(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583248 B
(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201380033586.5

(22)申请日 2013.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104583248 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
61/637,607 2012.04.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/031060 2013.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/162737 EN 2013.10.31

(73)专利权人 斯特潘公司
地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 D·R·艾伦 M·阿隆索
M·贝道维 R·J·贝恩哈特
A·布朗 X·M·董 W·格罗曼
J·C·哈奇森 G·卢布克
R·卢卡 F·卢克塞姆
A·D·马莱克 R·A·马斯特斯
D·S·墨菲 P·斯克尔顿
B·苏柯 C·斯波尔丁
M·韦斯特 P·S·乌尔夫

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.
C08F 18/20(2006.01)

(56)对比文件
CN 102395550 A,2012.03.28,
CN 101578130 A,2009.11.11,
J. C. Mol."Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example". 《Green Chemistry》.2002,(第4期),5-13.

审查员 于诗宇

权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

来自天然油歧化的不饱和脂肪醇烷氧基化物

(57)摘要

公开了不饱和脂肪醇烷氧基化物、其制造方法以及其使用方法。在一方面中,通过将歧化衍生的单不饱和烷基酯还原然后将所得单不饱和醇烷氧基化制成单不饱和脂肪醇烷氧基化物。显微镜分析显示,与其饱和类似物相比,单不饱和烷氧基化物相比于其饱和类似物在更宽范围的活性物质水平上具有各向同性和层状相。这可使配方范围扩展到许多末端应用。不饱和脂肪醇烷氧基化物可用于例如农业溶剂、用于农业组合物的非离子型乳化剂、硬表面清洁剂、衣物洗涤剂、专业泡沫、漆料或涂料的添加剂或表面活性剂、以及可用于提高采油率的表面活性剂组合物。

CN 104583248 B

1.脂肪醇烷氧基化物,其具有通式结构:

$R-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2O-(AO)_n-H$

其中R是H或C_2烷基;AO是氧亚烷基;并且n是氧亚烷基的平均数量,其值为1至50,

其中,所述脂肪醇烷氧基化物通过将单不饱和脂肪醇烷氧基化而制备,而所述单不饱和脂肪醇通过还原具有至少1摩尔%的反式-Δ^9不饱和度的歧化衍生的单不饱和烷基酯制备。

2.包含权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物作为活性物质的液体表面活性剂组合物,其中与包含所述烷氧基化物的饱和类似物的相似组合物相比,所述表面活性剂可以在更高的活性物质水平进行加工。

3.一种混合物,其包含水和基于所述混合物的量为1重量%～80重量%的权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物。

4.权利要求1的脂肪醇乙氧基化物。

5.权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物,其中n的值为1至20。

6.一种混合物,其包含水和基于所述混合物的量为1重量%～80重量%的权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物。

7.权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物,与所述单不饱和脂肪醇乙氧基化物的饱和类似物相比,在用所述脂肪醇乙氧基化物作为活性物质配制的产物中在更大的活性物质水平范围具有至少一个各向同性澄清相。

8.权利要求7所述的脂肪醇乙氧基化物,其包含在0～100%的活性物质水平的各向同性相和/或层状相。

9.权利要求7所述的脂肪醇乙氧基化物,其包含在0～100%的活性物质水平的各向同性澄清相。

10.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为用于农业组合物的非离子型乳化剂的方法。

11.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为农业溶剂的方法。

12.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为水性的硬表面清洁剂的组分的方法。

13.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为漆料或涂料添加剂组合物的组分的方法。

14.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为衣物洗涤剂制剂的组分的方法。

15.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为用于石膏、混凝土或消防应用的发泡剂、泡沫添加剂或分散剂的组分的方法。

16.包括使用权利要求1所述的脂肪醇烷氧基化物或权利要求4所述的脂肪醇乙氧基化物作为用于提高采油率的表面活性剂组合物的组分的方法。

来自天然油歧化的不饱和脂肪醇烷氧基化物

技术领域

[0001] 本发明总体涉及不饱和脂肪醇烷氧基化物，其中不饱和脂肪醇由歧化衍生的原料制成。

背景技术

[0002] 脂肪醇衍生物，特别是硫酸酯和醚硫酸酯，是通用表面活性剂。其被用于一大批工业和最终用途，包括个人护理、洗衣和清洁、乳液聚合、农业用途、油田应用、工业组合物及专用发泡剂。

[0003] 脂肪醇通常通过还原相应的脂肪酸或酯制成，一般通过催化氢化作用。通常，催化剂包括锌或铜以及铬。例如，美国专利5,672,781号采用$CuCrO_4$催化剂将来自棕榈仁油的甲酯(其大量的不饱和)氢化，从而产生脂肪醇的混合物，其包含约52重量%的油醇——单不饱和脂肪醇。对于额外的实例，参见美国专利2,865,968;3,193,586;4,804,790;6,683,224和7,169,959号。

[0004] 用于制造脂肪醇及其衍生物的脂肪酸通常通过甘油三酯的水解或酯交换制成，甘油三酯是典型的动物或植物脂肪。因此，所述酸或酯的脂肪部分将一般具有6～22个碳，以及饱和和内不饱和链的混合物。取决于来源，脂肪酸或酯通常具有C_{16}～C_{22}组分。例如，大豆油的甲醇分解提供软脂(C_{16})和硬脂(C_{18})酸的饱和甲酯以及油(C_{18}单不饱和)、亚油(C_{18}二不饱和)和α-亚油(C_{18}三不饱和)酸的不饱和甲酯。这些酸中的不饱和具有既唯一又显著的顺式构型。

[0005] 近来歧化催化剂的改进(参见J.C.Mol,Green Chem.4(2002)5)提供了从富C_{16}～C_{22}天然油(如大豆油或棕榈油)中生成链长度减小的单不饱和原料的机会，所述单不饱和原料可用于制造洗涤剂和表面活性剂。大豆油和棕榈油可比诸如作为制造洗涤剂的传统原始材料的椰子油更经济。歧化依赖于通过破裂将烯烃转化为新产物以及重新形成由过渡金属卡宾络合物介导的碳碳双键。不饱和脂肪酯的自身歧化(self-metathesis)可提供原始材料的均衡混合物、内不饱和烃以及不饱和二酯。例如，油酸甲酯(顺式9-十八烯酸甲酯)部分转化为9-十八烯和9-十八烯-1,18-二酸二甲酯，其中产物皆主要由反式异构体组成。歧化有效地使油酸甲酯的顺式碳键异构化，以便在“未转化的”原始材料和歧化产物中都提供顺式异构体和反式异构体的均衡混合物，其中反式异构体占主导。

[0006] 不饱和脂肪酯与烯烃的交叉歧化生成新的烯烃和新的不饱和酯，其可能具有减小的链长度并且可能难以以其他方式制造。例如，油酸甲酯和3-己烯的交叉歧化提供3-十二烯和9-十二烯酸甲酯(参见美国专利4,545,941号)。端烯烃是特别期望的合成目标，并且Elevance Renewable Sciences,Inc.近来描述了在钌亚烷基(ruthenium亚烷基)催化剂存在下通过内烯烃和α-烯烃的交叉歧化制备所述端烯烃的改进方式(参见美国专利申请公开2010/0145086号)。描述了涉及α-烯烃和不饱和脂肪酯(作为内烯烃源)的各种交叉歧化反应。因此，除了别的之外，将大豆油与丙烯反应随后水解提供了1-癸烯、2-十一烯、9-癸烯酸和9-十一烯酸。不管具有减小的链长度和/或占主导的不饱和反式-构型的不饱和脂肪酯的

可用性(来自天然油和烯烃的交叉歧化),由这些原料制成的不饱和脂肪醇烷氧基化物似乎是未知的。

[0007] 总而言之,用于制造不饱和脂肪醇的脂肪酸和酯的传统来源一般具有占主导的(或唯一的)顺式异构体,并且缺乏相对短链(例如,C_{10}或C_{12})的不饱和脂肪部分。歧化化学过程提供了生成具有较短链且主要为反式异构体的前体的机会,当所述前体转化为下游组合物(例如,在表面活性剂中)时,其可赋予改进的性能。

发明内容

[0008] 本发明涉及脂肪醇烷氧基化物。所述烷氧基化物通过将氧化烯与单不饱和脂肪醇组合物进行反应制成,所述单不饱和脂肪醇组合物通过将歧化衍生的单不饱和烷基酯还原而制成。显微镜分析显示,与其饱和类似物相比,单不饱和烷氧基化物在更宽范围的活性物质水平上具有各向同性相和层状相。这种特性可使配方范围扩展到许多末端应用。不饱和脂肪醇烷氧基化物可用于例如:农业溶剂、用于农业组合物的非离子型乳化剂、硬表面清洁剂、衣物洗涤剂、专用泡沫、漆料或涂料的添加剂或表面活性剂、以及可用于提高采油率的表面活性剂组合物。

具体实施方式

[0009] 在一个方面,本发明涉及通过将单不饱和脂肪醇组合物烷氧基化制成的衍生物。所述单不饱和脂肪醇组合物通过还原歧化衍生的单不饱和烷基酯制成。

[0010] 用作反应物的单不饱和烷基酯、优选为C_5-C_{35}烷基酯、更优选为C_{10}-C_{17}单不饱和低级烷基酯得自天然油的歧化。传统上,除非用可观的费用以实验室规模数量进行,否则难以获得这些材料,特别是短链烷基酯(例如,9-癸烯酸甲酯或9-十二烯酸甲酯)。然而,由于近来歧化催化剂的改进,现在可以合理的成本批量的得到这些酯。因此,单不饱和酯通过天然油的自身歧化或者天然油与烯烃的交叉歧化便利地生成,所述烯烃优选为α-烯烃,并且特别优选为乙烯、丙烯、1-丁烯、1己烯、1-辛烯等。

[0011] 如本文中所用的,“单不饱和”是指如下组合物:其主要包含具有单个碳碳双键的物类,但还可包含一小部分具有两个以上碳碳双键的一种或多种物类。技术人员将理解生产纯粹的“单不饱和”物类是不必要且通常不切实际的,并且主要包含(但不排他)单不饱和酯、醇及衍生物的混合物是本发明范围内所计划的。

[0012] 通过歧化制造单不饱和低级烷基酯的过程的非限制性实例公开在了WO 2008/048522中,其内容通过引用并入本文。具体而言,可采用WO 2008/048522的实施例8和9生产9-癸烯酸甲酯和9-十二烯酸甲酯。适当的过程还呈现在美国申请公开2011/0113679号以及PCT国际申请WO 2012/061093和WO 2012/061095号中,其教义通过引用并入本文。

