

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 12 月 24 日 (24.12.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/201854 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 8/584 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/000595
- (22) 国际申请日: 2014 年 6 月 17 日 (17.06.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310237545.X 2013 年 6 月 17 日 (17.06.2013) CN
201310237544.5 2013 年 6 月 17 日 (17.06.2013) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY SINOPEC) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。
- (72) 发明人: 李应成 (LI, Yingcheng); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。顾松园 (GU, Songyuan); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。张卫东 (ZHANG, Weidong); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。鲍新宁 (BAO, Xin-ning); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。沈之芹 (SHEN, Zhiqin); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。唐恒志 (TANG, Hengzhi); 中国上海

市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。翟晓东 (ZHAI, Xiaodong); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼, Hong Kong (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: SURFACTANT COMPOSITION, AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION OF SAME

(54) 发明名称: 一种表面活性剂组合物、其制造方法及其应用

(57) Abstract: The present invention relates to a surfactant composition, a manufacturing method of same, and an application of same in tertiary oil recovery. The surfactant composition of the present invention comprises a cationic surfactant composition and an anionic-nonionic surfactant composition, which shows obviously improved interfacial activity and stability in comparison with the prior art. With the surfactant composition of the present invention, an oil displacement composition for tertiary oil recovery can be manufactured, wherein the oil displacement composition is improved in the oil displacement efficiency and the oil washing capability in comparison with the prior art.

(57) 摘要: 本发明涉及一种表面活性剂组合物、其制造方法及其在三次采油中的应用。根据本发明的表面活性剂组合物包括阳离子表面活性剂和阴离子-非离子表面活性剂, 并且显示出与现有技术相比显著改善的界面活性和稳定性。使用本发明的表面活性剂组合物, 可以制造出与现有技术相比驱油效率和洗油能力改善的三次采油用驱油组合物。



WO 2014/201854 A1

一种表面活性剂组合物、其制造方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种表面活性剂组合物。具体而言，本发明涉及一种
5 可用于三次采油的表面活性剂组合物、其制造方法及其在三次采油中的应用。

背景技术

随着世界能源需求的增加，石油的合理开发利用已引起人们的极大重视，对石油的开采量及开采效率的要求也越来越高。常规的采油
10 方法（一次和二次法）一般仅采出原油地质储量的 1/3，还有约 2/3 的原油未能采出，因此在能源日趋紧张的情况下，提高采油率已成为石油开采研究的重大课题。

三次采油技术则是一种有效的提高采油率的方法。其中，化学驱
15 油技术是三次采油中非常重要并大规模实施的技术，包括聚合物驱油技术、表面活性剂驱油技术、碱水驱油技术等以及聚合物、碱、表面活性剂的多种组合技术。化学驱油是物理作用和化学作用的共同结果，物理作用利用了驱替液的波及作用，而化学作用则利用了驱替液的微观驱油作用。化学作用的核心是降低驱替液与原油的界面张力。表面
20 活性剂由于兼具亲油（疏水）和亲水（疏油）性质，当表面活性剂溶于水时，分子主要分布在油水界面上，可以显著降低油水界面张力。油水界面张力的降低意味着表面活性剂体系能够克服原油间的内聚力，将大油滴分散成小油滴，从而提高原油流经孔喉时的通过率。表面活性剂的驱油效果还表现在使亲油的岩石表面润湿性反转、原油乳
25 化、提高表面电荷密度及油滴聚并等作用，这是表面活性剂能够成为驱替液中起举足轻重作用的组分的原因。

但是，现有技术的三次采油用驱替液存在较多问题，主要是表面活性剂组分的界面活性差，导致由其制造的驱替液的驱油效率低，同时由于驱替液的体系过于复杂，因而采出液破乳困难，污水处理难度大；
30 由于驱替液含无机碱，对地层和油井带来伤害，引起腐蚀设备和管道等问题，而且由于无机碱会严重降低聚合物的粘度，为达到所需的粘度只得大大提高聚合物的使用浓度，使采油综合成本提高；表面

活性剂组分的抗高温、抗高盐、抗高矿化度的能力有限；表面活性剂组分在复配时稳定性差，容易产生沉淀。

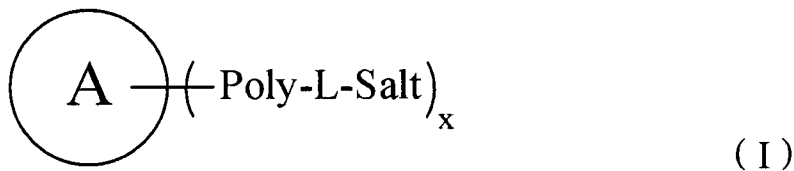
因此，目前的现状是，仍旧需要一种表面活性剂组合物，其可以克服现有技术存在的前述问题，并显示出与现有技术相比改善的界面活性和稳定性。

发明内容

本发明人在现有技术的基础上经过刻苦的研究，发现了一种新型的表面活性剂组合物，并进一步发现，通过使用该表面活性剂组合物来制造三次采油用驱油组合物（驱替液），就可以解决现有技术存在的前述问题，并由此完成了本发明。

具体而言，本发明涉及以下方面的内容。

1. 一种表面活性剂组合物，其特征在于，包括阳离子表面活性剂和阴离子-非离子表面活性剂，所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100（优选 1: 0.1-10），其中所述阳离子表面活性剂选自季铵盐和季胺碱中的至少一种，所述阴离子-非离子表面活性剂选自下式（I）所示的化合物中的至少一种，

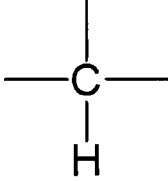
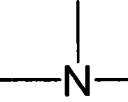


式（I）中，基团 A 选自任选取代的 x 价 C_{1-50} （优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20} ）直链或支链烷基、任选取代的 x 价 C_{5-50} （优选 C_{5-10} 或者 C_{5-8} ）单环或多环环烷基（优选 C_{5-7} 单环环烷基比如环己基）、任选取代的 x 价 C_{2-50} （优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20} ）直链或支链烯基、任选取代的 x 价 C_{6-50} （优选 C_{6-20} ）芳基和任选取代的 x 价 C_{3-50} （优选 C_{8-50} 或者 C_{8-20} ）直链或支链杂烷基；各基团 Poly 彼此相同或不同，各

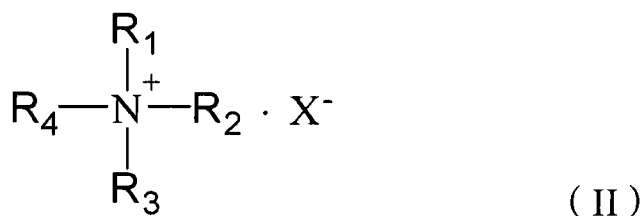
自独立地选自式 $\left(\text{O-Ru} \right)_y \text{O}-$ 代表的基团；各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基（优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链

或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); x 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 在各基团 Poly 5 之间, 各数值 y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 200 之间的任意数值 (优选 0 至 100 之间的任意数值), 前提是 x 个数值 y 之和大于 0 且不超过 200 (优选大于 0 且不超过 100); 在各基团 Poly 之间, 各基团 Ru 彼此相同或不同, 各自独立地选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基 (优选各自独立地选自 $-CH_2-CH_2-$ 和 $-CH_2-CH(CH_3)-$), 前提是在至少一个基团 Poly 10 中, 至少一部分基团 Ru 选自 C_{3-6} 直链或支链亚烷基 (优选 $-CH_2-CH(CH_3)-$); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$ 。

其中, 所述直链或支链杂烷基选自直链或支链烷基分子结构内部 15 的一个或多个基团 $-CH_2-$ 被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-NR'-$ (基团 R' 选自任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-10}) 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或 C_{5-7}) 单环或多环环烷基、任选取代的 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基) 之一的替代基团直接替代而获得的基团和直链或支链烷基分子结构内部的一个或多个基团

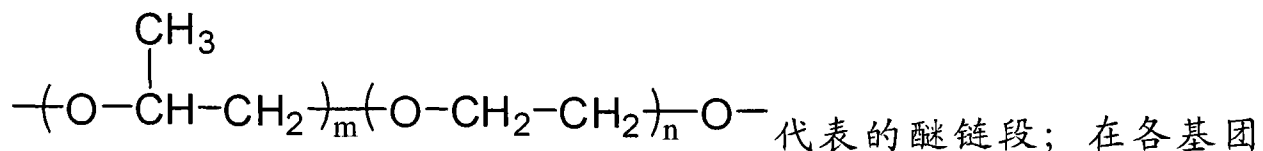
20  被替代基团  直接替代而获得的基团, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自氧代、羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

25 2. 前述任一方面所述的表面活性剂组合物, 其中所述阳离子表面活性剂选自下式 (II) 所示的化合物中的至少一种,



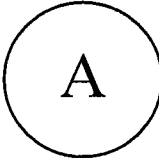
式(II)中,基团 N^+ 是季氮阳离子,基团 R_1 至 R_4 彼此相同或不同,各自独立地选自任选取代的 C_{1-50} (优选 C_{1-20}) 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-50} (优选 C_{5-10} 或者 C_{5-8}) 单环或多环环烷基 (优选 C_{5-7} 单环环烷基比如环己基)、任选取代的 C_{2-50} (优选 C_{2-20}) 直链或支链烯基、任选取代的 C_{6-50} (优选 C_{6-20}) 芳基和由式 $\text{L}_2 - \left(\text{O} - \text{Ru}' \right)_{y'} - \text{L}_1 -$ 代表的基团,前提是基团 R_1 至 R_4 中的至少一个选自任选取代的 C_{8-50} (优选 C_{8-20}) 直链或支链烷基和任选取代的 C_{8-50} (优选 C_{8-20}) 直链或支链烯基;基团 L_1 选自单键、 C_{1-10} 直链或支链亚烷基氧、 C_{2-10} 直链或支链亚烯基氧和 C_{6-10} 亚芳基氧 (优选各自独立地选自单键和 C_{1-5} 直链或支链亚烷基氧);数值 y' 是 0 至 200 之间的任意数值 (优选 0 至 100 之间的任意数值),不包括 0;各基团 Ru' 彼此相同或不同,各自独立地选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基 (优选各自独立地选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$);基团 L_2 选自氢、任选取代的 C_{1-10} (优选 C_{1-6}) 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-10} (优选 C_{2-6}) 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-10} 芳基;基团 X^- 选自卤素离子 (优选氟离子、氯离子、溴离子和碘离子,更优选氯离子) 和氢氧根离子 (OH^-),所述任选取代指的是任选被一个或多个选自 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

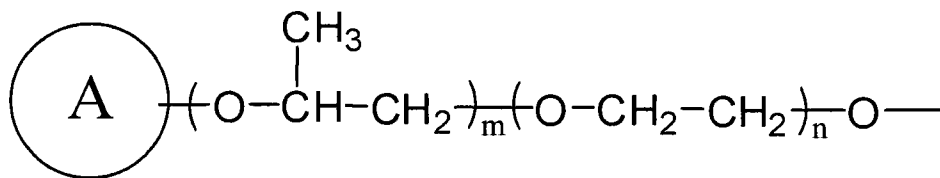
3. 前述任一方面所述的表面活性剂组合物,其中各基团 Poly 各自独立地或者至少一个基团 Poly 选自式



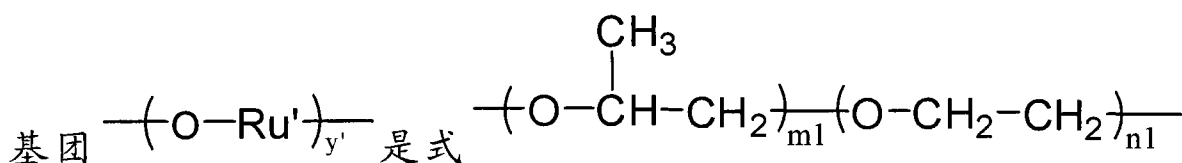
Poly 之间,各数值 m 彼此相同或不同,各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值,优选 0 至 50 之间的任意数值,前提是 x 个数值 m 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50);在各基团 Poly 之间,各数值 n 彼此相同或不同,各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值,

优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是 x 个数值 n 之和不超过 100 (优选不超过 50); 优选的是, x 个数值 n 之和大于 0, 和/或, 所述醚链段

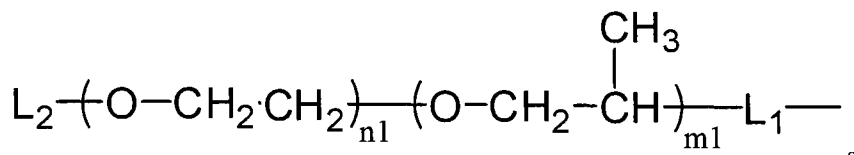
与基团  按照以下方式键合,



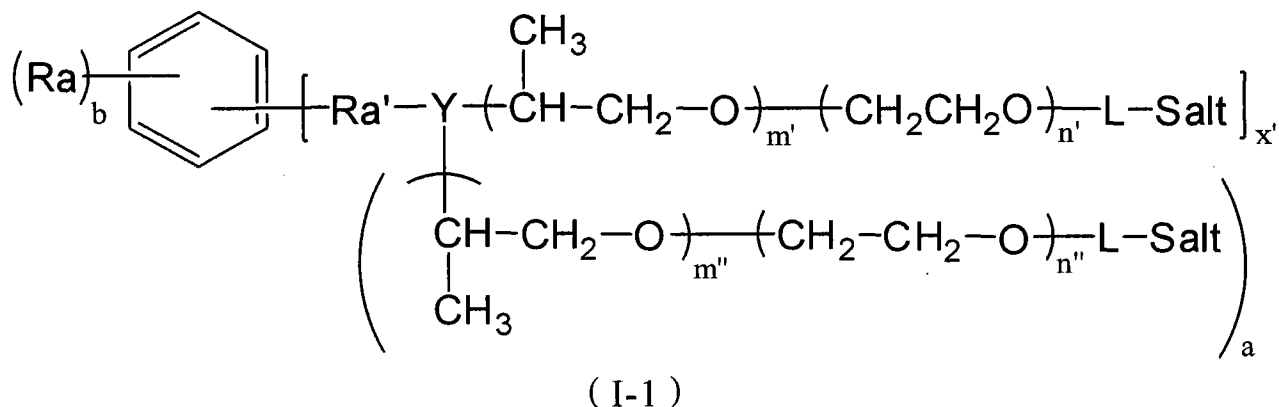
5 和/或



代表的醚链段; 数值 m1 选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值; 数值 n1 选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是数值 m1 与数值 n1 之和大于 0 且不超过 200 (优选不超过 100); 优选的是, 该醚链段与基团 L₂ 和基团 L₁ 按照以下

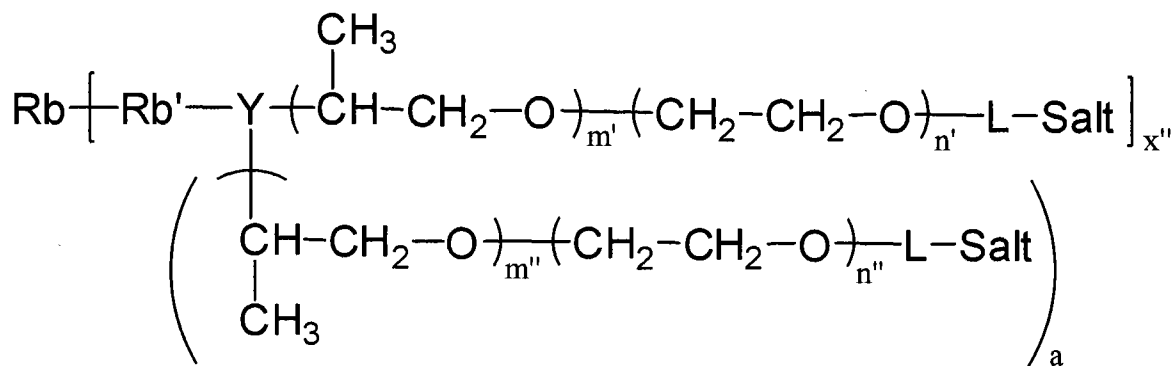


4. 前述任一方面所述的表面活性剂组合物, 其中所述阴离子-非离子表面活性剂选自下式 (I-1)、下式 (I-2)、下式 (I-3) 和下式 (I-4) 所示的化合物中的至少一种,



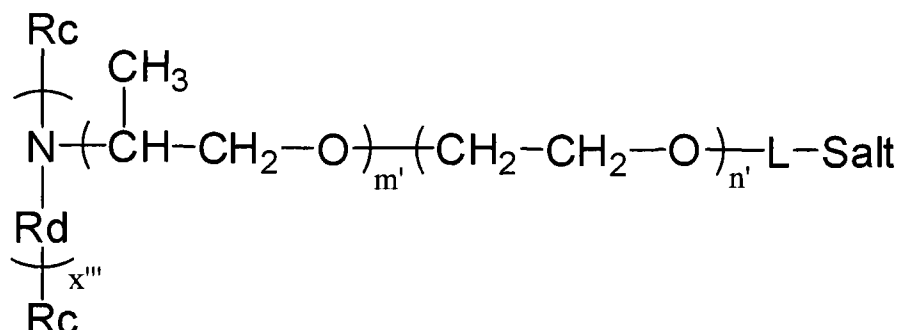
式 (I-1) 中, 各基团 Ra 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取

代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-10} 芳基, 优选任选取代的 C_{5-15} 直链或支链烷基和任选取代的 C_{6-10} 芳基; 各基团 Ra' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基, 优选各自独立地选自单键和任选取代的 C_{1-6} 直链或支链亚烷基; b 是 0 至 3 之间的任意整数, 优选 1; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O , 前提是当基团 Y 是 N 时, $a=1$, 当基团 Y 是 O 时, $a=0$; x' 是 1 至 6 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 与全部数值 m'' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 $Salt$ 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li 、 Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,



式 (I-2) 中, 基团 Rb 选自任选取代的 C₁₋₅₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基 (优选选自任选取代的 C₁₋₂₉ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₂₉ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₈ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₇ 单环环烷基 (比如环己基) 和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基); 各基团 Rb' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和羰基; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a=1, 当基团 Y 是 O 时, a=0; x'' 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 与全部数值 m'' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 -A⁻(M)_r⁺ 代表的基团, 其中基团 A⁻ 选自羧酸根 (COO⁻) 和磺酸根 (SO₃⁻), 前提是至少

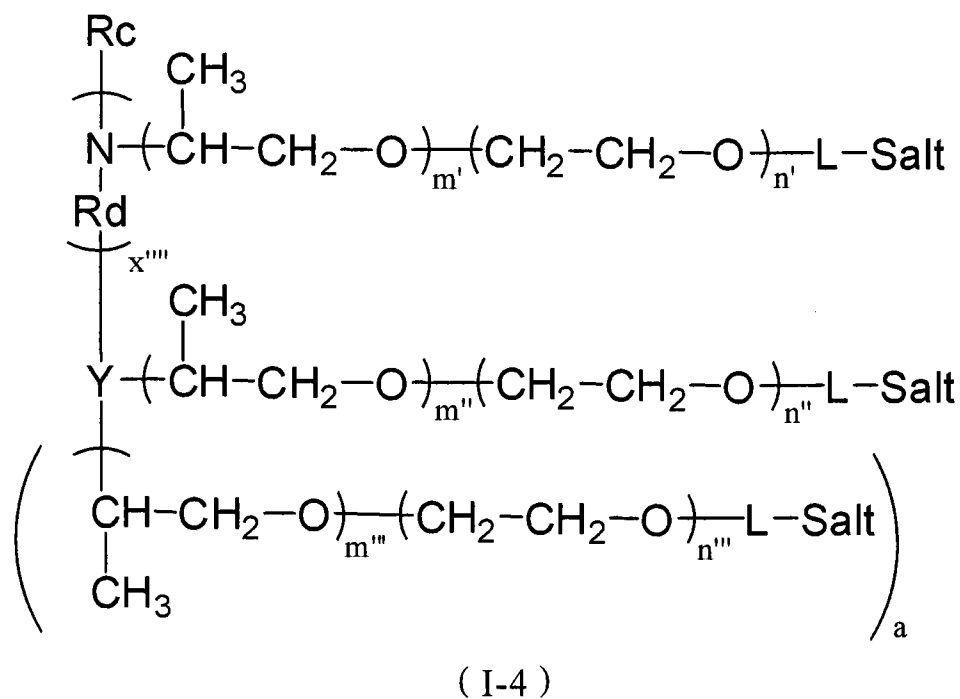
一个基团 A⁻是羧酸根(COO⁻); 基团 M 选自碱金属(优选 Li、Na 和 K)、碱土金属(优选 Mg 和 Ca)和铵根(NH₄); 当基团 M 为碱金属或铵根时, r=1; 当基团 M 为碱土金属时, r=0.5,



(I-3)

式 (I-3) 中, 各基团 Rc 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基羰基); 各基团 Rd 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基羰基); x''' 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自

任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,

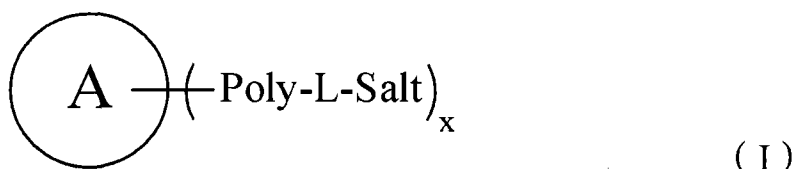


式 (I-4) 中, 基团 Rc 选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基); 各基团 Rd 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基); 基团 Y 是 N 或 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, $a=1$, 当

基团 Y 是 O 时, $a=0$; x''' 是 1 至 9 之间的任意整数 (优选 1 至 3 之间的任意整数, 更优选 1 或 2); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m''' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n''' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 、全部数值 m'' 与全部数值 m''' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 、全部数值 n'' 与全部数值 n''' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 、全部数值 n'' 与全部数值 n''' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,

其中, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

5. 一种表面活性剂组合物, 是通过混合阳离子表面活性剂与阴离子-非离子表面活性剂而制造的, 其中所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100 (优选 1: 0.1-10), 所述阳离子表面活性剂选自季铵盐和季胺碱中的至少一种, 所述阴离子-非离子表面活性剂选自下式 (I) 所示的化合物中的至少一种,



式 (I) 中, 各基团和数值如方面 1 所述定义。

6. 一种表面活性剂组合物的制造方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

- 5 步骤 (1): 使一种或多种带有一个或多个选自 -OH、-NH₂ 和 -NH- 的官能团的多官能化合物与一种或多种下式 (Y) 所示的烯化氧在碱性催化剂 (优选碱金属氢氧化物) 的存在下反应, 获得醚化产物, 其中至少一种式 (Y) 所示的烯化氧是环氧丙烷,



- 10 式 (Y) 中, 基团 Ru' 选自 C₂₋₆ 直链或支链亚烷基 (优选选自 -CH₂-CH₂- 和 -CH₂-CH(CH₃)-),

步骤 (2): 使所述醚化产物与一种或多种下式 (Z) 所示的化合物在碱性催化剂 (优选碱金属氢氧化物) 的存在下反应, 由此获得阴离子-非离子表面活性剂,

- 15 G-L-AS (Z)

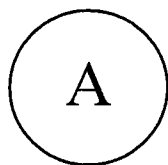
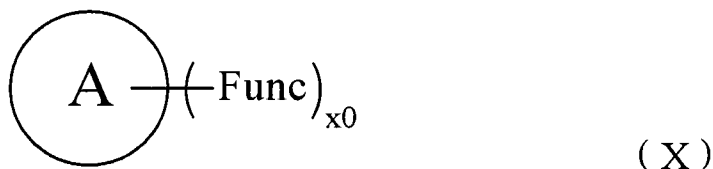
- 式 (Z) 中, 基团 G 选自卤素 (优选氟、氯、溴和碘, 更优选氯) 和羟基; 基团 L 选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基 (优选选自任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基); 基团 AS 选自由 -A⁻(M')_r⁺ 代表的基团; 基团 A⁻ 选自羧酸根 (COO⁻) 和磺酸根 (SO₃⁻); 基团 M' 选自氢、碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH₄); 当基团 M' 为氢、碱金属或铵根时, r=1; 当基团 M' 为碱土金属时, r=0.5, 其中在至少一种式 (Z) 所示的化合物中, 基团 A⁻ 是羧酸根 (COO⁻),

- 25 步骤 (3): 混合所述阴离子-非离子表面活性剂与选自季铵盐和季胺碱中的至少一种阳离子表面活性剂, 使所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100 (优选 1: 0.1-10), 获得所述表面活性剂组合物,

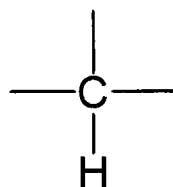
其中, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、C₁₋₂₀ (优

选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代。

7. 前述任一方面所述的制造方法, 其中所述多官能化合物选自下式 (X) 所示的化合物中的至少一种,



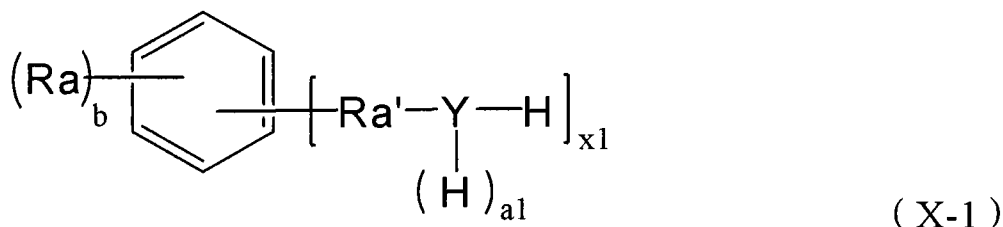
式 (X) 中, 基团 A 选自任选取代的 $x0$ 价 C₁₋₅₀ (优选 C₅₋₂₀ 或者 C₈₋₅₀ 或者 C₈₋₂₀) 直链或支链烷基、任选取代的 $x0$ 价 C₅₋₅₀ (优选 C₅₋₁₀ 或者 C₅₋₈) 单环或多环环烷基 (优选 C₅₋₇ 单环环烷基比如环己基)、任选取代的 $x0$ 价 C₂₋₅₀ (优选 C₅₋₂₀ 或者 C₈₋₅₀ 或者 C₈₋₂₀) 直链或支链烯基、任选取代的 $x0$ 价 C₆₋₅₀ (优选 C₆₋₂₀) 芳基和任选取代的 $x0$ 价 C₃₋₅₀ (优选 C₈₋₅₀ 或者 C₈₋₂₀) 直链或支链杂烷基; $x0$ 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 各基团 Func 彼此相同或不同, 各自独立地选自 -OH、-NH- 和 -NH₂, 所述直链或支链杂烷基选自直链或支链烷基分子结构内部的一个或多个基团 -CH₂- 被选自 -O-、-S- 和 -NR'- (基团 R' 选自任选取代的 C₁₋₂₀ (优选 C₁₋₁₀) 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或 C₅₋₇) 单环或多环环烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基) 之一的替代基团直接替代而获得的基团和直链或支链



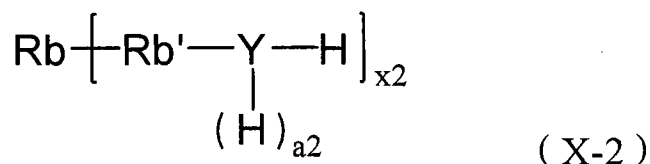
烷基分子结构内部的一个或多个基团 H 被替代基团 ---N--- 直接替代而获得的基团, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自氧化、羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代,

所述多官能化合物优选选自下式 (X-1) 所示的化合物、下式 (X-2)

所示的化合物、下式 (X-3) 所示的化合物和下式 (X-4) 所示的化合物中的至少一种,

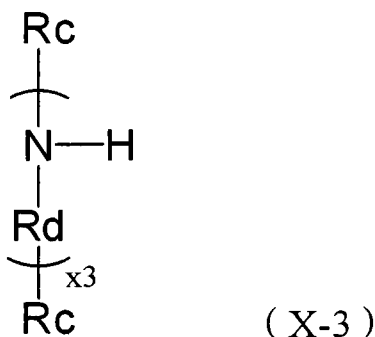


式 (X-1) 中, 各基团 Ra 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基, 优选任选取代的 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基; 各基团 Ra' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基, 优选各自独立地选自单键和任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基; b 是 0 至 3 之间的任意整数, 优选 1; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a₁=1, 当基团 Y 是 O 时, a₁=0; x₁ 是 1 至 6 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代,

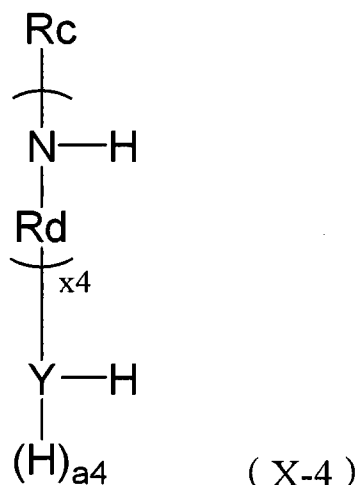


式 (X-2) 中, 基团 Rb 选自任选取代的 C₁₋₅₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基 (优选选自任选取代的 C₁₋₂₉ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₂₉ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₈ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₇ 单环环烷基 (比如环己基) 和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基); 各基团 Rb' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和羰基; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当

基团 Y 是 N 时, $a_2=1$, 当基团 Y 是 O 时, $a_2=0$; x_2 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代,



式 (X-3) 中, 各基团 Rc 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基); 各基团 Rd 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基); x_3 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代,



式 (X-4) 中, 基团 Rc 选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基羰基); 各基团 Rd 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基羰基); 基团 Y 是 N 或 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a₄=1, 当基团 Y 是 O 时, a₄=0; x₄ 是 1 至 9 之间的任意整数 (优选 1 至 3 之间的任意整数, 更优选 1 或 2), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代。

