

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 1/04

C07C 11/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195312.0

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090157C

[22] 申请日 1997.4.16

[21] 申请号 97195312.0

[30] 优先权

[32] 1996.4.16 [33] US [31] 60/015,523

[86] 国际申请 PCT/US97/06339 1997.4.16

[87] 国际公布 WO97/38956 英 1997.10.23

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.7

[73] 专利权人 普罗格特 - 甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·S·康纳

[56] 参考文献

US348556 1969.11.25 C11D1/14

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨厚昌

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制备中链到接近中链的支链化的 α - 烯烃的方法

[57] 摘要

制备支链烯烃并将其在洗涤表面活性剂的生产中用作原料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种制备中链到接近中链的支链化的 α -烯烃的方法, 包括下面的步骤:

5 (a) 制备 CO 和 H_2 的混和物;

(b) 将 CO 和 H_2 的混和物在催化剂存在情况下在 Fischer-Tropsch 条件下反应制备含有所说的中链到接近中链的支链化的 α -烯烃的烃混和物; 和

(c) 将所说的支链 α -烯烃从所说的烃混和物中分离。

10 2. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (b) 的催化剂选自 Fe、Co 和 Ru 的 Fischer-Tropsch 催化剂。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所说的 α -烯烃采用分子筛和/或热解的聚(亚乙烯基二氯)来分离。

15

20

25

说明书

制备中链到接近中链的支链化的 α -烯烃的方法

5

本发明的领域

本发明涉及洗涤表面活性剂，特别是含有支链疏水基团的表面活性剂的制备方法。

本发明的背景技术

10

通常的洗涤表面活性剂含有带有水溶性取代基（亲水基团）和亲油性取代基（疏水基团）的分子。这类表面活性剂一般含有亲水基团，例如羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、氧化胺、聚氧乙烯等，它们连接在烷基、链烯基或者烷芳基疏水物上，这些疏水物通常含有约 10 到约 20 个碳原子。因此，这类表面活性剂的生产者必须使用可以通过化学方法连接所需的亲水物的疏水基团的原料。最早的疏水基团的原料包括天然脂肪和油，它们可通过用碱进行皂化而转变成肥皂（即，羧酸盐亲水物）。椰子油和棕榈油仍用于制造肥皂，并且用于制造烷基硫酸酯（“AS”）类的表面活性剂。其它疏水物是由石油化学品提供的，包括烷基化的苯，它可用于生产烷基苯磺酸盐表面活性剂（“LAS”）。

15

20

该文献声称某些支链的疏水物可以有利地用于生产硫酸烷基酯洗涤表面活性剂；参见例如 Witt 等在 1969 年 11 月 25 日的 US3480556。但是，可以确定在 '556 专利中所述的 β -支链表面活性剂在一些溶解参数方面较差，这被它们的克拉夫特温度所证明。它还说明具有接近疏水物的碳链中心的支链的表面活性剂具有低得多的克拉夫特温度。参见

25

“The Aqueous Phase Behavior of Surfactants”, R. G. Laughlin, Academic Press, N. Y. (1994) p. 347. 因此，现在已经确定这类表面活性剂在冷天或者冷水洗涤条件下（如 20°C - 5°C）优选使用。

30

其它与具有带中链或者接近中链的支链的疏水基团的洗涤表面活性剂的生产有关的一个问题是缺少这类疏水物的原料储备。本发明的方法记载了这类支链疏水物的制备并将它们转变成中链或者接近中间的支链的表面活性剂。

