述反应器中。如果反应器体系设计合理而可防止不可控的反应速率，则可将环氧乙烷一次性加入。然而，通过首先在静态真空下（或任选由惰性气体如氮气增压）将反应器加热至一般介于 $85-150^{\circ}\text{C}$ 之间，但是优选介于约 $110-130^{\circ}\text{C}$ 之间的温度，获得最佳的反应控制，所述温度适于醇 - 催化剂混合物与环氧乙烷发生反应，同时使产生的副产物和颜色最小化。

[0193] 在反应器达到所需的温度后，以将由冷却系统控制的速率加入 254 克环氧乙烷，一般在 30 至 60 分钟期间内。在环氧乙烷加料完成后，持续搅拌和加热，直至环氧乙烷已被反应消耗掉。

[0194] 合成实施例 XV

[0195] 合成金合欢烯衍生的 10 摩尔多支链醇乙氧基化物 (AE10) 及其混合物

[0196] 采用实施例 XIII 的设备和方法，但是环氧乙烷的用量为 363 克，以制得金合欢烯衍生的 10 摩尔多支链醇乙氧基化物。

[0197] 合成实施例 XVI

[0198] 合成金合欢烯衍生的 3 摩尔多支链醇乙氧基化物 (AE3) 及其混合物

[0199] 采用实施例 XIII 的设备和方法，但是环氧乙烷的用量为 109 克，以制得金合欢烯衍生的 3 摩尔多支链醇乙氧基化物。

[0200] 合成实施例 XVII

[0201] 合成金合欢烯衍生的多支链醇乙氧基化物 E (AE3S) 及其混合物

[0202] 使用具备搅拌和排除空气的氮气扫气的反应容器，将得自实施例 XV 的 62 克物质

与 149 克乙醚混合。将混合物冷却至 -5°C ，然后滴加 50 克氯磺酸 [7790-94-5]，同时保持混合物温度低于 10°C 。施加真空以移除释放出的 HCl 气体，同时使混合物升温至 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。由于乙醚挥发，将乙醚补加两次，同时持续搅拌两小时。然后在下一步之前，经由真空移除醚。

[0203] 在搅拌下将上面所得混合物缓慢加入到在冰浴中冷却的不锈钢烧杯中，所述烧杯包含 287 克含 9% 甲醇钠的甲醇溶液。将混合物搅拌一小时，然后倒入到不锈钢托盘中。然后使溶剂挥发，并且使用真空炉将样品进一步干燥。

[0204] 合成实施例 XVIII

[0205] 合成 3-乙基-7,11-二甲基十二烷醛及其混合物

[0206] 采用实施例 I 的设备和方法，然而所用的起始金合欢烯为 336 克反式- β -金合欢烯 [18794-84-8]。产物直接用于实施例 XIX 中。

[0207] 实施例 XIX

[0208] 合成 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇及其混合物

[0209] 采用合成实施例 II 的设备和方法。然而，反应的给料得自上文合成实施例 XVIII 的方法，所述方法使用反式- β -金合欢烯。将最终反应混合物过滤通过 0.5 微米的过滤器以移除催化剂。在最高 250°C 的温度下使用短径蒸馏塔并且使用低达 1 托的真空源，从包括催化剂残余在内的任何非挥发性杂质中蒸出所得混合物。然后在最高 350°C 的温度下，使用低达 5 托的真空源，使用 Oldershaw 柱 (WILMAD-LABGLASS, 部件号 :G-2008-015J) 分馏粗馏出液，同时收集各为 30 至 45 克的小体积馏分。使用 Restek RTX-5 毛细管 GC 柱 (目录号 : 10244)，由 GC 分析这些馏分。

[0210] 合成实施例 XX

[0211] 合成 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇 (醇 E) 及其混合物

[0212] 采用合成实施例 III 的设备和方法。然而，所用的醇为得自上文实施例 XIX 中的 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇。由 NMR 和质谱分析产物，并且所得分析与预计产物 3-乙基-7,11-二甲基十二烷-1-醇 (醇 E) 相一致。

[0213] 表面活性剂组合物以及使用多支链洗涤剂醇衍生物和表面活性剂组合物的产品

[0214] 包含一种或多种如本发明所述的洗涤剂醇衍生物的多支链表面活性剂组合物尤其适用作促进污垢分离的衣物洗涤剂和清洁组合物的添加剂，所述洗涤剂醇衍生物选自硫酸盐、烷氧基化物或烷氧基化硫酸盐、或它们的混合物。它们显示具有高度的溶解力，对油脂污垢而言尤其如此。即使在较低的洗涤温度下，它们仍可显示具有污垢分离能力，这是尤其有利的。