8. 前述任一方面所述的制造方法, 其中所述多官能化合物与所述烯化氧的摩尔比为 1: 0-200 (优选 1: 0-100), 但不包括 0; 所述多官能化合物与所述式 (Z) 所示的化合物的摩尔比为 1: 1-10 (优选 1: 1-3); 所述步骤 (1) 的反应条件包括: 反应温度为室温至 300℃ (优

选 100-200℃), 反应时间为 1-20 小时 (优选 1-10 小时); 所述步骤 (2) 的反应条件包括: 反应温度为室温至 200℃ (优选 50-150℃), 反应时间为 1-20 小时 (优选 1-10 小时)。

9. 前述任一方面所述的制造方法, 其中在使用多种式 (Y) 所示的烯化氧时, 使所述多官能化合物先与环氧丙烷反应。

10. 一种三次采油用驱油组合物, 其特征在于, 包含前述任一方面所述的表面活性剂组合物或者按照前述任一方面所述的制造方法制造的表面活性剂组合物, 以及水, 其中以所述三次采油用驱油组合物的总重量为 100wt% 计, 所述表面活性剂组合物的重量百分含量为 0.001-10wt%, 优选 0.005-5wt%, 更优选 0.02-1wt%, 进一步优选 0.02-0.5wt%, 更优选 0.02-0.35wt%。

11. 前述任一方面所述的三次采油用驱油组合物, 其中不包含无机碱。

12. 一种三次采油用驱油组合物的制造方法, 其特征在于, 使前述任一方面所述的表面活性剂组合物或者按照前述任一方面所述的制造方法制造的表面活性剂组合物至少与水混合, 其中以所述三次采油用驱油组合物的总重量为 100wt% 计, 所述表面活性剂组合物的重量百分含量为 0.001-10wt%, 优选 0.005-5wt%, 更优选 0.02-1wt%, 进一步优选 0.02-0.5wt%, 更优选 0.02-0.35wt%。

13. 一种三次采油方法, 其特征在于, 包括使用前述任一方面所述的表面活性剂组合物、按照前述任一方面所述的制造方法制造的表面活性剂组合物、前述任一方面所述的三次采油用驱油组合物或者按照前述任一方面所述的制造方法制造的三次采油用驱油组合物作为驱替液进行三次采油的步骤。

14. 前述任一方面所述的三次采油方法, 其中不使用无机碱。

技术效果

根据本发明的表面活性剂组合物, 显示出与现有技术相比显著改善的界面活性和稳定性。比如, 在该表面活性剂组合物的用量低至 0.01 ~ 0.05wt% 的条件下仍能与地下原油形成 10^{-3} - 10^{-4} 毫牛/米的超低界面张力。

根据本发明的三次采油用驱油组合物, 由于使用了本发明的表面

活性剂组合物作为表面活性剂组分，显示出与现有技术相比改善的驱油效率和洗油能力（比如对原油的洗油率可以超过 40%），可以显著提高原油采收率。

根据本发明的三次采油用驱油组合物，体系简单，不含有无机碱，
5 对地层和油井没有伤害，避免了设备和管道的腐蚀，并且不会造成破乳困难。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，
10 本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本
15 说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

20 在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过
25 的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

在本发明的上下文中，表述“卤素”指的是氟、氯、溴或碘。

在本发明的上下文中，所谓“直链或支链杂烷基”，指的是直链或支链烷基分子结构内部（不包括该烷基分子结构中主链或任何侧链的端部）的一个或多个（比如 1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）基
30 团-CH₂-被选自-O-、-S-和-NR'-之一的替代基团直接替代而获得的基团、或者直链或支链烷基分子结构内部（不包括该烷基分子结构中主链或任何侧链的端部）的一个或多个（比如 1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）

基团 $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$ 被替代基团 $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ 直接替代而获得的基团。作为所述

替代基团，优选 $-NR'$ - 或 $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ ，更优选 $-NR'$ -。在此，基团 R' 选自任
 选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-10} 单环或多环环烷基、
 任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-20} 芳基。作为所述
 5 C_{1-20} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{1-10} 直链或支链烷基或者 C_{1-6} 直
 链或支链烷基，具体比如甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-10} 单环或多环
 环烷基，比如可以举出 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环
 烷基，尤其是 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述
 C_{2-20} 直链或支链烯基，比如可以举出 C_{2-10} 直链或支链烯基，具体比如
 10 乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-20} 芳基，比如可以举出 C_{6-10}
 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述基团 R' ，优选 C_{1-20} 直链或支
 链烷基或者 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如甲基、乙基或者环己基。在此，
 所谓“任选取代”，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 4 个、1 至 3
 个、1 至 2 个或者 1 个）选自羟基、 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{5-10} 单环或
 15 多环环烷基、 C_{2-20} 直链或支链烯基和 C_{6-20} 芳基的取代基取代。作为所
 述 C_{1-20} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{5-15} 直链或支链烷基或者 C_{5-10}
 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-10} 单环或多环环
 烷基，比如可以举出 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环烷
 基，尤其是 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C_{2-20}
 20 直链或支链烯基，比如可以举出 C_{2-10} 直链或支链烯基，具体比如乙烯
 基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-20} 芳基，比如可以举出 C_{6-10} 芳
 基，具体比如苯基或者萘基。显然的是，从结构稳定性的角度而言，
 在存在多个时，这些替代基团之间并不直接键合。另外，虽然该直链

或支链烷基的碳原子数因为基团 $-CH_2-$ 或基团 $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$ 被替代而相应
 25 减少，但为了表述简便，依然用该替代之前所述直链或支链烷基的碳
 原子数指代所述直链或支链杂烷基的碳原子数。作为所述直链或支链

杂烷基，具体举例而言，C₄ 直链烷基比如 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ (图中箭头所指示的基团未处于分子结构内部，而是处于主链的端部) 被一个替代基团 -O- 直接替代将获得 $\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_3$ 或 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_3$ ，称之为 C₄ 直链杂烷基。或者，C₄ 支链烷

基比如 $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_3$ (图中箭头所指示的基团未处于分子结构内部，而是处于主链和侧链的端部) 被一个替代基团 -N< 直接替代将获得 $\text{---CH}_2\text{---N(CH}_3\text{)---CH}_3$ ，称之为 C₄ 支链杂烷基。根据本发明，作为所述直链或支链杂烷基，比如可以举出 C₃₋₅₀ 直链或支链杂烷基，具体比如 C₈₋₅₀ 直链或支链杂烷基、C₈₋₃₀ 直链或支链杂烷基或者 C₈₋₂₀ 直链或支链杂烷基。

在本说明书的上下文中，表达方式“数字+价+基团”或其类似用语指的是从该基团所对应的基础结构(比如链、环或其组合等)上除去该数字所代表的数量的氢原子后获得的基团，优选指的是从该结构所含的碳原子(优选饱和碳原子和/或非同一个碳原子)上除去该数字所代表的数量的氢原子后获得的基团。举例而言，“3 价直链或支链烷基”指的是从该直链或支链烷烃(即该直链或支链烷基所对应的基础链)上除去 3 个氢原子而获得的基团，而“2 价直链或支链杂烷基”则指的是从该直链或支链杂烷烃(优选从该杂烷烃所含的碳原子，或者更进一步，从非同一个碳原子)上除去 2 个氢原子而获得的基团。显然，表达方式“0 价+基团”代表所述基础结构，比如 0 价烷基指的是烷烃。

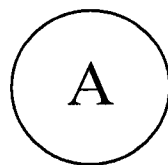
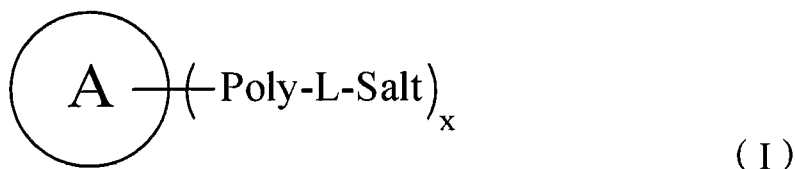
在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

根据本发明，涉及一种表面活性剂组合物，其包括阳离子表面活性剂和阴离子-非离子表面活性剂。

根据本发明，在所述表面活性剂组合物中，所述阳离子表面活性

剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比一般为 1: 0.01-100, 优选 1: 0.1-10。

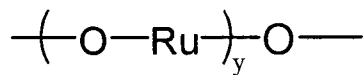
根据本发明, 所述阴离子-非离子表面活性剂是下式 (I) 所示的化合物。该化合物可以仅使用一种, 也可以两种或多种组合使用。



根据本发明, 在式 (I) 中, 基团 A 选自任选取代的 x 价 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 x 价 C_{5-50} 单环或多环环烷基、任选取代的 x 价 C_{2-50} 直链或支链烯基、任选取代的 x 价 C_{6-50} 芳基和任选取代的 x 价 C_{3-50} 直链或支链杂烷基。作为所述任选取代的 x 价 C_{1-50} 直链或支链烷基, 优选任选取代的 x 价 C_{5-20} 直链或支链烷基、 x 价 C_{8-50} 直链或支链烷基或者 x 价 C_{8-20} 直链或支链烷基。作为所述任选取代的 x 价 C_{5-50} 单环或多环环烷基, 比如可以举出任选取代的 x 价 C_{5-10} 单环或多环环烷基、任选取代的 x 价 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者任选取代的 x 价 C_{5-7} 单环或多环环烷基, 尤其是任选取代的 x 价 C_{5-7} 单环环烷基, 比如环己基。作为所述任选取代的 x 价 C_{2-50} 直链或支链烯基, 优选任选取代的 x 价 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 x 价 C_{8-50} 直链或支链烯基或者任选取代的 x 价 C_{8-20} 直链或支链烯基。作为所述任选取代的 x 价 C_{6-50} 芳基, 优选任选取代的 x 价 C_{6-20} 芳基, 比如苯基或者萘基。作为任选取代的 x 价 C_{3-50} 直链或支链杂烷基, 优选任选取代的 x 价 C_{8-50} 直链或支链杂烷基、任选取代的 x 价 C_{8-30} 直链或支链杂烷基或者任选取代的 x 价 C_{8-20} 直链或支链杂烷基。

根据本发明, 在式 (I) 中, 各基团 Poly 彼此相同或不同, 各自独立地是式 $\left(\text{O}-\text{Ru} \right)_y \text{O}-$ 代表的基团。

根据本发明, 在式 (I) 中, 在各基团 Poly 之间, 各数值 y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 200 之间的任意数值, 优选 0 至 100 之间的任意数值。此时, 所述数值 y 代表了单元 $-\text{O}-\text{Ru}-$ 在式



代表的基团中的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 y ，比如可以是 0、2.0、3.0、3.5、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5、50.5、55.2、60.0、75.5、80.5、85.0、90.5 或者 95.7 等。

- 5 根据本发明，在式 (I) 中，要求 x 个数值 y 之和（即在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{O}-\text{Ru}-$ 的总体平均数目）大于 0 且不超过 200，优选 x 个数值 y 之和大于 0 且不超过 100。鉴于此，在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中，必须含有（一定数量的）单元 $\text{O}-\text{Ru}-$ 。此时，在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元 $\text{O}-\text{Ru}-$ 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.5、2.0、10 3.0、3.5、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5、50.5、55.2、60.0、75.5、80.5、85.0、90.5 或者 95.7 等。

- 根据本发明，在式 (I) 中，在各基团 Poly 之间，各基团 Ru 彼此相同或不同，各自独立地选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基，优选 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、15 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或其组合，尤其是 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或者 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 与其他 C_{2-6} 直链或支链亚烷基的组合。

- 根据本发明，在式 (I) 中，在式 $\left(\text{O}-\text{Ru} \right)_y \text{O}-$ 代表的基团中，当基团 Ru 为选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基中的两种或多种时，各（不同的）单元 $\text{O}-\text{Ru}-$ 之间可以按照无规、（两或多）嵌段或者交替等方式以任意根据需要确定的比例相互键合，但这些单元的总平均数目为 y 。举例而言，当基团 Ru 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 与 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 的组合，20

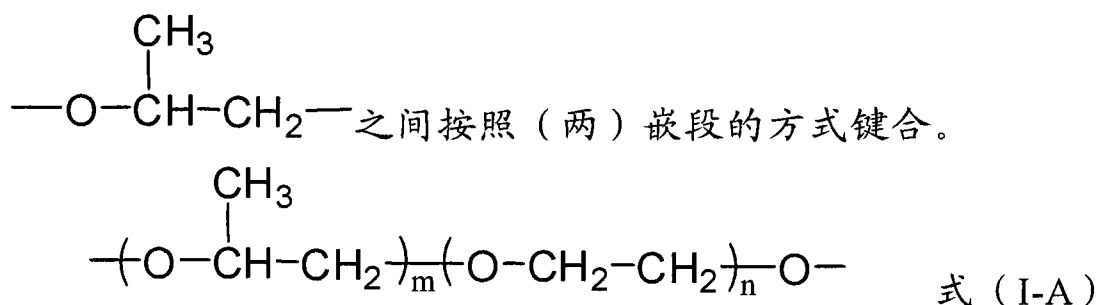
- 并且 y 为 2.2 时，单元 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 与单元 $-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ 之间可以按照（两或多）嵌段、交替或者无规等任意方式以任意根据需要确定的比例（比如二者之间的摩尔比可以为 1:99 至 99:1）相互键合，但这两种单元的总平均数目为 2.2。25

根据本发明，存在一个或多个基团 Poly，其中在至少一个基团 Poly（优选全部的基团 Poly）中，至少一部分（至少一定数量）基团 Ru 选自 C_{3-6} 直链或支链亚烷基（相应于非 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 单元），其

中优选-CH₂-CH(CH₃)- (相应于单元 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$), 由此使得该基团 Poly 包含 (一定数量, 其上限为 y) 非 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 单元

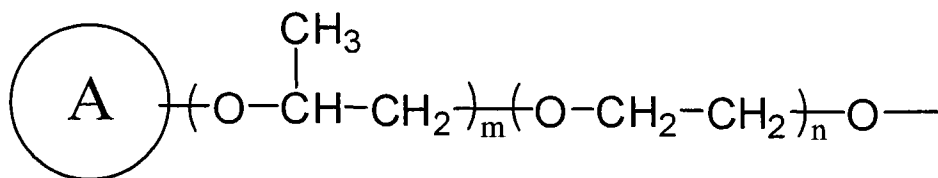
(比如单元 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$) 作为必要构成单元。

根据本发明的一个实施方式, 在式 (I) 中, 各基团 Poly 各自独立地或者至少一个基团 Poly 选自下式 (I-A) 代表的 (两嵌段) 醚链段。此时, 如式 (I-A) 所示, 单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 与单元



A

根据本发明的该实施方式, 优选的是, 所述醚链段与基团按照以下方式键合。



根据本发明的该实施方式, 在各基团 Poly 之间 (或者在该基团 Poly 中), 各数值 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 m 代表了单元

$\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$ 在式 (I-A) 中的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m, 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明的该实施方式, 在各基团 Poly 之间 (或者在该基团 Poly 中), 各数值 n 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意

数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n 代表了单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 在式 (I-A) 中的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

- 5 根据本发明的该实施方式, 在式 (I) 中, 当 x 个基团 Poly 均各自独立地选自式 (I-A) 代表的 (两嵌段) 醚链段时, 要求 x 个数值 m 之和 (即在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中, 单元

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—O—CH—CH}_2\text{—} \end{array}$ 的总体平均数目) 大于 0 且不超过 100, 优选大于 0 且不超过 50。鉴于此, 在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中,

- 10 必须含有 (一定数量的) 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—O—CH—CH}_2\text{—} \end{array}$ 。此时, 在式 (I) 所

示的化合物的整体分子结构中, 作为所述单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—O—CH—CH}_2\text{—} \end{array}$ 的总体平均数目, 比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

- 根据本发明的该实施方式, 在式 (I) 中, 当 x 个基团 Poly 均各自独立地选自式 (I-A) 代表的 (两嵌段) 醚链段时, 要求 x 个数值 n 之和 (即在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中, 单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的总体平均数目) 不超过 100, 优选不超过 50。鉴于此, 在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中, 任选含有 (一定数量的) 单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 。此时, 在式 (I) 所示的化合物
- 20 的整体分子结构中, 作为所述单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的总体平均数目, 比如可以是 0、0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 49.5 等。

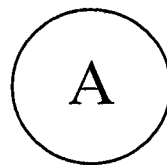
- 根据本发明的该实施方式, 优选的是, 在式 (I) 中, 当 x 个基团 Poly 均各自独立地选自式 (I-A) 代表的 (两嵌段) 醚链段时, x 个数值 n 之和 (即在式 (I) 所示的化合物的整体分子结构中, 单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的总体平均数目) 大于 0。鉴于此, 在式 (I) 所
- 25

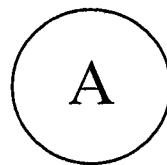
示的化合物的整体分子结构中，优选含有（一定数量的）单元
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 。此时，在式（I）所示的化合物的整体分子结构
 中，作为所述单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的总体平均数目，比如可以
 是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、
 5 35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式（I）中，各基团 L 彼此相同或不同，各自独立
 地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支
 链亚烯基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

根据本发明，在式（I）中，各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独
 立地选自由 $\text{—A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根（ COO^- ）和
 10 磺酸根（ SO_3^- ），基团 M 选自碱金属（优选 Li、Na 和 K）、碱土金属（优
 选 Mg 和 Ca）和铵根（ NH_4^+ ）；当基团 M 为碱金属或铵根时， $r=1$ ；当
 基团 M 为碱土金属时， $r=0.5$ 。

根据本发明，在式（I）中，取决于基团 Salt 的数目，基团 A^- 可以
 15 是一个，也可以是 x 个，其中至少一个基团 A^- 是羧酸根（ COO^- ）。鉴
 于此，在式（I）所示的化合物的整体分子结构中，必须存在至少一个
 羧酸根（ COO^- ）。



根据本发明，在式（I）中， x 代表基团  的价态值，是 1
 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4。

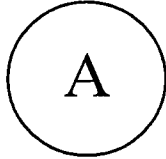
20 根据本发明，在式（I）中，在未明确另行定义的情况下，所谓任
 选取代，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3

个、1 至 2 个或者 1 个）选自氧代（即 ）、羟基、 C_{1-20} 直链或支链烷
 基、 C_{5-10} 单环或多环环烷基、 C_{2-20} 直链或支链烯基和 C_{6-20} 芳基的取代
 基取代。作为所述 C_{1-20} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{5-15} 直链或支
 25 链烷基或者 C_{5-10} 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-10}
 单环或多环环烷基，比如可以举出 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单
 环或多环环烷基，尤其是 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。
 作为所述 C_{2-20} 直链或支链烯基，比如可以举出 C_{2-10} 直链或支链烯基，

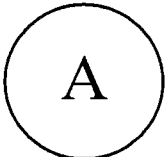
具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-20} 芳基，比如可以举出 C_{6-10} 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C_{5-15} 直链或支链烷基，更优选 C_{5-10} 直链或支链烷基或者甲基或者乙基。

- 5 根据本发明，在式 (I) 中，在存在氧代作为取代基时，优选至少有一个氧代取代基位于与 N 原子（如果有的话，比如直链或支链杂烷基所可能包含的 N 原子）直接键合的碳原子上，使所述碳原子呈现为

羰基（即 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ ）的形式，由此在式 (I) 所示的化合物的分子结构中引入羰基与 N 原子直接键合的结构（比如酰亚氨基）。另外，为了获得更好的耐水解稳定性或者化学稳定性，优选的是，至少一部分（优选全部）与 O 或 S 原子（如果有的话）直接键合的碳原子上不存在该氧代取代基，和/或，至少一部分（优选全部）处于链端（指的是分子链的自由端和/或待与其他原子键合的端部）位置的碳原子上不存在该氧代取代基，和/或，两个直接键合的碳原子不同时被氧代取代。通过如此，可以避免在式 (I) 所示的化合物的分子结构中引入酯基或者醛

- 15 基等化学活泼性或不稳定基团。具体举例而言，基团  为被氧

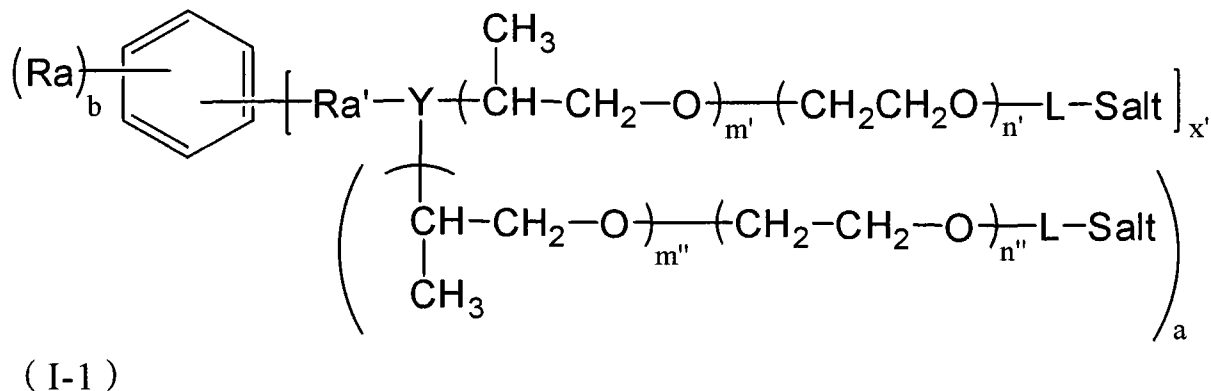
代取代基取代的 1 价直链烷基 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ （其包括两个处于链端位置的碳原子，如图中箭头所示）时，则该基团优选是

$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—}$ 。或者，基团  为被氧代取代基取代的 1 价

- 支链杂烷基 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_3$ （其包括三个处于链端位置的碳原子，如图中箭头所示，还包括三个与 N 原子直接键合的碳原子）
- 20

时, 则该基团优选是 $\text{---CH}_2\text{---C(=O)---N(CH}_3\text{)---CH}_3$ 。

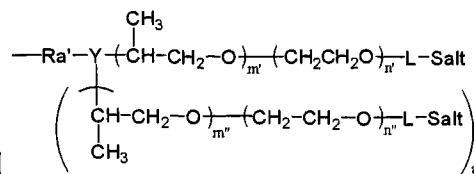
根据本发明的一个实施方式, 所述阴离子-非离子表面活性剂是下式 (I-1) 所示的化合物、下式 (I-2) 所示的化合物、下式 (I-3) 所示的化合物或者下式 (I-4) 所示的化合物。这些化合物可以仅使用一种, 也可以两种或多种组合使用。



根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各基团 Ra 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基, 优选任选取代的 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各基团 Ra' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基, 优选各自独立地选自单键和任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, b 是 0 至 3 之间的任意整数, 优选 1。



根据本发明, 在式 (I-1) 中, x' 代表基团的数目, 是 1 至 6 之间的任意整数, 优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4。显然的是, b+x'≤6。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a=1, 当基团 Y 是 O 时, a=0。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此

时, 所述数值 m' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n' 代表了单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此

时, 所述数值 m'' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m'' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n'' 代表了单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n'' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-1) 中, 要求全部 (即 x' 个) 数值 m' 与全部 (即 $x' \times a$ 个) 数值 m'' 之和 (即在式 (I-1) 所示的化合物的整体分子结

构中, 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的总体平均数目) 大于 0 且不超过 100, 优选大于 0 且不超过 50。鉴于此, 在式 (I-1) 所示的化合物的整体分

子结构中，必须含有（一定数量的）单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 。此时，在式（I-1）所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式（I-1）中，要求全部（即 x' 个）数值 n' 与全部（即 $x' \times a$ 个）数值 n'' 之和（即在式（I-1）所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目）不超过 100，优选不超过 50。作为所述单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

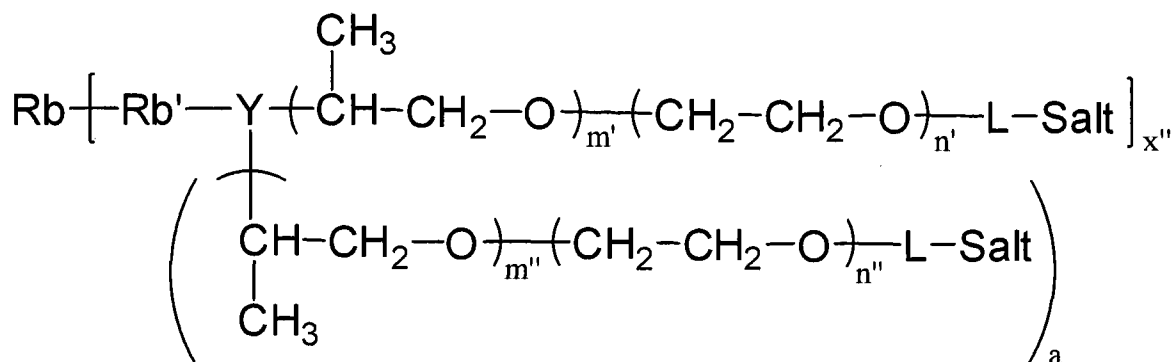
根据本发明的一个实施方式，优选的是，在式（I-1）中，全部（即 x' 个）数值 n' 与全部（即 $x' \times a$ 个）数值 n'' 之和（即在式（I-1）所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目）大于 0。鉴于此，在式（I-1）所示的化合物的整体分子结构中，优选含有（一定数量的）单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 。此时，在式（I-1）所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式（I-1）中，各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

根据本发明，在式（I-1）中，各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独立地选自由 $\text{---A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根（ COO^- ）和磺酸根（ SO_3^- ），基团 M 选自碱金属（优选 Li、Na 和 K）、碱土金属（优选 Mg 和 Ca）和铵根（ NH_4^+ ）。当基团 M 为碱金属或铵根时， $r=1$ ；当基团 M 为碱土金属时， $r=0.5$ 。

根据本发明，在式（I-1）中，取决于基团 Salt 的数目，基团 A^- 可

以是一个，也可以是多个，其中至少一个基团 A⁻是羧酸根 (COO⁻)。鉴于此，在式 (I-1) 所示的化合物的整体分子结构中，必须存在至少一个羧酸根 (COO⁻)。

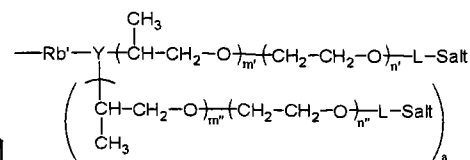


5 (I-2)

根据本发明，在式 (I-2) 中，基团 Rb 选自任选取代的 C₁₋₅₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基，优选选自任选取代的 C₁₋₂₉ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₂₉ 直链或支链烯基，更优选
10 选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₈ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基，更优选选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₇ 单环环烷基（比如环己基）和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基。

根据本发明，在式 (I-2) 中，各基团 Rb' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和羰基。
15

根据本发明，在式 (I-2) 中，各基团 Y 彼此相同或不同，各自独立地选自 N 和 O，前提是当基团 Y 是 N 时，a=1，当基团 Y 是 O 时，a=0。



根据本发明，在式 (I-2) 中，x'' 代表基团
20 的数目，是 1 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4。

根据本发明，在式 (I-2) 中，各数值 m' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此

时, 所述数值 m' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

5 根据本发明, 在式 (I-2) 中, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n' 代表了单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

10 根据本发明, 在式 (I-2) 中, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此

时, 所述数值 m'' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m'' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

15 根据本发明, 在式 (I-2) 中, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n'' 代表了单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n'' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-2) 中, 要求全部 (即 x'' 个) 数值 m' 与全部 (即 $x'' \times a$ 个) 数值 m'' 之和 (即在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子

结构中, 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的总体平均数目) 大于 0 且不超过 100, 优选大于 0 且不超过 50。鉴于此, 在式 (I-2) 所示的化合物的

25 整体分子结构中, 必须含有 (一定数量的) 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 。

此时，在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$$
 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

5 根据本发明，在式 (I-2) 中，要求全部 (即 x'' 个) 数值 n' 与全部 (即 $x'' \times a$ 个) 数值 n'' 之和 (即在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目) 不超过 100，优选不超过 50。作为所述单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、
10 35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

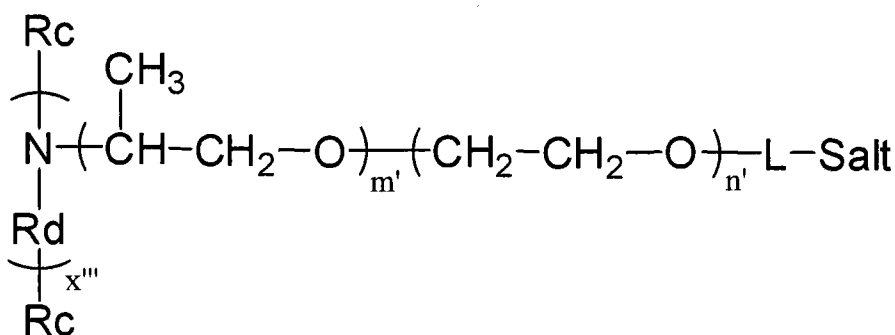
根据本发明的一个实施方式，优选的是，在式 (I-2) 中，全部 (即 x'' 个) 数值 n' 与全部 (即 $x'' \times a$ 个) 数值 n'' 之和 (即在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目) 大于 0。鉴于此，在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，优选
15 含有 (一定数量的) 单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 。此时，在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式 (I-2) 中，各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

根据本发明，在式 (I-2) 中，各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独立地选自由 $\text{—A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-)，基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属
25 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4)。当基团 M 为碱金属或铵根时， $r=1$ ；当基团 M 为碱土金属时， $r=0.5$ 。