本发明的概要

本发明涉及一种制备中链到接近中链的支链烯烃(主要是在中间或者接近中间的链上的甲基支链)的方法。接着将这些原料用作提供支链洗涤表面活性剂的疏水部分的基本原料。

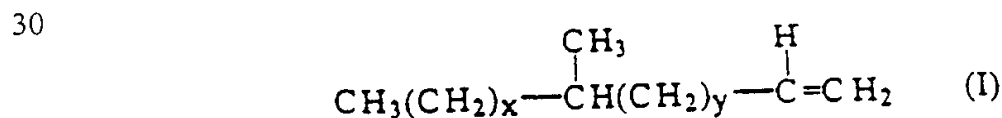
5 在此,该方法被设计成提供了有支链的反应产物,它们主要是(85%或者更多) α -烯烃,接着将它们在下面将说明的Oxo反应步骤中转变成疏水物。优选这类支链 α -烯烃总共含有约11到18(平均)个碳原子,并且含有平均链长在10到18区域的线状链。支链主要是一甲基的,但是也会产生一些二甲基和一些乙基支链。有利的是本方法会产生
10 很少量(1%,或者更少)的成对支链,即是说,即使产生,也只有很少量的“季”碳取代基。而且,会产生很少量(少于约20%)的连支链。当然,用于下面的Oxo方法的全部原料的一部分(大约20%)可以保持没有支链。一般来说,并且从洗涤性能和生物降解方面来看优选的是本发明方法提供了 α -烯烃,它具有:支链(以最长的链为基础)的
15 平均数为0.4-2.5;在支链原料中,在支链原料的最长链的碳1、2或者末端(ω)碳上基本上没有支链。

在制备和提纯支链 α -烯烃之后,对原料进行Oxo羰基化反应。在该含氧羰基化步骤中,采用不将双键从其最初位置移动的催化剂(例如,常规的羰基钴,参见Kirt Othmer,下述)。这就避免了形成亚乙
20 烯基中间产物(它最终产生不利的表面活性剂)并且使羰基化反应在#1和#2碳上进行。

所有的百分率、比例和份额均是重量的,除非有其它说明。所有在此引证的文件的相关部分在此可结合以供参考。

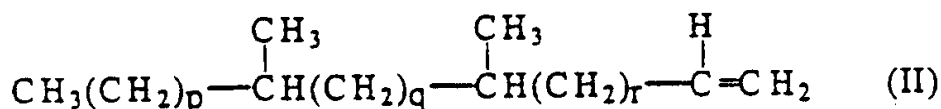
25 本发明的详细说明

如前所述,本发明包括一种方法,用于由烃原料制备表面活性剂前体疏水物,是通过将煤或者其它制烃原料转变成一氧化碳和氢的混合物,接着将一氧化碳和氢转变成线状和支链烃的混合物,其改进在于从所说的线状和支链烃的混合物中提取通式如下的一亚类支链烃:



其中 x 至少约为 2, y 大于或者等于 0 并且其中 x+y 的总数至少约等于 7.

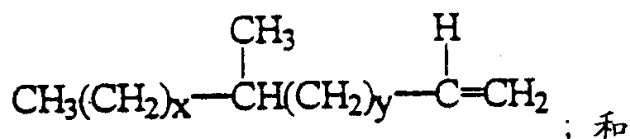
5 本发明还涉及一种方法, 用于从煤或者其它烃原料制备表面活性剂前体疏水物, 是通过将这些原料转变成一氧化碳和氢的混合物, 接着将一氧化碳和氢转变成线状和支链烃的混合物, 其改进在于从所说的线状和支链烃的混合物中提取通式如下式的一亚类支链烃:



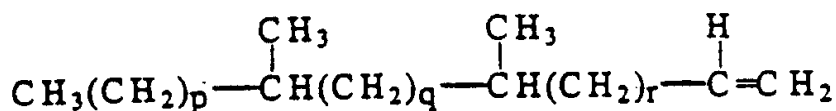
10 其中 p 至少约为 2, q 是 1 到 12, r 大于或者等于 0, 而 p、q 和 r 的总数至少约为 6.