[0215] 包含一种或多种如本发明所述的新型多支链洗涤剂醇衍生物的表面活性剂组合物尤其适用作促进污垢分离的衣物洗涤剂和清洁组合物的添加剂，所述多支链洗涤剂醇衍生物选自硫酸盐、烷氧基化物或烷氧基化硫酸盐、或它们的混合物。它们显示具有高度的溶解力，对油脂污垢而言尤其如此。即使在较低的洗涤温度下，它们仍可显示具有污垢分离能力，这是尤其有利的。

[0216] 可将如本发明所述的多支链表面活性剂组合物加入到衣物洗涤剂和清洁组合物中，其量按具体的整个组合物重量计一般为 0.05-70%，优选 0.1-40%，并且更优选 0.25-10%。

[0217] 此外,所述衣物洗涤剂 and 清洁组合物一般包含表面活性剂和(如果适合的话)作为洗涤物质的其它聚合物、助洗剂及其它常规成分,例如共助洗剂、络合剂、漂白剂、标准化剂、泛灰抑制剂、染料转移抑制剂、酶和香料。

[0218] 本发明的新型表面活性剂组合物可用于包含表面活性剂体系的衣物洗涤剂或清洁组合物中,所述表面活性剂体系包含 C_{10} - C_{15} 烷基苯磺酸盐(LAS)和一种或多种辅助表面活性剂,所述辅助表面活性剂选自非离子、阳离子、阴离子辅助表面活性剂、或它们的混合物。辅助表面活性剂的选择可以由所需的有益效果决定。在一个实施方案中,所述辅助表面活性剂选择为非离子表面活性剂,优选 C_{12} - C_{18} 烷基乙氧基化物。在另一个实施方案中,所述辅助表面活性剂选择为阴离子表面活性剂,优选 C_{10} - C_{18} 烷基烷氧基 ES(AE_xS),其中 x 为 1-30。在另一个实施方案中,所述辅助表面活性剂选择为阳离子表面活性剂,优选二甲基羟乙基月桂基氯化铵。如果所述表面活性剂体系包含 C_{10} - C_{15} 烷基苯磺酸盐(LAS),则 LAS 的用量按所述组合物的重量计在约 9% 至约 25%,或约 13% 至约 25%,或约 15% 至约 23% 的范围内。

[0219] 所述表面活性剂体系还包含按所述组合物的重量计 0% 至约 7%,或约 0.1% 至约 5%,或约 1% 至约 4% 的辅助表面活性剂,所述辅助表面活性剂选自非离子辅助表面活性剂、阳离子辅助表面活性剂、阴离子辅助表面活性剂、以及它们的混合物。

[0220] 非离子辅助表面活性剂的非限制性实施例包括: C_{12} - C_{18} 烷基乙氧基化物,如购自 Shell 的 NEODOL[®] 非离子表面活性剂; C_6 - C_{12} 烷基酚烷氧基化物,其中烷氧基化物单元是乙烯氧基和丙烯氧基单元的混合物; C_{12} - C_{18} 醇和 C_6 - C_{12} 烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段烷基多胺乙氧基化物的缩合物,例如得自 BASF 的 PLURONIC[®];如 US6,150,322 中所述的 C_{14} - C_{22} 中链支化醇 BA;如 US6,153,577、US6,020,303 和 US6,093,856 中所述的 C_{14} - C_{22} 中链支化烷基烷氧基化物 BAE_x,其中 x 为 1-30;如 1986 年 1 月 26 日公布的 Llenado 的 U.S. 4,565,647 中所述的烷基多糖;具体地讲为如 US4,483,780 和 US4,483,779 中所述的烷基多苷;如 US5,332,528 中所述的多羟基洗涤剂酸酰胺;以及如 US6,482,994 和 W001/42408 中所述的醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂。

[0221] 半极性非离子辅助表面活性剂的非限制性实例包括:水溶性氧化胺,其包含一个具有约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分,和 2 个选自具有约 1 至约 3 个碳原子的烷基部分和羟烷基部分的部分;水溶性氧化膦,其包含 1 个具有约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和 2 个选自由下列组成的组的部分:包含约 1 至约 3 个碳原子的烷基部分和羟烷基部分;和水溶性亚砷,所述水溶性亚砷包含一个具有约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和一个选自由下列组成的组的部分:具有约 1 至约 3 个碳原子的烷基部分和羟烷基部分。参见 W001/32816、US4,681,704 和 US4,133,779。

