[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1131412A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193463.2

[51]Int.Cl[6]
C07C 43/11

[43]公开日 1996 年 9 月 18 日

[22]申请日 94.7.5

[30]优先权

[32]93.7.28 [33]DE[31]P4325237.0

[86]国际申请 PCT/EP94/02195 94.7.5

[87]国际公布 WO95/04024 德 95.2.9

[85]进入国家阶段日期 96.3.21

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 G·沃尔夫 B·布哈特 G·劳思
H·特拉普
A·奥夫特灵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 王景朝

C07C 41/03 C01B 13/14
C01F 7/00

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在添加剂改性的混合氢氧化物存在下制备烷氧基化产物的方法

[57]摘要

通过使带活性氢原子的化合物与 C_2-C_4 烯化氧在作为烷氧基化反应催化剂的混合氢氧化物存在下反应制备烷氧基化产物,所述混合氢氧化物由聚阳离子组成并经添加剂改性,具有下列通式Ⅰ或Ⅱ:(Ⅰ)$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]A_{x/n}.mL$、(Ⅱ):$[LiAl_2(OH)_6]A_{1/n}$.式中 M(Ⅱ)是至少一种二价金属离子;M(Ⅲ)是至少一种三价金属离子;A 是至少一种无机阴离子;和 L 是一种有机溶剂或水;n 是无机阴离子 A 的化合价,而在多种阴离子 A 的情况下,是其化合价的平均值;和 x 可以是 0.1-0.5 的值,和 m 可以是 0-10 的值;其中所述混合氢氧化物含有作为添加剂的下述成分:(a)芳族或杂芳族一元或多元羧酸或其盐;(b)侧链上带有碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸或其盐;(c)二元羧酸的单酯或其盐;(d)羧酸酐;(e)脂族或芳族磺酸或其盐;(f)C_8-C_{18} 烷基硫酸盐;(g)长链链烷烃;(h)聚醚醇或聚醚多元醇;或者(j)未嵌入混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ层间的醇或者酚。

权利要求书

1．制备烷氧基化产物的方法，所述方法是使带活性氢原子的化合物与C_2 －C_4 烯化氧在作为烷氧基化反应催化剂的一种混合氢氧化物存在下反应，所述混合氢氧化物由聚阳离子组成并经添加剂改性，具有下列通式Ⅰ或Ⅱ：

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]A_{x/n} \cdot m\ L \qquad (I)$$

$$[LiAl_2(OH)_6]A_{1/n} \cdot m\ L \qquad (II)$$

其中

M（Ⅱ）是至少一种二价金属离子；

M（Ⅲ）是至少一种三价金属离子；

A　是至少一种无机阴离子；和

L　是一种有机溶剂或水；

n　是无机阴离子A的化合价，而在多种阴离子A的情况下，是其化合价的平均值；

x　可以是0.1－0.5的值，和

m　可以是0－10的值；

所述方法的特征在于其中所述混合氢氧化物含有作为添加剂的下述成份：

（a）　芳族或杂芳族一元或多元羧酸或其盐；

（b）　侧链上带有碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸或其盐；

（c）　二元羧酸的单酯或其盐；

（d）　羧酸酐；

（e） 脂族或芳族磺酸或其盐；

（f） C_8 －C_{18}烷基硫酸盐；

（g） 长链链烷烃；

（h） 聚醚醇或聚醚多元醇；或

（j） 未嵌入混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ层间的醇或者酚。

2．根据权利要求1的制备烷氧基化产物的方法，在其中M（Ⅱ）是镁，M（Ⅲ）是铝且A是碳酸根的通式Ⅰ混合氢氧化物存在下进行。

3．根据权利要求1或2的制备烷氧基化产物的方法，其特征在于混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ含有作为添加剂的下述成份：其中苯环可另外被1－3个C_1 －C_4 烷基取代的苯一羧酸和苯二羧酸、苯基－C_2 －C_4 －链烷酸、环己烷羧酸、环己基－C_2 －C_4 －链烷酸、邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、马来酸或对苯二甲酸的C_1 －C_{18}烷基单酯、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、苯磺酸、对甲苯磺酸、对十二烷基苯磺酸、碱金属十二烷基硫酸盐、正十二烷、9－18个碳原子的正链烷醇或上述酸的盐。

4．根据权利要求1－3的制备烷氧基化产物的方法，其特征在于以添加剂（a）－（j）与混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ的摩尔比为0.01：1－10：1的量使用添加剂。

5．根据权利要求1－4的制备烷氧基化产物的方法，通过用C_1 －C_{30}链烷醇或C_3 －C_{30}链烯醇作为带活性氢原子的化合物进行反应。

6．根据权利要求1－5的制备烷氧基化产物的方法，其特征在于以带活性氢原子化合物的重量为基准，混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ的用量为0.1－5 wt%。

