

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4778552号
(P4778552)

(45) 発行日 平成23年9月21日 (2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日 (2011.7.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 41/06 (2006.01)

C O 7 C 41/06

C O 7 C 43/13 (2006.01)

C O 7 C 43/13 C S P A

C 1 1 D 1/68 (2006.01)

C O 7 C 43/13 D

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C 1 1 D 1/68

D O 6 L 1/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 Z

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-504763 (P2008-504763)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月5日 (2006.4.5)
 (65) 公表番号 特表2008-534652 (P2008-534652A)
 (43) 公表日 平成20年8月28日 (2008.8.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/061355
 (87) 国際公開番号 W02006/106124
 (87) 国際公開日 平成18年10月12日 (2006.10.12)
 審査請求日 平成19年12月4日 (2007.12.4)
 (31) 優先権主張番号 102005016152.9
 (32) 優先日 平成17年4月7日 (2005.4.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

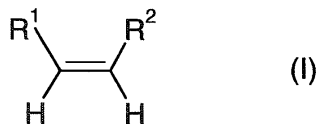
(54) 【発明の名称】 ポリオールとオレフィンとの反応による (コ) サーファクタントの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

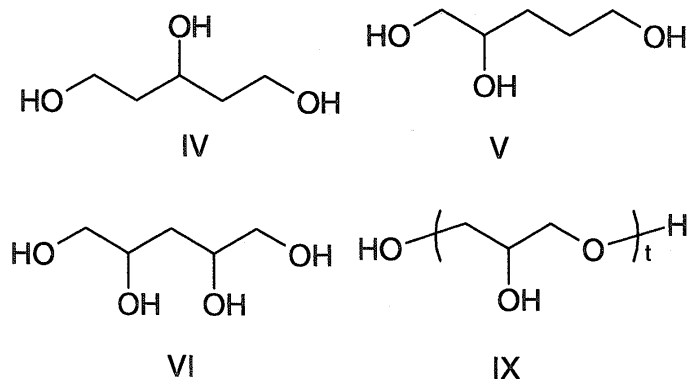
酸性触媒の存在下で、20～250 の温度および0.5～10 barの圧力で、少なくとも3個のヒドロキシ官能基を含有する化合物と、オレフィンとを反応させることによって、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法において、オレフィンが、一般式 (I)

【化 1】



〔式中、R¹ は水素であり、かつ R² は7～28個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基であるか、あるいは、R¹ および R² はそれぞれ1～27個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基であり、その際、R¹ および R² の炭素数の合計は多くとも28個である〕に相当し、少なくとも3個のヒドロキシ官能基を含有する化合物が、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、一般式 (IV)、(V)、(VI)、(IX) およびこれらの混合物

【化 2】



10

〔式中、 t は 1 ~ 20 であり、かつ、これは、直鎖または分枝であってもよい〕から成る群から選択されることを特徴とする、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法。

【請求項 2】

溶剤の存在下で実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

鎖長 C_{12} の内部分枝オレフィン、鎖長 C_{12} および C_{14} の直鎖または分枝の α - オレフィンおよびこれらの混合物から成る群から選択されたオレフィンを使用する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

C_{12} - α - オレフィン、 C_{14} - α - オレフィンまたは C_{12} - α - オレフィンおよび C_{14} - α - オレフィンの混合物を使用する、請求項 3 に記載の方法。

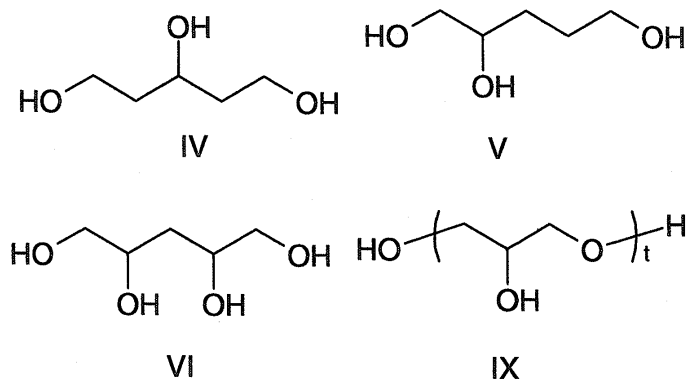
【請求項 5】

酸性触媒がゼオライトである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

一般式 (IV)、(V)、(VI)、(IX) およびこれらの混合物

【化 3】

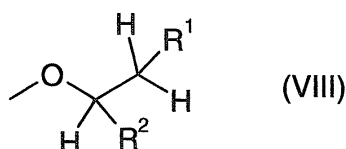


30

40

〔式中、 t は 2 ~ 20 であり、かつ、これは、直鎖または分枝であってもよく、その際、多くとも全部であるがしかしながら 1 個のヒドロキシ官能基が、一般式 (VII) 〕