[0222] 阳离子辅助表面活性剂的非限制性实施例包括:可具有最多 26 个碳原子的季铵表面活性剂,其包括:如 US6,136,769 中所述的烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;如 6,004,922 中所述的二甲基羟乙基季铵;二甲基羟乙基月桂基氯化铵;如 W098/35002、W098/35003、W098/35004、W098/35005 和 W098/35006 中所述的多胺阳离子表面活性剂;如美国专利 No. 4,228,042、4,239,660、4,260,529 和 US6,022,844 中所述的阳离子酯表面活性剂;和如 US6,221,825 和 W000/47708 中所述的氨基表面活性剂,具体地讲为酰氨基丙基二甲基胺(APA)。

[0223] 可用于本发明的阴离子辅助表面活性剂的非限制性实施例包括： C_{10} - C_{20} 伯烷基、支链烷基和无规烷基 ES(AS)； C_{10} - C_{18} 仲(2,3)烷基 ES； C_{10} - C_{18} 烷基烷氧基 ES(AE_xS)，其中 x 为 1-30；包含 1-5 个乙氧基单元的 C_{10} - C_{18} 烷基烷氧基羧酸盐；如 US6,020,303 和 US6,060,443 中所述的中链支化的烷基 ES；如 US6,008,181 和 US6,020,303 中所述的中链支化的烷基烷氧基 ES；如 W099/05243、W099/05242 和 W099/05244 中所述的改性烷基苯磺酸盐 (MLAS)；甲酯磺酸盐 (MES)；和 α -烯烴磺酸盐 (AOS)。

[0224] 本发明还可涉及包含本发明第六实施方案和第七实施方案的表面活性剂组合物和辅助表面活性剂的组合物，所述表面活性剂组合物包含 C_8 - C_{18} 直链烷基磺酸盐表面活性剂。所述组合物可为任何形式，即为下列形式：液体；固体如粉末、颗粒、附聚物、糊剂、片剂、小袋、条块、凝胶；乳液；以双隔室容器形式递送的类型；喷雾或泡沫洗涤剂；预润湿的擦拭物（即清洁组合物与非织造材料的组合，如 Mackey 等人的 US6,121,165 中所述的那些）；由消费者用水活化的干擦拭物（即清洁组合物与非织造材料的组合，如 Fowler 等人的 US5,980,931 中所述的那些）；以及其它均相或多相清洁消费品形式。

[0225] 在实施方案七中，本发明的清洁组合物为液体或固体衣物洗涤剂组合物。在另一个第七实施方案中，本发明的清洁组合物为硬质表面清洁组合物，其中所述硬质表面清洁组合物优选浸透非织造底物。本文所用“浸透”是指所述硬质表面清洁组合物被置于与非织造基质接触，使得所述硬质表面清洁组合物渗入至少一部分所述非织造基质中，优选地所述硬质表面清洁组合物使所述非织造材料饱和。所述清洁组合物也可用于汽车护理组合物中，用于清洁各种表面如硬木、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃。该清洁组合物也可设计用于个人护理和宠物护理组合物如洗发剂组合物、沐浴剂、液体或固体皂以及其它清洁组合物（其中，表面活性剂可与游离的硬度离子接触）中，并且在所有的组合物中需要耐硬度的表面活性剂体系，如石油钻探组合物。

[0226] 在另一个第七实施方案中，所述清洁组合物为盘碟清洁组合物，如液体手洗盘碟洗涤组合物、固体自动盘碟洗涤组合物、液体自动盘碟洗涤组合物、以及片剂/单位剂型的自动盘碟洗涤组合物。

[0227] 非常典型地，本文清洁组合物如衣物洗涤剂、衣物洗涤剂添加剂、硬质表面清洁剂、合成的和皂基洗涤条皂、织物软化剂和织物处理液体、织物处理固体以及各种多种处理制品，将需要若干助剂，虽然某些简单配制的产品，如漂白添加剂可能只需要，例如，氧漂白剂和本文所述的表面活性剂。适宜的洗涤或清洁辅助物质的详尽列表可见于 W099/05242。