7．根据权利要求1－6的制备烷氧基化产物的方法，其特征在于，反应在80－230℃ 温度及2－10巴压力下进行。

8．权利要求1中所述的由聚阳离子组成且经添加剂改性的混合氢氧化物作为烷氧基化反应催化剂用于带活性氢原子的化合物与C_2－C_4 烯化氧的反应的应用。

9．由聚阳离子组成且具有通式Ⅰa或Ⅱa的混合氢氧化物：

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]A_{x/n} \cdot m\ L \qquad (Ia)$$

$$[LiAl_2(OH)_6]A_{1/n} \cdot m\ L \qquad (IIa)$$

其中

M（Ⅱ）是至少一种二价金属离子；

M（Ⅲ）是至少一种三价金属离子；

A　是至少一种无机阴离子；和

L　是一种有机溶剂或水；

n　是无机阴离子A的化合价，而在多种阴离子A的情况下，是其化合价的平均值；和

x　可以是0.1－0.5的值，和

m　可以是0－10的值；

所述混合氢氧化物由作为添加剂的下述（a）－（j）改性：

（a）　芳族或杂芳族一元或多元羧酸或其盐；

（b）　侧链上带有碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸或其盐；

（c）　二元羧酸的单酯或其盐；

（d）　羧酸酐；

（e）　脂族或芳族磺酸或其盐；

（f）　C_8－C_{18}烷基硫酸盐；

（ g ） 长链链烷烃；

（ h ） 聚醚醇或聚醚多元醇；或

（ j ） 未嵌入混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ层间的醇或者酚；

但在具有层状结构的锂－铝混合氢氧化物情况下，苯甲酸及其盐除外；

在具有层状结构的镁－铝混合氢氧化物的情况下，对苯二甲酸、对甲苯磺酸、2－萘酚－6－磺酸、对－和邻－氯肉桂酸及相应的盐和正十二烷基硫酸盐除外；和

在钙－铝混合氢氧化物的情况下，邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸及吡啶二甲酸除外。

10．制备权利要求9所述混合氢氧化物Ⅰa和Ⅱa的方法，其特征在于在添加剂（a）－（j）存在下，使M（Ⅱ）和M（Ⅲ）盐水溶液或锂和铝盐水溶液在碱性条件下沉淀出化合物Ⅰa和Ⅱa。

11．制备权利要求9所述混合氢氧化物Ⅰa和Ⅱa的方法，其特征在于在溶剂中，或在无溶剂条件下，在0－200℃下使未改性混合氢氧化物与添加剂（a）－（j）反应。

12．制备权利要求9所述混合氢氧化物Ⅰa和Ⅱa的方法，其特征在于将未改性混合氢氧化物加热到＞200℃，其中选择的该温度要不高于能使该混合氢氧化物其后完全恢复到原始晶体结构的温度，再使经上述处理的混合氢氧化物与添加剂（a）－（j）反应，并且在必要时，接着再用水处理。

说　明　书

在添加剂改性的混合氢氧化物存在下制备烷氧基化产物的方法

本发明关于通过使带活性氢原子的化合物与C_2 －C_4 烯化氧反应制备烷氧基化产物的一种改进的制备方法，所述反应在作为烷氧基化催化剂的混合氢氧化物存在下进行，该混合氢氧化物由聚阳离子组成，并经某些添加剂改性。由于混合氢氧化物中一些部分是新的化合物，所以本发明亦涉及这些新的混合氢氧化物及它们的制备方法。

具有较窄的分子量分布或同系物分布的烷氧基化产物称作“窄馏份”，“窄范围”或“峰化”烷氧基化物。这种烷氧基化产物与宽分布的常规烷氧基化物相比，具有改进的使用特性，所以变得越来越重要，而其传统的制备方法是用碱金属氢氧化物或三氟化硼加合物作催化剂。这类烷氧基化产物主要用作洗涤剂、清洁剂组合物及个人养护组合物中的表面活性剂，另外也用于造纸和纺织纤维工业。所以迫切需要找到合成这类窄馏烷环氧基化物的有效合成路线。

DE－A 4010606（1）涉及使用水滑石类作为带活性氢原子化合物或脂肪酸酯乙氧基化或丙氧基化反应的催化剂，所述水滑石类经脂族C_4－C_{44}二羧酸或脂族C_2－C_{34}单羧酸阴离子疏水化。用这类催化剂得到的烷氧基化产物具有较窄的同系物分布。

DE－A 4034305（2）公开了这样的双层氢氧化物化合物，其中含有二价金属镁、锌、钙、铁、钴、铜、镉、镍或锰以及三价金属铝、铁、铬、锰、铋或铈和除氢氧化物外的碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、

硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、氢氧根或卤化物离子等无机阴离子，所述化合物经脂族C_4-C_{44}二羧酸或脂族C_2-C_{34}单羧酸阴离子疏水化。这些化合物被推荐为带活性氢原子的化合物或脂肪酸酯烷氧基化反应的催化剂。