【化 4】



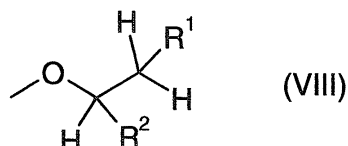
〔式中、 R^1 は水素であり、かつ R^2 は 7 ~ 28 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の

50

炭素基であるか、あるいは、 R^1 および R^2 はそれぞれ 1 ~ 27 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基であり、その際、 R^1 および R^2 の炭素数の合計は多くとも 28 である) の部分によって置換されている」の化合物から選択される、少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を有する化合物から誘導されたポリオールアルキルエーテル。

【請求項 7】

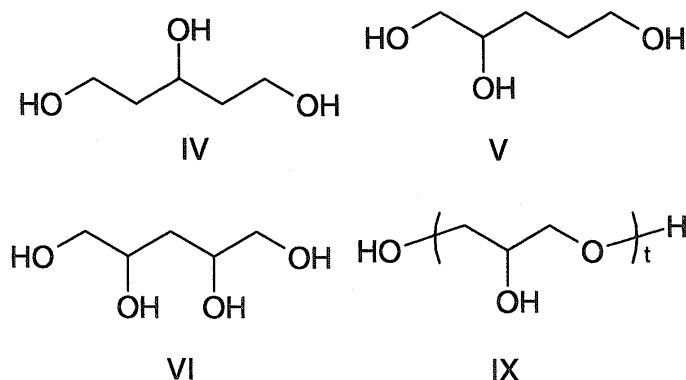
少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を有する化合物、この場合、この化合物は、多くとも全部であるがしかしながら 1 個のヒドロキシ官能基が、一般式 (V I I I)



10

[式中、 R^1 は水素であり、かつ R^2 は 7 ～ 28 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基であるか、あるいは、 R^1 および R^2 はそれぞれ 1 ～ 27 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基であり、その際、 R^1 および R^2 の炭素数の合計は多くとも 28 である] の部分によって置換されている、から誘導されたポリオールアルキルエーテルを、洗剤および清浄化剤中の界面活性剤として、金属加工工業、テキスタイルの製造および加工、皮革工業、製紙工業、印刷工業、電気めっき工業および写真工業、水処理、農薬またはプラスチック製造およびプラスチック加工工業において使用する方法において、少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を有する化合物が、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、一般式 (IV)、(V)、(VI)、(IX) およびこれらの混合物

【化 6】



30

[式中、 t は 2 ~ 20 であり、かつ、式 (IX) の化合物は直鎖または分枝であってもよい] の化合物から選択される、ポリオールアルキルエーテルを使用する方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のポリオールアルキルエーテルを含有する、洗剤および清浄化剤。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリオールアルキルエーテルの製造方法、この方法により得られるポリオールアルキルエーテルおよび該ポリオールアルキルエーテルの洗剤および清浄化剤中での界面活性剤としての使用に関する。

【 0 0 0 2 】

従来、ノニオン界面活性剤は、大体において、アルキレンオキシドを、サーファクタントアルコールまたは脂肪族アルコールに添加することにより製造される。このために必要なサーファクタントアルコールは、以下のようにして得られる。

50

【 0 0 0 3 】

- ヒドロホルミル化および引き続いてのオレフィンの一酸化炭素および水素での水素化による。この方法の欠点は、反応および安全措置のための高いコストならびに予めの付加的な製造工程中での合成ガスの発生である。

【 0 0 0 4 】

- ホウ酸の存在下でのパラフィンの直接酸化 (Bashlirov-酸化) による。この方法によって生じる第2級アルコールは、この場合、アルコキシル化が困難である。直鎖パラフィンの入手可能性は、常に保証されるものではない。