15 本发明还涉及一种方法, 用于从煤或者其它烃原料制备表面活性剂前体疏水物, 是通过将这些原料转变成一氧化碳和氢的混合物, 接着将一氧化碳和氢转变成线状和支链烃的混合物, 其改进在于从所说的线状和支链烃的混合物中提取包括如下混合物的一组支链烃:

(a) 通式如下的一小组一甲基支链化合物:



20 (b) 通式如下的一小组二甲基支链化合物:



25 接着可以将上述支链疏水物以下面的方法转变成相应的支链洗涤剂表面活性剂.

方法

30 合成气(一氧化碳/氢气)可以从煤或者其它烃原料, 如天然气制备, 并且采用常规 Fischer-Tropsch (F-T) 化学法来合成各种饱和的和不饱和的线状、支链和环状烃. 这类方法可以用来生产满足汽油、柴油和喷气式发动机燃料需要的烃. 本发明的两个方面是: 首先, 要清楚的是通过自由基, 而不是碳镡离子化学作用在 F-T 化学反应中产生支

链。这使得产生分离的甲基支链，而没有偕二甲基、很少量乙基和少量连二甲基支链。低压/低温(即生成蜡)的 F-T 化学反应生成主要是线性的亚甲基，一般每 50 个碳原子上约有 1 个甲基支链。在较高的压力下和/或较高的温度下(如用于制备汽油)，可以在每 8 个碳原子上产生 1 个甲基支链。与催化剂靠近而产生甲基支链的重排可以被认为是氢原子从 β 亚甲基转移到 α 亚甲基，使其变成甲基支链。催化剂(Fe、Co、Ru 等)从 α 转移到 β ，并且在催化剂和次甲基(前面的 β)之间插入其他亚甲基，完成甲基支链的分离。第二个关键是 α 烯烃可以是 F-T 化学反应的主要产物。

10 本发明使用这种观察方法来提供制备中链或者接近中链的链支化的 α -烯烃的整个方法，该 α -烯烃可以被转变成相应的洗涤表面活性剂，转变过程或者是直接的或者通过形成中间化合物(如支链醇)，它们接着被转变成表面活性剂。重要的是这样制备的表面活性剂含有很少量的或者不含有杂质，例如成对的或者连支链或者多个支链(如多于约 3 个支链)。基于重量，这类杂质可以降低最终的表面活性剂产物的整个洗涤性能和/或可生物降解性。

整个方法如下：

20 Fischer-Tropsch 方法记载在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 12 卷, 第 157 - 164 页 (1994), Jacqueline I. Kroschwitz, Executive Editor, Wiley Interscience, N.Y.。生产醇的 Oxo 反应记载在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 1 卷, 第 903 - 8 页 (1994)。

25 1) 合成气, 即一氧化碳/氢气的混和物一般是由煤或者天然气制备的, 但是原则上可以使用汽油或者其他烃原料。空气或者氧气可用作部分燃烧气体、汽油等生成一氧化碳和氢气的混和物。与此类似, 煤或者焦炭可以进行焦炭-水-气体的反应生成一氧化碳和 H_2 。水煤气轮换反应可以用来根据需要改变一氧化碳/氢气的比例。可包括各种类型的标准洗涤步骤来去除二氧化碳、硫化氢、氨等。

30 气体 + 空气或者 $O_2 \rightarrow CO/H_2$ 混和物

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 焦炭-水-气体反应

$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (水煤气轮换)

2) 费-托 (F-T) 化学反应用于将合成气基本转变成烃混和物。可以将条件设定为主要产生带有限量甲基支链和一些环状烃的线状烯烃混和物。也可以产生少量的其他种类的化合物, 如醇。它们的含量可以通过 F-T 条件来控制; 在任何情况下可以将它们去除。