根据本发明，在式 (I-2) 中，取决于基团 Salt 的数目，基团 A^- 可以是一个，也可以是多个，其中至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-)。鉴于此，在式 (I-2) 所示的化合物的整体分子结构中，必须存在至少

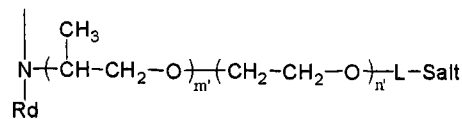
一个羧酸根 (COO^-)。



(I-3)

根据本发明，在式 (I-3) 中，各基团 Rc 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基，更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基。

根据本发明，在式 (I-3) 中，各基团 Rd 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基。



根据本发明，在式 (I-3) 中， x''' 代表单元的数目，是 1 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4。

根据本发明，在式 (I-3) 中，各数值 m' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此

时, 所述数值 m' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

5 根据本发明, 在式 (I-3) 中, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值。此时, 所述数值 n' 代表了单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 n' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

10 根据本发明, 在式 (I-3) 中, 要求全部 (即 x''' 个) 数值 m' 之和 (即

在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的总体平均数目) 大于 0 且不超过 100, 优选大于 0 且不超过 50。鉴于此, 在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 必须含有 (一定

数量的) 单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 。此时, 在式 (I-3) 所示的化合物

15 的整体分子结构中, 作为所述单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \end{array}$ 的总体平均数目, 比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-3) 中, 要求全部 (即 x''' 个) 数值 n' 之和 (即在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目) 不超过 100, 优选不超过 50。作为所述单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目, 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

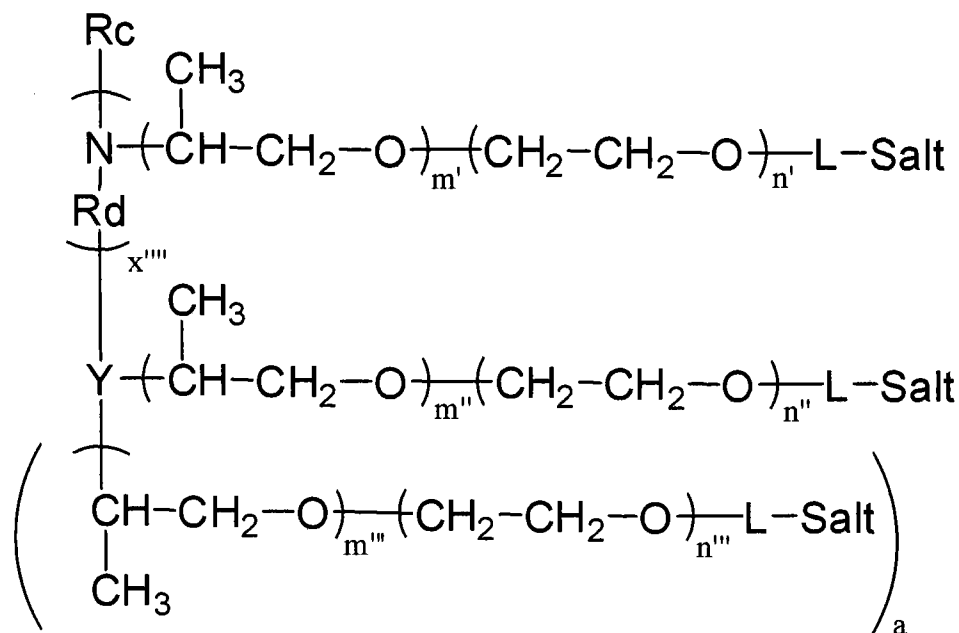
根据本发明的一个实施方式, 优选的是, 在式 (I-3) 中, 全部 (即 25 x''' 个) 数值 n' 之和 (即在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中,

单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目) 大于 0。鉴于此, 在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 优选含有 (一定数量的) 单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 。此时, 在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 作为所述单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的总体平均数目, 比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明, 在式 (I-3) 中, 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基, 优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

根据本发明, 在式 (I-3) 中, 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $\text{—A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4)。当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$ 。

根据本发明, 在式 (I-3) 中, 取决于基团 Salt 的数目, 基团 A^- 可以是一个, 也可以是多个, 其中至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-)。鉴于此, 在式 (I-3) 所示的化合物的整体分子结构中, 必须存在至少一个羧酸根 (COO^-)。



(I-4)

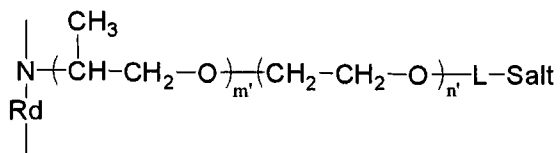
根据本发明, 在式 (I-4) 中, 基团 Rc 选自任选取代的 C_{1-20} 直链

或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基，更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基。

根据本发明，在式(I-4)中，各基团Rd彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的C₁₋₁₀直链或支链亚烷基、任选取代的C₂₋₁₀直链或支链亚烯基、任选取代的C₁₋₁₀直链或支链亚烷基羰基、任选取代的C₂₋₁₀直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基C₁₋₁₀直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基C₂₋₁₀直链或支链亚烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的C₁₋₅直链或支链亚烷基和任选取代的C₁₋₅直链或支链亚烷基羰基。

15 根据本发明，在式(I-4)中，基团Y是N或O，前提是当基团Y是N时，a=1，当基团Y是O时，a=0。

根据本发明，在式（I-4）中， x^{III} 代表单元



的数目，是 1 至 9 之间的任意整数，

优选 1 至 3 之间的任意整数，更优选 1 或 2。

20 根据本发明，在式(I-4)中，各数值 m'彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此



时, 所述数值 m' 代表了单元 $\text{—CH—CH}_2\text{—O—}$ 的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 m' , 比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式(I-4)中，各数值 n'彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此时，所述数值 n'代表了单元 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ 的平均数目，因此可以

是非整数。作为所述数值 n' ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式 (I-4) 中，各数值 m'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此

5 时，所述数值 m'' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 m'' ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

10 根据本发明，在式 (I-4) 中，各数值 n'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此时，所述数值 n'' 代表了单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 n'' ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

15 根据本发明，在式 (I-4) 中，各数值 m''' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此

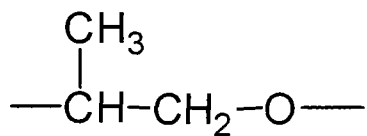
时，所述数值 m''' 代表了单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 m''' ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

20 根据本发明，在式 (I-4) 中，各数值 n''' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此时，所述数值 n''' 代表了单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 n''' ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

25 根据本发明，在式 (I-4) 中，要求全部 (x''' 个) 数值 m' 、全部 (1 个) 数值 m'' 与全部 (a 个) 数值 m''' 之和 (即在式 (I-4) 所示的化合物

的整体分子结构中，单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的总体平均数目) 大于 0

且不超过 100，优选大于 0 且不超过 50。鉴于此，在式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中，必须含有（一定数量的）单元



此时，在式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结

构中，作为所述单元 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$ 的总体平均数目，比如可以是

5 0.1、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式 (I-4) 中，要求全部 (x''' 个) 数值 n' 、全部 (1 个) 数值 n'' 与全部 (a 个) 数值 n''' 之和（即在式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目）不超过

10 100，优选不超过 50。作为所述单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明的一个实施方式，优选的是，在式 (I-4) 中，全部 (x''' 个) 数值 n' 、全部 (1 个) 数值 n'' 与全部 (a 个) 数值 n''' 之和（即在式

15 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中，单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目）大于 0。鉴于此，在式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中，优选含有（一定数量的）单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 。此时，在

式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中，作为所述单元 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 的总体平均数目，比如可以是 0.1、0.5、1.2、2.0、

20 2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明，在式 (I-4) 中，各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

25 根据本发明，在式 (I-4) 中，各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独立地选自由 $\text{---A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-)，基团 M 选自碱金属（优选 Li、Na 和 K）、碱土金属（优选 Mg 和 Ca）和铵根 (NH_4)。当基团 M 为碱金属或铵根时， $r=1$ ；

当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$ 。

根据本发明, 在式 (I-4) 中, 取决于基团 Salt 的数目, 基团 A⁻可以是一个, 也可以是多个, 其中至少一个基团 A⁻是羧酸根 (COO⁻)。鉴于此, 在式 (I-4) 所示的化合物的整体分子结构中, 必须存在至少一个羧酸根 (COO⁻)。

根据本发明, 在式 (I-1)、式 (I-2)、式 (I-3) 和式 (I-4) 中, 所谓任选取代, 指的是任选被一个或多个 (比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个) 选自羟基、C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。

作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基, 比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基, 或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基, 比如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基, 尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基, 具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基, 比如可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基, 具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基, 比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基, 具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基, 优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基, 更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基或者甲基或者乙基。

根据本发明, 作为所述阴离子-非离子表面活性剂或者所述式 (I) 所示的化合物, 可以直接使用市售的产品, 也可以按照常规的方法进行制造, 比如可以举出包括如下步骤 (1) 和 (2) 的制造方法。

步骤 (1): 使一种或多种带有一个或多个选自 -OH、-NH₂ 和 -NH- 的官能团的多官能化合物与一种或多种下式 (Y) 所示的烯化氧在碱性催化剂的存在下反应, 获得醚化产物。



根据本发明, 在式 (Y) 中, 基团 Ru' 选自 C₂₋₆ 直链或支链亚烷基, 其中优选 -CH₂-CH₂- 和 / 或 -CH₂-CH(CH₃)-, 更优选 -CH₂-CH₂- 与 -CH₂-CH(CH₃)- 的组合。

根据本发明, 在步骤 (1) 中, 作为所述式 (Y) 所示的烯化氧, 比如可以举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧己烷等。这些烯化氧可以仅使用一种, 也可以两种或多种组合使用, 比如环氧丙烷与

环氧乙烷的组合。

根据本发明，使用一种或多种所述式(Y)所示的烯化氧，其中至少一种烯化氧是环氧丙烷。该环氧丙烷可以根据需要与其他式(Y)所示的烯化氧(尤其是环氧乙烷)组合使用。在组合使用时，环氧丙烷与其他式(Y)所示的烯化氧(尤其是环氧乙烷)的摩尔比比如可以是1:0.1-10，但并不限于此。

根据本发明，在步骤(1)中，作为所述碱性催化剂，可以直接使用现有技术为此目的而常规使用的任何碱性催化剂，其中优选碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钠或者氢氧化钾。这些碱性催化剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

根据本发明，在步骤(1)中，作为所述碱性催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，但一般使得所述多官能化合物与所述碱性催化剂的摩尔比达到1:0.001-10，优选达到1:0.001-5。

根据本发明，在步骤(1)中，所述多官能化合物与所述烯化氧的摩尔比一般为1:0-200，优选1:0-100，但不包括0，更优选1:0.1-50。

根据本发明，在步骤(1)中，反应温度一般为室温至300℃，优选100-200℃，反应时间一般为1-20小时，优选1-10小时，而反应压力可以是任何适合该反应进行的压力，比如常压。

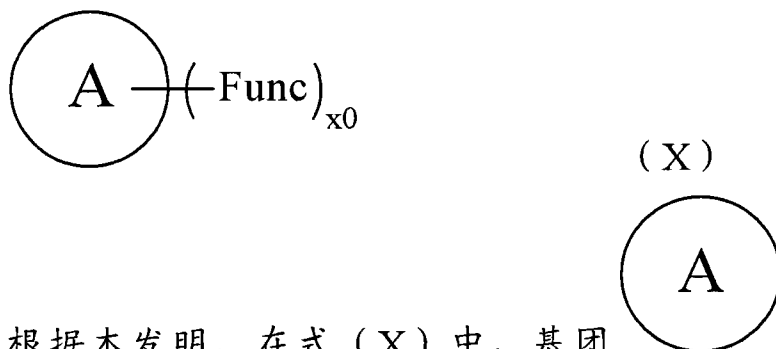
根据本发明的一个优选实施方式，在步骤(1)中，作为所述式(Y)所示的烯化氧，如果两种以上(其中至少包括环氧丙烷)组合使用时，使所述多官能化合物先与(至少一部分量或者全部量的)环氧丙烷反应，然后(优选在与所述环氧丙烷的反应至少部分或者完全结束之后)再与其他的烯化氧(比如环氧乙烷)反应。

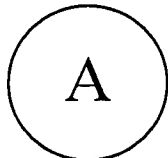
根据本发明，在步骤(1)结束之后，所获得的反应产物混合物可以直接作为醚化产物进行随后的步骤(2)，而不需要经过任何的分离或纯化。

根据本发明，在步骤(1)中，作为所述多官能化合物，可以使用任何带有一个或多个(比如1至10个，优选1至4个，比如2、3或者4个)选自-OH、-NH₂和-NH-的官能团的化合物，并没有特别的限定。这些官能团由于含有活泼氢，因此可以使烯化氧发生开环(聚合)反应，由此在该多官能化合物的分子结构中引入(聚)醚链段。这些多官能化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。另外，

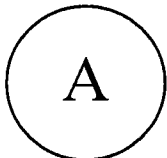
这些多官能化合物可以直接使用市售产品，也可以按照任何已知的方法进行制造。

根据本发明，在步骤(1)中，作为所述多官能化合物，具体比如可以举出下式(X)所示的化合物。这些化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

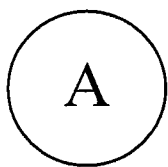


根据本发明，在式(X)中，基团  选自任选取代的 $x0$ 价 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 $x0$ 价 C_{5-50} 单环或多环环烷基、任选取代的 $x0$ 价 C_{2-50} 直链或支链烯基、任选取代的 $x0$ 价 C_{6-50} 芳基和任选取代的 $x0$ 价 C_{3-50} 直链或支链杂烷基。作为所述任选取代的 $x0$ 价 C_{1-50} 直链或支链烷基，优选任选取代的 $x0$ 价 C_{5-20} 直链或支链烷基、 $x0$ 价 C_{8-50} 直链或支链烷基或者 $x0$ 价 C_{8-20} 直链或支链烷基。作为所述任选取代的 $x0$ 价 C_{5-50} 单环或多环环烷基，比如可以举出任选取代的 $x0$ 价 C_{5-10} 单环或多环环烷基、任选取代的 $x0$ 价 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者任选取代的 $x0$ 价 C_{5-7} 单环或多环环烷基，尤其是任选取代的 $x0$ 价 C_{5-7} 单环环烷基。作为所述任选取代的 $x0$ 价 C_{2-50} 直链或支链烯基，优选任选取代的 $x0$ 价 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 $x0$ 价 C_{8-50} 直链或支链烯基或者任选取代的 $x0$ 价 C_{8-20} 直链或支链烯基。作为所述任选取代的 $x0$ 价 C_{6-50} 芳基，优选任选取代的 $x0$ 价 C_{6-20} 芳基。作为任选取代的 $x0$ 价 C_{3-50} 直链或支链杂烷基，优选任选取代的 $x0$ 价 C_{8-50} 直链或支链杂烷基或者任选取代的 $x0$ 价 C_{8-20} 直链或支链杂烷基。

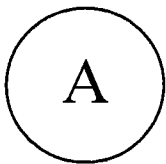
根据本发明，在式(X)中，各基团 Func 彼此相同或不同，各自独立地选自 -OH、-NH- 和 -NH₂，优选各自独立地选自 -OH 和 -NH₂。

根据本发明，在式(X)中， $x0$ 一般代表基团  的价态值，是 1 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3

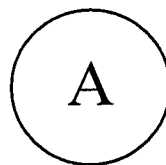
或者 4。但是，技术人员可以理解的是，当基团 Func 为 -NH- 时，基团



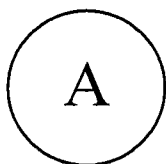
被该 -NH- 在任意（可以接受的）位置处中断。此时，x0（或其至少一部分，这取决于 -NH- 的数目）代表该中断的次数，而不代表



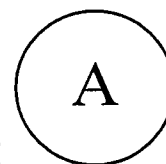
基团的价态值（其价态值最低可能为 0，比如 x0 个基团 Func



5 均为 -NH- 时）。当存在多个 -NH- 时，基团被这些 -NH- 在任意（可以接受的）位置处相应多次中断。这里所谓的中断，指的是该 -NH-

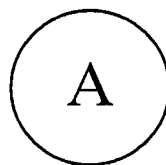


向基团的分子结构内部插入，而不处于其分子结构中主链或任何侧链的端部。优选的是，各 -NH- 之间不直接键合。具体举例而言，



当基团 Func 为 -NH-，x0 为 1（中断次数为 1），而基团为 C₄

10 直链烷烃（即 0 价 C₄ 直链烷基）即 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ （图中箭头所指示的位置是分子结构中主链的端部）时，式（X）所示的化合物可能是 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ 。

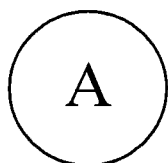


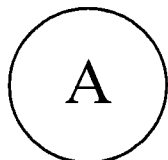
根据本发明，在式（X）中，在基团的定义中，所谓任选取代，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、

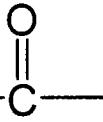
15 1 至 2 个或者 1 个）选自氧代（即 $\text{O}=\text{C}$ ）、羟基、C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基，比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷

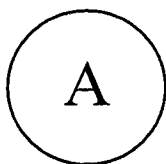
基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基，比如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基，尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基，比如可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基，比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。

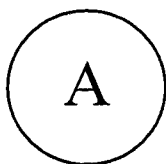
根据本发明的一个实施方式（称为实施方式 A），在式（X）中，

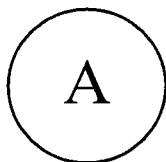


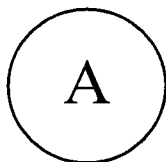
在基团  的定义中，在存在氧代作为取代基时，优选至少有一个氧代取代基位于与 N 原子（如果有的话，比如直链或支链杂烷基所可能包含的 N 原子）直接键合的碳原子上，使所述碳原子呈现为羰基

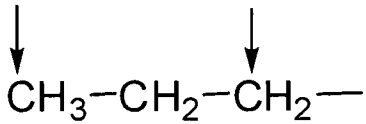
（即 ）的形式，由此在式（X）所示的化合物的分子结构中引入羰基与 N 原子直接键合的结构（比如酰亚氨基）。另外，为了更好的耐水解稳定性或者化学稳定性，优选的是，至少一部分（优选全部）与 O 或 S 原子（如果有的话）直接键合的碳原子上不存在该氧代取代基，和/或，至少一部分（优选全部）处于链端（指的是分子链的自由端和/或待与其他原子键合的端部）位置的碳原子（如果基团 Func

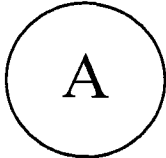


是 -NH- 或者 -NH₂，基团  中与该基团 Func 直接键合的链端碳原子除外，见下文的实施方式 B）上不存在该氧代取代基，和/或，两个直接键合的碳原子不同时被氧代取代。通过如此，可以避免在式（X）所示的化合物的分子结构中引入酯基或者醛基等化学活泼性或不稳定

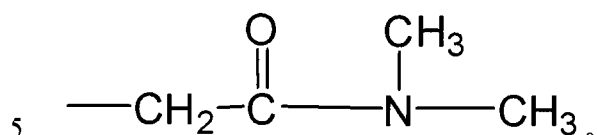


基团。具体举例而言，基团  为被氧代取代基取代的 1 价直链

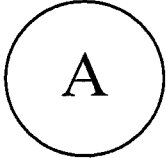
烷基 （其包括两个处于链端位置的碳原子，如图中

箭头所示)时,则该基团优选是 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 。或者,基团 

为被氧代取代基取代的 1 价支链杂烷基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$ (其包括三个处于链端位置的碳原子,如图中箭头所示,还包括三个与 N 原子直接键合的碳原子)时,则该基团优选是



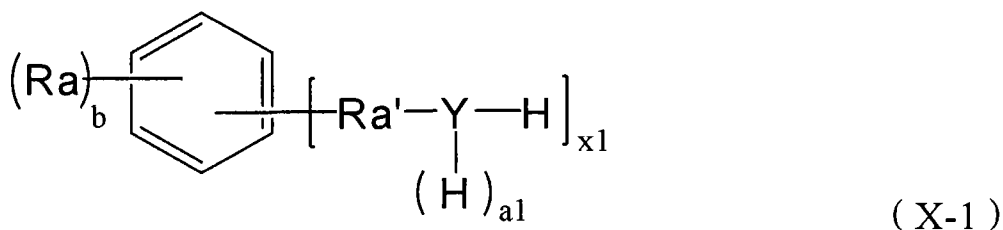
根据本发明的一个实施方式(称为实施方式 B),当基团 Func 是 -NH-或者-NH₂ 时,在式(X)中,在存在氧代作为取代基时,优选至少有一个氧代取代基位于与该基团 Func 直接键合的碳原子上,或者,与该基团 Func 直接键合的碳原子中的至少一个上存在氧代取代基,由此在所述式(X)所示的化合物中引入羰基与 N 原子直接键合的结构

(比如酰氨基)。具体举例而言,基团  为被氧代取代基取代的 1 价直链烷基 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,基团 Func 是-NH₂ 时,式(X)所

示的化合物除了实施方式 A 所优选的 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 之外,还可

以是 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 。

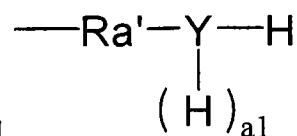
15 根据本发明,在步骤(1)中,作为所述多官能化合物,具体比如可以举出下式(X-1)所示的化合物、下式(X-2)所示的化合物、下式(X-3)所示的化合物和下式(X-4)所示的化合物。这些化合物可以仅使用一种,也可以两种或多种组合使用。



根据本发明，在式 (X-1) 中，各基团 Ra 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基，优选任选取代的 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基。

根据本发明，在式 (X-1) 中，各基团 Ra' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基，优选各自独立地选自单键和任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基。

根据本发明，在式 (X-1) 中，b 是 0 至 3 之间的任意整数，优选 1。

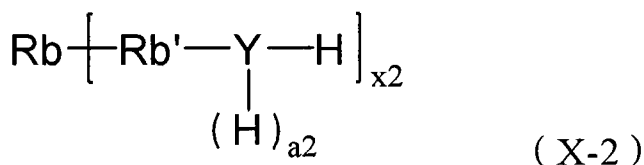


根据本发明，在式 (X-1) 中，x₁ 代表基团 $\begin{array}{c} \text{---Ra}'\text{---Y---H} \\ | \\ \text{(H)}_{a1} \end{array}$ 的数目，是 1 至 6 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4。显然的是，b+x₁≤6。

根据本发明，在式 (X-1) 中，各基团 Y 彼此相同或不同，各自独立地选自 N 和 O，前提是当基团 Y 是 N 时，a₁=1，当基团 Y 是 O 时，a₁=0。

根据本发明，在式 (X-1) 中，所谓任选取代，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）选自羟基、C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基，比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基，比如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基，尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基，比如可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基

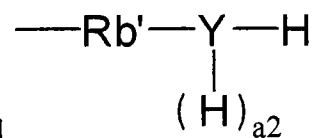
等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基，比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。



- 5 根据本发明，在式 (X-2) 中，基团 Rb 选自任选取代的 C₁₋₅₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基，优选选自任选取代的 C₁₋₂₉ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₂₉ 直链或支链烯基，更优选选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₈ 单环或多环环
10 烷基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基，更优选选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₇ 单环环烷基（比如环己基）和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基。

根据本发明，在式 (X-2) 中，各基团 Rb' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和羰基。

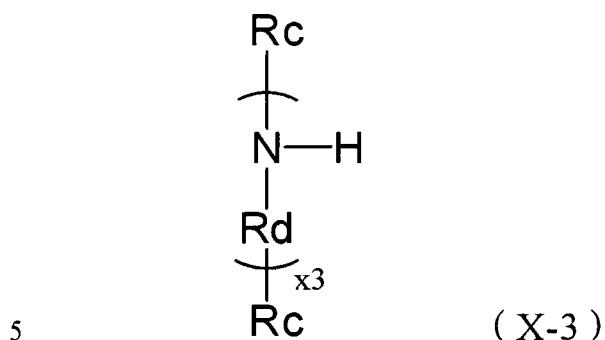
- 15 根据本发明，在式 (X-2) 中，各基团 Y 彼此相同或不同，各自独立地选自 N 和 O，前提是当基团 Y 是 N 时，a₂=1，当基团 Y 是 O 时，a₂=0。



- 根据本发明，在式 (X-2) 中，x₂ 代表基团 $\text{---Rb}' - \underset{\underset{(\text{H})_{a2}}{|}}{\text{Y}} - \text{H}$ 的数目，是 1 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、
20 3 或者 4。

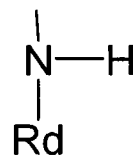
- 根据本发明，在式 (X-2) 中，所谓任选取代，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）选自羟基、C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基，
25 比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基，比如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基，尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基，比如

可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基，比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。



根据本发明，在式 (X-3) 中，各基团 Rc 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基羰基，更优选各自独立地选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基羰基。

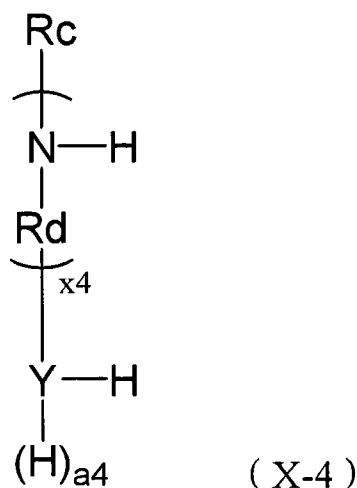
根据本发明，在式 (X-3) 中，各基团 Rd 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基和任选取代的 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基羰基。



根据本发明，在式 (X-3) 中，x3 代表单元 $\begin{array}{c} | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{Rd} \end{array}$ 的数目，是 1 至 10 之间的任意整数，优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4。

根据本发明，在式 (X-3) 中，所谓任选取代，指的是任选被一个

或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）选自羟基、C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基，比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基，比如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基，尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基，比如可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基，比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。

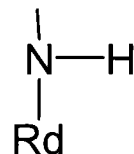


根据本发明，在式 (X-4) 中，基团 Rc 选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基羰基，优选各自独立地选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基羰基，更优选各自独立地选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基羰基。

根据本发明，在式 (X-4) 中，各基团 Rd 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基

羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基, 优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基。

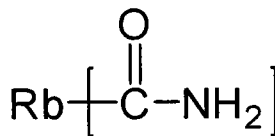
根据本发明, 在式 (X-4) 中, 基团 Y 是 N 或 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, $a_4=1$, 当基团 Y 是 O 时, $a_4=0$ 。



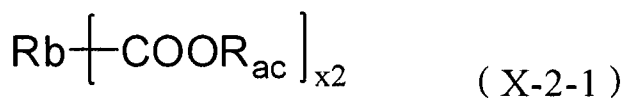
根据本发明, 在式 (X-4) 中, x_4 代表单元 $\begin{array}{c} | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{Rd} \end{array}$ 的数目, 是 1 至 9 之间的任意整数, 优选 1 至 3 之间的任意整数, 更优选 1 或 2。

根据本发明, 在式 (X-4) 中, 所谓任选取代, 指的是任选被一个或多个 (比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个) 选自羟基、 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{5-10} 单环或多环环烷基、 C_{2-20} 直链或支链烯基和 C_{6-20} 芳基的取代基取代。作为所述 C_{1-20} 直链或支链烷基, 比如可以举出 C_{5-15} 直链或支链烷基或者 C_{5-10} 直链或支链烷基, 或者甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-10} 单环或多环环烷基, 比如可以举出 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环烷基, 尤其是 C_{5-7} 单环环烷基, 具体比如环戊基或环己基。作为所述 C_{2-20} 直链或支链烯基, 比如可以举出 C_{2-10} 直链或支链烯基, 具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-20} 芳基, 比如可以举出 C_{6-10} 芳基, 具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基, 优选 C_{5-15} 直链或支链烷基, 更优选 C_{5-10} 直链或支链烷基, 或者甲基或者乙基。

根据本发明, 作为前述的多官能化合物、式 (X) 所示的化合物、式 (X-1) 所示的化合物、式 (X-2) 所示的化合物、式 (X-3) 所示的化合物和式 (X-4) 所示的化合物等, 可以直接使用市售的产品, 也可以通过本领域已知的任何方法进行制造。举例而言, 作为所述式 (X-2)



所示的化合物 (其中, $Y=N$, Rb' 为羰基), 即通过使下式 (X-2-1) 所示的化合物 (式中, 基团 Rb 和数值 x_2 与式 (X-2) 中的定义相同, 基团 R_{ac} 是 H 或 C_{1-4} 直链或支链烷基) 与酰胺化剂 (比如二异丙醇胺) 在碱性催化剂的存在下反应而获得 (称为酰胺化步骤)。



根据本发明，该酰胺化步骤可以按照本领域已知的任何方式进行，但反应温度一般为 100-200℃，反应时间一般为 1-10 小时，反应压力可以是常压或者任何适宜该反应进行的压力。

5 根据本发明，在所述酰胺化步骤中，作为所述碱性催化剂，可以直接使用现有技术为此目的而常规使用的任何碱性催化剂，其中优选碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钠或者氢氧化钾。这些碱性催化剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。作为所述碱性催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，但一般使得所述碱性催化剂
10 达到所述式 (X-2-1) 所示的化合物与所述酰胺化剂总重量的 0.2-20wt%，优选 0.5-15wt%。

根据本发明，在所述酰胺化步骤中，所述式 (X-2-1) 所示的化合物与
15 所述酰胺化剂的摩尔比一般为 1:1-15、1:1-10、1:1-8、1:1-5 或者 1:2-4，但有时并不限于此，可以是能够将 x2 个基团 —COOR_{ac} 全部转化为酰胺基的任何摩尔比。