[0228] 常见的清洁助剂包括助洗剂、酶、上文没有讨论的聚合物、漂白剂、漂白活化剂、催化物质等（不包括任何上文已经定义的物质）。本文其它的清洁助剂可包括促泡剂、抑泡剂（消泡剂）等、除上述那些以外的各种活性成分或专用物质如分散聚合物（例如得自 BASF Corp. 或 Rohm & Haas）、有色斑块、银器护理剂、防锈和/或防蚀剂、染料、填料、杀菌剂、碱度来源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶稳定剂、前香料、香料、增溶剂、载体、加工助剂、颜料，而对于液体制剂而言，可包括溶剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、增白剂、抑泡剂、染料、结构弹性化剂、织物软化剂、抗磨蚀剂、水溶助长剂、加工助剂、以及其它织物护理剂、表面和皮肤护理剂。上述其它清洁助剂合适的实施例和用量可见于美国专利 5,576,282、6,306,812B1 和 6,326,348B1 中。

[0229] 使用方法

[0230] 本发明包括清洁目标表面的方法。本文所用的“目标表面”可包括这样的表面，例如织物、盘碟、玻璃制品，以及其它烹饪表面、硬质表面、毛发或皮肤。本文所用的“硬质表面”包括可见于典型家庭中的硬质表面，例如硬木、瓷砖、陶瓷、塑料、皮革、金属、玻璃。上述方法包括步骤：将包含改性的多羟基化合物的组合物（以纯物质形式或稀释在洗涤液体中）与至少一部分目标表面接触，然后任选地漂洗该目标表面。优选地，使所述目标表面在上述任选的漂洗步骤之前进行洗涤步骤。为了本发明的目的，洗涤包括但不限于擦洗、擦拭和机械搅拌。

[0231] 如本领域的技术人员将意识到的，本发明的清洁组合物理想地适用于家用护理（硬质表面清洁组合物）和 / 或衣物洗涤应用中。

[0232] 选择所述组合物溶液的 pH，以最大限度地适于待清洁的目标表面，可跨越宽的 pH 范围为约 5 至约 11。对于个人护理如皮肤和毛发清洁，这种组合物的 pH 优选具有约 5 至约 8 的 pH，对于洗涤清洁组合物，pH 为约 8 至约 10。所述组合物优选使用的溶液浓度为约 200ppm 至约 10,000ppm。水温优选在约 5°C 至约 100°C 的范围内。

[0233] 为用于洗涤清洁组合物中，所述组合物优选使用的溶液（或洗涤液体）浓度为约 200ppm 至约 10000ppm。水温优选在约 5°C 至约 60°C 的范围内。水与织物的比率优选为约 1 : 1 至约 20 : 1。

[0234] 所述方法可包括将浸透的非织造基质与本发明组合物的实施方案接触的步骤。本文所用的“非织造基质”可包括任何常见式样的非织造薄片或网，所述非织造薄片或网具有合适的基重、厚度、吸收性和强度特性。合适的市售非织造基质的实施例包括 DuPont 以商品名 SONTARA[®] 和 James River Corp. 以商品名 POLYWEB[®] 出售的那些。

[0235] 如本领域技术人员认可的那样，本发明的洗涤剂组合物理想地适用于液体盘碟清洁组合物中。使用本发明液体盘碟组合物的方法包括使脏污盘碟与稀释于水中的有效量的通常约 0.5mL 至约 20mL（每处理 25 个盘碟）的本发明液体盘碟清洁组合物相接触的步骤。

[0236] 组合物制剂

[0237] 实施例 XXI- 颗粒状衣物洗涤剂

[0238]

	A	B	C	D	E
化学式	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链表面活性剂	13-25	13-25	13-25	13-25	9-25
C ₁₂₋₁₈ 乙氧基化 E	---	---	0-3	---	0-1

[0239]

C ₁₄₋₁₅ 烷基乙氧基化物 (EO=7)	0-3	0-3	---	0-5	0-3
二甲基羟乙基月桂基氯化铵	---	---	0-2	0-2	0-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_8\text{-}_{10}\text{-N}^+ \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 三聚磷酸钠 K1	20-40	---	18-33	12-22	0-15
沸石	0-10	20-40	0-3	--	--
硅酸盐助洗剂	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
碳酸盐	0-30	0-30	0-30	5-25	0-20
二乙烯三胺五乙酸盐	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
聚丙烯酸酯	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3
羧甲基纤维素	0.2-0.8	0.2-0.8	0.2-0.8	0.2-0.8	0.2-0.8
过碳酸盐	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
壬酰苯酚磺酸酯	---	---	0-2	0-2	0-2
四乙酰基乙二胺	---	---	0-0.6	0-0.6	0-0.6
四磺酸酞菁锌	---	---	0-0.005	0-0.005	0-0.005
增白剂	0.05-0.2	0.05-0.2	0.05-0.2	0.05-0.2	0.05-0.2
MgSO ₄	---	---	0-0.5	0-0.5	0-0.5
酶	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5
微量组分 (香料、染料、泡沫稳定剂)	余量	余量	余量	余量	余量