[0013] 优选地,至少一部分单不饱和烷基酯具有“Δ^9”不饱和度,即,低级烷基酯中的碳碳双键在相对于酯羰基的9-位置处。换言之,C9和C10处的酯羰基和烯烃基之间优选地由七个碳。对于C_{11}～C_{17}酯,1至7个碳的烷基链分别附接至C10。优选地,不饱和为至少1摩尔%反式-Δ^9,更优选为至少25摩尔%反式-Δ^9,更优选为至少50摩尔%反式-Δ^9,又更优选为至少80摩尔%反式-Δ^9。不饱和可大于90摩尔%、大于95摩尔%或者甚至100%的反式-Δ^9。相比之下,具有Δ^9不饱和的天然来源的脂肪酯(例如,油酸甲酯)通常具有约100%的顺式异

构体。

[0014] 虽然，本发明的歧化衍生的不饱和脂肪醇衍生物可期望较高比例的反式-几何构型(具体为反式-Δ^9几何构型)，本领域技术人员将意识到碳碳双键的构型和精确位置将取决于反应条件、催化剂选择及其它因素。歧化反应通常伴随有异构化，其可能是期望或不期望的。例如，参见G.Djigouéand M.Meier,Appl.Catal.,A346(2009)158，特别是图3。因此，本领域技术人员可修改反应条件以便控制异构化程度或改变生成的顺式异构体和反式异构体的比例。例如，在未活化的歧化催化剂的存在下加热歧化产物可允许本领域技术人员诱发双键迁移，从而提供较低比例的具有反式-Δ^9几何构型的产物。

[0015] 反式异构体含量的比例升高(相对于常用的天然单不饱和酯的所有顺式构型)对不饱和脂肪醇衍生物赋予不同的物理性质，包括，例如，修改的物质形态、熔化范围、紧实性及其它重要性质。这些差异应当允许配制者在将不饱和脂肪醇衍生物用于清洁剂、洗涤剂、个人护理、农业用途、专用泡沫及其它最终用途时，可以较大的幅度或扩宽的选择进行使用。

[0016] 单不饱和还可对配制的产物(包括消费品)赋予优点，其通常是相应的饱和脂肪醇衍生物不具有的。由于碳碳双键的存在破坏了结晶，单不饱和硫酸酯和醚硫酸酯的粘度通常低于其饱和的类似物。而且，单不饱和硫酸酯和醚硫酸酯可以高于(有时远高于)其饱和相对物的活性物质水平被浓缩和配制。例如，饱和的醚硫酸酯可允许最大30重量%的活性物质水平，以提供流动性液体，而其它类似单不饱和醚硫酸酯可允许活性物质水平高至70～80重量%。因此，单不饱和产物看似较小的结构变化能够装载更加浓缩的产物，减少或消除对于特定操作设备的需求和/或最终提供大量的成本节约。单不饱和烷氧基化物还在充分配制的产物中更有效地作为表面活性剂或其它组分的增溶剂。为了证明使用单不饱和脂肪醇烷氧基化物的优势，参见下面描述并汇总在表4中的显微镜研究结果。

[0017] 显微镜显示单不饱和烷氧基化物相比于其饱和类似物在更广泛的活性物质水平上具有各向同性和层状相。这种特性可使配制界限扩展到许多末端应用。因此，在一方面中，本发明为单不饱和脂肪醇乙氧基化物，其与单不饱和脂肪醇乙氧基化物的饱和类似物相比在增加的活性物质水平范围内具有至少一个各向同性澄清相。优选地，脂肪醇乙氧基化物包含在0～100%的任何活性物质水平上的各向同性和/或层状相。更优选地，脂肪醇乙氧基化物包含在0～100%的任何活性物质水平上的各向同性澄清相。

[0018] 合适的歧化衍生的单不饱和酯得自羧酸。优选地，所述酯得自C_5-C_{35}羧酸、更优选地得自C_{10}-C_{17}羧酸。实例包括得自9-十碳烯酸(9-癸烯酸)、9-十一烯酸、9-十二碳烯酸(9-十二烯酸)、9-十三烯酸、9-十四烯酸、9-十五烯酸、9-十六烯酸、9-十七烯酸等的酯。

[0019] 通常，在天然油的交叉歧化或自身歧化之后，一般通过汽提(stripping)或蒸馏出更挥发性的烯烃而从改性的油流中分离烯烃流。改性的油流随后与低级醇(一般为甲醇)反应以提供甘油和烷基醇的混合物。此混合物通常包含饱和C_6-C_{22}烷基酯，主要是C_{16}-C_{18}烷基酯，其在歧化反应中基本是旁观者。剩余的产物混合物取决于是采用交叉歧化还是自身歧化。当天然油与α-烯烃交叉歧化并且产物混合物被酯交换时，所得烷基酯混合物除了甘油副产物之外还包含C_{10}不饱和烷基酯以及一种或多种C_{11}～C_{17}不饱和烷基酯副产物。末端不饱和不饱和C_{10}产物伴随有不同的副产物，取决于何种α-烯烃(一种或多种)用作交叉歧化反应物。因此，1-丁烯提供C_{12}不饱和烷基酯，1-己烯提供C_{14}不饱和烷基酯等。不饱和烷基酯容

易彼此分离，并且容易通过分馏提纯。这些低级烷基酯是制造本发明的不饱和醇衍生物组合物的优异原始材料。

[0020] 适合用作原料以从自身歧化或与烯烃的交叉歧化生成单不饱和烷基酯的天然油是公知的。合适的天然油包括植物油、海藻油、动物脂肪、妥尔油、所述油的衍生物及其组合。因此，合适的天然油包括，例如，大豆油、棕榈油、菜籽油、椰子油、棕榈仁油、葵花油、红花油、香油，玉米油、橄榄油、花生油、棉花籽油、芥花油、蓖麻油、亚麻籽油、桐油、麻疯果油、芥子油、荠蒿油(pennycress oil)、亚麻荠油(camelina oil)、牛油、猪油、家禽脂肪和鱼油等。大豆油、棕榈油、菜籽油及其混合物是优选的天然油。

[0021] 用生物工程微生物生产的油可用作原料。还可采用转基因的油，例如，高油酸酯大豆油或转基因的海藻油。优选的天然油具有大量的不饱和，因为其对于生成烯烃的歧化过程提供反应区域。特别优选的是具有高含量的得自油酸的不饱和脂肪基团的天然油。因此，特别优选的天然油包括大豆油、棕榈油、海藻油和菜籽油。

[0022] 可代替天然油或与天然油组合使用改性的天然油，比如部分氢化的植物油或通过发酵工艺改性的油。当天然油被部分氢化或通过发酵改性时，不饱和位点可迁移至脂肪酯部分的烃支柱上的各种位置。由于这种趋势，当改性的天然油自身歧化或者与烯烃交叉歧化时，反应产物相比于从未改性天然油生成的产物混合物将具有不同且一般更广泛的分布。然而，从改性的天然油生成的产物类似地转化为本发明的不饱和醇衍生物组合物。在某些实施方式中，天然出现的油可被精炼、漂白和/或除臭。

[0023] 交叉歧化反应中的其它反应物是烯烃。合适的烯烃是具有一个或多个碳碳双键的内或α-烯烃。可采用烯烃的混合物。优选地，所述烯烃为单不饱和C_2-C_{10}α-烯烃，更优选为单不饱和C_2-C_8α-烯烃。优选的烯烃还包括C_4-C_9内烯烃。因此，适合使用的烯烃包括，例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、顺式和反式-2-丁烯、1-戊烯、异己烯、1-己烯、3-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等，以及其混合物。

[0024] 通过将天然油和烯烃在均质或异质歧化催化剂的存在下反应完成交叉歧化。当天然油自身歧化时省略烯烃，但一般采用相同的催化剂类型。合适的均质歧化催化剂包括过渡金属卤化物或氧-卤化物(例如，$WOCl_4$或WCl_6)与烷基化助催化剂(例如，Me_4Sn)的组合。优选的均质催化剂是明确界定的过渡金属的亚烷基(或卡宾)络合物，特别是Ru、Mo或W。这些包括第一和第二代Grubbs催化剂、Grubbs-Hoveyda催化剂等。合适的亚烷基催化剂具有通式结构：

[0025] $M[X^1X^2L^1L^2(L^3)_n]=C_m=C(R^1)R^2$

[0026] 其中M是8族过渡金属，L^1、L^2和L^3是中性给电子配体，n是0(使得L^3可能不存在)或1，m是0、1或2，X^1和X^2是阴离子配体，而R^1和R^2独立地选自H、羟基、具有取代基的羟基、含杂原子的羟基、具有取代基的含杂原子的羟基以及官能团。X^1、X^2、L^1、L^2、L^3、R^1和R^2的任意两项以上可形成环状基团，并且这些基团中的任意一种可附接至载体。

[0027] 第一代Grubbs催化剂落入此范畴内，其中m=n=0并且针对n、X^1、X^2、L^1、L^2、L^3、R^1和R^2进行特定选择，如在美国专利申请公布2010/0145086(“086号公报”)中所述，其涉及所有歧化催化剂的教义通过引用并入本文。

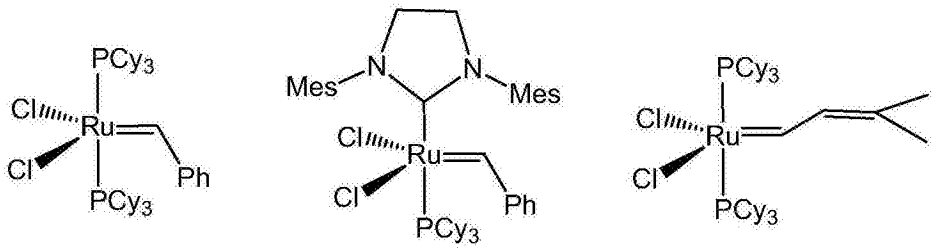
[0028] 第二代Grubbs催化剂也具有上述通式，但L^1是卡宾配体，其中卡宾碳的两侧为N、O、S或P原子，优选为两个N原子。通常，卡宾配体是环状基团的一部分。合适的第二代Grubbs