WO－A 92／11224（3）涉及醇烷氧基化制二元醇醚的方法，其中用阴离子双层氢氧化物粘土如具有基本上完整的层状结构的水滑石作为烷氧基化反应催化剂，所述粘土含有嵌入层间的反应的醇的阴离子。具体说明的醇是脂族、脂环族或芳族醇，优选带有最多8个碳原子的醇，如甲醇、乙醇、环己醇或苯酚。

尽管如此，这些已知烷氧基化催化剂仍有许多缺点。特别是烷氧基化反应中的副产物聚（亚烷基）二醇及未反应的原料化合物含量仍然太高。且分子量分布也仍然太宽。

本发明的目的是提供能够更有效地同时更简单更经济地进行制备且不再有上述缺点的烷氧基化反应催化剂。

由此，现已发现制备烷氧基化产物的方法，所述方法包括使带活性氢原子的化合物与C_2-C_4烯化氧在作为烷氧基化反应催化剂的一种混合氢氧化物存在下反应，所述混合氢氧化物由聚阳离子组成并经添加剂改性，具有下列通式Ⅰ或Ⅱ：

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]A_{x/n} \cdot m\ L \qquad (I)$$

$$[LiAl_2(OH)_6]A_{1/n} \cdot m\ L \qquad (II)$$

其中

M（Ⅱ）是至少一种二价金属离子；

M（Ⅲ）是至少一种三价金属离子；

A　是至少一种无机阴离子；

L　是一种有机溶剂或水；

n　是无机阴离子A的化合价，而在多种阴离子A的情况下，是其化合价的平均值，和

x　可以是0.1－0.5的值，和

m　可以是0－10的值，

其特征在于，所述混合氢氧化物含有作为添加剂的下述成份：

（a）　芳族或杂芳族一元或多元羧酸或其盐；

（b）　侧链上带有碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸或其盐；

（c）　二元羧酸的单酯或其盐；

（d）　羧酸酐；

（e）　脂族或芳族磺酸或其盐；

（f）　C_8－C_{18}烷基硫酸盐；

（g）　长链链烷烃；

（h）　聚醚醇或聚醚多元醇；或

（j）　未嵌入混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ层间的醇或者酚。

适宜的二价金属离子M（Ⅱ）具体是锌、钙、锶、钡、铁、钴、镍、镉、锰、铜及尤其是镁。

适宜的三价金属离子M（Ⅲ）具体是铁、铬、锰、铋、铈及尤其是铝。

适宜的无机阴离子A具体是碳酸氢根、硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、氯离子、溴离子、氟离子、氢氧根及尤其是碳酸根。

无机阴离子A的化合价或化合价的平均值一般为1－3。

L是有机溶剂，尤其是醇，如甲醇、乙醇或异丙醇，或者特别是水。

许多包括二价和三价金属并由聚阳离子组成的混合氢氧化物都是

公知的。包括一价和三价金属的这类混合氢氧化物（“铝酸锂”，见通式II）也是公知的。这些化合物大多数都具有层状结构（典型代表：水滑石），但也已知有具有不同结构的混合氢氧化物。

对于具有层状结构的混合氢氧化物，文献中使用了一些同义名称，例如“阴离子粘土”“阴离子粘土”，“类似水滑石的化合物”，“层状双层氢氧化物（=LDHs）”，“Feitknecht－化合物”或“双层结构物”。

Cavani等人或Allmann在其综述文章中对具有层状结构的一类混合氢氧化物作了广泛的介绍（F. Cavani，F. Trifiró和A. Vaccari，“Hydrotalcite-type anionic clays：preparation，properties and applications”，Catalysis Today，11（1991）173－301；R. Allmann，“Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen”，Chimia 24（1970）99－108）。

由聚阳离子组成但不具有层状结构的混合氢氧化物的实例是钙钒石类。Feitknecht等人详细介绍了这些化合物。Moore 等人测定了它们的结构。（W. Feitknecht 及H. W. Buser，“Zur Kenntnis der nadeligen Calcium－Aluminiumhydroxysalze”，Helv. Chim.Acta 32（1949）2298－2305；A. E. Moore和H. F. Taylor，“Crystal structure of ettringite”，Acta Cryst. B 26（1970）386－393）。

本发明使用的所有混合氢氧化物的特征是具有下述结构，即所述结构包括带正电荷的混合氢氧化物单元（聚阳离子）且在各单元之间是平衡电荷的阴离子 。除阴离子A外，溶剂分子L一般也位于带正电荷的单元之间。这些聚阳离子一般是层状的，但也可是其它形状，如钙钒石的情况。聚阳离子间的阴离子一般是可交换的。