5 CO/H₂ → 合成燃料混和物 + 支链 α- 烯烃

3) 可采用蒸馏和其他常规技术来分离含有 α- 烯烃的所需 MW 烃馏份。可以采用分子筛来从所需的、有限度甲基支链化的线状 α- 烯烃中分离大部分的线状 α- 烯烃和环状化合物。常规的采用沸石的方法可以完成前面的步骤。采用沸石分子筛的方法可根据需要来分离异构和反异的 (ω-1) 和 (ω-2) 甲基 α- 烯烃。含有 2 个成对甲基的脂肪烃或者高度支链化的脂肪烃 (包括环状化合物) 可以通过将下述成分选择性吸收在分子筛 (孔径 4.4~5.0 埃) 上来从在不同的碳原子上含有甲基的脂肪烃和较低度支链化脂肪烃的脂肪烃和/或从高热解的聚(亚乙烯基二氯)(莎纶)中分离, 制成辛烷值得到改善的汽油; 参见 Neth
10 Appl. 7111508 10/25/71, Chem. Abstracts 76:88253.

合成燃料混和物 → 支链 α- 烯烃

4) Oxo 化学 (CO/H₂) 可用于将支链 α- 烯烃转变成相应的支链伯醇。可以采用任何可直接生成醇或者通过中间产物醛的氢化反应的附加步骤间接产生醇的 Oxo 催化剂。但是, 优选采用象在一步法中采用钴-
20 一氧化碳-有机磷催化剂那样的在羰基化反应之前不异构 α- 烯烃的双键的催化剂。常规的钴 Oxo 催化剂, 例如用于两步高压法的钴-一氧化碳催化剂不会异构 C=C 双键。它们在 α 烯烃的 1- 和 2- 碳的位置上产生大致相等的羰基化作用这样的事实是可以完全接受的。换句话说, 产物混和物可以是 RCH₂CH₂CH₂OH + RCH(CH₃)CH₂OH, 其中 R 是线状脂肪链,
25 在中链或者接近中链的链区域带有有限的甲基支链。

支链 α- 烯烃 → 支链伯醇

5) 最后一个步骤的一方面是任何常规的硫酸盐化技术可以用来将上述支链醇转变成支链醇硫酸酯。例子是三氧化硫在降膜式反应器中或者三氧化硫或者氯磺酸在间歇式反应器中。在任何情况下, 酸性混和物
30 用苛性钠等来快速中和。

支链伯醇 → 支链烷基硫酸盐

也可以制备其他脂肪醇-衍生的表面活性剂, 如烷基乙氧基硫酸盐

(AES)、烷基聚糖酐(APG)等。应注意,醇硫酸酯或者 AES 之外的表面活性剂可以通过将该醇或者其醛中间产物氧化成羧酸盐(如支链肥皂)。这种肥皂本身就是优良的表面活性剂和/或洗涤助剂。这种羧酸盐也可以用作原料并采用本领域已知技术转变成支链酰基-金酸盐、-羧乙磺酸盐、-肌氨酸盐、-N-甲基葡糖酰胺或者其他酰基-衍生的表面活性剂。

工业上的应用

由本方法制备的支链表面活性剂可以用于所有的采用洗涤组合物的方法中。这类组合物包括但是不限于:颗粒、棒状和液体衣物洗涤剂;液体餐具手洗组合物;液体、胶状和棒状身体清洁产品;香波;牙粉;硬表面清洁剂等。这类组合物可以含有各种常规洗涤组分。下面列出类型这类组分是为了配方者的方便,而不限制可用于支链表面活性剂的组分类型。

这里的支链表面活性剂可与洗涤助剂结合使用。这类助剂包括,例如 1-10 微米的沸石 A、聚羧酸盐助剂,如柠檬酸盐、层状硅酸盐助剂,如“SKS-6”(Hoechst)和磷酸盐物质,特别是三聚磷酸钠(“STPP”)。大多数衣物洗涤剂一般含有至少约 1% 的助剂,更一般是约 5% 到约 80% 的助剂或者助剂的混和物。

酶,例如蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、过氧化物酶和它们的混和物可以用于含有支链表面活性剂的洗涤剂组合物中。洗涤剂组合物一般含有约 0.001% 到约 5% 的工业用酶。