催化剂还呈现在086号公报中。

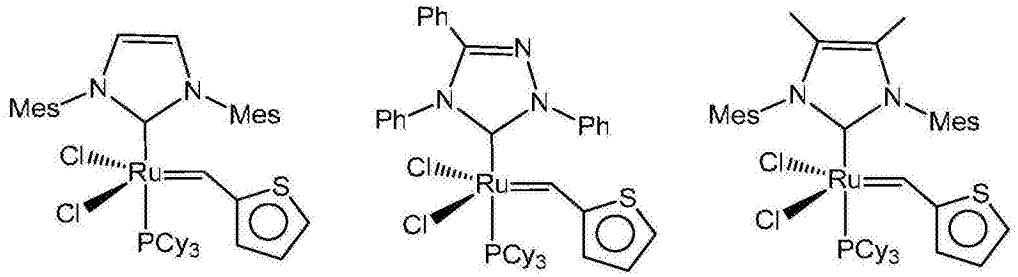
[0029] 在另一类合适的亚烷基催化剂中，L^1是如第一和第二代Grubbs催化剂中一样的强配位性的中性电子给体，而L^2和L^3是弱配位性的中性电子给体，其是以可选地具有取代基的杂环基团形式。因此，L^2和L^3是吡啶、嘧啶、吡咯、喹啉、噻吩等。

[0030] 在又另一类合适的亚烷基催化剂中，一对取代基用于形成二或三叉配体，比如二膦(biphosphine)、二醇盐或烷基二酮酸基(alkyldiketonate)。Grubbs-Hoveyda催化剂是此类催化剂的子集，其中L^2和R^2联接。一般地，中性氧或氮与金属配位，同时还与碳结合以提供二叉配体，所述碳相对于卡宾碳为α-、β-或γ-碳。合适的Grubbs-Hoveyda催化剂的实例呈现在086号公报中。

[0031] 下面的结构仅提供可适合于使用的催化剂的少量图示：



[0032]



[0033] 适用于自身或交叉歧化反应的异质催化剂包括某些铼和钼化合物，如由J.C.Mol在Green Chem.4(2002)5at pp.11-12中描述的。具体实例是包含处于氧化铝上的Re_2O_7的催化剂系统，其通过烷基化助催化剂(比如四烷基锡铅、锗或硅化合物)而得到促进。其它包括通过四烷基锡活化的二氧化硅上的$MoCl_3$或$MoCl_5$。

[0034] 对于适合于自身交叉歧化的催化剂的额外实例，参见美国专利4,545,941号，其教义通过引用并入本文，并且引用其中的参考文献。还参见J.Org.Chem.46(1981)1821；J.Catal.30(1973)118；Appl.Catal.70(1991)295；Organometallics 13(1994)635；Ivin和Mol的Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(1997)以及Chem.&Eng.News80(51)，Dec.23,2002,p.29，其还公开了有用的歧化催化剂。合适的催化剂的说明性实例包括钌和锇卡宾催化剂，如在美国专利5,312,940、5,342,909、5,710,298、5,728,785、5,728,917、5,750,815、5,831,108、5,922,863、6,306,988、6,414,097、6,696,597、6,794,534、7,102,047、7,378,528号和美国专利申请公布2009/0264672A1号以及PCT/US2008/009635,pp.18-47中公开的，其皆通过引用并入本文。可在歧化反应中有利地采用的一些歧化催化剂由Materia,Inc.(Pasadena,加利福尼亚州)和Evonik Degussa GmbH(Hanau,德国)制成并销售。

[0035] 通过将歧化衍生的单不饱和烷基酯、优选为C_5-C_{35}单不饱和烷基酯、更优选为C_{10}-

C_{17}单不饱和低级烷基酯与反应制成不饱和脂肪醇(在下文中还被称作简单“不饱和醇”)。“低级烷基酯”的意思是得自C_1～C_{10}醇、优选为C_1～C_6醇、更优选为C_1～C_4醇、最优选为甲醇或乙醇的酯。因此,低级烷基酯最优选为甲酯或乙酯。通过将歧化衍生的甘油三酯酯交换可生成合适的低级烷基酯。例如,将天然油与烯烃交叉歧化,然后通过汽提去除不饱和烃歧化产物,随后在碱性条件下用低烷醇将改性的油组分酯交换,提供不饱和低级烷基酯的混合物。可将不饱和低级烷基酯混合物提纯以便隔离特定烷基酯,然后制造不饱和醇和本发明的衍生物。

[0036] 用公知的催化剂和过程进行歧化衍生的单不饱和烷基酯的还原以生产不饱和醇。还原剂一般既是氢化物还原剂(硼氢化钠、氢化铝锂等)又是与金属催化剂(通常是与铬组合的铜和/或锌)组合的分子氢(参见,例如,美国专利号2,865,968;3,193,586;4,804,790;5,124,491;5,672,781;6,683,224;7,169,959和7,208,643号,其教义通过引用并入本文)。

[0037] 技术人员将理解还原过程(特别是当过渡金属催化剂用于将低级烷基酯转化为醇时)可诱发一定程度的碳碳双键从其原始位置的异构化或迁移。而且,由于酯氢化催化剂不总是可彻底选择的,在酯还原期间可使一部分碳碳双键氢化,产生混合产物,其除了期望的不饱和脂肪醇之外还具有饱和脂肪醇。技术人员可将不饱和程度控制到期望的量。

[0038] 关于化学结构的一般注解:

[0039] 本领域技术人员将意识到,依照本发明制成的产物一般是顺式异构体和反式异构体的混合物。除非另作说明,本文中提供的所有结构示意图仅示出反式异构体。本领域技术人员将明白此概念仅为方便起见,并且明白顺式异构体和反式异构体的混合物,除非上下文中另有规定。示出的结构通常是针对可伴随有少量其他组分或位置异构体的主要产物。因此,提供的结构代表了可能的或主要的产物。

[0040] 用于制造本发明的衍生物的一些单不饱和脂肪醇组合物具有通式结构:

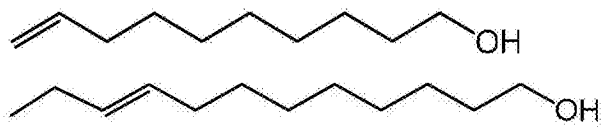
[0041] $R-C_9H_{16}-CH_2OH$

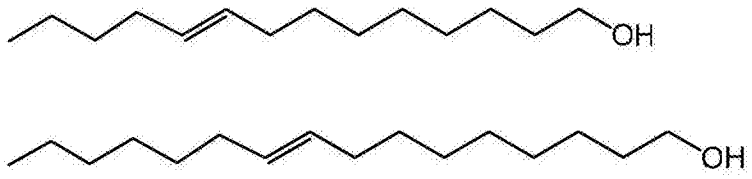
[0042] 其中R是H或C_2-C_7烷基。优选地,脂肪醇组合物具有通式结构:

[0043] $R-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OH$

[0044] 其中R是H或C_2-C_7烷基。

[0045] 用于制造本发明的烷氧基化物的C_{10}、C_{12}、C_{14}和C_{16}型不饱和醇的一些具体实例显示在下面:

[0046] 

[0047] 

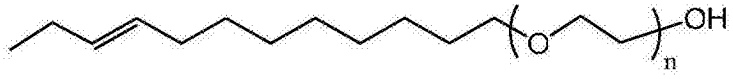
[0048] 通过将单不饱和脂肪醇组合物烷氧基化制成本发明的烷氧基化物。

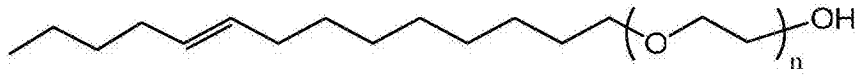
[0049] 可用公知技术将不饱和脂肪醇烷氧基化。例如,可通过将不饱和脂肪醇与氧化乙烯、氧化丙烯或其组合反应而将其烷氧基化以产生烷氧基化物。烷氧基化通常通过碱(例

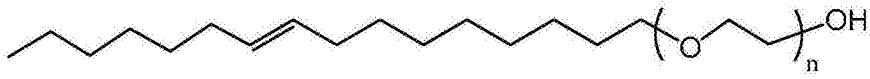
如，KOH)催化，但也可使用其它催化剂，比如双金属氰化物络合物(参见，例如，美国专利5,482,908号)。氧化烯单元可以以无规或嵌段方式并入。优选地，用氧化乙烯将脂肪醇乙氧基化。

[0050] 基于C_{10}、C_{12}、C_{14}和C_{16}不饱和醇的乙氧基化物的一些具体实例显示在下面：

[0051] n＝1、3、5、7或15

[0052]  n＝1、3、5、7或15

[0053]  n＝1、3、5、7或15

[0054]  n＝1、3、5、7或15

[0055] 在一方面中，通过将单不饱和醇(或醇盐)与一种或多种氧化烯反应制成单不饱和烷氧基化物。如下面的实例中所示，用单个反应器可容易生产一系列具有不同烷氧基化程度的产物。这通过如下阐明：9-癸烯-1-醇或9-十二烯-1-醇相继乙氧基化以产生乙氧基化物，其平均具有1、3、5、7或15摩尔的氧乙烯单元/摩尔不饱和脂肪醇起始物(starter)(参见，例如，由9-癸烯-1-醇制备乙氧基化物：A10-4、A10-7、A10-10、A10-13和A10-16)。

[0056] 因此，在一方面中，单不饱和醇组合物的烷氧基化物具有通式结构：

[0057] $R-C_9H_{16}-CH_2O-(AO)_n-H$

[0058] 其中R是H或C_2-C_7烷基；AO是氧亚烷基团，优选为氧化乙烯；并且为氧亚烷基团平均数量的n具有0.1至200范围内的值，优选为0.5至100。优选地，n值的范围为1至50，更优选为1至20。优选地，衍生物具有通式结构：

[0059] $R-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2O-(AO)_n-H$

[0060] 其中R是H或C_2-C_7烷基；AO是氧亚烷基团，优选为氧化乙烯；并且为氧亚烷基团平均数量的n具有0.1至200范围内的值，优选为0.5至100。优选地，n值的范围为1至50，更优选为1至20。

[0061] 在上述通式结构的每项中，AO可表示单独一类氧亚烷基团、不同氧亚烷基团块、氧亚烷基团的随机分布(如在随机EO/PO共聚物中)或者氧亚烷基团的任意其它分布。优选地，AO是氧化乙烯。