根据本发明，在所述酰胺化步骤结束后，通过常规已知的分离方式（比如真空抽吸）从反应产物混合物中除去未反应的酰胺化剂，即可
20 获得式 (X-2) 所示的化合物（其中，Y=N，Rb'为羰基），而不需要进一步的纯化或者分离。

步骤 (2)：使醚化产物与一种或多种下式 (Z) 所示的化合物在碱性
25 催化剂的存在下反应，由此获得阴离子-非离子表面活性剂（包括所述式 (I) 所示的化合物）。

根据本发明，步骤 (2) 中作为起始原料使用的醚化产物可以从步骤 (1) 直接获得的醚化产物，也可以直接使用市售的产品，比如以
30 烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚市售的那些。在此，如果使用了市售的醚化产物，优选在进行所述步骤 (2) 之前，将所述醚化产物在室温至 100℃ 下在碱性催化剂的存在下碱化 1-10 小时（称为碱化步骤）。所述获得的碱化产物可以作为醚化产物直接进行所述步骤 (2)。在所述碱化步骤中，所述醚化产物与所述碱性催化剂的摩尔比一般为 1:1-10，优选
1:1-5，但有时并不限于此。当然，直接从步骤 (1) 获得的醚化产物可以经由该碱化步骤进行处理，也可以不经由该碱化步骤进行处理。

根据本发明，在步骤（2）和碱化步骤中，作为所述碱性催化剂，可以直接使用现有技术为此目的而常规使用的任何碱性催化剂，其中优选碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钠或者氢氧化钾。这些碱性催化剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。为了简化反应操作
5 起见，步骤（2）和/或碱化步骤中使用的碱性催化剂可以与步骤（1）中使用的碱性催化剂相同。

根据本发明，在步骤（2）和碱化步骤中，作为所述碱性催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，但一般使得所述醚化产物与
10 所述碱性催化剂的摩尔比达到 1:1-10，优选达到 1:1-5。如前所述，步骤（2）一般是在步骤（1）和/或碱化步骤之后进行的。鉴于此，由于步骤（1）或碱化步骤中已经使用了一定量的碱性催化剂，如果从这些步骤中残留的碱性催化剂仍能满足步骤（2）的催化要求，则步骤（2）中可以不使用或者仅使用根据需要补足量的碱性催化剂即可，这对于本领域技术人员而言是显然的。

15 G-L-AS (Z)

根据本发明，在式（Z）中，基团 G 选自卤素和羟基，优选卤素。作为所述卤素，比如可以举出氟、氯、溴和碘，优选氯。

根据本发明，在式（Z）中，基团 L 选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基，优选选自任选取代
20 的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基。

根据本发明，在式（Z）中，基团 AS 选自由 $-A^-(M')_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根（ COO^- ）和磺酸根（ SO_3^- ），基团 M' 选自氢、碱金属（优选 Li、Na 和 K）、碱土金属（优选 Mg 和 Ca）和铵根（ NH_4 ），优选碱金属（优选 Li、Na 和 K）和碱土金属（优选 Mg 和 Ca）。

25 根据本发明，当基团 M' 为氢、碱金属或铵根时， $r=1$ ；当基团 M' 为碱土金属时， $r=0.5$ 。

根据本发明的一个实施方式，在式（Z）中，当基团 A^- 是羧酸根（ COO^- ）时，基团 G 是卤素，而当基团 A^- 是磺酸根（ SO_3^- ）时，基团 G 是卤素或者羟基。

30 根据本发明，使用一种或多种式（Z）所示的化合物，其中在至少一种式（Z）所示的化合物中，基团 A^- 是羧酸根（ COO^- ）。鉴于此，在进行所述步骤（2）时，必须至少使用带有羧酸根（ COO^- ）的式（Z）

所示的化合物。

根据本发明，在式(Z)中，所谓任选取代，指的是任选被一个或多个（比如1至5个、1至4个、1至3个、1至2个或者1个）选自羟基、C₁₋₂₀直链或支链烷基、C₅₋₁₀单环或多环环烷基、C₂₋₂₀直链或支链烯基和C₆₋₂₀芳基的取代基取代。作为所述C₁₋₂₀直链或支链烷基，比如可以举出C₅₋₁₅直链或支链烷基或者C₅₋₁₀直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述C₅₋₁₀单环或多环环烷基，比如可以举出C₅₋₈单环或多环环烷基或者C₅₋₇单环或多环环烷基，尤其是C₅₋₇单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述C₂₋₂₀直链或支链烯基，比如可以举出C₂₋₁₀直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述C₆₋₂₀芳基，比如可以举出C₆₋₁₀芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选C₅₋₁₅直链或支链烷基，更优选C₅₋₁₀直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。

根据本发明，在步骤(2)中，所述多官能化合物或所述醚化产物与所述式(Z)所示的化合物的摩尔比为1:1-10，优选1:1-4、1:1-3或者1:2-5。

根据本发明，在步骤(2)中，反应温度一般为室温至200℃，优选50-100℃，反应时间一般为1-20小时，优选1-10小时，而反应压力可以是任何适合该反应进行的压力，比如常压。

根据本发明，在步骤(2)结束后，可以通过常规的分离方式对步骤(2)获得的反应产物混合物进行处理，由此分离出所述阴离子-非离子表面活性剂。作为所述分离方式，比如可以举出先向步骤(2)获得的反应产物混合物中加入酸性水溶液（比如盐酸水溶液、硫酸水溶液、磷酸水溶液、硫酸氢钠水溶液、硫酸氢钾水溶液等），将其pH值调节至1-3，然后进行油水分离，由此以油相的形式获得所述阴离子-非离子表面活性剂的方法。

根据本发明，在步骤(2)结束后，根据需要，可以使如前所述获得的阴离子-非离子表面活性剂进一步与中和剂接触，由此将该阴离子-非离子表面活性剂中可能含有的游离酸性基团（比如游离的羧基或者磺酸基）转化为其盐的形式（以下称为中和步骤）。作为所述中和剂，比如可以举出碱金属（优选Li、Na和K）氢氧化物、碱土金属（优选Mg和Ca）氢氧化物或者氨水。这些中和剂可以仅使用一种，也可以

两种或多种组合使用。作为所述中和步骤的进行方式，比如可以举出向所述阴离子-非离子表面活性剂中加入一定量的所述中和剂的水溶液或水悬浊液，将其中和至 pH 值为 7-9 或者 8-10，然后除去水分（比如通过加热蒸发、真空脱除等方法）的方法，但并不限于此。

- 5 根据本发明，作为所述阴离子-非离子表面活性剂（包括式（I）所示的化合物），可以是单一一种化合物，也可以是包含多种化合物的混合物。这些都是本发明所预期的，其存在形式的不同并不影响本发明效果的实现。鉴于此，根据本发明，并不存在进一步纯化所述阴离子-非离子表面活性剂，或者从所述获得的阴离子-非离子表面活性剂（混合物）中
10 进一步分离出某一特定结构的化合物的必要性。虽然如此，作为所述纯化或分离方法，比如可以举出柱层析方法或制备色谱等方法。

根据本发明，所述表面活性剂组合物是通过混合所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂而制造的。鉴于此，本发明还涉及一种表面活性剂组合物的制造方法，包括将所述阳离子表面活性
15 剂与所述阴离子-非离子表面活性剂混合在一起的步骤（以下称为混合步骤）。

根据本发明，在所述表面活性剂组合物中，所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂可以是各自单独存在的，也可以是阴阳离子因为相互吸引而缔合甚至发生化学反应（比如通过消除化合物
20 $(M)_r^+X^-$ ，其中基团 X^- 的定义与下文式（II）中的相同）而形成新的化合物，并没有特别的限制。这些存在状态均属于本发明的保护范围，而不限于此字面表述。

根据本发明，在所述混合步骤中，所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比一般为 1: 0.01-100，优选 1: 0.1-10。

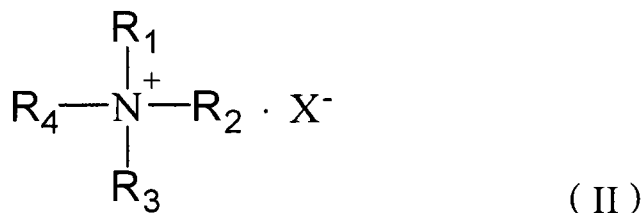
- 25 根据本发明，所述混合步骤可以在前述的步骤（2）之后连续进行，由此有时也称为步骤（3）。

根据本发明，所述混合步骤或步骤（3）可以在水的存在下进行。所述水的用量以方便所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的均匀混合为准，并没有特别的限制。另外，为了方便混合起
30 见，所述阴离子-非离子表面活性剂和/或所述阳离子表面活性剂也可以以水溶性的形式使用。

根据本发明，所述阳离子表面活性剂选自季铵盐和季胺碱。作为

所述季铵盐和季胺碱，可以直接使用本领域在制造三次采油用驱油组合物时常规使用的那些。这些阳离子表面活性剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

根据本发明一个优选的实施方式，所述阳离子表面活性剂是下式 (II) 所示的化合物。这些化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。



根据本发明，在式 (II) 中，基团 N^+ 是季氮阳离子，由此使得该 (II) 所示的化合物成为季铵型化合物。

根据本发明，在式 (II) 中，基团 R_1 至 R_4 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-50} 单环或多环环烷基、任选取代的 C_{2-50} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{6-50} 芳基和由式 $\text{L}_2 - \left(\text{O} - \text{Ru}' \right)_{y'} - \text{L}_1 -$ 代表的基团。

根据本发明的一个实施方式，在式 (II) 中，基团 R_1 至 R_4 中的至少一个（比如至多两个）是由式 $\text{L}_2 - \left(\text{O} - \text{Ru}' \right)_{y'} - \text{L}_1 -$ 代表的基团。

根据本发明，在式 (II) 中，要求基团 R_1 至 R_4 中的至少一个选自任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烷基和任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烯基，优选任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烷基。

根据本发明的一个实施方式，在式 (II) 中，基团 R_1 至 R_4 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基，优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基。此时，要求基团 R_1 至 R_4 中的至少一个是任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烷基，优选基团 R_1 至 R_4 中的至少一个是任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基。

根据本发明的一个实施方式，在式 (II) 中，当基团 R_1 至 R_4 均为烷基时，优选全部基团 R_1 至 R_4 的碳原子数总和为 40 以下。

根据本发明，在式 (II) 中，在基团 R_1 至 R_4 的定义中，作为所述 C_{1-50} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{1-10} 直链或支链烷基或者 C_{1-6} 直链或支链烷基，具体比如甲基或者乙基等。作

为所述 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基, 比如可以举出 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基, 尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基, 具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基, 比如可以举出 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、C₂₋₁₀ 直链或支链烯基或者 C₂₋₆ 直链或支链烯基, 具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₅₀ 芳基, 比如可以举出 C₆₋₂₀ 芳基或者 C₆₋₁₀ 芳基, 具体比如苯基或者萘基。

根据本发明, 在式 (II) 中, 在基团 R₁ 至 R₄ 的定义中, 作为所述 C₈₋₅₀ 直链或支链烷基, 比如可以举出 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基或者 C₁₆₋₂₀ 直链或支链烷基, 具体比如十六烷基、十八烷基、辛基、癸基、十二烷基等。作为所述 C₈₋₅₀ 直链或支链烯基, 比如可以举出 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基或者 C₁₆₋₂₀ 直链或支链烯基, 具体比如十六烯基、十八烯基、辛烯基、癸烯基、十二烯基等。

根据本发明的一个实施方式, 在式 (II) 中, 基团 X⁻ 选自卤素离子 (包括氟离子、氯离子、溴离子和碘离子) 和氢氧根离子 (OH⁻), 其中优选卤素离子, 更优选氯离子。

根据本发明, 在式 (II) 中, 在由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 基团 L₁ 选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基氧、C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基氧和 C₆₋₁₀ 亚芳基氧, 优选选自单键和 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基氧, 尤其是单键。显然, 基团 L₁ 定义中的氧与基团 Ru' 键合。

根据本发明, 在式 (II) 中, 在由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 数值 y' 是 0 至 200 之间的任意数值, 但不包括 0。优选的是, 数值 y' 是 0 至 100 之间的任意数值, 但不包括 0。此时, 所述数值 y' 代表了单元 -O-Ru'- 在式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中的平均数目, 因此可以是非整数。作为所述数值 y', 比如可以是 0.1、0.5、2.0、3.0、3.5、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5、50.5、55.2、60.0、75.5、80.5、85.0、90.5 或者 95.7 等。

根据本发明, 在式 (II) 中, 在由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 各基团 Ru' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 C₂₋₆ 直链或支链亚烷基, 优选各自独立地选自 -CH₂-CH₂- 和 -CH₂-CH(CH₃)-。此时, 在

式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 当基团 Ru' 为选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基中的两种或多种时, 各 (不同的) 单元 $-O-Ru'-$ 之间可以按照无规、(两或多) 嵌段或者交替等方式以任意根据需要确定的比例相互键合, 但这些单元的总 (平均) 数目为 y' 。举例而言, 当基团

5 Ru' 是 $-CH_2-CH_2-$ 与 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 的组合, 并且 y' 为 2.2 时, 单元

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -O-CH_2-CH_2- \end{array}$$

与单元 $-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$ 之间可以按照 (两或多) 嵌段、交替或者无规等任意方式以任意根据需要确定的比例 (比如二者之间的摩尔比可以为 1:99 至 99:1) 相互键合, 但这两种单元的总 (平均) 数目为 2.2。

10 根据本发明的一个实施方式, 在式 (II) 中, 在由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 优选至少一部分 (至少一定数量) 基团 Ru' 选自 C_{3-6} 直链或支链亚烷基 (相应于非 $-O-CH_2-CH_2-$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -O-CH-CH_2- \end{array}$$

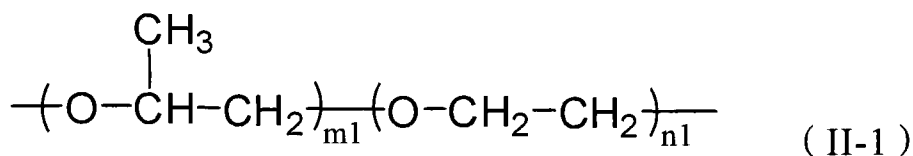
单元), 其中优选 $-CH_2-CH(CH_3)-$ (相应于单元 $-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$), 由此使得该由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团包含 (一定数量, 其

15 上限为 y') 非 $-O-CH_2-CH_2-$ 单元 (比如单元 $-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$) 作为必要构成单元。

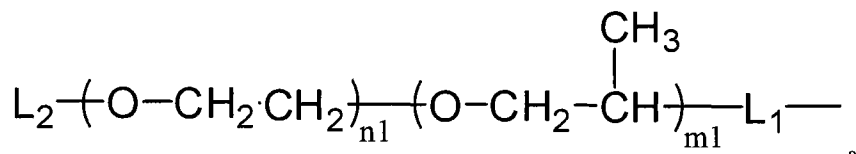
根据本发明的一个实施方式, 在式 (II) 中, 在由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团中, 基团 $-(O-Ru')_{y'}-$ 是下式 (II-1) 代表的 (两嵌段) 醚链段。此时, 如式 (II-1) 所示, 单元

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -O-CH-CH_2- \end{array}$$

20 $-O-CH_2-CH_2-$ 与单元 $-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-$ 之间按照 (两) 嵌段的方式键合。



根据本发明的该实施方式，优选的是，该式 (II-1) 代表的醚链段与基团 L_2 和基团 L_1 按照以下方式键合，



5 根据本发明的该实施方式，在式 (II-1) 中，数值 $m1$ 选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此时，所述数值 $m1$

代表了单元 $\text{---O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{---}$ 在式 (II-1) 代表的醚链段中的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 $m1$ ，比如可以是 0、0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、
10 45.5 或者 50.5 等。

根据本发明的该实施方式，在式 (II-1) 中，数值 $n1$ 选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值。此时，所述数值 $n1$ 代表了单元 $\text{---O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{---}$ 在式 (II-1) 代表的醚链段中的平均数目，因此可以是非整数。作为所述数值 $n1$ ，比如可以是 0、0.5、1.2、
15 2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

根据本发明的该实施方式，在式 (II-1) 中，数值 $m1$ 与数值 $n1$ 之

和 (即在式 (II-1) 代表的醚链段中，单元 $\text{---O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{---}$ 与单元 $\text{---O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{---}$ 的总体平均数目) 大于 0 且不超过 200，优选不
20 超过 100。鉴于此，在式 (II-1) 代表的醚链段中，必须含有 (一定数

量的) 单元 $\text{---O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{---}$ 和/或单元 $\text{---O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{---}$ ，优选

必须含有(一定数量的)单元 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$ (即 m_1 大于 0), 或者必须含有(一定数量的)单元 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 和单元 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$ (即 m_1 大于 0, 并且 n_1 大于 0)。此时, 在式 (II-1) 代表的醚链段中, 作为这两种单元的总平均数目, 比如可以是 0.1、
 5 0.5、1.2、2.0、2.5、3.0、3.5、5.4、7.5、10.0、15.0、25.0、30.2、35.0、40.0、45.5 或者 50.5 等。

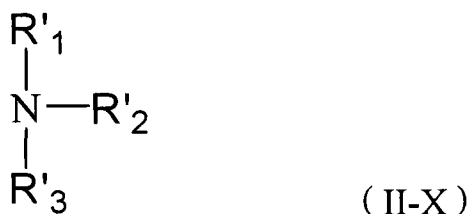
根据本发明, 在式 (II) 中, 在由式 $\text{L}_2\text{—(O—Ru')}_y\text{—L}_1\text{—}$ 代表的基团中, 基团 L_2 选自氢、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-10} 芳基。作为所述 C_{1-10} 直链或支链烷基, 比如可以举出 C_{1-6} 直链或支链烷基, 具体比如甲基或者
 10 乙基等。作为所述 C_{2-10} 直链或支链烯基, 比如可以举出 C_{2-6} 直链或支链烯基, 具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-10} 芳基, 具体比如苯基或者萘基。

根据本发明, 在式 (II) 中, 所谓任选取代, 指的是任选被一个或
 15 多个(比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个)选自 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{5-10} 单环或多环环烷基、 C_{2-20} 直链或支链烯基和 C_{6-20} 芳基的取代基取代。作为所述 C_{1-20} 直链或支链烷基, 比如可以举出 C_{5-15} 直链或支链烷基或者 C_{5-10} 直链或支链烷基, 或者甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-10} 单环或多环环烷基, 比如可以举出 C_{5-8} 单环或多
 20 环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环烷基, 尤其是 C_{5-7} 单环环烷基, 具体比如环戊基或环己基。作为所述 C_{2-20} 直链或支链烯基, 比如可以举出 C_{2-10} 直链或支链烯基, 具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-20} 芳基, 比如可以举出 C_{6-10} 芳基, 具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基, 优选 C_{5-15} 直链或支链烷基, 更优选 C_{5-10} 直链或支链烷
 25 基, 或者甲基或者乙基。

根据本发明, 作为所述阳离子表面活性剂或者所述式 (II) 所示的化合物, 可以直接使用市售的产品, 也可以按照常规的方法进行制造。举例而言, 作为式 (II) 所示的化合物(其中基团 R_1 至 R_4 中的至少一

个是由式 $L_2-(O-Ru')_{y'}-L_1-$ 代表的基团，以下称为阳离子-非离子表面活性剂) 的制造方法，比如可以举出包括如下步骤 (II-1) 至 (II-4) 的方法。

步骤 (II-1): 使下式 (II-X) 所示的胺化合物与下式 (II-Y) 所示的烯化氧在酸性催化剂的存在下反应，获得醚化产物 B。



根据本发明，在式 (II-X) 中，基团 R'_1 至 R'_3 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-50} 单环或多环环烷基、任选取代的 C_{2-50} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{6-50} 芳基和由式 $H-L'_1-$ 代表的基团。

根据本发明，在式 (II-X) 中，要求基团 R'_1 至 R'_3 中至少有一个 (比如至多两个) 是由式 $H-L'_1-$ 代表的基团。

根据本发明，在式 (II-X) 中，进一步要求基团 R'_1 至 R'_3 中至少有一个选自任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烷基和任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烯基，优选任选取代的 C_{8-50} 直链或支链烷基。

根据本发明，在式 (II-X) 中，在基团 R'_1 至 R'_3 的定义中，作为所述 C_{1-50} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{1-10} 直链或支链烷基或者 C_{1-6} 直链或支链烷基，具体比如甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-50} 单环或多环环烷基，比如可以举出 C_{5-10} 单环或多环环烷基、 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环烷基，尤其是 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C_{2-50} 直链或支链烯基，比如可以举出 C_{2-20} 直链或支链烯基、 C_{2-10} 直链或支链烯基或者 C_{2-6} 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-50} 芳基，比如可以举出 C_{6-20} 芳基或者 C_{6-10} 芳基，具体比如苯基或者萘基。

根据本发明，在式 (II-X) 中，在基团 R'_1 至 R'_3 的定义中，作为所述 C_{8-50} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{8-20} 直链或支链烷基或者 C_{16-20} 直链或支链烷基，具体比如十六烷基、十八烷基、辛基、癸基、十二

烷基等。作为所述 C₈₋₅₀ 直链或支链烯基，比如可以举出 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基或者 C₁₆₋₂₀ 直链或支链烯基，具体比如十六烯基、十八烯基、辛烯基、癸烯基、十二烯基等。

- 根据本发明，在式 (II-X) 中，在由式 $\text{H}-\text{L}'_1-$ 代表的基团中，
- 5 基团 L'₁ 选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基氧、C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基氧和 C₆₋₁₀ 亚芳基氧，优选选自单键和 C₁₋₅ 直链或支链亚烷基氧，尤其是单键。显然，基团 L'₁ 定义中的氧与 H 键合。



- 根据本发明，在式 (II-Y) 中，基团 Ru' 选自 C₂₋₆ 直链或支链亚烷基，其中优选 -CH₂-CH₂- 和 / 或 -CH₂-CH(CH₃)-，更优选 -CH₂-CH₂- 与 -CH₂-CH(CH₃)- 的组合。

- 根据本发明，在步骤 (II-1) 中，作为所述式 (II-Y) 所示的烯化氧，比如可以举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧己烷等。这些烯化氧可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用，比如环氧乙烷与环氧丙烷的组合。

- 根据本发明，使用一种或多种式 (II-Y) 所示的烯化氧，优选其中至少一种烯化氧是环氧丙烷。该环氧丙烷可以根据需要与其他式 (II-Y) 所示的烯化氧（尤其是环氧乙烷）组合使用。在组合使用时，环氧丙烷与其他式 (II-Y) 所示的烯化氧（尤其是环氧乙烷）的摩尔比比
- 20 如可以是 1:0.1-10，但并不限于此。

根据本发明，在步骤 (II-1) 中，作为所述酸性催化剂，可以直接使用现有技术为此目的而常规使用的任何酸性催化剂，其中优选 Lewis 酸，尤其是三氟化硼乙醚络合物。这些酸性催化剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

- 25 根据本发明，在步骤 (II-1) 中，作为所述酸性催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，但一般使得所述式 (II-X) 所示的胺化合物与所述酸性催化剂的摩尔比达到 1:1-10，优选达到 1:1-5。

- 根据本发明，在步骤 (II-1) 中，所述式 (II-X) 所示的胺化合物与所述烯化氧的摩尔比一般为 1: 0-200，优选 1: 0-100，但不包括 0，
- 30 更优选 1: 0.1-50。

根据本发明，在步骤（II-1）中，反应温度一般为室温至 300℃，优选 100-200℃，反应时间一般为 1-20 小时，优选 1-10 小时，而反应压力可以是任何适合该反应进行的压力，比如常压。

根据本发明的一个优选实施方式，在步骤（II-1）中，作为所述式（II-Y）所示的烯化氧，如果两种以上（优选其中至少包括环氧丙烷）组合使用时，使所述胺化合物先与（至少一部分量或者全部量的）环氧丙烷反应，然后（优选在与所述环氧丙烷的反应至少部分或者完全结束之后）再与其他的烯化氧（比如环氧乙烷）反应。

根据本发明，在步骤（II-1）结束之后，所获得的反应产物混合物可以直接作为醚化产物 B 进行随后的步骤（II-2），而不需要经过任何的分离或纯化，或者仅需要分离出（比如通过水洗）所述酸性催化剂即可。

步骤（II-2）：使所述醚化产物 B 与下式（II-A）所示的季铵化剂进行反应，由此获得所述阳离子-非离子表面活性剂。

15 R'_4-X' (II-A)

根据本发明，在式（II-A）中，基团 R'_4 选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-50} 单环或多环环烷基、任选取代的 C_{2-50} 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-50} 芳基，优选选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基和任选取代的 C_{2-50} 直链或支链烯基。作为所述 C_{1-50} 直链或支链烷基，比如可以举出 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{1-10} 直链或支链烷基或者 C_{1-6} 直链或支链烷基，具体比如甲基或者乙基等。作为所述 C_{5-50} 单环或多环环烷基，比如可以举出 C_{5-10} 单环或多环环烷基、 C_{5-8} 单环或多环环烷基或者 C_{5-7} 单环或多环环烷基，尤其是 C_{5-7} 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C_{2-50} 直链或支链烯基，比如可以举出 C_{2-20} 直链或支链烯基、 C_{2-10} 直链或支链烯基或者 C_{2-6} 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C_{6-50} 芳基，比如可以举出 C_{6-20} 芳基或者 C_{6-10} 芳基，具体比如苯基或者萘基。

根据本发明，在式（II-A）中，基团 X' 选自卤素，包括氟、氯、溴和碘，其中优选氯。

30 根据本发明，在步骤（II-2）中，所述醚化产物 B 与所述式（II-A）所示的季铵化剂的摩尔比一般为 1: 0.1-200，优选 1: 0.1-50。

根据本发明，在步骤（II-2）中，反应温度一般为 0 至 300℃，优选 50-200℃，反应时间一般为 1-20 小时，优选 1-10 小时，而反应压力可以是任何适合该反应进行的压力，比如常压。

根据本发明，所述步骤（II-2）可以在催化剂的存在下进行，也可以不使用催化剂。作为所述催化剂，可以直接使用本领域为此目的而常规使用的催化剂，具体比如可以举出碘化钾。作为所述催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，具体比如可以举出 0.5-3.0wt%，尤其是 1.0-2.0wt%。

根据本发明，在步骤（II-2）结束后，可以通过常规的分离方式对步骤（II-2）获得的反应产物混合物进行处理，由此分离出所述阳离子-非离子表面活性剂。作为所述分离方式，比如可以举出在碱性条件下萃取。

步骤（II-3）：根据需要，将所述获得的阳离子-非离子表面活性剂分子结构中的至少一部分（或者全部）季铵盐基团转换为相应的季铵碱基团，和/或，将所述获得的阳离子-非离子表面活性剂分子结构中的至少一部分（或者全部）季铵碱基团转换为相应的季铵盐基团。

根据本发明，该步骤（II-3）是任选步骤，而不是必要步骤。

根据本发明，所述步骤（II-3）可以按照常规已知的任何方式进行，比如可以举出电解法或者离子交换法等，并没有特别的限定。

步骤（II-4）：使所述阳离子-非离子表面活性剂与下式（II-Z）所示的化合物在碱性催化剂的存在下反应（称为步骤（II-4A）），和/或，在进行步骤（II-2）之前，使所述醚化产物 B 与下式（II-Z）所示的化合物在碱性催化剂的存在下反应（称为步骤（II-4B））。

在本发明的上下文中，将步骤（II-1）和步骤（II-4B）所获得的产物均不加区分地统称为醚化产物 B，并且将步骤（II-2）、步骤（II-3）和步骤（II-4A）获得的产物均不加区分地统称为阳离子-非离子表面活性剂。

根据本发明，该步骤（II-4）是任选步骤，而不是必要步骤。

$G-L_2'$ (II-Z)

根据本发明，在式（II-Z）中，基团 G 是卤素，包括氟、氯、溴和碘，其中优选氯。

根据本发明，在式（II-Z）中，基团 L_2' 选自任选取代的 C_{1-10} 直链或

支链烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基。作为所述 C₁₋₁₀ 直链或支链烷基，比如可以举出 C₁₋₆ 直链或支链烷基，具体比如甲基或者乙基等。作为所述 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，比如可以举出 C₂₋₆ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。

5 作为所述 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。

根据本发明，在步骤 (II-4) 中，作为所述碱性催化剂，可以直接使用现有技术为此目的而常规使用的任何碱性催化剂，其中优选碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钠或者氢氧化钾。这些碱性催化剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

10 根据本发明，在步骤 (II-4) 中，作为所述碱性催化剂的用量，可以直接适用本领域的常规用量，但一般使得所述阳离子-非离子表面活性剂或所述醚化产物 B 与所述碱性催化剂的摩尔比达到 1:1-10，优选达到 1:1-5。

根据本发明，在步骤 (II-4) 中，所述阳离子-非离子表面活性剂或所述醚化产物 B 与所述式 (II-Z) 所示的化合物的摩尔比一般为 1: 1-10，
15 优选 1: 1-4 或者 1: 2-5。

根据本发明，在步骤 (II-4) 中，反应温度一般为室温至 200℃，优选 50-100℃，反应时间一般为 1-20 小时，优选 1-10 小时，而反应压力可以是任何适合该反应进行的压力，比如常压。

20 根据本发明，在步骤 (II-4) 结束后，可以通过常规的分离方式对步骤 (II-4) 获得的反应产物混合物进行处理，由此分离出所述阳离子-非离子表面活性剂或所述醚化产物 B 作为反应产物。作为所述分离方式，比如纳滤技术。