洗涤剂组合物也可以含有聚合物去污剂(SRA's)。这类物质包括,例如阴离子的、阳离子的和不带电荷的单体单元,特别是聚酯物质。优选地这类物质包括低聚的对苯二酸酯、含有对苯二酰和氧亚烷基氧重复单元主链和苯二酰衍生的磺化端基的、磺化的、基本上线状的酯低聚物。各种 SRA 记载在例如 US4968451; 4711730; 4721580; 4702857; 4877896; 5415807; 和其他参考文献中。这类去污物质一般占最终洗涤剂组合物的约 0.01% 到约 10%。

洗涤剂组合物也可以任选地含有含漂白剂和一种或几种漂白活性剂的漂白组合物。如果存在,漂白剂,例如过碳酸盐或者过硼酸盐(特别是过硼酸盐一水合物“PB1”)一般使用的浓度是最终的洗涤剂组合物的

约 1% 到约 30%。漂白活性剂, 例如壬酰基氧 - 苯磺酸盐 (“NOBS”) 和四乙酰基亚乙基二胺 (“TAED”), 以及它们的混和物可用于提高该物质, 例如过硼酸盐和过碳酸盐的漂白活性。如果存在, 漂白活性剂的量将是含有漂白剂加上漂白活性剂的漂白组合物的约 0.1% 到约 60%。也可以采用其他漂白剂, 例如所谓的 “光敏化的” 漂白剂 (参见 US4033718)。磺化的锌酞菁是特别优选的光敏化漂白剂。

洗涤剂组合物也可以含有去除粘土去污/抗沉积的试剂, 例如乙氧化的四亚乙基五胺; 参见 US4597898。这类物质的含量一般是成品衣物洗涤剂的约 0.01% 到约 10%。

洗涤剂组合物也可以含有约 0.1% 到约 7% 的聚合的分散剂, 它在存在沸石和/或层状硅酸盐助剂时是特别有效的。这类物质是本领域已知的 (参见 US3308067)。这类物质包括丙烯酸/苹果酸基的共聚物, 例如 EP193360 中所述的, 以及聚乙二醇 (“PEG”)。

该洗涤剂组合物还可含有各种增白剂、染料转移抑制剂 (特别是 N - 乙基吡咯烷酮和 N - 乙基咪唑的聚合物)、抑泡剂 (特别是硅氧烷)、螯合剂, 如次氨基三乙酸盐、亚乙基二胺二丁二酸盐等等。这类物质一般含有成品洗涤组合物的约 0.5% 到 10% 重量。

而且, 可以认为用本发明的方法制备的支链表面活性剂也可以单独用在洗涤组合物中或者与其他洗涤表面活性剂结合使用。一般来说, 成品洗涤组合物含有几类表面活性剂的混合物以获得在各种使用条件下对污渍和灰尘广谱的洗涤性能。支链表面活性剂的一个优点是它们容易与其他已知表面活性剂类型结合配制的能力。通常可以以约 1% 到约 55% 重量的量采用的其他表面活性剂的非限定性例子包括不饱和的硫酸盐, 例如硫酸油盐, $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐 (“AES”, 特别是 E01 - 7 乙氧硫酸盐)、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐 (特别是 E01 - 5 乙氧基羧酸盐)、 $C_{10} - C_{18}$ 甘油醚、 $C_{10} - C_{18}$ 烷基聚苷和它们相应的硫酸化聚苷以及 $C_{12} - C_{18}$ α - 磺化脂肪酸酯。也可以采用非离子型表面活性剂, 例如乙氧基化的 $C_{10} - C_{18}$ 醇和烷基酚 (如 $C_{10} - C_{18}$ EO(1 - 10))。如果需要, 其他常规表面活性剂, 例如 $C_{12} - C_{18}$ 甜菜碱和磺基甜菜碱 (“sultaines”)、 $C_{10} - C_{18}$ 氧化胺等可以包括在整个组合物中。也可以采用 $C_{10} - C_{18}$ N - 烷基多羟基脂肪酰胺。典型的例子包括 $C_{12} - C_{18}$ N - 甲基葡糖酰胺。参见 W09206154。其他糖衍生的表面活性剂包括 N - 烷氧基多羟基脂肪酰胺, 例如 $C_{10} -$