[0062] 本发明包括制造烷氧基化物的方法。所述方法包括首先还原歧化衍生的单不饱和烷基酯，优选为C_5-C_{35}单不饱和烷基酯，更优选为C_{10}-C_{17}单不饱和低级烷基酯，从而产生单不饱和脂肪醇组合物。脂肪醇组合物随后转化为烷氧基化物。已经描述了适合于影响还原的试剂和方法。所述方法包括用一种或多种氧化烯将脂肪醇组合物烷氧基化以提供单不饱和烷氧基化物。

[0063] 本发明提供了包含至少一种不饱和脂肪醇烷氧基化物的组合物。所述组合物可以是含水体系或者以其它形式提供。不饱和脂肪醇烷氧基化物可并入各种剂型且用作表面活性剂、乳化剂、皮肤感觉剂(skin feel agent)、成膜剂、流变改性剂、溶剂、脱模剂、杀生物剂、杀生物剂增效剂、调节剂、分散剂、助水溶物等。这些剂型可用于最终用途应用，尤其包括：个人护理；家用、工业和机构清洁用品；油田应用；提高采油率；石膏发泡剂；涂料、粘合

剂和密封剂;以及农业剂型。

[0064] 因此,不饱和脂肪醇烷氧基化物可用于此种个人护理应用,如条皂、芳香泡沫剂、液体清洁用品、调节棒、口腔护理产品、洗发水、沐浴露、面部清洁剂、肥皂/洗手液、沐浴露、擦拭巾、婴儿清洁用品、面霜/乳液、头发护理产品、止汗剂和除臭剂。

[0065] 清洁应用尤其包括家用清洁剂、脱脂剂、食品防腐剂和消毒剂、液体和粉末洗涤剂、重垢液体洗涤剂、轻垢液体洗涤剂、家用硬表面和柔面洗涤剂、餐具机洗剂、冲洗助剂、洗衣添加剂、地毯清洁剂、污渍处理剂(spot treatment)、软性洗涤剂(softergent)、液体和薄片织物柔软剂、工业和机构清洁剂和脱脂剂、烤箱清洁剂、洗车液、运输清洁剂、排水管清洁剂、工业清洁剂、发泡剂、消泡剂、机构清洁剂、厨卫清洁剂(janitorial cleaner)、玻璃清洁剂、涂鸦去除剂、混凝土清洁剂、金属/机器部件清洁剂以及餐饮服务清洁剂。

[0066] 在专用泡沫应用(消防、石膏、混凝土、水泥墙板)中,烷氧基化物和衍生物起到发泡剂、润湿剂和泡沫控制剂的作用。

[0067] 在漆料和涂料中,烷氧基化物用作溶剂、聚结剂或用于乳液聚合的添加剂。

[0068] 在油田应用中,烷氧基化物可用于油气运输、生产、刺激、提高采油率以及作为钻井液的组分。

[0069] 在农业应用中,烷氧基化物用作溶剂、分散剂、表面活性剂、乳化剂、润湿剂、惰性制剂(formulation inert)或佐剂。如下面的实施例中所示,所述本发明的烷氧基化物可特别有用地作为溶剂和作为农业组合物的非离子型乳化剂。

[0070] 以下实施例仅阐明本发明。技术人员将意识到本发明精神和权利要求范围内的许多变型。

[0071] 将9-癸烯酸甲酯还原为9-癸烯-1-醇(A10-1)

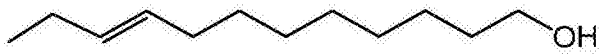
[0072]

[0073] 大致遵循Micovic和Mihailovic(J.Org.Chem.18(1953)1190)的程序。因此,将四氢呋喃("THF",3L)装入装配有机械搅拌器、热电偶、加料漏斗和氮气入口的5-L烧瓶。将烧瓶浸在异丙醇/CO_2浴中。伴随着搅拌将氢化铝锂(LAH)颗粒(133.8g)装入烧瓶。将9-癸烯酸甲酯(250g)装入加料漏斗并且用THF稀释至漏斗的最大容量(500mL)。以将反应温度维持在20℃以下的速率将酯溶液逐滴添加至LAH悬浮液。由于反应混合物的大体积,用纯酯(750g;总计1000g)重新充填漏斗,并且继续添加。酯的总添加时间:5h。一旦添加完成,则反应温度为约15℃并且连续搅拌30分钟。^{1}H NMR分析显示酯完全转化为期望的醇。

[0074] 在将温度维持在20℃以下的同时经由加料漏斗缓慢添加去离子水(135g)。在添加大约一半的水之后,析氢(hydrogen evolution)近乎停止。混合物的粘度增加,但其保持可搅拌(stirrable)。将烧瓶从冷却浴中移出,并且添加含水氢氧化钠(15%NaOH水溶液,135g)。在此添加期间,反应混合物变厚,并且迅速变成不可搅拌的浆料,其必须用小铲打碎。平安无事地进行其余NaOH溶液的添加。在15%的NaOH添加之后,添加去离子水(3X 135g)。将浆料搅拌20分钟,随后在室温下放置过夜。经Buchner漏斗过滤混合物,并且用额外的THF(2X 500mL)以及随后的丙酮(2X 500mL)洗涤滤饼。将滤液组合和浓缩。剩余油的^{1}H NMR分析显示了清洁的醇产物。将粗醇转移至圆底烧瓶并且加热至50℃。缓慢施加全真空以去除低沸点的挥发物。随后真空蒸馏剩余的粗产物,收集在95～98℃(97.5～100℃炉温)沸腾的产物。A10-1的产量:834.7g(98.3%)。纯度(通过GC分析):99.7%。羟值:355.5mg KOH/

g样品；碘值：162.2g I_2/100g样品。^1H NMR（δ，$CDCl_3$）：5.8（CH_2=CH-）；4.95（CH_2=CH-）；3.6（-CH_2-OH）。在每个还原中用1kg酯重复此过程四次。

[0075] 将9-十二烯酸甲酯还原为9-十二烯-1-醇（A12-1）

[0076] 

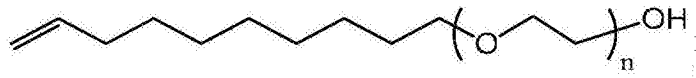
[0077] 总体遵循用于制备A10-1的过程，利用氢化铝锂颗粒（116g）和9-十二烯酸甲酯（总计1000g）。

[0078] 遵循通常的后处理步骤，首先是去离子水（120g），随后是含水氢氧化钠（15％NaOH水溶液，120g）。在15％的NaOH添加之后，添加去离子水（360g）。将浆料搅拌20分钟，随后在室温下放置过夜。经Buchner漏斗过滤混合物，并且用额外的THF（4X 1L）洗涤滤饼。将滤液组合和浓缩。

[0079] 用1kg的9-十二烯酸甲酯重复五次所述过程，并且如上面针对制备A10-1所描述的一样组合和蒸馏粗醇产物。A12-1的产量：4262.8g（98.2％）。纯度（通过GC分析）：99.4％。羟值：302.8mg KOH/g样品；碘值：133.2g I_2/100g样品。^1H NMR（δ，$CDCl_3$）：5.4（-CH=CH-）；3.6（-CH_2-OH）；0.9（CH_3-）。

[0080] 在固定床工艺中，通过用Zn-Cr催化剂将9-十二烯酸甲酯还原生产9-十二烯-1-醇的额外样品。所述产物提供符合要求的分析数据。

[0081] 乙氧基化9-癸烯-1-醇以生产1、3、5、7和15摩尔醇乙氧基化物（分别为A10-4、A10-7、A10-10、A10-13和A10-16）

[0082] 

n＝1、3、5、7或15

[0083] 用一个反应器相继进行乙氧基化以便由9-癸烯-1-醇制备乙氧基化物，其平均具有1、3、5、7或15个氧乙烯单元。

[0084] 将9-癸烯-1-醇（3417.8g）装入2.5-L压力反应器。添加液体KOH（45％，45.0g）。伴随搅动将反应器在氮气下密封并加热至75℃。在～75℃下施加真空以去除水。在全真空下将内含物进一步加热至105～115℃，并且随着氮气喷雾保持4h。释放真空，并且移除的样品具有0.04％的含水量。

[0085] 将剩余的干催化醇进料（3332.0g）加热至145℃。将反应器用氮气加压并放气三次。将氧化乙烯（925g，1摩尔/摩尔起始物）在145～160℃引入反应器中。在EO添加后，将混合物在150～160℃下蒸煮1h直至反应器压力平衡。将混合物冷却至60℃并且部分泄出（移除1175.0g）从而提供1摩尔乙氧基化的不饱和醇A10-4。羟值：281.3mg KOH/g；碘值：125.4g I_2/100g样品；聚乙二醇：0.13％。^1H NMR（δ，d_4-MeOH）：5.8（CH_2=CH-）；4.9（CH_2=CH-）；3.65-3.45（-CH_2-CH_2-OH）。

[0086] 将反应器内含物（3082.0g）重新加热至150℃，并且如早先描述的将反应器随氮气放气。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯（1340.0g，额外2摩尔/摩尔起始物；3摩尔EO/摩尔装入的9-癸烯-1-醇）。在150～160℃下蒸煮1h后，将混合物冷却至60℃并且部分泄出（移除1233.3g）从而回收3摩尔乙氧基化的不饱和醇A10-7。羟值：194.2mg KOH/g；碘值：86.5g I_2/100g样品；聚乙二醇：0.24％。^1H NMR（δ，d_4-MeOH）：5.8（CH_2=CH-）；4.9（CH_2=CH-）；3.65-3.45（-CH_2-CH_2-O-）。

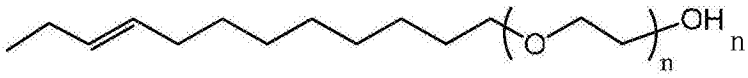
[0087] 将反应器内含物（3188.7g）如上所述重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添

加氧化乙烯(970.0g,额外2摩尔/摩尔起始物;5摩尔EO/摩尔装入的9-癸烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1277.8g)从而回收5摩尔乙氧基化的不饱和醇A10-10。羟值:146.5mg KOH/g;碘值:65.8g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.29%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.8(CH_2=CH-);4.9(CH_2=CH-);3.65-3.45(-CH_2-CH_2-O-)。

[0088] 将反应器内含物(2880.8g)如上所述重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(670.0g,额外2摩尔/摩尔起始物;7摩尔EO/摩尔装入的9-癸烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1301.1g)从而回收7摩尔乙氧基化的不饱和醇A10-13。羟值:118.5mg KOH/g;碘值:53.0g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.27%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.8(CH_2=CH-);4.9(CH_2=CH-);3.65-3.45(-CH_2-CH_2-O-)。