可用X－射线衍射测定混合氢氧化物的结构，尤其是聚阳离子彼此的间距。聚阳离子彼此间的间距，如水滑石中的层间距主要取决于阴离子A的性质，且可在4埃－45埃之间。

具有层状结构的混合氢氧化物的一个重要代表物是水滑石。天然水滑石的化学组成是$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$。水滑石的结构中类似水镁石的各层带有正电荷，这是由于一些二价镁离子被三价铝离子取代所致。这些聚阳离子层与含有碳酸根阴离子和水的中间层交替排列。水滑石的结构已在上述文献，如Cavani等人的文章中作了广泛的介绍。

由聚阳离子和位于阳离子之间的阴离子组成的简单氢氧化物盐也是公知的。虽然上述混合氢氧化物是由杂多阳离子组成，但所述化合物的这种结构包括同多阳离子（isopolycation）。一个实例是水锌矿（碱式碳酸锌），其结构已由Ghose 测出（S. Ghose，“The crystal structure of hydrozincite，$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$” Acta Cryst. 17（1964）1051－1057）。这类化合物同样可作为制备烷氧基化催化剂的原料。

在对混合氢氧化物进行加热时，在最高为约200℃ 时，位于聚阳离子之间的溶剂，通常是结晶水，首先释出。在更高温度下，例如在500℃ 下焙烧，聚阳离子随着结构毁坏而降解，阴离子也可分解。焙烧如不是在极高温度下进行，则是可逆的（称作“记忆效应”）。

混合氢氧化物可在实验室内较简单地制备。此外，这些化合物中的一些化合物是以天然矿石形式存在的，其实例有：

水滑石	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
水铝镍石	$[Ni_6Al_2(OH)_6]CO_3 \cdot 4H_2O$
水铝钙石	$[Ca_2Al(OH)_6]OH \cdot 6H_2O$

镁铝水化物	$[Mg_{10}Al_5(OH)_{31}](SO_4)_2 \cdot mH_2O$
鳞镁铁矿	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4,5H_2O$
钙钒石	$[Ca_6Al_2(OH)_{12}](SO_4)_3 \cdot 26H_2O$

实验室合成混合氢氧化物一般采用沉淀法，即使含溶解的阳离子的溶液与含溶解的阴离子的第二种碱性溶液混合。进行沉淀的准确方式（pH，温度，沉淀的老化）可以影响沉淀的化合物的化学组成和／或其晶体形态。

对于本发明的烷氧基化方法，优选其中M（Ⅱ）是镁，M（Ⅲ）是铝，A是碳酸根的通式Ⅰ混合氢氧化物。特别适用的是天然或合成的水滑石。

下面各类物质适用于本发明对所述混合氢氧化物的改性过程（“疏水化作用”）。

（a）芳族或杂芳族一元或多元羧酸，尤其是一元或二元羧酸，或其盐，特别是苯一羧酸或苯二羧酸，且其中苯环可另外被一到三个C_1-C_4烷基取代，例如苯甲酸，对－、间－、或对－甲基苯甲酸，对－叔丁基苯甲酸，对－异丙基丙甲酸，对－乙基苯甲酸，邻苯二甲酸，间苯二酸，对苯二酸，吡啶一羧酸和吡啶二羧酸，以及这些酸的钠、钾和铵盐；

（b）侧链上带碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸，尤其是一元或二元羧酸，或其盐，例如，苯基－C_2-C_4－链烷酸如苯乙酸，3－苯基丙酸或4－苯基丁酸，环戊烷甲酸，环己基－C_2-C_4－链烷酸如环己基乙酸，3－（环己基）丙酸或4－（环己基）丁酸，肉桂酸，邻－或对－氯肉桂酸，吡啶乙酸及这些酸的钠、钾和铵盐；

（c）脂族和芳族二元羧酸的单酯及其盐，优选邻苯二甲酸－、六氢

化邻苯二甲酸－、马来酸－或对苯二甲酸的C_1 －C_{18}烷基单酯，例如，邻苯二甲酸或对苯二甲酸的单甲酯，单乙酯或单丁酯；

（d）脂族及尤其是脂环族和芳族羧酸酐，例如，马来酐、邻苯二甲酸酐或六氢化邻苯二甲酸酐；

（e）脂族或芳族磺酸及其盐，例如，甲磺酸，苯磺酸，对－甲苯磺酸，对－十二烷基苯磺酸，萘磺酸，萘酚磺酸及这些磺酸的钠、钾和铵盐；

（f）C_8 －C_{18}烷基硫酸盐，尤其是碱金属的C_8 －C_{18}烷基硫酸盐，例如，癸基硫酸钠或钾，或者十二烷基硫酸钠或钾；

（g）长链链烷烃，尤其是C_8 －C_{50}正烷 烃， 特别是C_{10}－C_{30}正烷烃如正癸烷或正十二烷；

（h）聚醚醇或聚醚多元醇，即带醚 氧桥键的一元醇（聚醚醇，聚（亚烷基）二醇单酯或酯）或带醚氧桥键的多元醇（聚醚多元醇），尤其是烷氧基化的C_1 －C_{30}醇，脂族或芳族结构的烷氧基化的C_1 －C_{30}羧酸或烷氧基化的C_6 －C_{30}酚，其中每摩尔羟基使用1－50摩尔，尤其2－30摩尔C_2 －C_4 烯化氧或其混合物，烯化氧或其混合物导致在烷氧基化产物中形成无规混合物或者优选不同烯化氧单元的嵌段基团；一些添加剂（h）的结构与本发明带活性氢原子化合物在相应添加剂改性的混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ存在下进行烷氧基化反应得到的产物结构相同。