C₁₈N-(3-甲氧基丙基)葡糖酰胺。N-丙基到N-己基 C₁₂-C₁₈ 葡糖酰胺可用于降低泡沫。也可采用 C₁₀-C₂₀ 普通肥皂。如果需要很多泡沫,可以采用支链的 C₁₀-C₁₆ 肥皂。可以将通常用于衣物洗涤剂组合物中的 C₁₀-C₁₄ 烷基苯磺酸盐(LAS)与支链表面活性剂一起使用。

5 下面的实施例说明本发明制备的支链表面活性剂在各种洗涤剂组合物中的用途,但是并不是对它们的限定。

实施例 1

如下制备颗粒衣物洗涤剂。

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
褐色粉末			
沸石 A	30.0	22.0	6.0
硫酸钠	19.0	5.0	7.0
聚丙烯酸酯			
LAS	13.0	11.0	21.0
支链 AS*	9.0	8.0	8.0
硅酸钠	-	1.0	5.0
肥皂	-	-	2.0
碳酸钠	8.0	16.0	20.0
喷射在 C ₁₄₋₁₅ E07 上	1.0	1.0	1.0
干燥的添加剂			
蛋白酶	1.0	1.0	1.0
脂肪酶	0.4	0.4	0.4
淀粉酶	0.1	0.1	0.1
纤维素酶	0.1	0.1	0.1
NOBS	-	6.1	4.5
PB1	1.0	5.0	6.0
硫酸钠	-	6.0	-
水分及杂项		平衡	

10 *C₁₂-C₁₄ 甲基支链烷基硫酸盐, 优选上面公开的。

如下制备含有漂白剂的非水性衣物洗涤剂:

实施例 II

组分	重量%	范围(%重量)
<u>液相</u>		
支链 AS*	25.3	18-35
C ₁₂₋₁₄ , E05 醇乙氧基化物	13.6	10-20
己二醇	27.3	20-30
香料	0.4	0-1.0
<u>固体</u>		
蛋白酶	0.4	0-1.0
Na ₃ 柠檬酸盐, 无水的	4.3	3-6
过硼酸钠 (PB-1)	3.4	2-7
壬酰基氧苯磺酸钠 (NOBS)	8.0	2-12
碳酸钠	13.9	5-20
二乙基三胺五乙酸 (DTPA)	0.9	0-1.5
增白剂	0.4	0-0.6
抑泡剂	0.1	0-0.3
微量组分	平衡	

*如上所述制备 C₁₂ - C₁₆ 甲基支链烷基硫酸盐, Na 盐。

如下制备手洗餐具液体。

实施例 III

组分	% (重量)	范围 (% 重量)
支链 AS*	13.0	5-15
C ₁₂₋₁₃ 烷基乙氧基硫酸铵	15.0	10-35
椰子油氧化胺	2.6	2-5
Betaine**/Tetronic 704®	0.87-0.10	0-2(混合)
醇乙氧基化物 C ₈ E ₁₁	5.0	2-10
二甲苯磺酸铵	4.0	1-6
乙醇	4.0	0-7
柠檬酸铵	0.06	0-1.0
氯化镁	3.3	0-4.0
氯化钙	2.5	0-4.0
硫酸铵	0.08	0-4.0
过氧化氢	200ppm	0-300ppm
香料	0.18	0-0.5
Maxatase®蛋白酶	0.50	0-1.0
水和微量组分		平衡

*如上制备的 C₁₂C₁₄ 甲基支链化烷基硫酸盐、三乙醇铵盐

**椰子烷基甜菜碱。