根据本发明，在所述阳离子-非离子表面活性剂的制造方法中，所谓“任
25 选取代”，指的是任选被一个或多个（比如 1 至 5 个、1 至 4 个、1 至 3 个、1 至 2 个或者 1 个）选自 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基、C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ 芳基的取代基取代。作为所述 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基，比如可以举出 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基或者 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基等。作为所述 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基，比
30 如可以举出 C₅₋₈ 单环或多环环烷基或者 C₅₋₇ 单环或多环环烷基，尤其是 C₅₋₇ 单环环烷基，具体比如环戊基或环己基。作为所述 C₂₋₂₀ 直链或

支链烯基，比如可以举出 C₂₋₁₀ 直链或支链烯基，具体比如乙烯基、丙烯基或者烯丙基等。作为所述 C₆₋₂₀ 芳基，比如可以举出 C₆₋₁₀ 芳基，具体比如苯基或者萘基。作为所述取代基，优选 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基，更优选 C₅₋₁₀ 直链或支链烷基，或者甲基或者乙基。

5 根据本发明，作为所述阳离子-非离子表面活性剂，可以是单一一种化合物，也可以是包含多种化合物的混合物。这些都是本发明所预期的，其存在形式的不同并不影响本发明效果的实现。鉴于此，根据本发明，并不存在进一步纯化所述阳离子-非离子表面活性剂，或者从所述获得的阳离子-非离子表面活性剂（混合物）中进一步分离出某一特定结构的化合物的必要性。虽然如此，作为所述纯化或分离方法，比如可以举出柱层析方法或制备色谱等方法。

本发明的表面活性剂组合物一方面由于阴、阳离子表面活性剂相反电荷极性基之间强烈的静电吸引作用，使得表面活性剂分子在界面上吸附量增大，临界胶束浓度显著降低，从而具有单一表面活性剂无法比拟的高表面活性；同时由于表面活性剂组合物超高的界面活性，
15 其水溶液可与原油形成超低界面张力，从而有效克服原油间的内聚力，有利于原油的流出，进而大幅提高驱油效率。另一方面表面活性剂组合物可以改变油层表面的润湿性，如组合物中的阳离子表面活性剂通过与吸附在固体表面上的带负电的基团相互作用，使其脱附下来，使
20 油润湿表面改变为中性润湿或水润湿表面，降低原油在固体表面的粘附功，从而有利于原油的剥离。同时阴、阳离子表面活性剂混合溶液对原油具有增溶作用，可以进一步将粘附在岩层沙石上的原油洗下，提高原油采收率。鉴于此，本发明的表面活性剂特别适合用于制造三次采油用驱油组合物（驱替液）。

25 根据本发明的一个实施方式，还涉及一种三次采油用驱油组合物，其包含本发明前述的表面活性剂组合物，以及水。

根据本发明，在所述三次采油用驱油组合物中，所述表面活性剂组合物占所述三次采油用驱油组合物的总重量（以 100wt% 计）一般为 0.001-10wt%，优选 0.005-5wt%，更优选 0.02-1wt%，进一步优选
30 0.02-0.5wt%。

根据本发明，所述三次采油用驱油组合物中还可以根据需要包括本领域在制造时常规使用的各种添加剂，包括但不限于阳离子水溶性

聚合物、阴离子水溶性聚合物或者脂肪醇醚溶剂等。这些添加剂可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用，其用量也可以直接参照本领域的常规用量。

根据本发明，作为所述阳离子水溶性聚合物，比如可以举出聚丙烯酰胺。该聚丙烯酰胺的数均分子量一般为 1000 万至 4000 万，优选 1000 万至 3000 万，其用量一般为所述三次采油用驱油组合物总重量的 0.05-5.0wt%，优选 0.1-0.5wt%，但有时并不限于此。

根据本发明，所述三次采油用驱油组合物即使不包含无机碱作为组分，也可以获得高的驱油效率和洗油能力。因此，根据本发明一个优选的实施方式，所述三次采油用驱油组合物不包含（或不有意添加）无机碱作为组分。作为所述无机碱，比如可以举出本领域在三次采油用驱油组合物中常规使用的无机碱性化合物，尤其是碱金属的碳酸盐比如碳酸钠、碳酸氢钠等。

根据本发明，所述三次采油用驱油组合物可以通过以下制造方法进行制造。

根据本发明，所述三次采油用驱油组合物的制造方法包括使本发明前述的表面活性剂组合物与水（以及根据需要使用的添加剂）混合（至均匀）的步骤。

根据本发明，所述表面活性剂组合物或者所述三次采油用驱油组合物可以用于三次采油方法，并显示出与现有技术相比改善的驱油效率和洗油能力（比如对原油的洗油率可以超过 40%），由此可以显著提高原油采收率。鉴于此，本发明还涉及一种三次采油方法，包括使用本发明前述的表面活性剂组合物或者本发明前述的三次采油用驱油组合物作为驱替液进行三次采油的步骤。

根据本发明的一个优选实施方式，在进行所述三次采油方法时，不使用或者不有意添加无机碱。因此，本发明的三次采油方法对地层和油井没有伤害，避免了设备和管道的腐蚀，并且不会造成破乳困难。

实施例

以下采用实施例和比较例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

实施例 I-1a

将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1: 3 加入反应釜, 于 60°C 碱化 5 小时, 而后按照烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚: 氯乙酸摩尔比 1: 1 加入羧化试剂, 升温至 100°C 继续 1 小时。反应结束后, 用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠。

将聚氧丙烯醚 (n=2) 基三乙基氢氧化铵及按照所述制造的烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 10 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 1 a, 其组成、结构见表 1 a。

15 实施例 I-2a

将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1: 4 加入反应釜, 于 80°C 碱化 2 小时, 而后按照烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚: 氯丙酸摩尔比 1: 1.5 加入羧化试剂, 降温至 50°C 继续 18 小时, 而后加入盐酸中和至 pH<3, 并进行油水分离, 油相加入 10%Ca(HCO₃)₂ 进行中和。反应结束后, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % Ca(OH)₂ 水悬浊液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钙。

将十二烷基三甲基氯化铵及按照所述制造的烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钙表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 0.9 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 2a, 其组成、结构见表 1 a。

实施例 I-3a

30 将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、KOH 按照摩尔比 1: 1 加入反应釜, 于室温碱化 10 小时, 而后按照烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚: 氯乙酸钠摩尔比 1: 3 加入羧化试剂, 升温至 80°C 继续 8 小时。反应结束后,

然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2，静置分层，分去水相，油相用 10 wt %KOH 水溶液中和至 pH 值 8，真空脱除水分得到烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾。

5 将双十八烷基(聚氧丙烯醚 (n=3.1))二甲基氯化铵及按照所述制造的烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1：4 混合均匀，得到表面活性剂组合物 3 a，其组成、结构见表 1 a。

10 实施例 I-4a

将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1：3 加入反应釜，于 65°C 碱化 2 小时，而后按照烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚：氯丙酸摩尔比 1：2 加入羧化试剂，升温至 75°C 继续 9 小时。反应结束后，然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2，静置分层，分去水相，油相用 10 wt %NaOH 水溶液中和至 pH 值 8，真空脱除水分得到烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠。

将四辛基氯化铵及按照所述制造的烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1：6 混合均匀，得到表面活性剂组合物 4 a，其组成、结构见表 1 a。

实施例 I-5a

25 将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1：3 加入反应釜，于 65°C 碱化 2 小时，而后按照烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚：氯丙酸摩尔比 1：2 加入羧化试剂，升温至 75°C 继续 9 小时。反应结束后，然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2，静置分层，分去水相，油相用 10 wt %NaOH 水溶液中和至 pH 值 8，真空脱除水分得到烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠。将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠配制成 10 wt %的二氯甲烷溶液，再利用降膜式磺化反应器将烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠磺化成烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠磺酸。用旋蒸的方法除去二氯甲烷溶剂后，用 50 wt %NaOH 溶液调节反应产

物形成烷基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠磺酸钠。

将十二烷基三甲基氯化铵及按照所述制造的烷基酚聚氧丙烯聚氧
乙烯醚羧酸钠磺酸钠表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制
成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离
子表面活性剂摩尔比 1：4 混合均匀，得到表面活性剂组合物 I-5 a，其
组成、结构见表 I-1 a。

实施例 I-6a

将烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1：3 加入反
应釜，于 65°C 碱化 2 小时，而后按照烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚：
氯丙酸摩尔比 1：2 加入羧化试剂，升温至 75°C 继续 9 小时。反应结
束后，然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2，静置分层，分去水
相，油相用 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH 值 8，真空脱除水分得到烷
基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠。将烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚
羧酸钠配制成 10 wt % 的二氯甲烷溶液，再利用降膜式磺化反应器将烷
基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠磺化成烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯
醚羧酸钠二磺酸。用旋蒸的方法除去二氯甲烷溶剂后，用 50 wt % NaOH
溶液调节反应产物形成烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠二磺酸
钠。

将苄基三乙基氯化铵及按照所述制造的烷基萘酚聚氧丙烯聚氧乙
烯醚羧酸钠二磺酸钠表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制
成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离
子表面活性剂摩尔比 1：2 混合均匀，得到表面活性剂组合物 I-6 a，其
组成、结构见表 I-1 a。

实施例 I-7a

将烷基苯二酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚、NaOH 按照摩尔比 1：3 加入
反应釜，于 65°C 碱化 2 小时，而后按照烷基苯二酚聚氧丙烯聚氧乙
烯醚：氯丙酸摩尔比 1：2 加入羧化试剂，升温至 75°C 继续 9 小时。反
应结束后，然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2，静置分层，分
去水相，油相用 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH 值 8，真空脱除水分得
到烷基苯二酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠。将烷基苯二酚聚氧丙烯聚

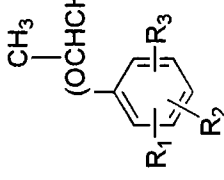
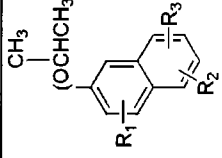
氧乙烯醚羧酸钠配制成 10 wt %的二氯甲烷溶液,再利用降膜式磺化反应器将烷基苯二酚二聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠磺化成烷基苯二酚二(聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠)磺酸。用旋蒸的方法除去二氯甲烷溶剂后,用 50 wt %NaOH 溶液调节反应产物形成烷基苯二酚二(聚氧丙
5 烯聚氧乙烯醚羧酸钠)磺酸钠。

将三辛基(聚氧乙烯醚($n=2$)基聚氧丙烯醚($n=3.6$)基)氯化铵及按照所述制造的烷基苯二酚二(聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钠)磺酸钠表面活性剂分别溶解于水中,搅拌 30 分钟,配制成 0.3 wt %水溶液,而后将上述表面活性剂按照阳离子:阴离子-非离子表面活性剂摩尔比
10 1:3 混合均匀,得到表面活性剂组合物 I-7a,其组成、结构见表 I-1 a。

实施例 I-8a

将实施例 I-3 a 制造的 0.30wt%表面活性剂组合物与 0.15wt%聚丙烯酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀,得到一种三次采油用驱油组
15 合物。

表1 a 表面活性剂组合物组成及结构

实施例I-	阳离子表面活性剂种类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子-非离子-表面活性剂摩尔比
				
1 a	聚氧丙烯醚 (n=2) 基三乙基氯化铵	m=50, n=34.5, R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =-CH ₂ -, r=1, M=Na		1 : 10
2 a	十二烷基三甲基氯化铵	m=28, n=7.6, R ₁ =-C ₆ H ₄ SO ₃ (Ca) _{0.5} , R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =-C ₂ H ₄ -, r=0.5, M=Ca		1 : 0.9
3 a	双(聚氧丙烯醚 (n=3.1)) 二甲基氯化铵	m=39, n=50, R ₁ =-C ₆ H ₅ , R ₁ =R ₂ =H, R ₄ =CH ₂ , r=1, M=K		1 : 4
4 a	四辛基氯化铵	m=20, n=20, R ₁ =-C ₆ H ₄ COONa, R ₁ =R ₂ =H, R ₄ =C ₃ H ₆ , r=1, M=Na		1 : 6
5a	十二烷基三甲基氯化铵	m=5, n=14.5, R ₁ =-C ₁₂ H ₂₅ , R ₂ =-SO ₃ Na, R ₃ =H, R ₄ =-CH ₂ -,		1 : 4
6a	辛基三乙基氯化铵		m=15, n=25, R ₁ =-C ₁₈ H ₃₇ , R ₂ =R ₃ =-SO ₃ Na, R ₄ =-CH ₂ -	1 : 2
7a	三辛基 (聚氧乙烯醚 (n=2) 基 聚氧丙烯醚 (n=3.6) 基) 氯化铵	R ₁ =-C ₁₇ H ₃₅ , R ₂ =-SO ₃ Na, R ₃ =-(OCH(CH ₃))CH ₂) _m -(OCH ₂ CH ₂) _n CH ₂ COONa, R ₄ =-CH ₂ -, m+n=11		1 : 3

实施例I-5a表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。测定温度为 81°C，地层水为 NaHCO₃ 型，矿化度为 7947mg/L，氯离子含量 2002 mg/L，Ca²⁺含量 20 mg/L，Mg²⁺含量 12.2 mg/L，表面活性剂组合物用量为 0.3 wt %。

表1 a 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例I-	界面张力(mN/m)
1 a	0.0059
2 a	0.0068
3 a	0.0001
4 a	0.0062
5 a	0.0003
6 a	0.0030
7 a	0.0070
8 a	0.0010

由表 1 a 可知，实施例 I-1 a ~ 4 a 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例 I-8 a 表明，所述制造的表面活性剂与聚合物复配后，其界面性能依然良好。

将实施例 I-3 a 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度，分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力，结果见表 2a。

表 2a 不同浓度表面活性剂组合物 3 a 与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量(wt%)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
界面张力 (毫牛/米)	0.006	0.003	0.0008	0.0003	0.0002	0.0001

上述结果表明，本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例 I-4 a 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C，地层水矿化度为 79439mg/L，Ca²⁺含量 592 mg/L，Mg²⁺含量 2871mg/L，表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.002mN/m。再次测定实施例 I-6 a 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油五厂油水界面张

力。测定温度为 80°C, 地层水矿化度为 200000mg/L, Ca^{2+} 含量 800 mg/L, Mg^{2+} 含量 3600mg/L, 表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.0006mN/m, 表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏, 同时对于高温高盐油藏依然具有良好的界面性能, 具有适用范围宽的优点。

5

表1 a 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例I-	中原三厂	中原五厂
1 a	0.008	0.01
2 a	0.009	0.015
3 a	0.01	0.009
4 a	0.009	0.02
5 a	0.0087	0.012
6 a	0.0008	0.007
7 a	0.0005	0.0006

实施例 I-6 a 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂, 按照油: 砂=1: 4(重量比)在 81°C 老化 7 天, 每 2 小时搅拌 5 分钟; 而后取出上述老化后的油砂 5g, 与 0.3 wt % 的表面活性剂溶液按油砂: 溶液重量比= 1: 10 混合均匀, 在油藏温度下老化 48 小时后, 用石油醚萃取溶液中的原油, 用 50ml 比色管定容, 分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计算表面活性剂溶液中原油浓度。

15

表 3 a 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 I-	洗油率%
1a	61.5
2 a	63.5
3 a	68.9
4 a	66.7
5 a	72.4
6 a	75.6
7 a	77.3
8 a	65.2

实施例 I-7 a 表面活性剂组合物驱油性能研究

在长度为 30 厘米，直径为 2.5 厘米，渗透率为 1.5 微米²的岩心上进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油产生，转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后，再水驱至无油产生，提高原油采收率结果见表 4 a。

表 5 a 表面活性剂组合物驱油试验结果

表面活性剂序号	提高采收率%
1 a	7.2
2 a	7.5
3 a	7.9
4 a	7.3
5 a	8.2
6 a	8.8
7 a	9.5
8 a	10.3

比较例 I-1a

按照西北大学学报(自然科学版)2000 年 2 月第 30 卷第 1 期, 28 ~ 31 巩育军等方法将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十二烷基硫酸钠(SDS)配制成混合体系(摩尔比 1: 1.5), 分别测试其在 0.3 wt %用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

表 6 a 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.03	45.6	2.8

比较例 I-2a

按照石油天然气学报 2007 年 8 月第 29 卷第 4 期, 黄宏度等(101 ~ 104)方法等将 0.01 wt %十六烷基三甲基溴化铵与 0.02 wt %阴离子表面活性剂石油磺酸盐及 1.8 wt %Na₂CO₃ 配制成混合体系, 分别测试其在 0.3 wt %用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

表 7 a 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.008	56.3	4.2

5 实施例 I-1b

将 $C_5H_{11}OH$ 、 $NaOH$ 按照摩尔比 1: 5 及, 搅拌 30 分钟, 而后加入所需的环氧丙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应 10 小时, 而后加入所需的环氧乙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应再次反应 1 小时; 而后按照 $C_5H_{11}OH$ 与氯乙酸钠摩尔比 1: 1 加入羧化试剂, 于 $50^{\circ}C$ 继续反应 20 小时, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % $NaOH$ 水溶液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到阴离子-非离子表面活性剂。

将苯基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3wt% 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 10 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 1 b, 其组成、结构见表 1 b。

实施例 I-2b

将脂肪醇 $C_{20}H_{41}OH$ 、 KOH 按照摩尔比 1: 2.5, 搅拌 30 分钟后加入所需的环氧丙烷, 于 $100^{\circ}C$ 反应 10 小时; 而后加入所需量的环氧乙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应 10 小时, 而后按照脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚: $ClCH_2CH_2COOH$ 摩尔比 1: 1.5 加入羧化试剂, 于 $100^{\circ}C$ 继续反应 1 小时, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % KOH 水溶液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到阴离子-非离子表面活性剂脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾。

将癸基三乙基氢氧化铵及所述制造的脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 7 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 2 b, 其组成、结构见表 1 b。

30 实施例 I-3b

将脂肪醇 $C_{14}H_{29}OH$ 、 $NaOH$ 按照摩尔比 1: 4, 搅拌 30 分钟后加入所需的环氧丙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应 5 小时; 而后加入所需的环氧乙烷, 于 $160^{\circ}C$ 反应 6 小时; 而后按照脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚: $ClCH_2COOH$ 摩尔比 1: 1.5 加入羧化试剂, 于 $70^{\circ}C$ 继续反应 8 小时, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % $Mg(OH)_2$ 水悬浊液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到阴离子-非离子表面活性剂脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾。

将三乙基(聚氧乙烯醚($n=2$)基聚氧丙烯醚($n=3$)基)氯化铵及所述制造的脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钾表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 1.3 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 3 b, 其组成、结构见表 1 b。

实施例 I-4b

将脂肪醇 $C_{16}H_{33}OH$ 、 $NaOH$ 按照摩尔比 1: 5 及, 搅拌 30 分钟, 而后加入所需的环氧丙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应 1 小时, 而后加入所需的环氧乙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应再次反应 4 小时; 而后按照脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚: $ClCH_2COOH$ 摩尔比 1: 2 加入羧化试剂, 于 $80^{\circ}C$ 继续反应 5 小时, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % $Ca(OH)_2$ 水悬浊液中和至 pH 值 8, 真空脱除水分得到阴离子-非离子表面活性剂脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钙。

将苺基三乙基氯化铵及所述制造的脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸钙表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 5 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 4 b, 其组成、结构见表 1 b。

实施例 I-5b

将脂肪醇 $C_{10}H_{21}OH$ 、 $NaOH$ 按照摩尔比 1: 5, 搅拌 30 分钟后加入所需的环氧丙烷, 于 $140^{\circ}C$ 反应 10 小时, 而后加入所需的环氧乙烷, 于 $150^{\circ}C$ 再次反应 8 小时; 而后按照脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚: $ClCH_2COONa$ 摩尔比 1: 2 加入羧化试剂, 然后用 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH 值为 2, 静置分层, 分去水相, 油相用 10 wt % 氨水中和至 pH

值 8, 真空脱除水分得到阴离子-非离子表面活性剂脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸铵。

将四丁基氯化铵及所述制造的脂肪醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚羧酸铵表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而
5 后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1:0.4混合均匀, 得到表面活性剂组合物5 b, 其组成、结构见表1 b。

实施例 I-6 b

10 将实施例 I-5 b 制造的 0.30wt%表面活性剂组合物与 0.15wt%聚丙烯酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀, 得到一种三次采油用驱油组合物。

表1 b 表面活性剂组合物组成及结构

实 施 例I-	阳 离 子 表 面 活 性 剂 种 类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子：阴离子- 非离子表面活性剂 摩尔比
		$R_1((OCHCH_2)_m(OCH_2CH_2)_nOR'COO(M))_r$ CH ₃		
1 b	苯基三甲基氯化铵	R=-C ₅ H ₁₁ , R'=-CH ₂ , m=16, n=0.5, r=1, M=Na		1：10
2 b	癸基三乙基氢氧化铵	R=-C ₂₀ H ₄₁ , R'=-CH ₂ CH ₂ , m=2.3, r=1, n=8.2, M=K		1：7
3 b	三乙基（聚氧乙烯醚 (n=2)基）聚氧丙烯 醚(n=3)基氯化铵	R=-C ₁₄ H ₂₉ , R'=-CH ₂ , m=50, n=30, r=0.5, M=Mg		1：1.3
4 b	苄基三乙基氯化铵	R=-C ₁₆ H ₃₃ , R'=-CH ₂ , m=0.5, n=7, r=0.5, M=Ca		1：5
5 b	四丁基氯化铵	R=-C ₁₀ H ₂₁ , R'=-CH ₂ , m=3.2, n=10, r=1, M=NH ₄		1：0.4

实施例I-7 b表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定驱油用表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。表面活性剂组合物用量: 0.3 wt %, 测定温度为 81°C, 地层水为 NaHCO₃ 型, 矿化度为 7947mg/L, 氯离子含量 2002 mg/L, Ca²⁺含量 20 mg/L, Mg²⁺含量 12.2 mg/L。

表2 c 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例I-	界面张力(mN/m)
1 b	0.0075
2 b	0.0062
3 b	0.0040
4 b	0.0003
5 b	0.0075
6 b	0.0005

由表 2 c 可知, 实施例 I-1 b ~ 5 b 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例 I-6 b 表明, 所述制造的表面活性剂与聚合物复配后, 其界面性能依然良好。

将实施例 I-5 b 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度, 分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力, 结果见表 3 b。

表 3 b 不同浓度表面活性剂组合物 3 b 与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量(wt%)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
界面张力 (毫牛/米)	0.005	0.003	0.002	0.0003	0.0002	0.0001

上述结果表明, 本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例 I-3 c 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C, 地层水矿化度为 79439mg/L, Ca²⁺含量 592 mg/L, Mg²⁺含量 2871mg/L, 表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.001mN/m, 表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏, 同时对于高温高盐油藏依然具有良好的界面性能, 具有适用范围宽的优点。

实施例 I-6 b 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂,按照油:砂=1:4(重量比)在 81°C 老化 7 天,每 2 小时搅拌 5 分钟;而后取出上述老化后的油砂 5g,与 0.3 wt % 的表面活性剂组合物溶液按油砂:溶液= 1:10(重量比)混合均匀,在油藏温度下老化 48 小时后,用石油醚萃取溶液中的原油,用 50ml 比色管定容,分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计

表 4 b 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 I-	洗油率%
1 b	64.0
2 b	59.4
3 b	55.9
4 b	65.1
5 b	52.9
6 b	60.8

实施例 I-6 b 表面活性剂组合物驱油性能研究

在长度为 30 厘米,直径为 2.5 厘米,渗透率为 1.5 微米²的岩心上进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油,转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后,再水驱至无油,提高原油采收率结果见表 5 b。

表 5 b 表面活性剂组合物驱油试验结果

实施例 I-	提高采收率%
1 b	7.9
2 b	6.2
3 b	7.0
4 b	9.1
5 b	6.3
6 b	8.2

实施例 II-1

将十二烷基胺、KOH按照摩尔比1: 2加入反应釜,搅拌30分钟,而后加入所需量环氧丙烷,于200°C反应1小时,然后加入所需量环氧

乙烷，于160℃反应3小时；最后按照十二烷基胺与羧化试剂摩尔比1:1加入氯乙酸，于50℃继续反应20小时。反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH=1，静置分层。分去水相，油相用10wt%KOH水溶液调节至pH=8，真空蒸除水分，得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 5 将十八烷基二甲基苄基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1:0.1混合均匀，得到表面活性剂组合物II-1，其组成、结构见表II-1。

10 实施例 II-2

- 将邻苯基苯胺、NaOH按照摩尔比1:6加入反应釜，搅拌30分钟，加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应7小时；最后按照邻苯基苯胺与羧化试剂摩尔比1:5加入氯乙酸钠和氯甲基磺酸钠1:1(摩尔比)的混合物，于50℃继续反应14
15 小时。反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH=1，静置分层。分去水相，油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9，真空蒸除水分，得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 将四丁基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂
20 按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1:0.5混合均匀，得到表面活性剂组合物II-2，其组成、结构见表II-1。

实施例 II-3

- 将环己胺、NaOH按照摩尔比1:4加入反应釜，搅拌30分钟，加入
25 所需量环氧丙烷，于100℃反应20小时，然后加入所需量环氧乙烷，于150℃反应8小时；最后按照环己胺与羧化试剂摩尔比1:2加入氯乙酸，于150℃继续反应16小时。反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH=2，静置分层。分去水相，油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9，真空脱除溶剂，得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 30 将三丁基(聚氧乙烯醚(n=1.6)基)聚氧丙烯醚(n=2.7)基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-

非离子表面活性剂摩尔比1:10混合均匀,得到表面活性剂组合物II-3,其组成、结构见表II-1。

实施例 II-4

5 将2-萘胺、NaOH按照摩尔比1:4加入反应釜,搅拌30分钟,加入所需量环氧丙烷,于120℃反应15小时,然后加入所需量环氧乙烷,于130℃反应15小时;最后按照2-萘胺:羧化试剂摩尔比1:7加入氯乙酸钠,于75℃继续反应16小时。反应结束后,用5wt%盐酸水溶液调节至pH=2,静置分层。分去水相,油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=8,真空脱除水分,得到阴离子-非离子表面活性剂。

将癸基三乙基氢氧化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中,搅拌30分钟,配制成0.3 wt %水溶液,而后将上述表面活性剂按照阳离子:阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1:6混合均匀,得到表面活性剂组合物II-4,其组成、结构见表II-1。

15

实施例 II-5

将十六烷基胺、NaOH按照摩尔比1:2加入反应釜,搅拌30分钟,加入所需量环氧丙烷,于150℃反应10小时;然后按照十六烷基胺与羧化试剂摩尔比1:5加入氯乙酸钠,于60℃继续反应14小时。反应结束后,用5wt%盐酸水溶液调节至pH=2,静置分层。分去水相,油相用10wt%Ca(OH)₂水悬浮液调节至pH=9,真空脱除水分,得到阴离子-非离子表面活性剂。

25 将苯基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中,搅拌30分钟,配制成0.3 wt %水溶液,而后将上述表面活性剂按照阳离子:阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1:1.4混合均匀,得到表面活性剂组合物II-5,其组成、结构见表II-1。

实施例 II-6

30 将十八烷基胺、NaOH按照摩尔比1:2加入反应釜,搅拌30分钟,加入所需量环氧丙烷在180℃反应3小时,然后加入所需量环氧乙烷,于100℃反应20小时;然后按照十八烷基胺与羧化试剂摩尔比1:3加入氯乙酸钠,于70℃继续反应12小时。反应结束后,用5wt%盐酸水溶液

调节至pH = 2，静置分层。分去水相，油相用10wt%Mg(OH)₂水悬浮液调节至pH=9，真空脱除水分，得到阴离子-非离子表面活性剂。

将苄基三乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：1.8混合均匀，
5 得到表面活性剂组合物II-6，其组成、结构见表II-1。

实施例 II-7

将油胺、NaOH按照摩尔比1：2加入反应釜，搅拌30分钟，加入所需量环氧丙烷，于160 °C反应3小时，然后加入所需量环氧乙烷，于120°C
10 反应12小时；最后按照油胺与羧化试剂摩尔比1：5加入氯乙酸钠和氯甲基磺酸钠1：1(摩尔比)的混合物，于55°C继续反应12小时反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 3，静置分层。分去水相，油相用10wt%氨水调节至pH=10，真空蒸除水分，得到阴离子-非离子表面活性剂。

15 将十二烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：2.5混合均匀，得到表面活性剂组合物II-7，其组成、结构见表II-1。

20 实施例 II-8

将十八烷基胺、NaOH按照摩尔比1：4加入反应釜，搅拌30分钟，加入所需量环氧丙烷，于160 °C反应4小时，然后再加入所需量的环氧乙烷；然后按照十八烷基胺羧化试剂摩尔比1：5加入氯乙酸钠，于50°C
25 继续反应14小时反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2，静置分层。分去水相，油相用10wt%Mg(OH)₂水悬浮液调节至pH=9，真空蒸除水分，得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：8混合均匀，
30 得到表面活性剂组合物II-8，其组成、结构见表II-1。

实施例 II-9

将苯胺、NaOH按照摩尔比1: 3加入反应釜, 搅拌30分钟, 加入所需量环氧丙烷, 于160 °C反应3小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应7小时; 最后按照苯胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸钠, 于80 °C继续反应8小时。反应结束后, 用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2, 静置
5 分层。分去水相, 油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9, 真空脱除水分, 得到阴离子-非离子表面活性剂。

将双十八烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 4混合均
10 匀, 得到表面活性剂组合物II-9, 其组成、结构见表II-1。

实施例 II-10

将环己胺、NaOH按照摩尔比1: 3加入反应釜, 搅拌30分钟, 加入所需量环氧丙烷, 于160 °C反应5小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于
15 150 °C反应8小时; 最后按照环己胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸钠, 于80 °C继续反应8小时。反应结束后, 用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2, 静置分层。分去水相, 油相用10wt%氨水调节至pH=9, 真空脱除水分, 得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十二烷基二甲基(聚氧乙烯醚(n=3.1)基)聚氧丙烯醚(n=1.8)
20 基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3wt%水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 1.3混合均匀, 得到表面活性剂组合物II-10, 其组成、结构见表II-1。