[0089] 将反应器内含物(2249.7g)重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(1695g,额外8摩尔/摩尔起始物;15摩尔EO/摩尔装入的9-癸烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且泄出从而提供15摩尔乙氧基化的不饱和醇A10-16(3944.8g)。羟值:67.8mg KOH/g;碘值:30.1g I_2/100g样品;聚乙二醇:1.18%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.8(CH_2=CH-);4.9(CH_2=CH-);3.65-3.45(-CH_2-CH_2-O-)。

[0090] 乙氧基化9-十二烯-1-醇以生产1、3、5、7和15摩尔醇乙氧基化物(分别为A12-4、A12-7、A12-10、A12-13和A12-16)

[0091] 

n=1、3、5、7或15

[0092] 用一个反应器相继进行乙氧基化以便由9-十二烯-1-醇制备乙氧基化物,其平均具有1、3、5、7或15个氧乙烯单元。

[0093] 总体遵循用于由9-癸烯-1-醇制造相应产物的过程。因此,将9-十二烯-1-醇(3682.6g)装入2.5-L压力反应器。添加液体KOH(45%,34.0g)。伴随搅动将反应器在氮气下密封并加热至100℃。在～100℃下施加真空以去除水。在全真空下将内含物进一步加热至115℃,并且随着氮气喷雾保持3h。释放真空,并且移除的样品具有0.03%的含水量。

[0094] 将剩余的干催化醇进料(3584.5g)加热至145℃。将反应器用氮气加压并放气三次。将氧化乙烯(850g,1摩尔/摩尔起始物)在145～160℃下引入反应器中。在EO添加后,将混合物在150～160℃下蒸煮1h直至反应器压力平衡。将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1167.0g)从而提供1摩尔乙氧基化的不饱和醇A12-4。羟值:246.4mg KOH/g;碘值:106.8g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.26%。^1H NMR(δ,$CDCl_3$):5.3(-CH=CH-);3.7-3.4(-CH_2-CH_2-O-);0.9(CH_3-)。

[0095] 将反应器内含物(3267.8g)重新加热至150℃,并且如早先描述的将反应器随氮气放气。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(1250.0g,额外2摩尔/摩尔起始物;3摩尔EO/摩尔装入的9-十二烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1219.8g)从而回收3摩尔乙氧基化的不饱和醇A12-7。羟值:177.4mg KOH/g;碘值:76.8g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.57%。^1H NMR(δ,$CDCl_3$):5.3(-CH=CH-);3.7-3.4(-CH_2-CH_2-O-);0.9(CH_3-)。

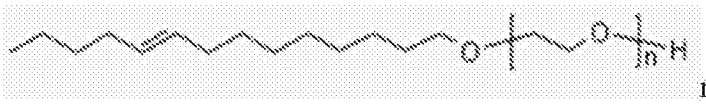
[0096] 将反应器内含物(3298.0g)如上所述重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(915g,额外2摩尔/摩尔起始物;5摩尔EO/摩尔装入的9-十二烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1170.9g)从而回收5摩尔乙氧

基化的不饱和醇A12-10。羟值:137.4mg KOH/g;碘值:59.7g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.42%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.4(-CH=CH-);3.7-3.4(-CH_2-CH_2-O-);0.95(CH_3-)。

[0097] 将反应器内含物(3042.1g)如上所述重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(660.0g,额外2摩尔/摩尔起始物;7摩尔EO/摩尔装入的9-十二烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且部分泄出(移除1547.0g)从而回收7摩尔乙氧基化的不饱和醇A12-13。羟值:112.5mg KOH/g;碘值:48.5g I_2/100g样品;聚乙二醇:0.44%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.4(-CH=CH-);3.7-3.4(-CH_2-CH_2-O-);0.95(CH_3-)。

[0098] 将反应器内含物(2155.1g)重新加热至150℃。在145～160℃下对进料添加氧化乙烯(1535g,额外8摩尔/摩尔起始物;15摩尔EO/摩尔装入的9-癸烯-1-醇)。在150～160℃下蒸煮1h后,将混合物冷却至60℃并且泄出从而提供15摩尔乙氧基化的不饱和醇A12-16(3680.5g)。羟值:63.3mg KOH/g;碘值:27.7g I_2/100g样品;聚乙二醇:1.2%。^1H NMR(δ,d_4-MeOH):5.4(-CH=CH-);3.7-3.4(-CH_2-CH_2-O-);0.95(CH_3-)。

[0099] 利用9-十四烯-1-醇总体遵循用于制造A12-13的乙氧基化工序以生产A14-8,C14醇(7EO)乙氧基化物:

[0100] 

n=7

[0101] 利用相似的乙氧基化方案以便由9-十二烯-1-醇制备A12-21,C12醇(9EO)乙氧基化物;和A12-22,C12醇(30EO)乙氧基化物。

[0102] 农业产品:非离子型乳化剂

[0103] 非离子型样品含有低量的水(<1%),使用两种不同的溶剂系统将所述非离子型样品与三种杀虫剂制备成可乳化的浓缩物(EC)。在芳香溶剂系列中,非离子型样品代替8240(蓖麻油乙氧基化物,36POE,Stepan),在Hallcomid™(N,N-二甲基辛酰胺/N,N-二甲基癸酰胺,Stepan)溶剂系列中,非离子型样品代替MT-630F。制备的量足够针对两种水硬度(34ppm和1000ppm)来分别测试三种样品。

[0104] 芳香溶剂系列

[0105] 样品的制备:搅拌Ninate®60E(烷基苯磺酸钙,Stepan)和试验样品直到变成均质的。如果需要,非离子型表面活性剂在与Ninate60E合并之前在50-60℃的烘箱中熔化。通过使用所显示的量的Toximul 8240代替非离子型样品来制备对照例1-3。

[0106] 制剂:

[0107] 1.联苯菊酯,240g/L(2.99g),Aromatic100(ExxonMobil,8.05g),Ninate60E(0.38g),和非离子型样品或Toximul8240(0.58g)。

[0108] 2.2,4-D酯,480g/L(8.90g),Exxsol® D-110(ExxonMobil,2.50g),Ninate60E(0.36g),和非离子型样品或Toximul8240(0.24g)。

[0109] 3.戊唑醇,360g/L(4.45g),N-甲基-2-吡咯烷酮(6.35g),Ninate60E(0.48g),非离子型样品或Toximul8240(0.72g)。

[0110] Hallcomid溶剂系列

[0111] 样品的制备:将表面活性剂合并并搅拌直到变成均质的,如果需要,在合并之前将非离子型样品熔化。通过使用所显示的量的Ninex MT-630F代替非离子型样品来制备对照

例1-3。

[0112] 制剂：

[0113] 1.联苯菊酯，240g/L(2.99g)，Hallcomid M-8-10(8.29g)，Ninate60E(0.09g)，Toximul8320(0.22g)，Toximul8242(0.29g)，和非离子型样品或Ninex MT-630F(0.13g)。

[0114] 2.2,4-D二酯，480g/L(8.90g)，Hallcomid M-8-10(2.38g)，Ninate60E(0.09g)，Toximul8320(0.22g)，Toximul8242(0.29g)，和非离子型样品或Ninex MT-630F(0.13g)。

[0115] 3.戊唑醇，360g/L(4.45g)，Hallcomid M-8-10(6.83g)，Ninate 60E(0.09g)，Toximul8320(0.22g)，Toximul8242(0.29g)，和非离子型样品或Ninex MT-630F(0.13g)。

[0116] 乳液稳定性试验

[0117] 对ASTM E1116-98(2008)作如下修改。向平底的100mL刻度量筒中加入34ppm或100ppm水(95mL)。使用Mohr移液管将EW浓缩物加入每个量筒中。用塞子塞住量筒并颠倒十次，然后静置0.5、1和24小时，同时将每次的稳定性记录为分离类型和分离％。如阴离子型乳化剂的测试所述的评价自发性。

[0118] 根据以下标准记录自发性：(1)差：非常稀薄的乳液云(emulsion cloud)，油滴大量分离；(2)一般：稀薄的乳液云，油滴少量分离；(3)良好：稀薄的乳液云接近量筒的底部，无任何类型的分离。

[0119] 两个溶剂系统的结果提供于表1A、1B、2A和2B中。表格中报道的每个样品作为非离子型表面活性剂被评价为“良好”。

[0120]

表 1A. 作为非离子型表面活性剂的性能：芳香溶剂

		34 ppm 水			1000 ppm 水		
	杀虫剂	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
对照例 1	联苯菊酯	G	2.5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2.5 O	5 O	F	4.8 O	5 O
	戊唑醇	F	1.6 C	3 C, 2 OC	G	1.8 C	1.5 C, 2.5 OC
A10-4	联苯菊酯	P	7.5 CO	3 O, 3 CO	P	6 O	6 O
	2,4-D	P	4.5 CO	2 O, 1 CO, 2 C	P	3.8 O	4 O
	戊唑醇	P	2 GC	3 GC	P	3 GC	4 GC
A10-7	联苯菊酯	P	7 CO	6.5 CO	P	6 O	5 O
	2,4-D	P	4 CO	1 O, 4.5 CO	P	4 O	4 O
	戊唑醇	P	2 GC	3 GC	P	2.5 GC	3 GC
A10-10	联苯菊酯	F	NS	3.5 C	F	3 O, 5 CO	4.5 O, 1 CO
	2,4-D	F	1.5 CO	4.1 C	P	4 CO	1 O, 4 CO
	戊唑醇	P	2 CO	2.5 CO	P	2.5 CO	3 CO
A10-13	联苯菊酯	F	3 C	5.8 C	G	NS	2.6 O
	2,4-D	G	2.8 C	4.6 C	F	3.9 CO	1 O, 4 CO
	戊唑醇	P	1.5 CO, 0.5 C	2.8 CO	P	2.1 CO	3.5 CO
A10-16	联苯菊酯	P	7 C	7 C	P	6 C	4.8 CO
	2,4-D	P	2.6 C	5 C	P	2.8 C	3.9 C
	戊唑醇	P	1 C	3.5 CO	P	1.2 C	2 CO

自发性：G=良好；F=一般；P=差。外观：C=乳脂状；CO=乳脂状油；O=油；GC=砂状乳脂；NS=无分离；OC=油状乳脂

数字为以 mL 计的量。

对照例 1 用 Toximul 8240(蓖麻油乙氧基化物)代替试验样品。

[0121]

表 1B. 作为非离子型表面活性剂的性能：芳香溶剂(对照)