（j）未嵌入混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ层间（如该混合氢氧化物具有层状结构的话）的醇或酚，尤其是脂族或脂环族C_1 －C_{30}醇或C_6 －C_{30}酚，特别是带9－18个碳的正链烷醇（脂肪醇），例如，正癸醇，正十二烷醇，正十四烷醇、正十六烷醇和正十八烷醇；一些添加剂（j）的结构与在本发明利用相应添加剂改

性的混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ进行的烷氧基化反应中用作原料的带活性氢原子的化合物，例如化合物Ⅲ结构相同。

也可以使用（a）-（j）类已知添加剂的混合物，或另外的添加剂的混合物。

通过使相应的羧酸酐如（d）类的酸酐与醇如C_1 - C_{18}链烷醇反应，可方便地得到（c）类的单酯。作为醇成份也可使用混合物。适宜的酸酐成分如邻苯二甲酸酐，六氢化邻苯二甲酸酐或马来酸酐。也可使用过量的醇成分，使其同时作为混合氢氧化物改性过程中的溶剂。如果在烷氧基化过程中用醇作为带活性氢的化合物，最好使该醇与酸酐反应，这样可免掉复杂的过滤和干燥过程。

在一个优选实施方案中，本发明的烷氧基化方法使用了含有下述添加剂的混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ：添加剂使用其中苯环可另外被1-3个C_1 - C_4烷基取代的苯一羧酸或苯二羧酸，苯基- C_2 - C_4 -链烷酸，环己烷羧酸，环乙基- C_2 - C_4链烷酸，邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、马来酸、或对苯二甲酸的C_1 - C_{18}烷基单酯、马来酸酐、邻苯二甲酸酐，六氢化邻苯二甲酸酐，苯磺酸，对-甲苯磺酸，对-十二烷基苯磺酸，碱金属的十二烷基硫酸盐，正十二烷，9-18个碳原子的正链烷醇或上述酸的盐。

特别优选的添加剂是苯甲酸及其碱金属盐，因其具有作为烷氧基化催化剂的优良性能和良好的经济性，即其价廉易得。

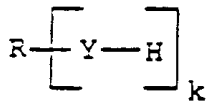
添加剂（a）-（j）与混合氢氧化物Ⅰ或Ⅱ的摩尔比一般为0.01：1-10：1，尤其0.05：1-5：1，特别是0.2：1-2：1。

混合氢氧化物经添加剂（a）-（j）改性后，结构基本保持不变；尤其是聚阳离子基本上无变化。改性过程中聚阳离子彼此间的距离可变得或大或小。某些情况下，改性后添加剂以中性或阴离子形式

留在混合氢氧化物的聚阳离子之间，因其能够完全或部分取代原来位于其中的阴离子。另一些情况下，也可将混合氢氧化物的改性看作是一种置换过程，即添加剂阴离子或由添加剂形成的阴离子取代了原来固有的阴离子。添加剂嵌入混合氢氧化物的聚阳离子之间这一点因聚阳离子之间距离增大而变得明显，并可通过X－射线衍射加以确认。

为提高混合氢氧化物的疏水性、改变其分散性、改变其催化性能和／或改变流变学特性，可以进行所述的改性处理。在其它情况下，改性仅仅在混合氢氧化物表面形成一层涂层，其中聚阳离子的间距仍保持不变。这种表面涂层例如也可起到使混合氢氧化物疏水化的作用。

可使用的带活性氢原子的化合物是带一个或多个可与烯化氧反应的酸性氢原子的所有化合物。其中可特别提及的有醇类、酚类、糖类、羧酸类、羧酰胺类、胺类和硫醇类，可用通式Ⅲ表示：



(III)

其中R是常见的烃基，也可含杂原子并带有其它官能团，Y是O、S、NH或NR，k是1、2或3。

根据k值的情况，R基团可是一价、二价或三价。优选一价和二价基团，最重要的是一价基团。

值得特别提及的R基团有：

——直链或支链C_1－C_{30}烷基和C_3－C_{30}链烯基、它可被一个或多个非邻接氧原子分隔，并可带有额外的羟基，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2－乙基己基、正辛基、异壬基、正癸基、正十二烷基、异十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、2－丙烯基、油烯基、亚油烯基、Linolenyl、

2－甲氧基乙基、2－乙氧基乙基、2－丁氧基乙基、4－甲氧基丁基、4－（4′－甲氧基丁氧基）丁基、2－羟基乙基或4－羟基丁基；

——可另外带有羟基的C_1－C_{30}酰基，例如，甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、癸酰基、月桂酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基或乳酰基；