实施例 II-11

将苯胺、NaOH按照摩尔比1: 2加入反应釜, 搅拌30分钟, 加入所需量环氧丙烷, 于160 °C反应5小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于150 °C反应8小时; 最后按照环己胺与羧化试剂摩尔比1: 2加入氯乙酸钠, 于60 °C继续反应8小时。反应结束后, 用5wt%盐酸水溶液
30 调节至 pH = 2, 静置分层, 分去水相, 真空脱除水分, 得到中间体。将中间体配制成10 wt %的二氯甲烷溶液, 利用降膜式磺化反应器磺化。用旋蒸的方法除去二氯甲烷溶剂后, 用50wt%NH₄OH溶液调节反应产

物形成磺酸钠苯基羧酸钠聚氧乙烯醚基聚氧丙烯基胺。

将双十二烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3wt% 水溶液，而后将上述
5 表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1：1.3 混合均匀，得到表面活性剂组合物 II-11，其组成、结构见表 II-1。

实施例 II-12

将实施例 II-6 制造的 0.30wt% 表面活性剂组合物与 0.15wt% 聚丙烯
10 酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀，得到一种三次采油用驱油组合物。

表II-1 表面活性剂组合物组成及结构

实施例 II-	阳离子表面活性剂种类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子-非离子表面活性剂摩尔比
		$\text{RN} \begin{cases} (\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_{\text{m}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{n}}\text{R}_1\text{Y}_1 \\ (\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_{\text{m}_2}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{n}_2}\text{R}_2\text{Y}_2 \end{cases}$		
1	十八烷基二甲基苄基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=30$, $\text{n}_1+\text{n}_2=40$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COOK}$		1 : 0.1
2	四丁基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_9$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1=\text{m}_2=10$, $\text{n}_1+\text{n}_2=5$, Y_1 和 Y_2 中有一个是 $-\text{COONa}$ 基团, 另外一个为 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。		1 : 0.5
3	三丁基(聚氧乙烯醚($n=1.6$)基)聚氧丙烯醚($n=2.7$)基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{m}_1+\text{m}_2=22$, $\text{n}_1+\text{n}_2=40$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COONa}$		1 : 10
4	癸基三乙基氢氧化铵	$\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=8$, $\text{n}_1+\text{n}_2=15$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COONa}$		1 : 6
5	苯基三甲基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=0.5$, $\text{n}_1+\text{n}_2=5$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COO}(\text{Ca})_{0.5}$		1 : 1.4
6	苄基三乙基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=8$, $\text{n}_1+\text{n}_2=2$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COO}(\text{Mg})_{0.5}$		1 : 1.8
7	十二烷基三甲基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{35}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=12$, $\text{n}_1+\text{n}_2=6$, Y_1 和 Y_2 中有一个是 $-\text{COONH}_4$ 基团, 另外一个为 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 。		1 : 2.5
8	十六烷基三甲基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=8$, $\text{n}_1+\text{n}_2=0$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COO}(\text{Mg})_{0.5}$		1 : 8
9	双十八烷基二甲基氯化铵	$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=50$, $\text{n}_1+\text{n}_2=32$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COONa}$		1 : 4
10	十二烷基二甲基(聚氧乙烯醚($n=3.1$)基)聚氧丙烯醚	$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2$, $\text{m}_1+\text{m}_2=35$, $\text{n}_1+\text{n}_2=50$, $\text{Y}_1=\text{Y}_2=-\text{COONH}_4$		1 : 1.3

	(n=1.8)基氯化铵		
11	癸基三乙基氢氧化铵	$R = -C_6H_4SO_3Na$, $R_1 = R_2 = CH_2$, $m_1 + m_2 = 35$, $n_1 + n_2 = 50$, $Y_1 = Y_2 = -COONH_4$	1: 1.7

实施例II-12表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定驱油用表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。表面活性剂组合物用量: 0.3 wt %, 测定温度为 81°C, 地层水为 NaHCO₃ 型, 矿化度为 7947mg/L, 氯离子含量 2002 mg/L, Ca²⁺含量 20 mg/L, Mg²⁺含量 12.2 mg/L。

表II-1 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例II-	界面张力(mN/m)
1	0.0071
2	0.0060
3	0.0055
4	0.0041
5	0.0008
6	0.0002
7	0.0028
8	0.0009
9	0.0005
10	0.0004
11	0.0037
12	0.0023

由表 II-1 可知, 实施例 II-1 ~ 10 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例 II-11 表明, 所述制造的表面活性剂组合物与聚合物复配后, 其界面性能依然良好。

将实施例 II-10 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度, 分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力, 结果见表 II-2。

表 II-2 不同浓度表面活性剂组合物 II-10 与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量(wt %)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
界面张力 (毫牛/米)	0.0056	0.004	0.002	0.001	0.0006	0.0004

上述结果表明, 本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例 II-6 制造的表面活

性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C，地层水矿化度为 79439mg/L，Ca²⁺含量 592 mg/L，Mg²⁺含量 2871mg/L，表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.002mN/m，表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏，同时对于高温高盐油藏依然具有

实施例 II-13 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂，按照油：砂=1：4(重量比)在 81°C 老化 7 天，每 2 小时搅拌 5 分钟；而后取出上述老化后的油砂 5g，与 0.3 wt % 的表面活性剂组合物溶液按油砂：溶液=1：10(重量比)混合均匀，在油藏温度下老化 48 小时后，用石油醚萃取溶液中的原油，用 50ml 比色管定容，分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计算表面活性剂溶液中原油浓度。

表 II- 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 II-	洗油率%
1	53.1
2	54.8
3	56.2
4	59.0
5	66.8
6	68.8
7	66.5
8	65.1
9	69.7
10	68.9
11	73.6

实施例 II-14 表面活性剂组合物驱油性能研究

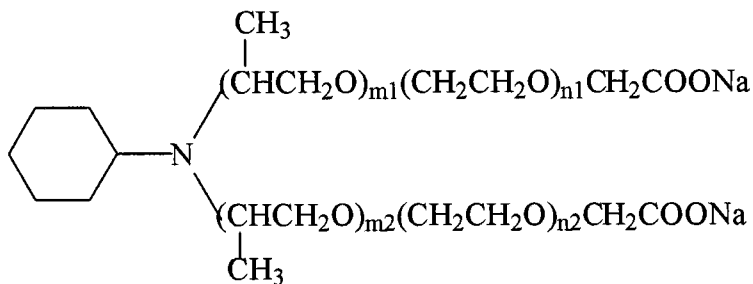
在长度为 30 厘米，直径为 2.5 厘米，渗透率为 1.5 微米²的岩心上进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油，转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后，再水驱至含水无油，提高原油采收率结果见表 II-5。

表 II-5 表面活性剂组合物驱油试验结果

实施例 II-	提高采收率%
1	5.5
2	5.8
3	6.1
4	6.3
5	8.0
6	9.2
7	7.4
8	8.2
9	7.9
10	8.6
11	9.3

实施例 II-15

将环己胺、NaOH按照摩尔比1: 3加入反应釜, 搅拌30分钟, 按照
 5 环己胺:环氧乙烷:环氧丙烷 = 1:10:34的摩尔比, 首先加入环氧丙烷, 于
 160 °C反应3小时, 然后加入环氧乙烷, 于160°C反应7小时; 最后按照
 环己胺与羧化试剂摩尔比1: 1.5加入氯乙酸钠, 于80°C继续反应8小时
 后。反应结束后, 用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2, 静置分层。分去
 10 水相, 油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9, 真空蒸除水分, 得到如
 下阴离子-非离子表面活性剂, 其中 $m_1+m_2=34$, $n_1+n_2=10$:



比较例 II-1

按照西北大学学报(自然科学版)2000 年 2 月第 30 卷第 1 期, 28 ~
 15 31 巩育军等方法将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十二烷基硫酸钠
 (SDS)配制成混合体系(摩尔比 1: 1.5), 分别测试其在 0.3wt%用量时与
 河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结

果如下:

表 6 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.03	45.6	2.8

比较例 II-2

- 5 按照石油天然气学报 2007 年 8 月第 29 卷第 4 期,黄宏度等(101 ~ 104)方法等将 0.01 wt %十六烷基三甲基溴化铵与 0.02 wt %阴离子表面活性剂石油磺酸盐及 1.8 wt %Na₂CO₃ 配制成混合体系, 分别测试其在 0.3 wt %用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

10 表 7 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.008	56.3	4.2

实施例 II-1a

- 将 C₅H₁₁COOCH₃、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜, 同时加入前述物料总重量的 0.8%的 NaOH, 于 200°C 反应 3 小时; 然真空脱除过量二异丙醇胺; 而后加入所需的环氧丙烷于 150°C 反应 5 小时; 然后按照 C₅H₁₁COOCH₃ 与羧化试剂摩尔比 1: 1 加入氯乙酸钠, 于 50°C 继续反应 20 小时, 最后加入 5wt%盐酸水溶液中和至 pH = 1, 静置分层, 分去水相, 油相加入 10wt%NaOH 水溶液调节至 pH=7, 得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 20 将四乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3wt%水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 8混合均匀, 得到表面活性剂组合物II-1a, 其组成、结构见表II-1a。

25 实施例 II-2a

- 将 C₂₀H₄₁COOH、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.8 加入反应釜, 同时加入前述物料总重量的 0.5%的 KOH, 于 180°C 反应 5 小时; 然真空脱除过量二异丙醇胺; 而后加入所需的加入所需量的环氧乙烷, 于

160°C 反应 5 小时；然后按照 $C_{20}H_{41}COOH$ 与羧化试剂摩尔比 1: 1.5 加入氯乙酸钠，于 80°C 继续反应 8 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=3，静置分层，分去水相，油相加入 10wt% KOH 水溶液调节至 pH=9，得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 5 将四丁基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3wt%水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：10混合均匀，得到表面活性剂组合物II-2a，其组成、结构见表II-1a。

10 实施例 II-3a

- 将 $C_{14}H_{29}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 15% 的 KOH，于 160°C 反应 8 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 150°C 反应 5 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 150°C 反应 5 小时；然后按照 $C_{14}H_{29}COOCH_3$ 与羧化试剂摩尔比 1: 2 加入 $Br(CH_2)_5COOH$ ，于 100°C 继续反应 1 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2，静置分层，分去水相，油相加入 10wt% $Mg(OH)_2$ 水悬浊液中和至 pH = 8，得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 20 将四辛基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：1.4混合均匀，得到表面活性剂组合物II-3a，其组成、结构见表II-1a。

实施例 II-4a

- 25 将 $C_{16}H_{33}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 2 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 0.5% 的 KOH，于 160°C 反应 5 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 160°C 反应 6 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 150°C 反应 3 小时；然后按照 $C_{20}H_{41}COOH$ 与羧化试剂摩尔比 1: 1.5 加入氯乙酸钠和氯甲基磺酸钠 1: 1 (摩尔比) 的混合物，于 70°C 继续反应 10 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2，静置分层，分去水相，油相加入 10 wt % $Ca(OH)_2$ 水悬浊液中中和至 pH = 8，得到阴离子-非离子表面活性剂。

将癸基三乙基氢氧化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：6混合均匀，得到表面活性剂组合物II-4a，其组成、结构见表II-1a。

5

实施例 II-5a

将 $C_{10}H_{21}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 1.0% 的 NaOH，于 150°C 反应 6 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 140°C 反应 2
10 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 140°C 反应 5 小时；然后按照 $C_{10}H_{21}COOCH_3$ 与羧化试剂摩尔比 1: 3 加入氯乙酸钠，于 60°C 继续反应 16 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2，静置分层，分去水相，油相加入 10 wt% 氨水中和至 pH = 8，得到阴离子-非离子表面活性剂。

15 将苯基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：0.5混合均匀，得到表面活性剂组合物II-5a，其组成、结构见表II-1a。

20 实施例 II-6a

将 $C_{18}H_{37}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 0.8% 的 KOH，于 180°C 反应 3 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 180°C 反应 2 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 180°C 反应 2 小时；然后按照
25 $C_{18}H_{37}COOCH_3$ 与磺化试剂摩尔比 1: 3 加入氯甲基磺酸钠，于 120°C 继续反应 12 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2，静置分层，分去水相，油相加入 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH = 8，得到阴离子-非离子表面活性剂。

30 将苺基三乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：1.8混合均匀，得到表面活性剂组合物II-6a，其组成、结构见表II-1a。

实施例 II-7a

将 $C_{18}H_{37}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 0.8% 的 KOH，于 $180^{\circ}C$ 反应 3 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 $180^{\circ}C$ 反应 2 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 $180^{\circ}C$ 反应 2 小时；然后按照 $C_{18}H_{37}COOCH_3$ 与磺化试剂摩尔比 1: 4 加入羟乙基磺酸钠，于 $180^{\circ}C$ 继续反应 10 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 $pH=2$ ，静置分层，分去水相，油相加入 10 wt % $Ca(OH)_2$ 水悬浊液中和至 $pH=8$ ，得到阴离子-非离子表面活性剂。

将三丁基（聚氧乙烯醚（ $n=1.6$ ）基）聚氧丙烯醚（ $n=2.7$ ）基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 2.5 混合均匀，得到表面活性剂组合物 II-7a，其组成、结构见表 II-1a。

实施例 II-8a

将 $C_8H_{17}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜，同时加入前述物料总重量的 0.6% 的 KOH，于 $160^{\circ}C$ 反应 8 小时；然真空脱除过量二异丙醇胺；而后加入所需的环氧丙烷于 $160^{\circ}C$ 反应 3 小时，加入所需量的环氧乙烷，于 $160^{\circ}C$ 反应 3 小时；然后按照 $C_8H_{17}COOCH_3$ 与磺化试剂摩尔比 1: 5 加入 3-氯-2-羟基丙磺酸钠，于 $190^{\circ}C$ 继续反应 10 小时，最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 $pH=2$ ，静置分层，分去水相，油相加入 10 wt % NaOH 水溶液中和至 $pH=8$ ，得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 4 混合均匀，得到表面活性剂组合物 II-8a，其组成、结构见表 II-1a。

实施例 II-9a

将 $C_{18}H_{35}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 2 加入反应釜，同

时加入前述物料总重量的 0.8% 的 NaOH, 于 160°C 反应 8 小时; 然真空脱除过量二异丙醇胺; 而后加入所需的环氧丙烷于 160°C 反应 3 小时, 加入所需量的环氧乙烷, 于 160°C 反应 3 小时; 然后按照 $C_{18}H_{35}COOCH_3$ 与磺化试剂摩尔比 1: 5 加入氯戊基磺酸钠, 于 120°C 继续反应 20 小时, 最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2, 静置分层, 分去水相, 油相加入 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH = 8, 得到阴离子-非离子表面活性剂。

将双十八烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 0.1 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 II-9a, 其组成、结构见表 II-1a。

实施例 II-10a

将 $C_{18}H_{33}COOCH_3$ 、二异丙醇胺按照摩尔比 1: 1.5 加入反应釜, 同时加入前述物料总重量的 0.6% 的 KOH, 于 160°C 反应 8 小时; 然真空脱除过量二异丙醇胺; 而后加入所需的环氧丙烷于 160°C 反应 3 小时, 加入所需量的环氧乙烷, 于 160°C 反应 3 小时; 然后按照 $C_{18}H_{33}COOCH_3$ 与磺化试剂摩尔比 1: 5 加入 3-氯-2-羟基丙磺酸钠和氯乙酸钠 1: 1 (摩尔比) 的混合物, 于 180°C 继续反应 8 小时, 最后加入 5wt% 盐酸水溶液中和至 pH=2, 静置分层, 分去水相, 油相加入 10 wt % NaOH 水溶液中和至 pH = 8, 得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十八烷基二甲基苄基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt % 水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 1.3 混合均匀, 得到表面活性剂组合物 II-10a, 其组成、结构见表 II-1a。

实施例 II-11a

将实施例 II-10a 制造的 0.30wt% 表面活性剂组合物与 0.15wt% 聚丙烯酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀, 得到一种三次采油用驱油组合物。

表II-1a 表面活性剂组合物组成及结构

实 施 例 II-	阳离子表面活性剂种类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子-非离子-非离子表面活性剂摩尔比
		$\text{RN} \begin{cases} (\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_{\text{m}1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{n}1}\text{Y}_1 \\ (\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_{\text{m}2}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{n}2}\text{R}_2\text{Y}_2 \end{cases}$		
1a	四乙基氯化铵	R=-OCC ₅ H ₁₁ , R ₁ =R ₂ =CH ₂ , m ₁ +m ₂ =10, n ₁ +n ₂ =0, Y ₁ =Y ₂ =-COONa		1 : 8
2a	四丁基氯化铵	R=-OCC ₂₀ H ₄₁ , R ₁ =R ₂ =CH ₂ , m ₁ +m ₂ =0, n ₁ +n ₂ =6.2, Y ₁ =Y ₂ =-COOK		1 : 10
3a	四辛基氯化铵	R=-OCC ₁₄ H ₂₉ , R ₁ =R ₂ =C ₅ H ₁₀ , m ₁ +m ₂ =15 , n ₁ +n ₂ =33 , Y ₁ =Y ₂ =-COO(Mg) _{0.5}		1 : 1.4
4a	癸基三乙基氢氧化铵	R=-OCC ₁₆ H ₃₃ , R ₁ =R ₂ =CH ₂ , m ₁ +m ₂ =28, n ₁ +n ₂ =37, Y ₁ 和Y ₂ 中有一个是-COO(Ca) _{0.5} 基团, 另外一个为-SO ₃ (Ca) _{0.5} 。		1 : 6
5a	苯基三甲基氯化铵	R=-OCC ₁₀ H ₂₁ , R ₁ =R ₂ =CH ₂ , n ₁ +n ₂ =6, m ₁ +m ₂ =10, Y ₁ =Y ₂ =-COONH ₄		1 : 0.5
6a	苄基三乙基氯化铵	R=-OCC ₁₈ H ₃₇ , R ₁ =R ₂ =-CH ₂ , m ₁ +m ₂ =12, n ₁ +n ₂ =12.5, x=1, Y ₁ =Y ₂ =-COO Na		1 : 1.8
7a	三丁基（聚氧乙烯醚（n=1.6）基）聚氧丙烯醚(n=2.7)基氯化铵	R=-OCC ₁₂ H ₂₃ , R ₁ =R ₂ =-CH ₂ CH ₂ , m ₁ +m ₂ =18.2, n ₁ +n ₂ =16.5, Y ₁ =Y ₂ =-COO (Ca) _{0.5}		1 : 2.5
8a	十六烷基三甲基氯化铵	R=-OCC ₈ H ₁₇ , R ₁ =R ₂ =-CH ₂ CH(OH)CH ₂ , m ₁ +m ₂ =12, n ₁ +n ₂ =4, Y ₁ =Y ₂ =- COO Na		1 : 4
9a	双十八烷基二甲基氯化铵	R=-OCC ₁₈ H ₃₅ , R ₁ =R ₂ =-C ₅ H ₁₀ , m ₁ +m ₂ =20, n ₁ +n ₂ =50, Y ₁ =Y ₂ =- COO Na		1 : 0.1
10a	十八烷基二甲基苄基氯化铵	R=-OCC ₁₈ H ₃₃ , R ₁ =R ₂ =-CH ₂ CH(OH) CH ₂ , m ₁ +m ₂ =50, n ₁ +n ₂ =42, R ₁ Y ₁ 和R ₂ Y ₂ 中有一个是-CH ₂ COONa基团, 另外一个为-CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Na。		1: 1.3

实施例II-12a表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定驱油用表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。表面活性剂组合物用量: 0.3 wt %, 测定温度为 81°C, 地层水为 NaHCO₃ 型, 矿化度为 7947mg/L, 氯离子含量 2002 mg/L, Ca²⁺含量 20 mg/L, Mg²⁺含量 12.2 mg/L。

表II-2a 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例II-	界面张力(mN/m)
1a	0.0088
2a	0.0070
3a	0.0054
4a	0.0041
5a	0.0028
6a	0.0004
7a	0.0049
8a	0.0024
9a	0.0009
10a	0.0004
11a	0.0043

由表 II-2a 可知, 实施例 II-1a ~ 10a 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例 II-11a 表明, 所述制造的表面活性剂组合物与聚合物复配后, 其界面性能依然良好。

将实施例 II-10a 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度, 分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力, 结果见表 II-3a。

表 II-3a 不同浓度表面活性剂组合物 10a 与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量(wt%)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
界面张力 (毫牛/米)	0.008	0.005	0.002	0.001	0.0007	0.0004

上述结果表明, 本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例 II-6a 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C, 地

层水矿化度为 79439mg/L, Ca^{2+} 含量 592 mg/L, Mg^{2+} 含量 2871mg/L, 表面活性剂用量为 0.3wt%。油水界面张力为 0.001mN/m, 表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏, 同时对于高温高盐油藏依然具有良好的界面性能, 具有适用范围宽的优点。

5 实施例 II-13a 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂, 按照油: 砂=1: 4(重量比)在 81°C 老化 7 天, 每 2 小时搅拌 5 分钟; 而后取出上述老化后的油砂 5g, 与 0.3wt% 的表面活性剂组合物溶液按油砂: 溶液= 1: 10 (重量比) 混合均匀, 在油藏温度下老化 48 小时后, 用石油醚萃取溶液中的原油, 用
10 50ml 比色管定容, 分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计算表面活性剂溶液中原油浓度。

表 II-4a 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 II-	洗油率%
1a	50.6
2a	53.0
3a	55.3
4a	57.1
5a	60.2
6a	61.9
7a	61.4
8a	63.1
9a	65.4
10a	66.3

实施例 II-14a 表面活性剂组合物驱油性能研究

在长度为 30 厘米, 直径为 2.5 厘米, 渗透率为 1.5 微米²的岩心上
15 进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油, 转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后, 再水驱至含水无油, 提高原油采收率结果见表 II-5a。

表 II-5a 表面活性剂组合物驱油试验结果

实施例 II-	提高采收率%
1a	4.5
2a	4.7
3a	5.8
4a	6.2
5a	6.9
6a	7.5
7a	6.9
8a	7.1
9a	8.4
10a	9.1

实施例 III-1

将1-溴代十二烷， Na_2CO_3 ，二乙烯三胺按照摩尔比1: 1: 10加入
 5 反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十二烷基二乙烯三
 胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代十二烷加入
 反应釜在60℃下反应1-15小时得到1, 7-二(十二烷基)二乙烯三胺。
 将1, 7-二(十二烷基)二乙烯三胺，KOH按照摩尔比1: 6而后加入所
 需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160
 10 °C反应3小时后降低温度至50℃，按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1:
 3加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十八烷基二甲基苄基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活
 性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上
 15 述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 0.1混
 合均匀，得到表面活性剂组合物III-1，其组成、结构见表III-1。

实施例 III-2

将1-溴代十二烷， Na_2CO_3 ，三乙烯四胺按照摩尔比1: 1: 10加入
 20 反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十二烷基三乙烯四
 胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代十二烷加入
 反应釜在60℃下反应1-15小时得到1, 10-二(十二烷基)三乙烯四胺。

将1, 10-二(十二烷基)三乙烯四胺, NaOH按照摩尔比1: 8而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1: 4加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将四丁基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 0.5混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-2, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-3

将1-溴代环己烷, Na_2CO_3 , 四乙烯五胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-环己基四乙烯五胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-1-溴代环己烷加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1, 13-二(环己基)二乙烯三胺。将1, 13-二(环己基)四乙烯五胺, NaOH按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照四乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将三辛基(聚氧乙烯醚($n=2$)基)聚氧丙烯醚($n=3$)基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 10混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-3, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-4

将1-溴代癸烷, Na_2CO_3 , 二乙烯三胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-癸烷基二乙烯三胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代癸烷加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1, 7-二(癸烷基)二乙烯三胺。将1, 7-二

(癸烷基)二乙烯三胺, NaOH按照摩尔比1: 6而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯甲基磺酸和氯乙酸1:1(摩尔比)的混合物, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将癸基三乙基氢氧化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 6混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-4, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-5

将1-溴代十六烷, Na_2CO_3 , 二乙烯三胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十六烷基二乙烯三胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代十六烷加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1, 7-二(十六烷基)二乙烯三胺。将1, 7-二(十六烷基)二乙烯三胺, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按照摩尔比1: 6而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将苯基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 1.4混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-5, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-6

将月桂酰氯, Na_2CO_3 , 三乙烯四胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-月桂酰基三乙烯四胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与月桂酰氯加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1, 10-二(月桂酰基)三乙烯四胺。将1, 8-

二（月桂酰基）三乙烯四胺， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 按照摩尔比1：10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1：5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

5

将苄基三乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：1.8混合均匀，得到表面活性剂组合物III-6，其组成、结构见表III-1。

10

实施例III-7

将硬脂酰氯， Na_2CO_3 ，三乙烯四胺按照摩尔比1：1：10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-硬脂酰基三乙烯四胺。然后按照摩尔比10：1：1将中间体、 Na_2CO_3 与硬脂酰氯加入反应釜在60℃下反应1-15小时得到1，10-二（硬脂酰基）三乙烯四胺。将1，10-二（硬脂酰基）三乙烯四胺， NH_4OH 按照摩尔比1：8而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1：4加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

20

将十二烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：2.5混合均匀，得到表面活性剂组合物III-7，其组成、结构见表III-1。

25

实施例III-8

将氯化苄， Na_2CO_3 ，四乙烯五胺按照摩尔比1：1：10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-苄基四乙烯五胺。然后按照摩尔比10：1：1将中间体、 Na_2CO_3 与化苄加入反应釜在60℃下反应1-15小时得到1，12-二（苄基）四乙烯五胺。将1，12-二（苄基）四乙烯五胺， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 按照摩尔比1：10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50

30

℃，按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基二甲基（聚氧乙烯醚（n=2）基）聚氧丙烯醚（n=3）基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：8混合均匀，得到表面活性剂组合物III-8，其组成、结构见表III-1。

实施例III-9

将苯甲酰氯， Na_2CO_3 ，四乙烯五胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-苄基四乙烯五胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与苯甲酰氯加入反应釜在60℃下反应1-15小时得到1, 12-二（苯甲酰基）四乙烯五胺。将1, 12-二（苯甲酰基）四乙烯五胺， NaOH 按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照四乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将双十八烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：4混合均匀，得到表面活性剂组合物III-9，其组成、结构见表III-1。

实施例III-10

将对甲基苯甲酰氯， Na_2CO_3 ，四乙烯五胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-对甲基苯甲酰基四乙烯五胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与对甲基苯甲酰氯加入反应釜在60℃下反应1-15小时得到1, 12-二（对甲基苯甲酰基）四乙烯五胺。将1, 12-二（对甲基苯甲酰基）四乙烯五胺， NH_4OH 按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照四

乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将双十二烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3wt%水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 1.3混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-10, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-11

将苯甲酰氯, Na_2CO_3 , 四乙烯五胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-苯甲酰基四乙烯五胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代癸烷加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1-苯甲酰基-2-癸烷基四乙烯五胺。将1-苯甲酰基-2-癸烷基四乙烯五胺, NH_4OH 按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160°C反应3小时后降低温度至50°C, 按照四乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将苄基三乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌30分钟, 配制成0.3wt%水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 1.1混合均匀, 得到表面活性剂组合物III-11, 其组成、结构见表III-1。

实施例III-12

将硬脂酰氯, Na_2CO_3 , 三乙烯四胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-硬脂酰基三乙烯四胺。然后按照摩尔比10: 1: 1将中间体、 Na_2CO_3 与月桂酰氯加入反应釜在60°C下反应1-15小时得到1-硬脂酰基-10-月桂酰基三乙烯四胺。将1-硬脂酰基-10-月桂酰基三乙烯四胺, NH_4OH 按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160°C反应3小时后降低温度至50°C, 按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂

分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3wt%水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：6混合均匀，得到表面活性剂组合物III-12，其组成、结构见表III-1。

5 实施例III-13

将1-溴代十二烷， Na_2CO_3 ，三乙烯四胺按照摩尔比1：1：10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十二烷基三乙烯四胺。然后按照摩尔比10：1：1将中间体、 Na_2CO_3 与1-溴代十六烷基加入反应釜在60℃下反应1-15小时得到1-十二烷基-10-十六烷基三乙烯四
10 胺。将1-十二烷基-10-十六烷基三乙烯四胺， NH_4OH 按照摩尔比1：10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照四乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1：5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

15 将四辛基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3wt%水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1:2.4混合均匀，得到表面活性剂组合物III-13，其组成、结构见表III-1。

实施例III-14

20 将实施例III-6制造的0.30wt%表面活性剂组合物与0.15wt%聚丙烯酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀，得到一种三次采油用驱油组合物。