[0240] 实施例 XXII- 颗粒状衣物洗涤剂

[0241] 含水浆液组合物

[0242]

组分	占含水浆液的重量百分比 (%w/w)
具有以下通式结构的化合物: 二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n = 20-30, 并且 x = 3-8, 或其硫酸盐化或磺化的变体	1.23
乙二胺二琥珀酸	0.35
增白剂	0.12
硫酸镁	0.72
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	6.45
直链烷基苯磺酸盐	11.92
羟乙烷二(亚甲基膦酸)	0.32
碳酸钠	4.32
硫酸钠	47.49
皂	0.78
水	24.29

[0243]

杂项	0.42
总份数	100.00

[0244] 喷雾干燥的粉末的制备

[0245] 制备含有上述组合物的含水浆液,其含水量为 25.89%。将所述含水浆液加热至 72°C,然后在高压 ($5.5 \times 10^6 \text{Nm}^2$ 至 $6.0 \times 10^6 \text{Nm}^2$) 下泵吸至空气进口温度为 270-300°C 的逆流喷雾干燥塔中。使所述含水浆液雾化,然后使雾化后的浆液干燥以制得固体混合物,然后将其冷却并筛分以除去特大的物料 (> 1.8mm),从而形成自由流动的喷雾干燥的粉末。细小的物料 (< 0.15mm) 用喷雾干燥塔中的废气淘洗,然后收集在塔后的防泄漏体系中。所述喷雾干燥粉末的含水量为 1.0% 重量,堆积体积密度为 427g/l,而粒径分布使得 95.2% 重量的喷雾干燥粉末的粒径为 150-710 微米。下面给出该喷雾干燥的粉末的组成。

[0246] 喷雾干燥的粉末组合物。

[0247]

组分	喷雾干燥的粉末的重量百分比
具有以下通式结构的化合物: 二 $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)-\text{N}^+-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{N}^+(\text{CH}_3)-$ $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$, 其中 $n = 20-30$, 并且 $x = 3-8$, 或其硫酸盐化或磺化的变体	1.62
乙二胺二琥珀酸	0.46
增白剂	0.16
硫酸镁	0.95
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物	8.45
直链烷基苯磺酸盐与合成实施例 XIII 至 XX 的多支链表面活性剂的共混物	12.65
羟乙烷二(亚甲基膦酸)	0.42
碳酸钠	5.65
硫酸钠	61.98
皂	1.02
水	1.00
杂项	0.55
总份数	100.00

[0248] 阴离子表面活性剂颗粒 1 的制备

[0249] 使用 Tilt-A-Pin, 然后使用 Tilt-A-Plow 搅拌器 (均由 Processall 制造), 以 520g 批量基准制备阴离子去污表面活性剂颗粒 1。将提供的 108g 硫酸钠与 244g 碳酸钠一起加入到 Tilt-A-Pin 搅拌器中。将 168g70% 活性的 $\text{C}_{25}\text{E}_3\text{S}$ 糊剂 (基于 $\text{C}_{12/15}$ 醇和环氧乙烷的乙氧基硫酸钠) 加入到 Tilt-A-Pin 搅拌器中。然后, 在 1200rpm 下将所述组分搅拌 10 秒。然后, 将所得粉末转移到 Tilt-A-Plow 搅拌器中, 并在 200rpm 下搅拌 2 分钟, 以形成颗粒。然后使所述颗粒以 2500L/min 的速率在 120°C 的流化床烘干机中干燥, 直至所述颗粒的平衡相对湿度小于 15%。然后将干燥的颗粒进行筛分, 并且保留通过 1180 μm 而留在 250 μm 上的部分。阴离子去污表面活性剂颗粒 1 的组成如下:

[0250] 25.0% 重量 / 重量的 $\text{C}_{25}\text{E}_3\text{S}$ 乙氧基硫酸钠

[0251] 18.0% 重量 / 重量的硫酸钠

[0252] 57.0% 重量 / 重量的碳酸钠

[0253] 阳离子去污表面活性剂颗粒 1 的制备

[0254] 在 Morton FM-50Loedige 搅拌器上,以 14.6kg 批量为基准,制备阳离子表面活性剂颗粒 1。将 4.5kg 微粉化硫酸钠和 4.5kg 微粉化碳酸钠预混于 Morton FM-50Loedige 搅拌器中。将 4.6kg40% 的活性— C_{12-14} 烷基—羟基乙基二甲基季铵氯化物(阳离子表面活性剂)水溶液加入到 Morton FM-50Loedige 搅拌器中,同时使主驱动装置和斩拌器运转。在搅拌约 2 分钟后,将 1.0kg 重量比为 1 : 1 的微粉化硫酸钠与微粉化碳酸钠的混合物加入到搅拌器中。收集所得附聚物,并使用流化床烘干机以 2500 升 / 分钟空气为基准于 100-140℃ 下干燥 30 分钟。将所得粉末筛分,并且收集通过 1400 μ m 的部分作为阳离子表面活性剂颗粒 1。阳离子表面活性剂颗粒 1 的组成如下所示:

[0255] 15%重量 / 重量的一 C_{12-14} 烷基—羟乙基二甲基季铵氯化物

[0256] 40.76%重量 / 重量的碳酸钠

[0257] 40.76%重量 / 重量的硫酸钠

[0258] 3.48%重量 / 重量的水分和其它成分

[0259] 颗粒状衣物洗涤剂组合物的制备

[0260] 将 10.84kg 实施例 6 的喷雾干燥粉末、4.76kg 阴离子去污表面活性剂颗粒 1、1.57kg 阳离子去污表面活性剂颗粒 1 和 7.83kg(总量)其它单独给料的干燥添加的物质加入到一个直径 1m 的以 24rpm 运转的混凝土间歇式搅拌器中。当所有物质均被加入到搅拌器中后,将所述混合物搅拌 5 分钟,以形成颗粒状衣物洗涤剂组合物。颗粒状衣物洗涤剂组合物的配方如下所述:

[0261] 颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0262]

组分	占颗粒状衣物洗涤剂组合物的重量百分比
得自较早的实施例 6 中表格的喷雾干燥粉末	43.34
91.6 重量%的由 Stepan 以商品名 Nacconol 90G [®] 提供的活性直链烷基苯磺酸盐薄片	0.22
柠檬酸	5.00
过碳酸钠 (具有 12-15%活性 AvOx)	14.70
光漂白剂颗粒	0.01
脂肪酶 (11.00mg 活性物质/克)	0.70
淀粉酶 (21.55mg 活性物质/克)	0.33
蛋白酶 (56.00mg 活性物质/g)	0.43
四乙酰基乙二胺附聚物 (92%重量活性物质)	4.35
抑泡剂附聚物 (11.5%重量活性物质)	0.87
丙烯酸酯/马来酸酯共聚物颗粒 (95.7%重量活性物质)	0.29
绿色/蓝色碳酸盐斑点	0.50
阴离子去污表面活性剂颗粒 1	19.04
阳离子去污表面活性剂颗粒 1	6.27
硫酸钠	3.32
固体香料颗粒	0.63
总份数	100.00

[0263] 实施例 XXII- 液体衣物洗涤剂

[0264]

成分	A	B	C	D	E
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
烷基醚 E 钠	14.4%		9.2%	5.4%	
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链表面活性剂	4.4%	12.2%	5.7%	1.3%	
烷基乙氧基化物	2.2%	8.8%	8.1%	3.4%	
氧化胺	0.7%	1.5%			
柠檬酸	2.0%	3.4%	1.9%	1.0%	1.6%
洗涤剂酸	3.0%	8.3%			16.0%
蛋白酶	1.0%	0.7%	1.0%		2.5%

[0265]

淀粉酶	0.2%	0.2%			0.3%
脂肪酶			0.2%		
硼砂	1.5%	2.4%	2.9%		
甲酸钙和甲酸钠	0.2%				
甲酸					1.1%
聚丙烯酸钠				0.2%	
聚丙烯酸钠共聚物			0.6%		
DTPA ¹	0.1%				0.9%
DTPMP ²		0.3%			
乙二胺四乙酸 ³				0.1%	
荧光增白剂	0.15%	0.2%	0.12%	0.12%	0.2%
乙醇	2.5%	1.4%	1.5%		
丙二醇	6.6%	4.9%	4.0%		15.7%
山梨醇			4.0%		
乙醇胺	1.5%	0.8%	0.1%		11.0%
氢氧化钠	3.0%	4.9%	1.9%	1.0%	
异丙基苯磺酸钠		2.0%			
硅氧烷抑泡剂		0.01%			
香料	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%
遮光剂 ⁴		0.30%	0.20%		0.50%
水	余量	余量	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

[0266] ¹二亚乙基三胺五乙酸, 钠盐

[0267] ²二亚乙基三胺五甲叉磷酸, 钠盐

[0268] ³乙二胺四乙酸, 钠盐

[0269] ⁴Acusol OP301

[0270]