——当Y＝O时，单糖或二糖的一价糖基，例如葡糖基、甘露糖基、果糖基、蔗糖基、乳糖基或麦芽糖基；

——总计6－20个碳原子的芳基，该芳基可另外被C_1－C_4烷基、羟基、C_1－C_4烷氧基或氨基取代，例如，苯基、甲苯基、二甲苯基、羟基苯基、甲氧基苯基、氨基苯基或萘基；

——总计7－21个碳原子的芳羰基，该基团可另外被C_1－C_4烷基、羟基、C_1－C_4烷氧基和氨基取代，例如，苯甲酰基；

——当Y＝O时，衍生自如二醇、二羟基芳族或双酚的二价基团，例如，1,2－亚乙基、1,3－亚丙基、1,4－亚丁基、亚苯基或双酚A的基团；

——当Y＝O时，衍生自如三醇如甘油的三价基团；

——特别是衍生自多元醇（Y＝O），例如季戊四醇，或衍生自糖的多价基团。

在一个优选实施方案中，使用的活性氢化合物Ⅲ是C_1－C_{30}链烷醇和C_3－C_{30}链烯醇，尤其是C_8－C_3链烷醇和C_8－C_{30}链烯醇（脂肪醇）。

适用的C_2－C_4烯化氧特别是1,2－环氧丙烷、1,2－环氧丁烷、2,3－环氧丁烷，尤其是环氧乙烷。

所述改性的混合氢氧化物在烷氧基化反应中一般的用量是0.1－

5 wt%，优选0.15－2 wt%，特别优选0.2－0.8wt%，以带活性氢原子化合物的重量为基准。

烷氧基化反应通常在80－230℃，优选100－200℃，特别优选160－180℃下进行。反应一般在压力下，例如在高压釜中于2－10巴，尤其是3－7巴压力下进行。在无溶剂情况下进行反应较方便，但也可用惰性溶剂。

由于有一些混合氢氧化物Ⅰ和Ⅱ是新化合物。所以本发明同时提供由聚阳离子组成且具有通式Ⅰa或Ⅱa的混合氢氧化物：

$$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]A_{x/n} \cdot m\ L \qquad (Ia)$$

$$[LiAl_2(OH)_6]A_{1/n} \cdot m\ L \qquad (IIa)$$

其中

M（Ⅱ）是至少一种二价金属离子；

M（Ⅲ）是至少一种三价金属离子；

A　是至少一种无机阴离子；和

L　是一种有机溶剂或水；

n　是无机阴离子A化合价，而在多种阴离子A的情况下，是其化合价的平均值；和

x　可以是0.1－0.5的值，

m　可以是0－10的值；

其中所述混合氢氧化物已被作为添加剂的下述成份改性：

（a）　芳族或杂芳族一元或多元羧酸或其盐；

（b）　侧链上带有碳环或杂环的脂族一元或多元羧酸或其盐；

（c）　二元羧酸的单酯或其盐；

（d）　羧酸酐；

（ e ） 脂族或芳族磺酸或其盐；

（ f ） C_8 －C_{18}烷基硫酸盐；

（ g ） 长链链烷烃；

（ h ） 聚醚醇或聚醚多元醇；或者

（ j ） 未嵌入混合氢氧化物 I a或II a层间的醇或者酚；

但在具有层状结构的锂－铝混合氢氧化物情况下，苯甲酸及其盐除外；

在具有层状结构的镁－铝混合氢氧化物的情况下，对苯二甲酸、对甲苯磺酸、 2 －萘酚－ 6 －磺酸、对－和邻－氯肉桂酸及相应的盐和正十二烷基硫酸盐除外；以及

在钙－铝混合氢氧化物的情况下，邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸及吡啶二甲酸除外。

参考文献P. K. Dutta 和 M. Puri, J. Phys. Chem. 1989, 93, 376－381（ 4 ）公开了具有层状结构且含有嵌入的苯甲酸盐阴离子的锂－铝混合氢氧化物。

K. Chibwe 和 W. Jones 在参考文献J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1989, 926－927（ 5 ）中介绍了含嵌入的十二烷基硫酸钠和对甲苯磺酸的合成水滑石。

参考文献K. Chibwe, J. B. Valim和W. Jones, Prep. Am. Chem. Soc, 34（1989）507－510（ 6 ）公开的镁－铝混合氢氧化物具有层状结构且含有嵌入的对苯二甲酸、对甲苯磺酸、 2 －萘酚－ 6 －磺酸、对－或邻－氯肉桂酸和正十二烷基硫酸盐。

所有的三份参考文献（ 4 ）－（ 6 ）中，只研究了这些混合氢氧化物的阴离子交换特性。

DE－A 4002988（7）和DE－A 4106404（8）公开的钙－铝混合氢

氧化物特别经过邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或吡啶甲酸性性。这些化合物推荐用作含卤素热塑树脂如PVC 的稳定剂。