表III-1 表面活性剂组合物组成及结构

实施例 III-	阳离子表面活性剂种类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子：阴离子-非离子 表面活性剂摩尔比
		$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{N} - \left(\text{CHCH}_2\text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n - \text{R}_4\text{Y} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} - \left(\text{CHCH}_2\text{O} \right)_{m'} \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n - \text{R}_4\text{Y} \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$		
1	十八烷基二甲基苄基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=30$, $\text{xn}+\text{n}'=40$, $\text{x}=2$, $\text{Y}=-\text{COOK}$	1：0.1	
2	四丁基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=10$, $\text{xn}+\text{n}'=5$, $\text{x}=3$, $\text{Y}=-\text{COONa}$	1：0.5	
3	三辛基（聚氧乙烯醚（ $\text{n}=2$ ）基）聚氧丙烯醚（ $\text{n}=3$ ）基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=22$, $\text{xn}+\text{n}'=40$, $\text{x}=4$, $\text{Y}=-\text{COONa}$	1：10	
4	癸基三乙基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=8$, $\text{xn}+\text{n}'=15$, $\text{x}=2$, 其中两个 $\text{Y}=-\text{SO}_3\text{Na}$, 一个 $\text{Y}=-\text{COONa}$	1：6	
5	苯基三甲基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=5$, $\text{x}=2$, $\text{Y}=-\text{COO}(\text{Ca})_{0.5}$	1：1.4	
6	苄基三乙基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{CO}-$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=8$, $\text{xn}+\text{n}'=2$, $\text{x}=3$, $\text{Y}=-\text{COO}(\text{Mg})_{0.5}$	1：1.8	
7	十二烷基三甲基氯化铵	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=12$, $\text{xn}+\text{n}'=6$, $\text{x}=3$, $\text{Y}=-\text{COONH}_4$	1：2.5	
8	十六烷基二甲基（聚氧乙烯	$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, $\text{R}_3=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}_4=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{xm}+\text{m}'=8$,	1：8	

	醚 (n=2) 基) 聚氧丙烯醚 (n=3) 基氯化铵氯化铵	$xn+n'=0, x=4, Y=-COO (Mg)_{0.5}$	
9	双十八烷基二甲基氯化铵	$R_1=R_2=C_6H_5CO-, R_3=-CH_2CH_2-, R_4=CH_2, xm+m'=50, xn+n'=32, x=4, Y=-COONa$	1: 4
10	双十二烷基二甲基氯化铵	$R_1=R_2=CH_3C_6H_5CO-, R_3=-CH_2CH_2-, R_4=CH_2, xm+m'=35, xn+n'=50, x=2, Y=-COONH_4$	1: 1.3
11	苄基三乙基氯化铵	$R_1=C_6H_5CO-, R_2=-C_{10}H_{21}, R_3=-CH_2CH_2-, R_4=CH_2, xm+m'=50, xn+n'=32, x=4, Y=-COONa$	1: 1.1
12	十六烷基三甲基氯化铵	$R_1=-C_{17}H_{35}CO-, R_2=C_{11}H_{21}CO-, R_3=-CH_2CH_2-, R_4=CH_2CH_2, xm+m'=12, xn+n'=6, x=3, Y=-COONH_4$	1: 6
13	四辛基氯化铵	$R_1=-C_{12}H_{25}, R_2=-C_{16}H_{33}, R_3=-CH_2CH_2-, R_4=CH_2, xm+m'=10, xn+n'=5, x=3, Y=-COONa$	1: 2.4

实施例III-15表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定驱油用表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。表面活性剂组合物用量: 0.3 wt %, 测定温度为 81°C, 地层水为 NaHCO₃ 型, 矿化度为 7947mg/L, 氯离子含量 2002 mg/L, Ca²⁺含量 20 mg/L, Mg²⁺含量 12.2 mg/L。

表III-2 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例III-	界面张力(mN/m)
1	0.0061
2	0.0052
3	0.0043
4	0.0090
5	0.0007
6	0.0005
7	0.0023
8	0.0009
9	0.0006
10	0.0004
11	0.0031
12	0.0005
13	0.0007
14	0.0002

由表III-2 可知, 实施例III-1 ~ 10 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例III-14 表明, 所述制造的表面活性剂组合物与聚合物复配后, 其界面性能依然良好。

将实施例III-10 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度, 分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力, 结果见表III-3。

表III-3 不同浓度表面活性剂组合物III-10 与河南双河油田IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量 (wt %)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
界面张力 (毫牛/米)	0.009	0.005	0.001	0.0008	0.0004	0.0005	0.0009	0.0009

上述结果表明，本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例 III-6 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C，地层水矿化度为 79439mg/L，Ca²⁺含量 592 mg/L，Mg²⁺含量 2871mg/L，表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.002mN/m，表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏，同时对于高温高盐油藏依然具有良好的界面性能，具有适用范围宽的优点。

10 实施例 III-16 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂，按照油：砂=1：4(重量比)在 81°C 老化 7 天，每 2 小时搅拌 5 分钟；而后取出上述老化后的油砂 5g，与 0.3 wt % 的表面活性剂组合物溶液按油砂：溶液=1：10(重量比)混合均匀，在油藏温度下老化 48 小时后，用石油醚萃取溶液中的原油，用 50ml 比色管定容，分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计算表面活性剂溶液中原油浓度。

表 III-4 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 III-	洗油率%
1	58.6
2	54.3
3	63.2
4	66.6
5	58.9
6	62.4
7	63.5
8	68.1
9	49.8
10	57.3
11	76.5
12	82.4
13	79.8

实施例 III-17 表面活性剂组合物驱油性能研究

在长度为 30 厘米，直径为 2.5 厘米，渗透率为 1.5 微米²的岩心上进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油，转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后，再水驱至含水无油，提高原油采收率结果见表III-5。

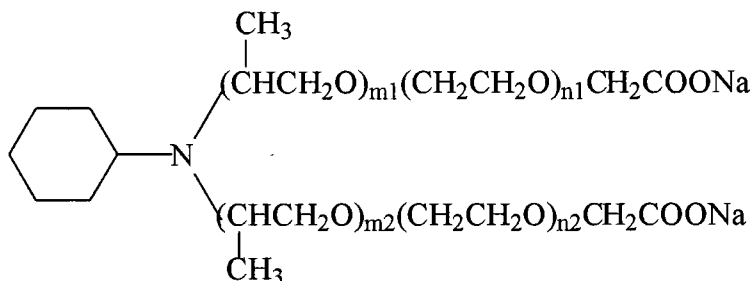
5

表III-5 表面活性剂组合物驱油试验结果

实施例III-	提高采收率%
1	7.1
2	7.2
3	7.5
4	7.9
5	7.9
6	8.5
7	8.4
8	8.7
9	8.2
10	8.4
11	9.1
12	10.4
13	11.2

实施例III-18

将环己胺、NaOH按照摩尔比1: 3加入反应釜，搅拌30分钟，按照
 10 环己胺:环氧乙烷:环氧丙烷 = 1:10:34的摩尔比，首先加入环氧丙烷，于
 160 °C反应3小时，然后加入环氧乙烷，于160°C反应7小时；最后按照
 环己胺与羧化试剂摩尔比1: 1.5加入氯乙酸钠，于80°C继续反应8小时
 后。反应结束后，用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2，静置分层。分去
 15 水相，油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9，真空蒸除水分，得到如
 下阴离子-非离子表面活性剂，其中 $m_1+m_2=34$ ， $n_1+n_2=10$ ：



比较例III-1

按照西北大学学报(自然科学版)2000 年 2 月第 30 卷第 1 期, 28 ~ 31 巩育军等方法将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十二烷基硫酸钠(SDS)配制成混合体系(摩尔比 1: 1.5), 分别测试其在 0.3wt%用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

表III-6 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.03	45.6	2.8

比较例III-2

按照石油天然气学报 2007 年 8 月第 29 卷第 4 期, 黄宏度等(101 ~ 104)方法等将 0.01 wt %十六烷基三甲基溴化铵与 0.02 wt %阴离子表面活性剂石油磺酸盐及 1.8 wt %Na₂CO₃ 配制成混合体系, 分别测试其在 0.3 wt %用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

表III-7 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.008	56.3	4.2

实施例IV-1

将1-溴代十二烷, Na₂CO₃, 二乙烯三胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十二烷基二乙烯三胺。将中间体1-十二烷基二乙烯三胺, KOH按照摩尔比1: 8而后加入所需量环氧丙烷, 于200℃反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于

160 °C反应3小时后降低温度至50°C，按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1: 4加入氯乙酸，在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

- 5 将十八烷基二甲基苄基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：0.2混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-1，其组成、结构见表IV-1。

10 实施例IV-2

将1-溴代环己烷， Na_2CO_3 ，二乙烯三胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-环己基二乙烯三胺。将中间体1-环己基二乙烯三胺，KOH按照摩尔比1: 8而后加入所需量环氧丙烷，于200°C反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160
15 °C反应3小时后降低温度至50°C，按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1: 4加入氯乙酸，在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将四辛基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂
20 按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：0.5混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-2，其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-3

将对甲基苯甲酰氯， Na_2CO_3 ，四乙烯五胺按照摩尔比1: 1: 10加入
25 反应釜，在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-对甲基苯甲酰基四乙烯五胺。将1-对甲基苯甲酰基四乙烯五胺，NaOH按照摩尔比1: 12而后加入所需量环氧丙烷，于200°C反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160 °C反应3小时后降低温度至50°C，按照四乙烯五胺与羧化试剂摩尔比1: 6加入氯乙酸，在50°C反应20小时后得到阴离子-非离
30 子表面活性剂。

将三辛基（聚氧乙烯醚（ $n=2.2$ ）基）聚氧丙烯醚（ $n=1.8$ ）基氯化铵

及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：9混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-3，其组成、结构见表IV-1。

5

实施例IV-4

将月桂酰氯， Na_2CO_3 ，二乙烯三胺按照摩尔比1：1：10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-月桂酰基二乙烯三胺。将1-月桂酰基二乙烯三胺，NaOH按照摩尔比1：8而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3
10 小时后降低温度至50℃，按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1：4加入氯甲基磺酸和氯乙酸2：1（摩尔比）的混合物，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

15 将癸基三乙基氢氧化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：6混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-4，其组成、结构见表IV-1。

20 实施例IV-5

将氯化苄， Na_2CO_3 ，二乙烯三胺按照摩尔比1：1：10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-苄基二乙烯三胺。将中间体1-苄基二乙烯三胺， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按照摩尔比1：8而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后
25 降低温度至50℃，按照二乙烯三胺与羧化试剂摩尔比1：4加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

30 将苯基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1：1.4混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-5，其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-6

将1-溴代十八烷， Na_2CO_3 ，三乙烯四胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十八烷基三乙烯四胺。将中间体1-十八烷基三乙烯四胺， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 按照摩尔比1: 5而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将苺基三乙基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 1.8混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-6，其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-7

将1-溴-顺-9-十八碳烯， Na_2CO_3 ，三乙烯四胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-(顺-9-十八碳烯基)三乙烯四胺。将中间体1-(顺-9-十八碳烯基)三乙烯四胺， NH_4OH 按照摩尔比1: 10而后加入所需量环氧丙烷，于200℃反应1小时，然后加入所需量环氧乙烷，于160℃反应3小时后降低温度至50℃，按照三乙烯四胺与羧化试剂摩尔比1: 5加入氯乙酸，在50℃反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将三甲基(聚氧乙烯醚($n=1.6$)基)聚氧丙烯醚($n=3.7$)基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌30分钟，配制成0.3 wt %水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比1: 2.5混合均匀，得到表面活性剂组合物IV-7，其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-8

将1-溴-顺-9-十八碳烯， Na_2CO_3 ，羟乙基乙二胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜，在60℃下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-(顺-9-十八

碳烯基)-2-羟乙基乙二胺。将中间体和NaOH按照摩尔比1: 5而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照羟乙基乙二胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 2.1 混合均匀, 得到表面活性剂组合物IV-8, 其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-9

将1-溴代十四烷, Na_2CO_3 , 羟乙基乙二胺按照摩尔比1: 1: 10加入反应釜, 在60°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-十四烷基-2-羟乙基乙二胺。将中间体和KOH按照摩尔比1: 5而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照羟乙基乙二胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将双十八烷基二甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中, 搅拌 30 分钟, 配制成 0.3 wt %水溶液, 而后将上述表面活性剂按照阳离子: 阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1: 1.9 混合均匀, 得到表面活性剂组合物IV-9, 其组成、结构见表IV-1。

实施例IV-10

将硬脂酸甲酯, KOH, 羟乙基乙二胺按照摩尔比1: 1: 3加入反应釜, 在140°C下反应1-15小时后萃取提纯中间体1-(硬脂酰基)-2-羟乙基乙二胺。将中间体和KOH按照摩尔比1: 5而后加入所需量环氧丙烷, 于200°C反应1小时, 然后加入所需量环氧乙烷, 于160 °C反应3小时后降低温度至50°C, 按照羟乙基乙二胺与羧化试剂摩尔比1: 3加入氯乙酸, 在50°C反应20小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1：1 混合均匀，得到表面活性剂组合物 IV-10，其组成、结构见表 IV-1。

5

实施例 IV-11

将苯甲酸甲酯，KOH，羟乙基乙二胺按照摩尔比 1：1：3 加入反应釜，在 140℃ 下反应 1-15 小时后萃取提纯中间体 1-（苯甲酰基）-2-羟乙基乙二胺。将中间体和 KOH 按照摩尔比 1：5 而后加入所需量环氧丙烷，
10 于 200℃ 反应 1 小时，然后加入所需量环氧乙烷，于 160℃ 反应 3 小时后降低温度至 50℃，按照羟乙基乙二胺与羧化试剂摩尔比 1：3 加入氯甲基磺酸和氯乙酸 1:1(摩尔比)的混合物，在 50℃ 反应 20 小时后得到阴离子-非离子表面活性剂。

15 将十六烷基三甲基氯化铵及所述制造的阴离子-非离子表面活性剂分别溶解于水中，搅拌 30 分钟，配制成 0.3 wt % 水溶液，而后将上述表面活性剂按照阳离子：阴离子-非离子表面活性剂摩尔比 1：2 混合均匀，得到表面活性剂组合物 IV-11，其组成、结构见表 IV-1。

20 实施例 IV-12

将实施例 IV-7 制造的 0.30wt% 表面活性剂组合物与 0.15wt% 聚丙烯酰胺(分子量 2600 万)水溶液混合均匀，得到一种三次采油用驱油组合物。

表IV-1 表面活性剂组合物的组成及结构

实施例 IV -	阳离子表面活性剂种类	阴离子-非离子表面活性剂结构		阳离子-非离子 表面活性剂摩尔比
		$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{N} - \left(\text{CHCH}_2\text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{R}_2 \\ \\ \text{R}' \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Y} - \left(\text{CHCH}_2\text{O} \right)_{m'} \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_{n'} \text{R}_2'' \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left(\left(\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{R}_2''' \right)_a$		
1	十八烷基二甲基苄基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 30$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 40$, $\text{x} = 2, \text{Y} = \text{N}$, $\text{a} = 1$, $\text{R}_2 = \text{R}_2' = \text{R}_2'' = -\text{CH}_2\text{COOK}$		1 : 0.2
2	四辛基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 10$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 5$, $\text{x} = 3$, $\text{Y} = \text{N}$, $\text{a} = 1$, $\text{R}_2 = \text{R}_2' = \text{R}_2'' = -\text{CH}_2\text{COOK}$		1 : 0.5
3	三辛基(聚氧乙烯醚($n = 2.2$)基)聚氧丙烯醚($n = 1.8$)基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 22$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 40$, $\text{x} = 4$, $\text{Y} = \text{N}$, $\text{a} = 1$, $\text{R}_2 = \text{R}_2' = \text{R}_2'' = -\text{CH}_2\text{COONa}$		1 : 9
4	癸基三乙基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{CO}-$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 8$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 15$, $\text{x} = 2, \text{Y} = \text{N}$, $\text{a} = 1$, R_2 、 R_2' 以及 R_2'' 中有一个基团是 $-\text{CH}_2\text{COONa}$, 另外两个是 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$		1 : 6
5	苯基三甲基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 2$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 5$, $\text{x} = 2$, $\text{Y} = \text{N}$, $\text{a} = 1$, $\text{R}_2 = \text{R}_2' = \text{R}_2'' = -\text{CH}_2\text{COO}(\text{Ca})_{0.5}$		1 : 1.4
6	苄基三乙基氯化铵	$\text{R}_1 = \text{C}_{17}\text{H}_{37}-$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{xm} + \text{m}' + \text{m}'' = 2$, $\text{xn} + \text{n}' + \text{n}'' = 5$, $\text{x} = 3$,		1 : 1.8

		$Y=N, a=1, R_2=R_2'=R_2''=-CH_2COO(Mg)_{0.5}$	
7	三甲基(聚氧乙烯醚($n=1.6$)基)聚氧丙烯醚($n=3.7$)基氯化铵	$R_1=(z)-9-C_{17}H_{35}-, R_2=CH_2CH_2, xm+m'+m''=12, xn+n'+n''=6, x=3, Y=N, a=1, R_2=R_2'=R_2''=-CH_2COONH_4$	1 : 2.5
8	十八烷基二甲基苄基氯化铵	$R_1=-C_{12}H_{25}, R_2=-CH_2CH_2-, xm+m'+m''=30, xn+n'+n''=40, x=2, Y=O, a=0, R_2=R_2'=-CH_2COOK$	1 : 2.1
9	四辛基氯化铵	$R_1=-C_6H_{11}, R_2=-CH_2CH_2-, xm+m'+m''=10, xn+n'+n''=5, x=3, Y=O, a=0, R_2=R_2'=-CH_2COOK$	1 : 1.9
10	四辛基氯化铵	$R_1=CH_3C_6H_5CO-, R_2=-CH_2CH_2-, xm+m'+m''=22, xn+n'+n''=40, x=4, Y=O, a=0, R_2=R_2'=-CH_2COONa$	1 : 1
11	癸基三乙基氢氧化铵	$R_1=C_{11}H_{21}CO-, R_2=-CH_2CH_2-, xm+m'+m''=8, xn+n'+n''=15, x=2, Y=O, a=0, R_2$ 和 R_2' 中有一个基团是 $-CH_2COONa$, 另外一个基团是 $-CH_2SO_3Na$	1 : 2

实施例IV-13表面活性剂组合物界面性能测试

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪测定驱油用表面活性剂组合物与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力。表面活性剂组合物用量: 0.3 wt %, 测定温度为 81°C, 地层水为 NaHCO₃ 型, 矿化度为 7947mg/L, 氯离子含量 2002 mg/L, Ca²⁺含量 20 mg/L, Mg²⁺含量 12.2 mg/L。

表IV-2 表面活性剂组合物与双河油田IV5-11层系油水界面张力

实施例IV-	界面张力(mN/m)
1	0.0053
2	0.0062
3	0.0085
4	0.0032
5	0.0028
6	0.0014
7	0.0005
8	0.0003
9	0.0006
10	0.0065
11	0.0009

由表 2 可知, 实施例IV-1 ~ 11 制造的表面活性剂组合物对于河南油田具有良好的界面性能。实施例IV-12 表明, 所述制造的表面活性剂组合物与聚合物复配后, 其界面性能依然良好。

将实施例IV-8 制造的表面活性剂组合物配制成不同浓度, 分别测试与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力, 结果见表IV-3。

表IV-3 不同浓度表面活性剂组合物 8 与河南双河油田 IV5-11 层系油水界面张力

表面活性剂用量(wt %)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
界面张力 (毫牛/米)	0.005	0.002	0.0009	0.0005	0.0004	0.0003

上述结果表明, 本发明表面活性剂组合物对于河南油田原油具有很高的油水界面活性。

用 TX-500C 旋转滴界面张力仪再次测定实施例IV-7 制造的表面活性剂组合物与中原油田采油三厂油水界面张力。测定温度为 80°C, 地

层水矿化度为 79439mg/L, Ca^{2+} 含量 592 mg/L, Mg^{2+} 含量 2871mg/L, 表面活性剂用量为 0.3 wt %。油水界面张力为 0.002mN/m, 表明本发明的表面活性剂不仅对于低矿化度油藏, 同时对于高温高盐油藏依然具有良好的界面性能, 具有适用范围宽的优点。

5

实施例IV-13 表面活性剂组合物洗油能力测试

取河南双河油田 IV5-11 层系油砂, 按照油: 砂=1: 4(重量比)在 81°C 老化 7 天, 每 2 小时搅拌 5 分钟; 而后取出上述老化后的油砂 5g, 与 0.3 wt % 的表面活性剂组合物溶液按油砂: 溶液= 1: 10(重量比)混合均匀, 在油藏温度下老化 48 小时后, 用石油醚萃取溶液中的原油, 用 50ml 比色管定容, 分光光度计在波长 430nm 处比色分析。利用标准曲线计算表面活性剂溶液中原油浓度。

10

表IV-4 表面活性剂组合物洗油结果

实施例 IV-	洗油率%
1	57.8
2	62.4
3	82.3
4	81.4
5	65.9
6	71.2
7	78.3
8	76.4
9	75.1
10	72.3
11	77.1

15

实施例IV-14 表面活性剂组合物驱油性能研究

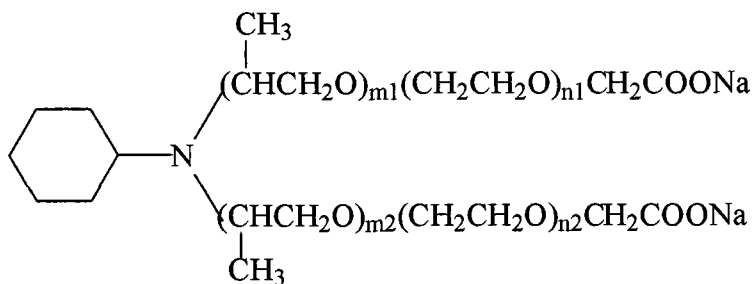
在长度为 30 厘米, 直径为 2.5 厘米, 渗透率为 1.5 微米²的岩心上进行驱油试验。先用河南双河油田 IV5-11 层系地层水驱至无油, 转注 0.3PV(岩心孔隙体积)的表面活性剂组合物后, 再水驱至含水无油, 提高原油采收率结果见表III-5。

表IV-5 表面活性剂组合物驱油试验结果

实施例 IV-	提高采收率%
1	8.2
2	8.3
3	9.3
4	10.1
5	9.7
6	9.9
7	10.3
8	10.4
9	10.3
10	9.5
11	9.6

实施例IV-15

将环己胺、NaOH按照摩尔比1: 3加入反应釜, 搅拌30分钟, 按照
 5 环己胺:环氧乙烷:环氧丙烷 = 1:10:34的摩尔比, 首先加入环氧丙烷, 于
 160 °C反应3小时, 然后加入环氧乙烷, 于160°C反应7小时; 最后按照
 环己胺与羧化试剂摩尔比1: 1.5加入氯乙酸钠, 于80°C继续反应8小时
 后。反应结束后, 用5wt%盐酸水溶液调节至pH = 2, 静置分层。分去
 水相, 油相用10wt%NaOH水溶液调节至pH=9, 真空蒸除水分, 得到如
 10 下阴离子-非离子表面活性剂, 其中 $m_1+m_2=34$, $n_1+n_2=10$:



比较例IV-1

按照西北大学学报(自然科学版)2000 年2月第30卷第1期, 28~
 15 31 巩育军等方法将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与十二烷基硫酸钠
 (SDS)配制成混合体系(摩尔比 1: 1.5), 分别测试其在 0.3wt%用量时与
 河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结

果如下:

表IV-6 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.03	45.6	2.8

比较例IV-2

- 5 按照石油天然气学报 2007 年 8 月第 29 卷第 4 期,黄宏度等(101 ~ 104)方法等将 0.01 wt %十六烷基三甲基溴化铵与 0.02 wt %阴离子表面活性剂石油磺酸盐及 1.8 wt %Na₂CO₃ 配制成混合体系, 分别测试其在 0.3 wt %用量时与河南双河油田 IV5-11 层系原油油水界面张力、洗油率及驱油性能, 结果如下:

10 表IV-7 参比驱替液性能

界面张力 (毫牛/米)	洗油率%	提高采收率%
0.008	56.3	4.2

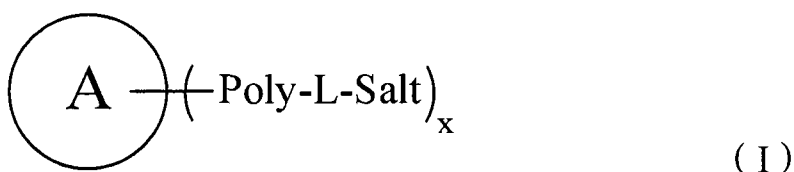
- 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明, 但是需要指出的是, 本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制, 而是由附录的权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更, 而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。

20

25

权 利 要 求

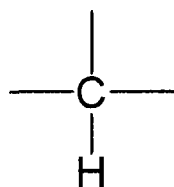
1. 一种表面活性剂组合物，其特征在于，包括阳离子表面活性剂和阴离子-非离子表面活性剂，所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100 (优选 1: 0.1-10)，其中所述阳离子表面活性剂选自季铵盐和季胺碱中的至少一种，所述阴离子-非离子表面活性剂选自下式 (I) 所示的化合物中的至少一种，



- 式 (I) 中，基团 A 选自任选取代的 x 价 C_{1-50} (优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链烷基、任选取代的 x 价 C_{5-50} (优选 C_{5-10} 或者 C_{5-8}) 单环或多环环烷基 (优选 C_{5-7} 单环环烷基比如环己基)、任选取代的 x 价 C_{2-50} (优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链烯基、任选取代的 x 价 C_{6-50} (优选 C_{6-20}) 芳基和任选取代的 x 价 C_{3-50} (优选 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链杂烷基；各基团 Poly 彼此相同或不同，各自独立地选自式 $\left(\text{O}-\text{Ru} \right)_y \text{O}-$ 代表的基团；各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基)；各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独立地选自由 $-\text{A}^-(\text{M})_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-)，前提至少是一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-)； x 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4)；在各基团 Poly 之间，各数值 y 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 200 之间的任意数值 (优选 0 至 100 之间的任意数值)，前提是 x 个数值 y 之和大于 0 且不超过 200 (优选大于 0 且不超过 100)；在各基团 Poly 之间，各基团 Ru 彼此相同或不同，各自独立地选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基 (优选各自独立地选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)，前提是在至少一个基团 Poly 中，至少一部分基团 Ru 选自 C_{3-6} 直链或支链亚烷基 (优选

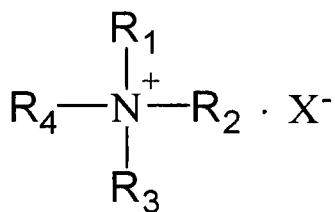
-CH₂-CH(CH₃)-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH₄); 当基团 M 为碱金属或铵根时, r=1; 当基团 M 为碱土金属时, r=0.5,

其中, 所述直链或支链杂烷基选自直链或支链烷基分子结构内部的一个或多个基团-CH₂-被选自-O-、-S-和-NR'- (基团 R'选自任选取代的 C₁₋₂₀ (优选 C₁₋₁₀) 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或 C₅₋₇) 单环或多环环烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基) 之一的替代基团直接替代而获得的基团和直链或支链烷基分子结构内部的一个或多个基团



被替代基团 ---N--- 直接替代而获得的基团, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自氧代、羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代。

2. 权利要求 1 所述的表面活性剂组合物, 其中所述阳离子表面活性剂选自下式 (II) 所示的化合物中的至少一种,



(II)

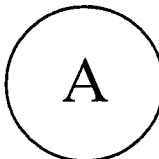
式 (II) 中, 基团 N⁺是季氮阳离子, 基团 R₁ 至 R₄ 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₅₀ (优选 C₁₋₂₀) 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ (优选 C₅₋₁₀ 或者 C₅₋₈) 单环或多环环烷基 (优选 C₅₋₇ 单环环烷基比如环己基)、任选取代的 C₂₋₅₀ (优选 C₂₋₂₀) 直链或支链烯基、

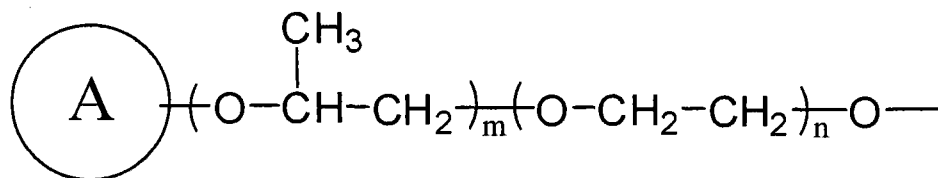
任选取代的 C₆₋₅₀ (优选 C₆₋₂₀) 芳基和由式 $\text{L}_2\text{---}(\text{O---Ru}')_{y'}\text{---L}_1\text{---}$ 代表的基团, 前提是基团 R₁ 至 R₄ 中的至少一个选自任选取代的 C₈₋₅₀ (优选 C₈₋₂₀) 直链或支链烷基和任选取代的 C₈₋₅₀ (优选 C₈₋₂₀) 直链或支链烯基; 基团 L₁ 选自单键、C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基氧、C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基氧和 C₆₋₁₀ 亚芳基氧 (优选各自独立地选自单键和 C₁₋₅ 直链或支链

亚烷基氧); 数值 y' 是 0 至 200 之间的任意数值 (优选 0 至 100 之间的任意数值), 不包括 0; 各基团 Ru' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基 (优选各自独立地选自 $-CH_2-CH_2-$ 和 $-CH_2-CH(CH_3)-$); 基团 L_2 选自氢、任选取代的 C_{1-10} (优选 C_{1-6}) 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-10} (优选 C_{2-6}) 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-10} 芳基; 基团 X^- 选自卤素离子 (优选氟离子、氯离子、溴离子和碘离子, 更优选氯离子) 和氢氧根离子 (OH^-), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

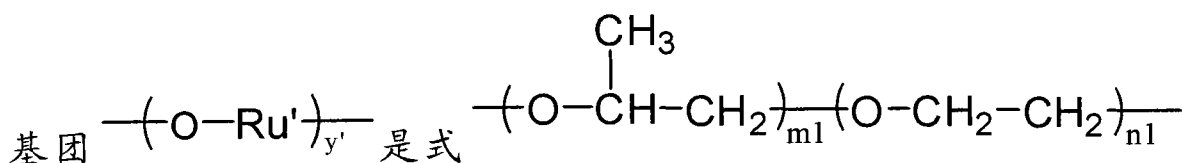
3. 权利要求 1 所述的表面活性剂组合物, 其中各基团 Poly 各自独立地或者至少一个基团 Poly 选自式

$$\text{---}(\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2)_m(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{O---}$$
 代表的醚链段; 在各基团 Poly 之间, 各数值 m 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是 x 个数值 m 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50); 在各基团 Poly 之间, 各数值 n 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是 x 个数值 n 之和不超过 100 (优选不超过 50); 优选的是, x 个数值 n 之和大于 0, 和/或, 所述醚链段