		34 ppm 水			1000 ppm 水		
	杀虫剂	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
对照例 1	联苯菊酯	G	2.5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2.5 O	5 O	F	4.8 O	5 O
	戊唑醇	F	1.6 C	3 C, 2 OC	G	1.8 C	1.5 C, 2.5 OC
A12-4	联苯菊酯	P	8 C	4 O, 1 C	P	5.2 O	5.2 O
	2,4-D	P	6 C	6.7 C	P	4.7 O	4.5 O
	戊唑醇	P	2.3 C	2.5 GC	P	2.3 C	2.7 GC
A12-7	联苯菊酯	P	8.8 C	6.8 C	P	4.5 O	4.9 O
	2,4-D	P	3.2 C	5.5 C	P	4.2 O	0.8 O, 3.3 CO
	戊唑醇	P	2.3 C	3 GC	P	2.6 C	3.2 GC
A12-10	联苯菊酯	F	2.3 C	9 C	F	3 O, 4.1 C	4 O, 3 C
	2,4-D	F	0.7 C	3.9 C	P	4.6 CO	0.75 O, 4.3 CO
	戊唑醇	P	2.6 C	4 GC	P	2.1 C	3.2 GC
A12-13	联苯菊酯	F	1 C	4.9 C	G	Tr. C	0.5 CO, 1 C
	2,4-D	F	3.5 C	5 C	F	5.2 CO	5 CO
	戊唑醇	P	1.8 C	3 GC, 4 CO	P	2.4 C	3.5 GC
A12-16	联苯菊酯	F	5.9 C	6 C	P	5.5 C	5 C
	2,4-D	P	3.9 C	5.3 C	P	2.9 C	4 C
	戊唑醇	F	1.8 CO	3 GC	F	1.9 CO	3 GC

自发性：G=良好；F=一般；P=差。外观：C=乳脂状；CO=乳脂状油；O=油；GC=砂状乳脂；OC=油状乳脂；Tr=痕量。
数字为以 mL 计的量。
对照例 1 用 Toximul 8240(蓖麻油乙氧基化物)代替试验样品。

[0122]

表 2A. 作为非离子型表面活性剂的性能：Hallcomid 溶剂

		34 ppm 水			1000 ppm 水		
	杀虫剂	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
对照例 2	联苯菊酯	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9.8 C	F	5.5 C	9.5 C
	戊唑醇	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
A10-4	联苯菊酯	F	NS	NS	F	Tr. GC, 12 C	3.5 O, 3 CO
	2,4-D	F	6 C	9.5 C	F	6.5 C	8 C
	戊唑醇	F	3 C	6.5 C	F	4 C	5.8 C
A10-7	联苯菊酯	F	NS	NS	P	10 CO	3 O, 3 CO
	2,4-D	F	5.6 C	10 C	F	6 C	7.5 C
	戊唑醇	F	2.5 C	5 C	F	3 C	5 C
A10-10	联苯菊酯	G	NS	NS	F	6.5 CO	4 O, 2 CO
	2,4-D	F	5 C	9.9 C	F	6 C	8 C
	戊唑醇	F	2 C	5 C	F	3.5 C	2 CO, 5 C
A10-13	联苯菊酯	G	NS	NS	F	6.4 CO	6 O
	2,4-D	P	4.5 C	8.2 C	F	5 C	7.8 C
	戊唑醇	F	2.1 C	4.9 C	F	3 C	5.5 C
A10-16	联苯菊酯	G	NS	NS	F	5.5 CO	5.4 O
	2,4-D	P	4.4 C	8.5 C	P	4.8 C	7.6 C
	戊唑醇	F	1 C	NS	F	2 C	4.7 C

自发性：G=良好；F=一般；P=差。外观：C=乳脂状；CO=乳脂状油；O=油；GC=砂状乳脂；NS=无分离；OC=油状乳脂；Tr=痕量。
数字为以 mL 计的量。
对照例 2 用 Ninex MT-630F (脂肪酸乙氧基化物)代替试验样品。

[0123]

表 2B. 作为非离子型表面活性剂的性能：Hallcomid 溶剂(对照)

		34 ppm 水			1000 ppm 水		
	杀虫剂	Spon.	1 h	24 h	Spon.	1 h	24 h
对照例 2	联苯菊酯	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9.8 C	F	5.5 C	9.5 C
	戊唑醇	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
A12-4	联苯菊酯	G	NS	NS	F	11 C	2 O, 3 CO
	2,4-D	F	6.2 C	8.8 C	F	6.9 C	8.6 C
	戊唑醇	F	3.1 C	5.9 C	F	3.1 C	6 C
A12-7	联苯菊酯	G	NS	NS	F	10.2 C	2 O, 3.5 CO
	2,4-D	F	6 C	10 C	F	6.7 C	8.2 C
	戊唑醇	F	2 C	5.1 C	F	2.7 C	4.9 C
A12-10	联苯菊酯	G	NS	Tr. C	F	6.1 O	3 O, 2 CO
	2,4-D	P	5.3 C	9.2 C	F	6.8 C	8.7 C
	戊唑醇	F	2.1 C	5.1 C	F	2 C	4.2 C
A12-13	联苯菊酯	G	NS	Tr. C	F	5.1 CO	3 O, 2 CO
	2,4-D	P	4.4 C	9.6 C	F	5.2 C	9 C
	戊唑醇	F	1.3 C	4.1 C	G	1.8 C	4.3 C
A12-16	联苯菊酯	G	NS	NS	F	6.2 CO	2 O, 3.6 CO
	2,4-D	P	4.5 C	8.5 C	P	4 C	7 C
	戊唑醇	F	1.5 C	3 C	F	1.5 C	3 C

自发性：G=良好；F=一般；P=差。外观：C=乳脂状；CO=乳脂状油；O=油；GC=砂状乳脂；NS=无分离；OC=油状乳脂；Tr=痕量。
数字为以 mL 计的量。
对照例 2 用 Ninex MT-630F (脂肪酸乙氧基化物)代替试验样品。

[0124] 农用化学品溶剂分析:活性物质溶解度

[0125] 通过确定三种标准杀虫剂在溶剂中的溶解度水平(以重量百分比计)，来评价潜在的农用化学品溶剂的溶解力强度，所述四种标准杀虫剂为:2,4-D酸、吡虫啉和戊唑醇。使用具有面板的磁力搅拌器(pane magnetic stirrer)和精确称量的2至2.2g的溶剂样品的4mL瓶进行试验。活性物质在加入之前也被精确称量。活性物质的初始量约为:2,4-D:0.3g;吡虫啉:0.02g;戊唑醇:0.3g。将溶剂和杀虫剂活性物质合并，在室温下混合1小时，然后检查是否出现未溶解的活性物质。以适当的较小的增量加入额外的活性物质，直到不再完全溶解。然后在室温下搅拌该混合物24小时，如果活性物质完全溶解，再加入额外的活性成分并在室温下再搅拌混合物24小时。记录百分溶解度，并将性能与标准农业溶剂进行比较。

[0126] 当遵照上述方法时，此试验中的两个样品A10-7和A10-10的性能与对照例一样好。参见表3：

[0127]

表 3. 农业溶解试验			
溶剂	2,4-D 酸	吡虫啉	戊唑醇
A10-7(3 EO)	29.5	2.9	13.5
A10-10(5 EO)	29.8	2.8	13.0
甲基辛酸酯/癸酸酯	14.8	0.4	10.9
N,N-二甲基癸酰胺	45.4	4.2	38.8
芳香烃	0.6	1.0	4.2
N-甲基-2-吡咯烷酮	39.5	29.3	62.2

[0128] 表面活性剂相行为研究：

[0129] 在100-400X和室温(20℃～22℃)用Olympus BH-2交叉极化的显微镜观察相行为。将本发明的单不饱和醇乙氧基化物与其饱和类似物进行比较。

[0130] 通过用去离子水逐渐稀释最浓的产品来制备样品。当表面活性剂浓度接近相变时，浓度以2～4％的间隔变化以评估相界。表4中对于每个相界报道的活性物质水平在真实界限的±5％内。

[0131] 将样品装载在显微镜载玻片和保护玻璃之间，并在观察前置于平衡。分析微观结构并用于测定相。对于一些样品，使用AR 2000流变计(TA仪器)来测量25℃的粘度，从而进一步证实相行为。

[0132] 在低表面活性剂浓度时，随机取向的胶束(球体或柱体)一般占主导，产生澄清或各向同性液体。随着浓度增加，柱状胶束可将其本身排列为六角相或立方相，其皆具有非常高的粘度(25℃下，六角相为10～50K cP，立方相的更高)。因此，在六角相和立方相中，表面活性剂难以处理或配制。将表面活性剂浓度增加的更高可产生层状相，其中胶束双层被水分隔开。由于层状相是可泵送的(25℃下1～15K cP)，可产生具有较高表面活性剂活性物质水平的组合物。表面活性剂的进一步浓缩可导至反胶束，在一些情况下，生成各向同性混合物。总而言之，相行为对于制造、处理、运输和配制含表面活性剂的组合物而言是重要的。

[0133] 理想样品在低粘度的活性物水平的整个范围内是各向同性且澄清的，因为这最可能避免配制期间与胶凝或沉淀相关的处理问题。各向同性不透明、混合的各向同性和层状、以及层状相也被认为有利于处理和运输。较不利的凝胶相包括立方体、六角相以及糊。这些相在特定活性物质水平下的存在暗示了在此活性物质水平处或附近进行处理将是很困难的，在此活性物质水平处或附近使用时，表面活性剂可能发生沉淀。

[0134] 显微镜研究的结果显示在表4中。一般而言，结果显示本发明的的单不饱和组合物与其饱和类似物相比更可能在大多数或所有活性物质水平上具有澄清各相同性相(参见，例如，A10-10或A10-13以及其类似物)。

[0135] 对于其中存在相同相的样品，单不饱和组合物趋于具有更广的活性物质范围以用于更有利的相。参见，例如，A10-7，其中组合的各向同性相(澄清且不透明)为总量的约50％，余量为层状的；相比之下，饱和类似物具有约38％的各向同性相。类似地，在A12-7中，各向同性部分占总量的约66％，而饱和类似物具有约38％的各向同性相。

[0136] 单不饱和组合物较不可能具有更多棘手的凝胶相(六角相、立方体和糊状)；当其在单不饱和组合物中存在时，范围趋于更窄。例如，A10-16是各向同性且澄清的，至多约