可以很方便地采用下述三种不同方式制备本发明的混合氢氧化物Ⅰa和Ⅱa及其余的混合氢氧化物Ⅰ和Ⅱ，即用添加剂（a）-（j）进行改性处理：

（i）在添加剂（a）-（j）存在下，由M(Ⅱ)和M（Ⅲ）盐水溶液或锂和铝盐水溶剂在碱性条件下沉淀直接合成（“原位”）化合物Ⅰa或Ⅱa；

（ii）在溶剂存在下，或无溶剂条件下，0-200℃下使未改性混合氢氧化物与添加剂（a）-（j）反应；

(iii) 将未改性混合氢氧化物加热到＞200℃， 其中选择的该温度要不高于使该混合氢氧化物其后完全恢复到原始晶体结构的温度，再使经上述处理的混合氢氧化物与添加剂（a）-（j）反应，并且必要时，接着再用水处理。

方式（ii）中，一般将各成份在一适宜设备，如搅拌反应器、混合器、捏合机或球磨机中混合，优选在稍高的温度如60-200℃ 下进行反应。反应压力通常为0.1-50巴，优选0.5-20巴。如用溶剂，已发现适用的溶剂是水、酮或醇如甲醇、乙醇或异丙醇。反应后可用溶剂进一步处理和／或干燥。

方式(iii) 中，一般将各成份在适宜设备，例如混合器、捏合机或球磨机中混合，在较高的温度，如250-550℃下反应。反应后可用溶剂进一步处理和／或干燥。热处理首先至少部分破坏了混合氢氧化物的结构。经添加剂处理后，尤其是进一步用水处理后，混合氢氧化物重新获得原有结构。

经添加剂（a）-（j）改性的混合氢氧化物Ⅰ和Ⅱ非常适用于

带活性氢原子化合物的烷氧基化反应。它们的优点是具有较高的选择性和反应活性，因此缩短了烷氧基化反应时间和循环时间。此外，副产物很少，特别是聚（亚烷基）二醇含量较低。从而使得到的烷氧基化产物具有非常窄的同系物分布。这类醇烷氧基化物，尤其是醇乙氧基化物在使用上比通常用HaOH、KOH 或甲醇钠制备的分布较宽的产物具有很多优点。即，具有较低的流动点、较低的表面张力、较好的水溶性及因减少了游离醇含量（未烷氧基化的原料化合物）而具有较好的气味。对照现有技术公知的经脂族一元或二元羧酸改性的混合氢氧化物，较窄同系物分布的优点也是显而易见的。

改性的混合氢氧化物Ⅰ和Ⅱ在烷氧基化反应中的优点是其更容易分散在反应介质如长链脂肪醇中，而反应后容易过滤分离。如果它不干扰产物的进一步使用，可使其留在产物中,混合氢氧化物留在产物中可引起产物流动性能的改变。

烷氧基化反应结束后，采用适当方式将改性混合氢氧化物Ⅰ和Ⅱ与反应混合物分离后，原则上可再使用。

实施例

制备经添加剂改性的混合氢氧化物。

采用制备方法A－E中的一种方法制备表1中所示实例1－13一对比例14、15的改性混合氢氧化物。

表 1

实施例号	混合氢氧化物	添加剂	添加剂用量[g]	制备方法
1	水滑石	苯甲酸	150	A
2	水滑石	对叔丁基苯甲酸	200	A
3	水滑石	苯甲酸	80	B
4	水滑石	苯甲酸	40	B
5	水滑石	苯甲酸	20	B
6	水滑石	对叔丁基苯甲酸	100	B
7	锌－铝混合氢氧化物	苯甲酸	80	B
8	水滑石	邻苯二甲酸酐	75	C
9	水滑石	苯甲酸	80	C
10	水滑石	苯甲酸	150	D
11	水滑石	对叔丁基苯甲酸	200	D
12	水滑石	对甲基苯甲酸	200	D
13	钙－铝混合氢氧化物	邻苯二甲酸	33	E
对比：				
14	水滑石	月桂酸	250	A
15	水滑石	月桂酸	200	D

所用水滑石为市售物。

实例 7 的锌－铝混合氢氧化物制备如下：

80℃及搅拌下，将0.2mol硝酸铝和0.7mol硝酸锌的 1 L 水溶液和

1 mol碳酸钠的1 L水溶液同时加入到500ml 2 M硝酸钠溶液中。两种溶液的加入时间为60分钟，计量进料使混合物总保持pH 6.5。沉淀过程完成后，再于80℃搅拌30分钟，同时保持pH不变。滤出沉淀，洗去硝酸根并在100℃ 干燥。元素分析示出具有下列近似化学组成的锌－铝混合氢氧化物：$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot mH_2O$.