20 与基团  按照以下方式键合,

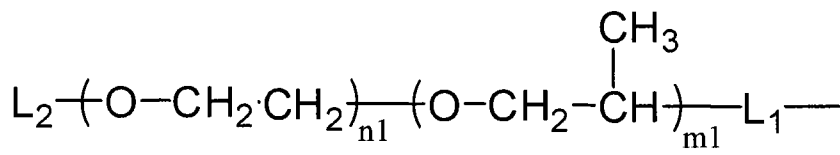


和/或

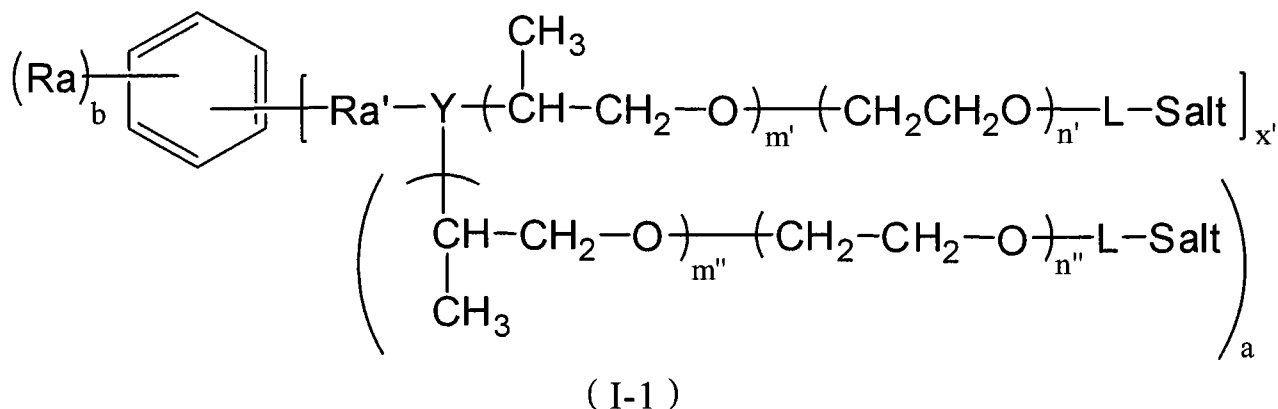


代表的醚链段; 数值 $m1$ 选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50

之间的任意数值；数值 n_1 选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值，前提是数值 m_1 与数值 n_1 之和大于 0 且不超过 200（优选不超过 100）；优选的是，该醚链段与基团 L_2 和基团 L_1 按照以下方式键合，

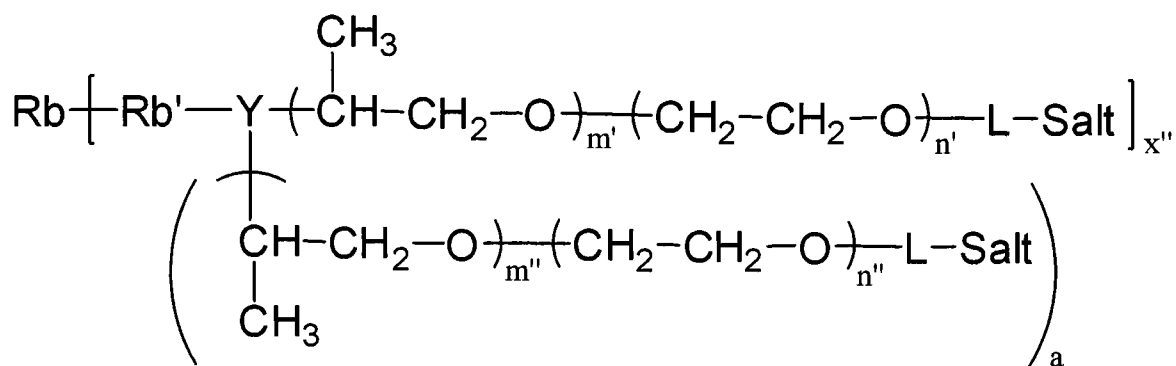


4. 权利要求 1 所述的表面活性剂组合物，其中所述阴离子-非离子表面活性剂选自下式 (I-1)、下式 (I-2)、下式 (I-3) 和下式 (I-4) 所示的化合物中的至少一种，



式 (I-1) 中，各基团 Ra 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-10} 芳基，优选任选取代的 C_{5-15} 直链或支链烷基和任选取代的 C_{6-10} 芳基；各基团 Ra' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基，优选各自独立地选自单键和任选取代的 C_{1-6} 直链或支链亚烷基； b 是 0 至 3 之间的任意整数，优选 1；各基团 Y 彼此相同或不同，各自独立地选自 N 和 O ，前提是当基团 Y 是 N 时， $a=1$ ，当基团 Y 是 O 时， $a=0$ ； x' 是 1 至 6 之间的任意整数（优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4）；各数值 m' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值，各数值 n' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值，各数值 m'' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值，各数值 n''

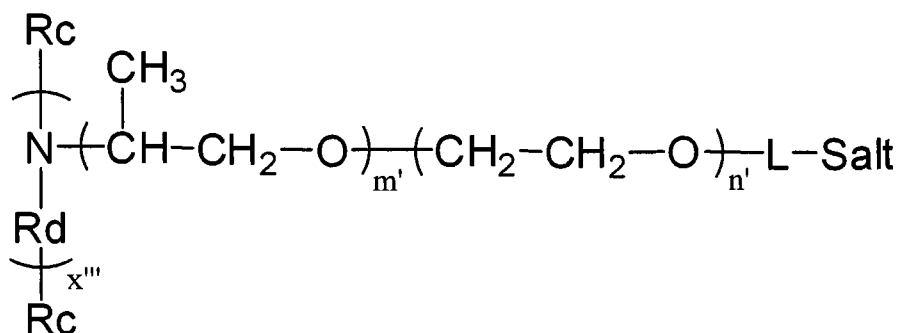
- 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0 至 50 之间的任意数值，前提是全部数值 m' 与全部数值 m'' 之和大于 0 且不超过 100（优选大于 0 且不超过 50）并且全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和不超过 100（优选不超过 50），优选全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和大于 0；各基团 L 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基（优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基）；各基团 Salt 彼此相同或不同，各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团，其中基团 A^- 选自羧酸根（ COO^- ）和磺酸根（ SO_3^- ），前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根（ COO^- ）；
- 基团 M 选自碱金属（优选 Li、Na 和 K）、碱土金属（优选 Mg 和 Ca）和铵根（ NH_4 ）；当基团 M 为碱金属或铵根时， $r=1$ ；当基团 M 为碱土金属时， $r=0.5$ ，



(I-2)

- 式 (I-2) 中，基团 Rb 选自任选取代的 C_{1-50} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-50} 单环或多环环烷基和任选取代的 C_{2-50} 直链或支链烯基（优选选自任选取代的 C_{1-29} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-10} 单环或多环环烷基和任选取代的 C_{2-29} 直链或支链烯基，更优选选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-8} 单环或多环环烷基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基，更优选选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-7} 单环环烷基（比如环己基）和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基）；各基团 Rb' 彼此相同或不同，各自独立地选自单键和羰基；各基团 Y 彼此相同或不同，各自独立地选自 N 和 O，前提是当基团 Y 是 N 时， $a=1$ ，当基团 Y 是 O 时， $a=0$ ； x'' 是 1 至 10 之间的任意整数（优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4）；各数值 m' 彼此相同或不同，各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值，优选 0

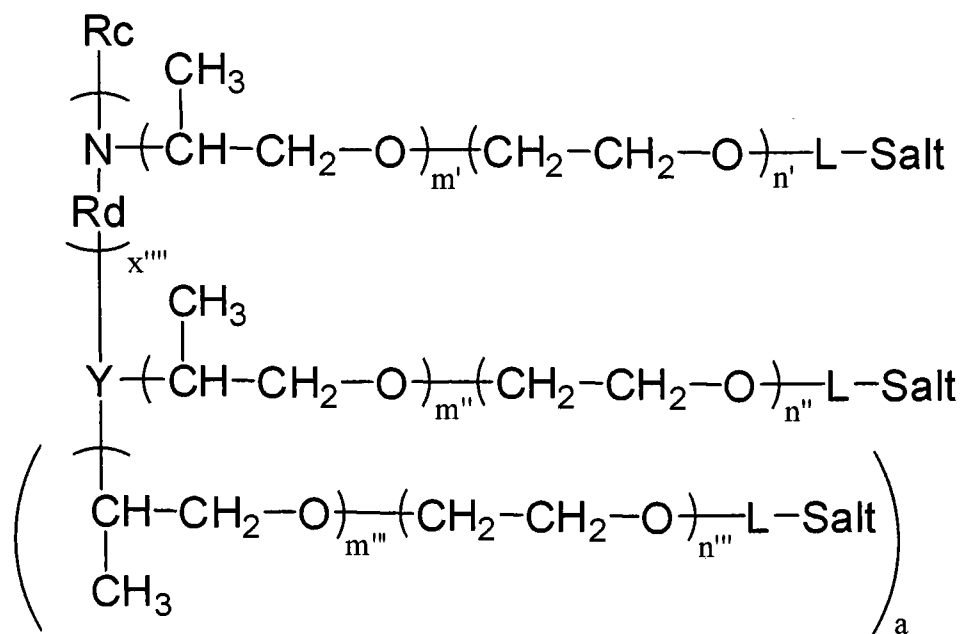
- 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 与全部数值 m'' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 与全部数值 n'' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,



(I-3)

- 式 (I-3) 中, 各基团 Rc 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基); 各基团 Rd 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链

- 或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基); x''' 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 Salt 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,



(I-4)

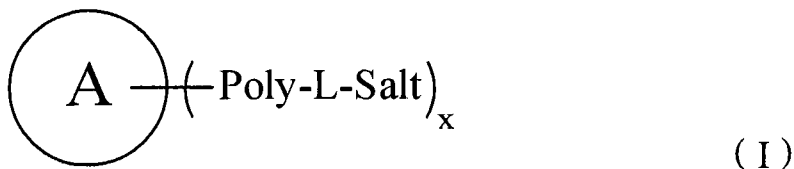
式 (I-4) 中, 基团 Rc 选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基

和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基); 各基团 R_d 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基); 基团 Y 是 N 或 O , 前提是当基团 Y 是 N 时, $a=1$, 当基团 Y 是 O 时, $a=0$; x''' 是 1 至 9 之间的任意整数 (优选 1 至 3 之间的任意整数, 更优选 1 或 2); 各数值 m' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n'' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 m''' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 各数值 n''' 彼此相同或不同, 各自独立地选自 0 至 100 之间的任意数值, 优选 0 至 50 之间的任意数值, 前提是全部数值 m' 、全部数值 m'' 与全部数值 m''' 之和大于 0 且不超过 100 (优选大于 0 且不超过 50) 并且全部数值 n' 、全部数值 n'' 与全部数值 n''' 之和不超过 100 (优选不超过 50), 优选全部数值 n' 、全部数值 n'' 与全部数值 n''' 之和大于 0; 各基团 L 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基); 各基团 $Salt$ 彼此相同或不同, 各自独立地选自由 $-A^-(M)_r^+$ 代表的基团, 其中基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-), 前提是至少一个基团 A^- 是羧酸根 (COO^-); 基团 M 选自碱金属 (优选 Li 、 Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4); 当基团 M 为碱金

属或铵根时, $r=1$; 当基团 M 为碱土金属时, $r=0.5$,

其中, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和
5 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

5. 一种表面活性剂组合物, 是通过混合阳离子表面活性剂与阴离子-非离子表面活性剂而制造的, 其中所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100 (优选 1: 0.1-10), 所述阳离子表面活性剂选自季铵盐和季胺碱中的至少一种, 所述阴离子-
10 非离子表面活性剂选自下式 (I) 所示的化合物中的至少一种,



式 (I) 中, 各基团和数值如权利要求 1 所述定义。

6. 一种表面活性剂组合物的制造方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

15 步骤 (1): 使一种或多种带有一个或多个选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}$ - 的官能团的多官能化合物与一种或多种下式 (Y) 所示的烯化氧在碱性催化剂 (优选碱金属氢氧化物) 的存在下反应, 获得醚化产物, 其中至少一种式 (Y) 所示的烯化氧是环氧丙烷,



20 式 (Y) 中, 基团 Ru' 选自 C_{2-6} 直链或支链亚烷基 (优选选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$),

步骤 (2): 使所述醚化产物与一种或多种下式 (Z) 所示的化合物在碱性催化剂 (优选碱金属氢氧化物) 的存在下反应, 由此获得阴离子-非离子表面活性剂,

25 $\text{G-L-AS} \quad (\text{Z})$

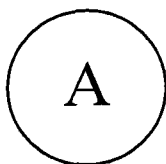
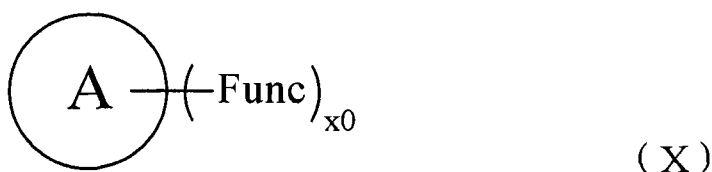
式 (Z) 中, 基团 G 选自卤素 (优选氟、氯、溴和碘, 更优选氯) 和羟基; 基团 L 选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基 (优选选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基);

基团 AS 选自由 $-A^-(M')_r^+$ 代表的基团；基团 A^- 选自羧酸根 (COO^-) 和磺酸根 (SO_3^-)；基团 M' 选自氢、碱金属 (优选 Li、Na 和 K)、碱土金属 (优选 Mg 和 Ca) 和铵根 (NH_4)；当基团 M' 为氢、碱金属或铵根时， $r=1$ ；当基团 M' 为碱土金属时， $r=0.5$ ，其中在至少一种式 (Z) 所示的
5 化合物中，基团 A^- 是羧酸根 (COO^-)，

步骤 (3)：混合所述阴离子-非离子表面活性剂与选自季铵盐和季胺碱中的至少一种阳离子表面活性剂，使所述阳离子表面活性剂与所述阴离子-非离子表面活性剂的摩尔比为 1: 0.01-100 (优选 1: 0.1-10)，获得所述表面活性剂组合物，

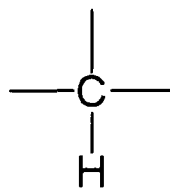
10 其中，所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

7. 权利要求 6 所述的制造方法，其中所述多官能化合物选自下式
15 (X) 所示的化合物中的至少一种，



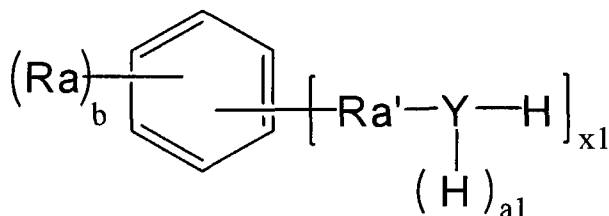
式 (X) 中，基团 A 选自任选取代的 $x0$ 价 C_{1-50} (优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链烷基、任选取代的 $x0$ 价 C_{5-50} (优选 C_{5-10} 或者 C_{5-8}) 单环或多环环烷基 (优选 C_{5-7} 单环环烷基比如环己基)、
20 任选取代的 $x0$ 价 C_{2-50} (优选 C_{5-20} 或者 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链烯基、任选取代的 $x0$ 价 C_{6-50} (优选 C_{6-20}) 芳基和任选取代的 $x0$ 价 C_{3-50} (优选 C_{8-50} 或者 C_{8-20}) 直链或支链杂烷基； $x0$ 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4)；各基团 Func 彼此相同或不同，各自独立地选自 $-OH$ 、 $-NH$ -和 $-NH_2$ ，所述直链或支
25 链杂烷基选自直链或支链烷基分子结构内部的一个或多个基团 $-CH_2-$ 被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-NR'$ - (基团 R' 选自任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-10}) 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或 C_{5-7}) 单环或多环环烷基、任选取代的 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和任选取代的 C_{6-20} (优

选 C₆₋₁₀) 芳基) 之一的替代基团直接替代而获得的基团和直链或支链



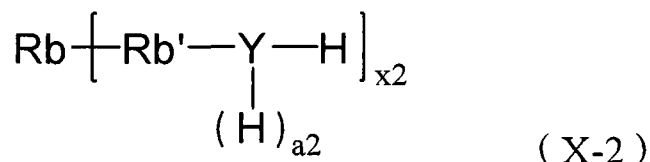
烷基分子结构内部的一个或多个基团 被替代基团 $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ 直接替代而获得的基团, 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自氧化、羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代,

所述多官能化合物优选选自下式 (X-1) 所示的化合物、下式 (X-2) 所示的化合物、下式 (X-3) 所示的化合物和下式 (X-4) 所示的化合物中的至少一种,

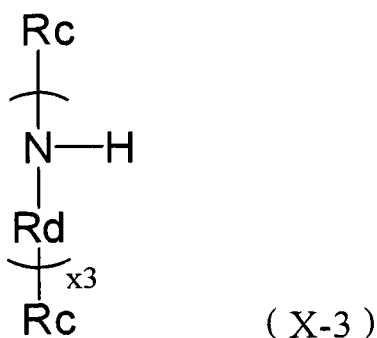


(X-1)

式 (X-1) 中, 各基团 Ra 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基, 优选任选取代的 C₅₋₁₅ 直链或支链烷基和任选取代的 C₆₋₁₀ 芳基; 各基团 Ra' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基、任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基、羰基、任选取代的 C₁₋₁₀ 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的 C₂₋₁₀ 直链或支链亚烯基羰基, 优选各自独立地选自单键和任选取代的 C₁₋₆ 直链或支链亚烷基; b 是 0 至 3 之间的任意整数, 优选 1; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a₁=1, 当基团 Y 是 O 时, a₁=0; x₁ 是 1 至 6 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代,

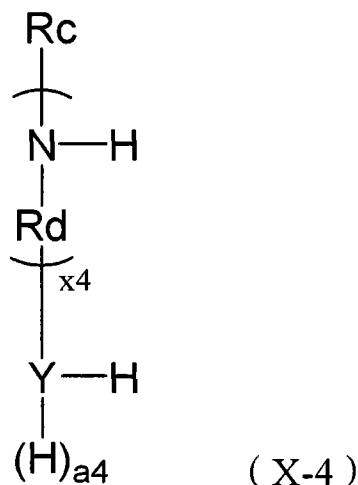


式 (X-2) 中, 基团 Rb 选自任选取代的 C₁₋₅₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₅₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₅₀ 直链或支链烯基 (优选选自任选取代的 C₁₋₂₉ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₁₀ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₂₋₂₉ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₈ 单环或多环环烷基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基, 更优选选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₇ 单环环烷基 (比如环己基) 和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基); 各基团 Rb' 彼此相同或不同, 各自独立地选自单键和羰基; 各基团 Y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 N 和 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, a₂=1, 当基团 Y 是 O 时, a₂=0; x₂ 是 1 至 10 之间的任意整数 (优选 1 至 4 之间的任意整数, 比如 2、3 或者 4), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、C₁₋₂₀ (优选 C₅₋₁₅ 或者 C₅₋₁₀) 直链或支链烷基、C₅₋₁₀ (优选 C₅₋₈ 或者 C₅₋₇) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、C₂₋₂₀ (优选 C₂₋₁₀) 直链或支链烯基和 C₆₋₂₀ (优选 C₆₋₁₀) 芳基的取代基取代,



式 (X-3) 中, 各基团 Rc 彼此相同或不同, 各自独立地选自任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₁₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₂₋₂₀ 直链或支链烯基羰基 (优选各自独立地选自任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₅₋₂₀ 直链或支链烯基羰基, 更优选各自独立地选自任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基、任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C₈₋₂₀ 直链或支链烯基羰基); 各

基团 R_d 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基（优选各自独立地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基）； x_3 是 1 至 10 之间的任意整数（优选 1 至 4 之间的任意整数，比如 2、3 或者 4），所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} （优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10} ）直链或支链烷基、 C_{5-10} （优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7} ）单环或多环环烷基（比如环己基）、 C_{2-20} （优选 C_{2-10} ）直链或支链烯基和 C_{6-20} （优选 C_{6-10} ）芳基的取代基取代，



式 (X-4) 中，基团 R_c 选自任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{1-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{2-20} 直链或支链烯基羰基（优选各自独立地选自任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{5-20} 直链或支链烯基羰基，更优选各自独立地选自任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基、任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烷基羰基和任选取代的 C_{8-20} 直链或支链烯基羰基）；各基团 R_d 彼此相同或不同，各自独立地选自任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基、任选取代的 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基、任选取代的 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基、任选取代的羰基 C_{1-10} 直链或支链亚烷基羰基和任选取代的羰基 C_{2-10} 直链或支链亚烯基羰基（优选各自独立

地选自任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基和任选取代的 C_{1-5} 直链或支链亚烷基羰基); 基团 Y 是 N 或 O, 前提是当基团 Y 是 N 时, $a_4=1$, 当基团 Y 是 O 时, $a_4=0$; x_4 是 1 至 9 之间的任意整数 (优选 1 至 3 之间的任意整数, 更优选 1 或 2), 所述任选取代指的是任选被一个或多个选自羟基、 C_{1-20} (优选 C_{5-15} 或者 C_{5-10}) 直链或支链烷基、 C_{5-10} (优选 C_{5-8} 或者 C_{5-7}) 单环或多环环烷基 (比如环己基)、 C_{2-20} (优选 C_{2-10}) 直链或支链烯基和 C_{6-20} (优选 C_{6-10}) 芳基的取代基取代。

8. 权利要求 6 所述的制造方法, 其中所述多官能化合物与所述烯化氧的摩尔比为 1: 0-200 (优选 1: 0-100), 但不包括 0; 所述多官能化合物与所述式 (Z) 所示的化合物的摩尔比为 1: 1-10 (优选 1: 1-3); 所述步骤 (1) 的反应条件包括: 反应温度为室温至 300°C (优选 $100-200^{\circ}\text{C}$), 反应时间为 1-20 小时 (优选 1-10 小时); 所述步骤 (2) 的反应条件包括: 反应温度为室温至 200°C (优选 $50-150^{\circ}\text{C}$), 反应时间为 1-20 小时 (优选 1-10 小时)。

9. 权利要求 6 所述的制造方法, 其中在使用多种式 (Y) 所示的烯化氧时, 使所述多官能化合物先与环氧丙烷反应。

10. 一种三次采油用驱油组合物, 其特征在于, 包含权利要求 1 至 5 任一项所述的表面活性剂组合物或者按照权利要求 6 至 9 任一项所述的制造方法制造的表面活性剂组合物, 以及水, 其中以所述三次采油用驱油组合物的总重量为 100wt% 计, 所述表面活性剂组合物的重量百分含量为 0.001-10wt%, 优选 0.005-5wt%, 更优选 0.02-1wt%, 进一步优选 0.02-0.5wt%, 更优选 0.02-0.35wt%。

11. 权利要求 10 所述的三次采油用驱油组合物, 其中不包含无机碱。

12. 一种三次采油用驱油组合物的制造方法, 其特征在于, 使权利要求 1 至 5 任一项所述的表面活性剂组合物或者按照权利要求 6 至 9 任一项所述的制造方法制造的表面活性剂组合物至少与水混合, 其中以所述三次采油用驱油组合物的总重量为 100wt% 计, 所述表面活性剂组合物的重量百分含量为 0.001-10wt%, 优选 0.005-5wt%, 更优选 0.02-1wt%, 进一步优选 0.02-0.5wt%, 更优选 0.02-0.35wt%。

13. 一种三次采油方法, 其特征在于, 包括使用权利要求 1 至 5 任一项所述的表面活性剂组合物、按照权利要求 6 至 9 任一项所述的制

造方法制造的表面活性剂组合物、权利要求 10 或 11 所述的三次采油用驱油组合物或者按照权利要求 12 所述的制造方法制造的三次采油用驱油组合物作为驱替液进行三次采油的步骤。

14. 权利要求 13 所述的三次采油方法，其中不使用无机碱。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/000595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 8/584 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K8

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

cnki, cnpat, cntxt, wpi, epodoc: china petrochem & chem corp, li yingcheng, bao xinning, shen zhiqin, tang hengzhi, gu songyuan, zhang weidong, epoxyethane, epoxy ethane, oxyethyl, oxy ethyl, ethoxy, ethylene oxide, ethylene epoxide, polyoxyethylene, polyoxy ethylene, oxy ethylene, propylene epoxide, propene epoxide, polyoxypropylene, polyoxy propylene, oxy propylene, oxypropyl, oxy propyl, propene oxide, propene epoxide, oxypropylene propoxy, quaternary ammonium, surfactant?, ammonium hydroxide, chloroacetic acid, chloropropionic acid, chloromethyl sulfonate sodium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102485771 A (PETROCHINA CO LTD) 06 June 2012 (06.06.2012) see claims 1-9	1-14
Y	CN 102161883 A (SHENGLI OILFIELD SHENGLI DESIGN & RESIN) 24 August 2011 (24.08.2011) see description, paragraphs [0006] and [0007] and embodiment 1	1-14
Y	CN 102516971 A (UNIV SOUTHWEST PETROLEUM et al.) 27 June 2012 (27.06.2012) see claims 1 and 2	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 August 2014 (12.08.2014)	Date of mailing of the international search report 16 September 2014 (16.09.2014)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HUO, Yanli Telephone No. (86-10) 62084553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/000595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011130310 A1 (UNIV TEXAS et al.) 20 October 2011 (20.10.2011) see the whole document	1-14
PX	CN 103740354 A (CHINA PETROEUM &CHEM CORP et al.) 23 April 2014 (23.04.2014) see description, embodiment 5	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/000595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102485771 A	06 June 2012	None	
CN 102161883 A	24 August 2011	None	
CN 102516971 A	27 June 2012	CN 102516971 B	10 July 2013
WO 2011130310 A1	20 October 2011	EP 2738236 A1	04 June 2014
		CN 103003385 A	27 March 2013
		US 2011281779 A1	17 November 2011
		EP 2558546 A1	20 February 2013
		CA 2793499 A1	20 October 2011
		AU 2011240606 B2	18 July 2013
		US 2014182851 A1	03 July 2014
		EP 2558546 A4	18 September 2013
		EA 201270743 A1	28 February 2013
		MX 2012011796 A	07 February 2013
		AU 2011240606 A1	27 September 2012
CN 103740354 A	23 April 2014	None	

A. 主题的分类		
C09K 8/584(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C09K8		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
cnki, cnpat, cntxt, wpi, epodoc: 中国石油化工股份有限公司, 李应成, 鲍新宁+沈之芹+唐恒志+顾松园+张卫东, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 氯化铵, 氢氧化铵, 氯乙酸, 氯丙酸, 氯乙酸钠, 氯甲基磺酸钠, 氯化乙酸, 氯化丙酸, 氯化乙酸钠, 氯代乙酸, 氯代丙酸, 氯代乙酸钠, 氯代丙酸钠, 氯化丙酸钠, 聚氧丙烯, 氧化亚丙基, 氧化丙烯, 丙烯氧, 丙氧基, 聚氧乙烯, 氧化亚乙基, 氧化乙烯, 乙烯氧, 乙氧基, 表面活性剂, epoxyethane, epoxy ethane, oxyethyl, oxy ethyl, ethoxy, ethylene oxide, ethylene epoxide, polyoxyethylene, polyoxy ethylene, oxy ethylene, propylene epoxide, propene epoxide, polyoxypropylene, polyoxy propylene, oxy propylene, oxypropyl, oxy propyl, propene oxide, propene epoxide, oxypropylene propoxy, quaternary ammonium		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102485771 A (中国石油天然气股份有限公司) 2012年 6月 06日 (2012 - 06 - 06) 参见权利要求1-9	1-14
Y	CN 102161883 A (胜利油田胜利勘察设计研究院有限公司) 2011年 8月 24日 (2011 - 08 - 24) 参见说明书第0006、0007段及实施例1	1-14
Y	CN 102516971 A (西南石油大学等) 2012年 6月 27日 (2012 - 06 - 27) 参见权利要求1-2	1-14
A	WO 2011130310 A1 (UNIV TEXAS等) 2011年 10月 20日 (2011 - 10 - 20) 参见全文	1-14
PX	CN 103740354 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 4月 23日 (2014 - 04 - 23) 参见说明书实施例5	1-14
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 8月 12日		2014年 9月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		霍艳丽
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084553

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/000595

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102485771	A	2012年 6月 06日	无			
CN	102161883	A	2011年 8月 24日	无			
CN	102516971	A	2012年 6月 27日	CN	102516971	B	2013年 7月 10日
WO	2011130310	A1	2011年 10月 20日	EP	2738236	A1	2014年 6月 04日
				CN	103003385	A	2013年 3月 27日
				US	2011281779	A1	2011年 11月 17日
				EP	2558546	A1	2013年 2月 20日
				CA	2793499	A1	2011年 10月 20日
				AU	2011240606	B2	2013年 7月 18日
				US	2014182851	A1	2014年 7月 03日
				EP	2558546	A4	2013年 9月 18日
				EA	201270743	A1	2013年 2月 28日
				MX	2012011796	A	2013年 2月 07日
				AU	2011240606	A1	2012年 9月 27日
CN	103740354	A	2014年 4月 23日	无			