93%的活性物质，没有立方体组分，而其饱和类似物在中间的活性物质水平(37～55%)下展现了立方相；这应当被翻译为大大有利于操纵和配制不饱和组合物。A12-13及其饱和类似物都具有六角相，但A12-13具有更大的各向同性区域(0～35%，57～100%)，并且没有层状组分。

[0137] 总体而言，显微镜研究表明本发明的单不饱和组合物将对使用这些表面活性剂的配方设计师提供相容性和加工优势，特别是与其饱和类似物进行比较时。

[0138]

表 4. 单不饱和醇乙氧基化物与饱和类似物的比较：作为%活性物质水平的函数估算相区域[1]

	各向同性透明	各向同性不透明	层状/各向同性	层状	六角相	立方体	糊状
A10-7 (3 EO)	70-100	0-20		20-70			
饱和类似物[2]	90-100	0-28		28-90			
A10-10 (5 EO)	0-100						
饱和类似物	0-55, 80-100			55-80			
A10-13 (7 EO)	0-100						
饱和类似物	0-43, 60-100			43-60			
A10-16 (15 EO)	0-93						93-100
饱和类似物	0-37, 55-93					37-55	93-100
A12-7 (3 EO)	74-100	0-40		40-74			
饱和类似物	90-100	0-28		28-90			
A12-10 (5 EO)	0-35, 80-100		35-50	50-80			
饱和类似物	0-30, 83-100		30-40	40-83			
A12-13 (7 EO)	0-35, 57-100				35-57		
饱和类似物	0-30, 90-100			67-90	30-67		
A12-16 (15 EO)	0-30, 57-60, 70-93				60-70	30-57	93-100
饱和类似物	0-28, 73-93				50-73	28-50	93-100

[1] 所有显微镜检查在室温进行。评估相界。
[2] 通过催化氢化制备的饱和类似物。

[0139] 硬表面清洁剂：水性脱脂剂

[0140] 该试验测量了清洁产品将油脂污渍从白色乙烯基瓷砖上去除的能力。试验是自动化的并且使用工业标准的加德纳直线式洗涤装置(Gardner Straight Line Washability Apparatus)。摄像机和受控制的照明用于采集清洁过程的现场录像。机器使用以已知量的试验产品润湿的海绵。当机器用海绵擦拭污染的瓷砖时，录像记录下结果，由所述结果测定清洁百分比。使用以1:32的比例用水稀释的试验制剂总共进行十次擦拭并且计算1-10次中的每一次的清洁度以提供产物清洁效率的数据图。根据是否为阴离子型、两性或非离子型将试验样品用作不同对照制剂的组分。

[0141] 非离子型和两性试验样品：

[0142] 由丙二醇正丙醚(4.0g)、丁基卡必醇(4.0g)、柠檬酸钠(4.0g)、Stepanol® WA-Extra PCK(十二烷基硫酸钠,1.0g)、试验样品(0.90g,如果是100％活性物质)、和去离子水制备中性可稀释的多用途清洁剂(至100.0g溶液)。在用于非离子型/两性试验的对照样品中,用Bio-Soft® EC-690(乙氧基化醇,标称90％的活性物质,Stepan,1.0g)代替试验样品。

[0143] 污物组成：

[0144] 使用颗粒介质(50mg)和油介质(5滴)污染瓷砖。颗粒介质由(以重量份计)hyperhumus(39)、石蜡油(1)、废机油(1.5)、波特兰水泥(17.7)、二氧化硅(18)、莫拉卡黑(1.5)、氧化铁(0.3)、带状黑粘土(18)、硬脂酸(2)和油酸(2)组成。油介质由煤油(12)、Stoddard溶剂(12)、石蜡油(1)、SAE-10机油(1)、J.M.Smucker Co.的产品起酥油(1)、橄榄油(3)、亚油酸(3)和角鲨烯(3)组成。

[0145] 在该试验中,五种醇乙氧基化物样品(A10-16、A12-10、A12-13、A12-16和A12-21)的性能与对照一样好(参见表5和6)。

[0146]

表 5. 加德纳直线式洗涤试验的对照运行

	在第 2、4、6、8 或 10 次清洁后的平均清洁%				
	2	4	6	8	10
对照例 11	53.0	61.0	63.6	64.6	66.2
对照例 20	65.0	70.7	72.2	73.7	74.0
对照例 30	73.6	88.2	94.7	96.6	98.0

[0147]

表 6. 加德纳直线式洗涤能力

非离子型试验样品								
			平均清洁%					
样品	Con. #	化合物类型	2	4	6	8	10	评价
A10-16	11	醇 15 EO 乙氧基化物	60.2	60.2	60.2	61.2	63.2	同等
A12-10	30	醇 5 EO 乙氧基化物	89.2	91.1	92.4	94.6	94.2	同等
A12-13	20	醇 7 EO 乙氧基化物	60.2	65.6	67.0	68.2	68.2	同等
A12-16	20	醇 15 EO 乙氧基化物	60.2	64.4	65.8	66.7	66.7	同等
A12-21	30	醇 9 EO 乙氧基化物	86.2	91.4	91.8	91.2	92.7	同等

[0148] 衣物清洁:用于廉价衣物洗涤剂的主要非离子型表面活性剂

[0149] 本方法评价了试验样品在廉价衣物洗涤剂制剂中用作主要非离子型表面活性剂的能力,所述廉价衣物洗涤剂制剂含有中和的十二烷基苯磺酸、非离子型表面活性剂(如乙氧基化(7EO)、合成的C_{12}～C_{15}醇)、柠檬酸、单乙醇胺、三乙醇胺和防腐剂。实验非离子型样品替换标准制剂中的所有醇乙氧基化物并且针对其去污性进行了试验。将衣物洗涤剂制剂(46g)加入洗衣机中,接着加入结合于枕套的污染的/染色的织物布样。洗涤温度:90°F。漂洗:70°F。将布样从枕套上拆下,干燥并熨烫。

[0150] 扫描布样以测量L*a*b*值,所述值用于计算每种类型的布样的去污指数(SRI)。最后,计算ΔSRI,它等于试验样品SRI减去预定的标准衣物洗涤制剂(或对照)的SRI。当|ΔSRI|≥1时,差别是肉眼可见的。如果ΔSRI的值大于或等于1,样品是优良的。如果ΔSRI小于或等于-1,样品是较差的。如果ΔSRI大于-1且小于1,认为样品与标准是同等的。

[0151] 对照廉价衣物洗涤剂是由氢氧化钠中和的十二烷基苯磺酸(NaLAS，Bio-Soft®，S-101，Stepan，33.9％的活性物质，41.3重量％)、Bio-Soft® N25-7(脂肪醇乙氧基化物，Stepan，5.00重量％)、柠檬酸(50％水溶液，1.00重量％)、单乙醇胺(1.00重量％)、三乙醇胺(1.00重量％)、和去离子水加上防腐剂制备的(平衡至100重量％)。在实验样品中，Bio-Soft® N25-7完全用相等活性物质量的试验样品替换。

[0152] 制剂是通过在50℃下加入水的总量的90％，然后依次加入柠檬酸溶液、单乙醇胺、三乙醇胺、中和的磺酸以及Bio-Soft® N25-7或实验样品进行混合来制备的。使用25％的NaOH水溶液将pH调节至9.5，然后加入防腐剂和平衡水。

[0153] 使用了以下标准的污染/染色的织物布样：棉布上的皮脂细末(DSC)；棉布/聚酯上的皮脂细末(DSCP)；牛油(BT)；棉布上的粘土(CC)；棉布/聚酯上的粘土(CCP)；棉布上的草(GC)；棉布上的红酒(RWC)；棉布上的蓝莓(BC)；棉布上的咖啡(COFC)；棉布上的可可(EMPA112)；棉布上的血/墨水/牛奶(EMPA116)；皮脂tefo(ST)；和棉布上的化妆品(EMPA143)。每次洗涤至少使用三块每种布样。将布样订在枕套上以进行洗涤，且包括额外的枕套以达到六磅的负载。

[0154] 使用相同的工序来洗涤所有的枕套/布样，并注意确保水温、洗涤时间、加入方式等在冷水洗涤过程中保持恒定。当完成循环后，将布样从枕套上取下，在架子上低热下干燥，并使用干燥熨斗简单地熨平。

[0155] 使用Hunter LabScan® XE分光光度计来测定L*a*b*值以计算每种类型布样的SRI，去污指数(SRI)计算如下：

[0156] $$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{\text{样品}} - L^*_{\text{标准}})^2 + (a^*_{\text{样品}} - a^*_{\text{标准}})^2 + (b^*_{\text{样品}} - b^*_{\text{标准}})^2}$$

$$\Delta SRI = SRI_{\text{处理}} - SRI_{\text{对照}}$$

[0157] 如表7所示，当作为主要非离子型表面活性剂被评价时，四个试验样品(A12-10、A12-13、A12-21和A14-8)的性能与对照样品一样好。

[0158]

表 7. 作为廉价衣物洗涤剂的主要阴离子型表面活性剂的性能：|ΔSRI|值与 Steol®CS-370(月桂醇醚硫酸钠)

	ΔSRI 值			
试验样品	**A12-10**	**A12-13**	**A12-21**	**A14-8**
棉布上的皮脂细末(DSC)	-1.0	-0.3	0.1	-0.5
棉布/聚酯上的皮脂细末(DSCP)	-0.8	-0.4	0.6	-0.2
牛油(BT)	2.9	2.6	4.5	0.3
棉布上的粘土(CC)	0.2	0.3	0.3	0.9
棉布/聚酯上的粘土(CCP)	0.1	-0.2	0.3	0.2
棉布上的草(GC)	-1.7	-1.3	-1.2	0.7
棉布上的红酒(RWC)	-0.5	0.6	0.2	-0.1
棉布上的蓝莓(BC)	-0.1	-0.8	0.0	-0.3
棉布上的咖啡(COFC)	-0.4	0.2	0.2	0.0
棉布上的可可(EMPA 112)	1.8	-0.3	1.0	-1.3
棉布上的血/墨水/牛奶(EMPA 116)	-0.8	-0.9	-0.4	0.5
棉布上的化妆品(EMPA 143)	0.4	-0.1	0.3	0.0
皮脂 tefo(ST)	-0.6	--	0.5	0.6
总体评价	良好	良好	良好	良好