制备方法A：

将300g混合氢氧化物与添加剂在异丙醇中的饱和溶液一起置于一搅拌下的容器内。混合物在搅拌下回流 2 小时。滤出固相，用纯异丙醇洗涤后，在110℃ 下干燥。

制备方法B：

将150g混合氢氧化物与添加剂一起加入一捏合机中。80℃下将混合物捏合 2 小时。

制备方法C：

将150g混合氢氧化物与添加剂和100g十二烷醇溶剂一起置于捏合机中。80℃下捏合 2 小时。

制备方法D：

将300g混合氢氧化物在500℃加热 2 小时后，与添加剂的饱和水溶液一起加入一搅拌的容器内。80℃及搅拌下加热该混合物 2 小时。滤出固体，用纯水洗涤后110℃下干燥。

制备方法E：

使22g 氢氧化钙与8g 氢氧化钠和16g 氢氧化铝一起悬浮于500ml水中，加热至80℃。该温度下，搅拌中加入33g 邻苯二甲酸的 400ml水溶液。80℃下再搅拌该悬浮液 2 小时。滤出固体，用水洗涤后110℃下干燥。

此外，用市售水滑石制备下述本发明改性的混合氢氧化物：

实例16（水滑石＋苯甲酸）

搅拌下于高压釜内将10g 干燥水滑石与 4 g 苯甲酸一起加热至150℃。 升压至 5 巴。高压釜泄压后将混合物在150℃ 下再处理 4 小时。接着在干燥炉内200℃下处理产物 1 小时。

实例17（水滑石＋正癸醇）

60℃下，利用高速混合器将10g 干燥的水滑石分散在200g正癸醇中30分钟，然后滤出固体。

实例18（水滑石＋苯甲酸）

在转速140 rpm的 5 L 犁头混合器内，使900g干燥水滑石与90g苯甲酸在80℃下反应 4 小时。然后在干燥炉内，150℃处理所得产物 1 小时。

利用改性混合氢氧化物进行乙氧基化反应。

乙氧基化反应的一般方法

将 1 mol 十二烷醇（186g）和0.5 wt%的取自例 1 －12或对比例14或15的催化剂置于钢制高压釜内，120℃ 减压脱水 1 小时。再升温至170℃，并在此温度下注入 5 mol环氧乙烷（220g），控制环氧乙烷进料，使高压釜内的内压不高于 6 巴。环氧乙烷进料完毕后，170℃下继续搅拌混合物至压力恒定为止。趁热滤出得到的产物。

表 2 列出反应时间，聚乙二醇含量（基于PEG 400 ）、残留醇含量及同系物分布。后几项由气相色谱法测定，并用面积百分数表示。

由实例已知，与现有技术（对比例14和15）相比，在聚乙二醇含量和同系物分布最大值两方面都有改进。许多实例中残余醇含量低于对比例残余醇含量。

表 2

实施例号	反应时间[小时]	聚乙二醇含量[wt%]	残余醇含量[wt%]	同系物分布[面积%]										
				E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}
1	2	1,7	0,5	1,1	2,8	10,1	21,2	29,4	20,1	9,0	4,2	1,0	0,6	0
2	1,5	1,4	0,4	0,9	2,3	9,2	19,8	31,3	21,4	9,5	3,8	0,9	0,5	0
3	2	1,9	0,5	1,2	2,8	10,2	21,5	29,0	20,2	9,2	4,2	1,1	0,6	0
4	2	2,0	0,7	1,3	2,7	10,0	21,7	29,5	19,9	8,8	3,5	1,5	0,4	0
5	2,25	2,0	0,8	1,2	2,6	11,0	20,9	29,3	19,5	9,0	3,6	1,7	0,4	0
6	2	1,8	0,3	0,7	2,2	9,0	21,2	31,9	20,8	8,9	3,5	0,8	0,2	0
7	2	1,5	0,6	1,2	3,0	9,9	20,9	29,0	20,4	9,1	4,2	1,1	0,5	0
8	3,5	1,5	0,5	0,8	2,0	10,0	19,9	29,9	22,4	9,5	3,5	1,0	0,5	0
9	1	1,0	0,5	1,1	2,9	10,2	21,7	29,0	20,0	9,0	4,0	1,0	0,6	0
10	1,5	1,1	0,5	1,2	3,8	12,0	20,0	26,5	18,5	9,5	4,7	2,0	1,0	0,3
11	1	0,8	0,3	1,0	2,9	10,0	20,5	30,1	20,9	9,3	4,0	1,0	0,3	0
12	1	1,1	0,3	1,1	2,8	10,4	20,9	28,0	18,7	10,0	5,0	1,9	0,6	0,1
对比														
14	2,5	2,2	0,7	1,7	3,9	12,2	23,0	25,0	20,1	7,5	3,8	1,3	0,6	0,2
15	1,5	1,7	0,5	1,7	5,3	13,0	21,3	26,0	19,0	7,5	3,0	1,2	0,4	0,1