成分	F	G	H	I	J	K
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
烷基苯磺酸	7	7	4.5	1.2	1.5	12.5
C12-14 烷基乙氧基 3E 钠	2.3	2.3	4.5	4.5	7	18
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链醇乙氧基化物	5	5	2.5	2.6	4.5	4
C12 烷基二甲基胺氧化物	-	2	-	-	-	-
C12-14 烷基羟乙基二甲基氯化铵	-	-	-	0.5	-	-
C12-18 洗涤剂酸	2.6	3	4	2.6	2.8	11
柠檬酸	2.6	2	1.5	2	2.5	3.5
蛋白酶	0.5	0.5	0.6	0.3	0.5	2
淀粉酶	0.1	0.1	0.15	-	0.05	0.5

[0271]

甘露聚糖酶	0.05	-	0.05	-	-	0.1
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)	0.2	0.3	-	-	0.2	-
羟基乙烷二磷酸	-	-	0.45	-	-	1.5
FWA	0.1	0.1	0.1	-	-	0.2
溶剂(1,2-丙二醇、乙醇)、稳定剂	3	4	1.5	1.5	2	4.3
氢化蓖麻油衍生物结构剂	0.4	0.3	0.3	0.1	0.3	-
硼酸	1.5	2	2	1.5	1.5	0.5
甲酸钠	-	-	-	1	-	-
可逆蛋白酶抑制剂 ³	-	-	0.002	-	-	-
香料	0.5	0.7	0.5	0.5	0.8	1.5
缓冲剂(氢氧化钠、单乙醇胺)	至 pH 8.2					
水和微量组分(消泡剂、美观剂.....)	至 100					

[0272]

成分	L	M	N	O	P	Q
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
烷基苯磺酸	5.5	2.7	2.2	12.2	5.2	5.2
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链醇乙氧基化物	16.5	20	9.5	7.7	1.8	1.8
C12-14 烷基 E 钠	8.9	6.5	2.9	-		
C12-14 烷基 7-乙氧基化物					0.15	0.15
C14-15 烷基-8-乙氧基化物					3.5	3.5
C12-15 烷基-9-乙氧基化物	1.7	0.8	0.3	18.1	-	-
C12-18 洗涤剂酸	2.2	2.0	-	1.3	2.6	2.6
柠檬酸	3.5	3.8	2.2	2.4	2.5	2.5
蛋白酶	1.7	1.4	0.4	-	0.5	0.5
淀粉酶	0.4	0.3	-	-	0.1	0.1
甘露聚糖酶					0.04	0.04
PEG-PVAc 聚合物 ¹	-	-	-	-	-	0.3
乙氧基化六亚甲基二胺二甲基季铵盐	-	-	-	-	-	0.7
二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)					0.2	0.2
FWA	-	-	-	-	.04	.04
溶剂(1,2-丙二醇、乙醇)、稳定剂	7	7.2	3.6	3.7	1.9	1.9
氢化蓖麻油衍生物结构剂	0.3	0.2	0.2	0.2	0.35	0.35
聚丙烯酸酯	-	-	-	0.1	-	-
聚丙烯酸酯共聚物 ²	-	-	-	0.5	-	-
碳酸钠	-	-	-	0.3	-	-

[0273]

硅酸钠	-	-	-	-	-	-
硼砂	3	3	2	1.3	-	-
硼酸	1.5	2	2	1.5	1.5	1.5
香料	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5
缓冲剂 (氢氧化钠、单乙醇胺)					3.3	3.3
水、染料和杂项	余量					

[0274] ¹PEG-PVA 接枝共聚物为聚乙酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物,其具有聚环氧乙烷主链和多个聚乙酸乙烯酯侧链。所述聚环氧乙烷主链的分子量为约 6000,并且聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比率为约 40-60,并且每 50 个环氧乙烷单元具有不超过 1 个接枝点。

[0275] ²Alco725 (苯乙烯 / 丙烯酸酯)

[0276] 实施例 XXIII- 液体手洗盘碟洗涤剂

组合物	A	B
C ₁₂₋₁₃ 天然 AE0.6S	270	240
C ₁₀₋₁₄ 中度支化的氧化胺	--	6.0
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链醇乙氧基化物	2.0	5.0
C ₁₂₋₁₄ 直链氧化胺	6.0	--
SAFOL [®] 23 氧化胺	1.0	1.0
[0277] C ₁₁ E ₉ 非离子 ¹	2.0	2.0
乙醇	4.5	4.5
异丙基苯磺酸钠	1.6	1.6
聚丙二醇 2000	0.8	0.8
NaCl	0.8	0.8
1,3 BAC 二胺 ²	0.5	0.5
促泡聚合物 ³	0.2	0.2
水	余量	余量