[0159] 衣物清洁：密实度

[0160] 此试验评价了实验样品生产浓缩的衣物洗涤剂的能力。将样品配制为具有高活性物质含量的表面活性剂掺合物。评价两种实验衍生物A12-13和A12-21。

[0161] 在第一个实验中，制备三组分表面活性剂掺合物。此掺合物包含实验样品(30重量%)、直链烷基苯磺酸酯(15重量%)和烷基醚硫酸酯(15重量%)。将所述掺合物的外观和粘度与相似的三组分掺合物(其中标准醇乙氧基化物代替实验样品)的那些外观和粘度进行比较。结果显示在表8中。如表中所示，含A12-13或A12-21的表面活性剂掺合物与对照例掺合物具有相似的外观和粘度。

[0162] 在第二个实验中，制备二组分表面活性剂掺合物，其中实验样品和直链烷基苯磺酸酯以1:1的活性物质比组合，以具有浑浊(cloudy)外观的高活性物质开始。在室温下逐步添加水并与表面活性剂掺合物混合。将表面活性剂掺合物在室温下变得清澈且均匀的活性物质百分比与标准醇乙氧基化物和直链烷基苯磺酸酯的对照例掺合物进行比较。结果显示在表8中。对于A12-13和A12-21，表面活性剂掺合物在室温下变得清澈且均匀的活性物质水平都可比得上标准水平。

[0163] 基于二组分和三组分表面活性剂掺合物的结果，实验样品A12-13和A12-21被评价为与标准同等。

[0164]

表 8. 织物清洁：密实度的评价		
三组分掺合物：		
掺合有：	外观，25℃	粘度(cPs)
A12-13	浑浊，可流动凝胶	5400
A12-21	浑浊，可流动凝胶	5600
醇乙氧基化物 1	浑浊，可流动凝胶	5200
醇乙氧基化物 2	浑浊，可流动凝胶	5000
二组分掺合物：		
掺合有：	掺合物在 25℃下清澈且均匀的%活性物质	
A12-13	41	
A12-21	51	
醇乙氧基化物 1	38	
醇乙氧基化物 2	48	
与对照例的总体评价：**A12-13**：同等；**A12-21**：同等.		

[0165] 溶解性评价：提高采油率(EOR)

[0166] 作为对照制剂中的主要表面活性剂评价衍生物从而可能测定EOR应用中的溶解性能。在10％的储备溶液中制备样品，并且以1重量％和1％氯化钠的盐浓度进行评价。每种样品在每个温度下重复试验。结果显示在表9中。

[0167]

表 9：EOR 应用的溶解性评价			
样品	温度(℃)	可溶?	注解
对照例	20.7	否	白色，模糊
A10-7	20.7	否	白色，不透明
对照例	51.5	否	白色，模糊
A10-7	51.5	否	白色，不透明
对照例	56.1	否	白色，模糊
A10-7	56.1	否	白色，模糊
A10-7 的总体性能：与对照例相等 对照例=脂肪醇乙氧基化物			

[0168] 作为用于专业发泡剂应用的发泡剂或泡沫添加剂的性能

[0169] 专业发泡剂应用包括(除了别的之外)石膏、混凝土和灭火泡沫。以下测试评价样品用作主要发泡剂的泡沫稳定性，还评价了当被用作泡沫稳定剂、增效剂和去稳定剂时样品作为添加剂的性能。

[0170] 特别是针对石膏而言，其在商业生产线上的准备时间快，理想的泡沫助剂有助于控制泡沫的合并，从而在规定的时间范围内得到更大的气泡。优选地，在以下的测试中，在第一分钟结束时泡沫的稳定开始破坏。在表10中，A10-13被确认为具有“良好”的作为石膏泡沫去稳定剂的性能，因为它们使得该平衡被有效破坏。

[0171] 泡沫稳定性：排流法

[0172] 通过将表面活性剂与342ppm硬水混合制备表面活性剂溶液(0.4重量％活性物质)。小心地将表面活性剂溶液(100mL)转移至不锈钢混合杯，然后使用Hamilton Beach混合器高速(27K rpm)混合10秒。将内容物迅速倒入100mL量筒至100mL刻度，立即启动秒表。4分钟内，每15秒记录置于量筒中的液体的量。较少液体排出说明泡沫稳定性较高。

[0173]

表 10. 作为石膏的潜在发泡剂进行评价：342 ppm 硬水中的液体体积(mL)与排流时间(分钟)									
排流时间(分钟)→	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	评价
对照例 1	0.25	0.75	2.50	3.75	5.75	7.50	9.50	11.50	--
对照例 2	0.50	1.50	2.00	2.75	4.00	5.00	6.25	7.50	--
对照例 3	0.25	1.00	2.00	3.00	4.00	5.25	6.50	7.50	--
发泡剂 A	0.25	1.00	2.25	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	--
A10-13	0.50	2.25	4.00	6.00	7.50	9.50	11.50	13.25	良好
对照例 1 = 月桂基胺氧化物；对照例 2 = 椰油酰胺丙基甜菜碱；对照例 3 = 烷基醚硫酸铵									

[0174] 作为漆料添加剂的性能

[0175] 制剂：

[0176] 将二氧化钛浆液(DupontTi-Pure® R746)加入到容器中，接着加入去离子水和丙二醇，将内容物混合(500rpm)。加入胶乳(49％固体)和防腐剂(GA，Thor的产品)。通过注射器在液面下加入增稠剂(Acrysol™ SCT-275，Dow的产品，0.3％)。使用氢氧化铵溶液将pH调节至9.0。将批料混合30分钟，然后静置至少2小时。温和地再混合批料，并将一部分(240g)转移至400mL烧杯中。加入溶剂(C_{18}酰胺，0.5％VOC，EPA方法24，基于胶乳固体5重量％)和衍生物A12-16(基于胶乳固体1％的活性物质)并在650rpm下搅拌。使用更多的增稠剂将粘度调节至初始KU为90。遮盖漆料并在24小时后测量最终KU。其值落入93-100KU的范围，并且相对于原始测量值变化不超过5KU。

[0177] 示例性制剂：TiO_2(基于固体)：24.35重量％；水：46.39重量％；丙二醇2.59重量％；胶乳(基于固体)22.76％；氢氧化铵：0.04重量％；防腐剂：0.10重量％；对照添加剂(溶剂)：1.14重量％；衍生物(100％固体)：0.40重量％；增稠剂：2.23重量％。PVC：22.1％。VOC：<50g/L。终KU：98.6。

[0178] 耐湿擦洗性/ASTM2486修改：

[0179] 针对每种漆料制剂进行耐湿擦洗，所述耐湿擦洗基于ASTM-2486-00的方法B的修改版本；修改成重量损失％。使用13cm宽，10mil的湿膜涂覆器将漆料涂覆于Leneta P-121-10N塑料板上，并且在测试前在环境条件下干燥五天。然后将具有涂层的板切割成条(16.5cmx5.7cm，每次切下两条)。测试之前对条板进行称量。每次将两个样品置于Gardner Company擦洗测试仪上，样品之间约有2”的间隙，并对样品进行粘贴以将板固定在机器上。将垫片(spacer)置于样品上，以保持板刷路径并进一步固定样品。将在室温水中预先处理的板刷(8cmx3cm)插入支架中。将擦洗化合物(10g，作为“ASTM-2486擦洗化合物”由Leneta Company提供)均匀地涂抹在刷子上。将水(5g)置于样品之间的间隙中。以1200个循环来测试样品。每300个循环重新施用另外的擦洗化合物(10g)和水(5g)。然后在温水下漂洗条板并干燥24小时。重新称量条板并测定除去的涂层％。

[0180] 光泽度测定-60°/20°-ASTM D523

[0181] 使用湿膜涂覆器(13cm x10mil)将漆料涂覆于Leneta P-121-10N塑料板上，并且在测试前在环境条件下干燥五天。使用ASTM公认的光泽计(Gardco)来测定光泽度。

[0182] 结果：样品A12-16与作为漆料添加剂的对照表面活性剂的性能一样好(参见表11)。

[0183]

表 11. 作为乳胶漆添加剂的性能

	60° 光泽	20° 光泽	%涂层去除，擦洗，	评价
对照例 1	48.6	9.4	2.12	--
对照例 2	51.6	11.2	2.35	--
A12-16	52.3	11.5	2.30	同等

对照例 1：乙氧基化(12 EO)饱和 C_{12} 醇
对照例 2：乙氧基化(15 EO)饱和 C_{12} 醇

[0184] 乳液聚合表面活性剂筛：

[0185] 将碳酸氢钠(0.50g)、水(225g)和种子乳胶(seed latex)(30g)装入反应釜中，并伴随200rpm的搅拌在氮气下将混合物加热和保持在83℃。在1L烧杯中，将表面活性剂A12-22(基于总单体0.50％活性表面活性剂)和水(150g)组合并搅拌。将甲基丙烯酸甲酯(255g)、丙烯酸丁酯(235g)和甲基丙烯酸(10g)组合在锥形瓶中并混合。伴随着渐增的搅拌器速度将单体混合物添加至含有水和A12-22的烧杯中，将所得混合物搅拌10分钟或者至完全乳化，从而提供单体乳液。单独制备两种其他混合物：过硫酸铵(1.0g)在水(20g)中的引发剂注剂(initiator shot)混合物，以及过硫酸铵(2.70g)、碳酸氢钠(1.50g)和水(75g)的共进料(cofeed)混合物；基于单体，所用引发剂的总量为0.74％。将引发剂注剂在1分钟内逐滴装入83℃反应釜中，然后保持10分钟。随后将单体乳液以2.1mL/分钟对所述釜进料10分钟。单体乳液的进料速率被增加至4.2mL/分钟，并且共进料混合物以0.37mL/分钟开始。总添加时间为3小时，期间监测粒度和温度。在单体乳液的添加完成后，开始水洗(50g)，并以83℃连续加热1小时。将产物冷却。用稀氢氧化铵溶液将pH调节至7.5。添加防腐剂，并将混合物过滤。结果显示在表22中。用A12-22配制的乳胶被认为是与对照例相等并适合用于配制乳胶漆。

[0186]

表 12. 作为乳液聚合中表面活性剂的评价

	EP 中的表面活性剂水平(%)	初始分离(kick-off)	凝结(%)	冷冻/解冻结果	粒度(nm)
对照例	0.50	fast	0.03	流体	276
A12-22	0.50	fast	< 0.01	流体	286

A12-22: C_{12} 醇(30 EO)乙氧基化物

[0187] 前文的实施例仅意在进行举例说明；以下权利要求对本发明进行限定。