[0278] ¹非离子的可以是任一个包含 9 个乙氧基的 C₁₁ 烷基乙氧基化的表面活性剂。

[0279] ²1,3BAC 是 1,3- 二 (甲胺) 环己烷。

[0280] ³甲基丙烯酸 (N, N- 二甲基氨基) 乙酯均聚物

[0281] 实施例 11- 自动盘碟洗涤剂

[0282]

	A	B	C	D	E
聚合物分散剂 ²	0.5	5	6	5	5
碳酸盐	35	40	40	35-40	35-40
三聚磷酸钠	0	6	10	0-10	0-10
硅酸盐固体	6	6	6	6	6
漂白剂和漂白活化剂	4	4	4	4	4
聚合物 ¹	0.05-10	1	2.5	5	10
酶	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.6
二水合柠檬酸二钠	0	0	0	2-20	0
如合成实施例 XIII 至 XX 所述的多支链醇乙氧基化物	0.8-5	0.8-5	0.8-5	0.8-5	0.8-5
水、E、香料、染料和其它助剂	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%

[0283] ¹如实施例 1、2、3 或 4 中任一项所述的两亲烷氧基化聚亚烷基亚胺聚合物或聚合物的任何混合物。

[0284] ²如得自 Rohm & Haas 的 ACUSOL[®] 445N, 或得自 Alco 的 ALCOSPERSE[®]

[0285] 测试方法

[0286] 可使用表征本发明表面活性剂组合物中支链的下列两种分析方法：

[0287] 洗涤剂醇中组分的分离和鉴定 (为进行分析, 在醇 E 烷氧基化之前或水解之后进行) 由 GC/MS 技术确定存在于洗涤剂醇前体物质中的支链的位置和长度 [参见: D. J. Harvey 的 “Biomed, Environ. Mass Spectrom” (1989, 18 (9), 719-23); D. J. Harvey、J. M. Tiffany 的 “J. Chromatogr.” (1984, 301 (1), 173-87); K. A. Karlsson、B. E. Samuelsson、G. O. Steen 的 “Chem. Phys. Lipids” (1973, 11 (1), 17-38)]。

[0288] 由 MS/MS 鉴定分离出的洗涤剂醇烷氧基 E 组分 还可通过离子喷雾 -MS/MS 或 FAB-MS/MS 技术, 对前面分离出的洗涤剂醇 E 组分, 测定支链的位置和长度。

[0289] 本文支化的伯烷基表面活性剂的平均总碳原子数可由前体洗涤剂醇混合物的羟基值计算出来, 或由根据常规方法将醇 E 混合物水解后通过萃取回收的醇的羟基值计算出来, 如由 Daniel Swem 编辑的 “Bailey’ s Industrial Oil and Fat Products” 第四版第 2 卷第 440-441 页所述的那些。

[0290] 除非另外指明, 所有组分或组合物含量均涉及那个组分或组合物的活性物质含量, 并且不包括可能存在于市售来源中的杂质, 例如残余溶剂或副产物。

[0291] 除非另外指明, 所有百分比和比率均按重量计算。除非另外指明, 所有百分比和比率均基于总组合物计算。

[0292] 应当理解, 在整个说明书中给出的每一最大数值限度均包括每一较低数值限度, 就像这样的较低数值限度在本文中明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一最小数值限度包括每一较高数值限度, 就像这样的较高数值限度在本文中是明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一数值范围包括落在该较宽数值范围内的每一较窄数值范围, 就像这样的较窄数值范围在本文中是明确地写出一样。

[0293] 不应将本文所公开的量纲和值理解为对所引用精确值的严格限制。相反, 除非另外指明, 每个这样的量纲旨在表示所引用的值和围绕该值功能上等同的范围。例如, 所公开

的量纲“40mm”旨在表示“约 40mm”。

[0294] 本发明的发明详述中引用的所有文献的相关部分均引入本文以供参考；对任何文献的引用均不应解释为承认其是关于本发明的现有技术。

[0295] 尽管已用具体实施方案来说明和描述了本发明，但是对那些本领域的技术人员显而易见的是，在不背离本发明的实质和范围的情况下可作出许多其它的改变和变型。因此，这意味着在所附权利要求中包括了属于本发明范围内的所有这些变化和修改。