【 0 0 0 5 】

- チーグラー (Ziegler) 法: いわゆるAlfol-合成において、エチレンおよびトリエチルアルミニウムから製造されたトリアルキルアルミニウム-化合物を、空気を用いて、相当するアルコキシドに酸化し、引き続いて、アルコールと Al_2O_3 に加水分解する。この方法における問題点は、アルミニウムアルキル化合物の処理および酸化アルミニウムの副生成である。

10

【 0 0 0 6 】

二者択一的に、サーファクタントアルコールは、以下の方法によって製造することができる:

- オレフィンの水和。オレフィンの水和によるサーファクタントアルコールの製造は、不利な平衡位置および低い反応速度に基づいて、困難を伴ってのみ可能である。

【 0 0 0 7 】

20

界面活性剤を製造するために、二重結合に第1級アルコールを付加することは困難を伴ってのみ可能であり、それというのも、不活性アルコールは、十分でない求核性に基づいて、ゆっくりとのみ反応するためである。水銀化/オキシ水銀化中での第1級アルコールの活性化は、毒性の水銀化合物の使用という欠点を包含する。

【 0 0 0 8 】

(ポリアルキレン) - ジオールとオレフィンとの反応、好ましくはモノエチレングリコールとオレフィンとの反応が公知である。

【 0 0 0 9 】

したがって、EP 0 747 339 B2は、オレフィンおよび(ポリ)アルキレングリコールからのポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを製造する方法を開示する。これに関して、オレフィン、例えばオクテン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセンと、アルコール、この場合、これは、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオールから選択されたものを、特に、触媒としての結晶メタロシリケートの存在下で反応させる。

30

【 0 0 1 0 】

EP 0 846 671 A2は、 $C_8 \sim C_{30}$ - オレフィンから選択されたオレフィン、この場合、これは、二重結合を、 α 位または一つの内部位置において有するものを、アルコール、例えばモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオールと、特に樹脂、ゼオライトまたは均一系酸性触媒の存在下で反応させることによって、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルを製造する方法を開示している。

40

【 0 0 1 1 】

EP 0 850 907 B1では、より高級の第2級アルコールアルコキシレート化合物を製造するための方法を開示しており、この場合、この方法は、8 ~ 30個の炭素原子を有する長鎖オレフィン、この場合、これは、二重結合が α 位または内部に存在していてもよい、と、 $C_2 \sim C_8$ - アルキレンオキシドの1 ~ 50等量とを反応させることによる。

【 0 0 1 2 】

前記技術水準の方法の欠点は、基質として使用されるグリコールを、他の製造工程において製造しなければならないことである。更に、ここでは副生成物と得られた二重付加生

50

成物（ジアルキルエーテル）の価値はなく、それというのも、その求核性は、界面活性剤として使用するためには十分でないためである。

【 0 0 1 3 】

DE 195 44 413 A1は、少なくとも2個のヒドロキシ官能基を有する化合物を、酸性触媒の存在下で、50～120 の温度および50～30 barの圧力で、オレフィンと反応させることによって、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法を開示しており、その際、反応は、液相中で、溶剤の存在下で実施する。短鎖オレフィン、例えばイソブテンを使用する。

【 0 0 1 4 】

DE 44 45 635 A1は、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法を開示しており、その際、ポリヒドロキシ化合物は、アルキレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリットから成る群から選択され、酸性触媒の存在下で、50～120 の温度および50～30 barの圧力で、短鎖オレフィン、たとえばC₃～C₆-α-オレフィンまたはC₄～C₁₀-ビニリデン-オレフィンと反応させる。短い反応時間で高い反応率を達成するために、反応を、液相中で溶剤の存在下で実施する。

【 0 0 1 5 】

DE 42 22 183 A1では、アルキレングリコール、グリセリン、オリゴグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、1,12-ドデカンジオールおよびソルビトールから成る群から選択されたポリヒドロキシ化合物を、C₃～C₈-α-オレフィンおよびC₄～C₁₄-ビニリデンオレフィンと、酸性触媒の存在下で反応させることによって、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法を開示している。触媒として、不均一系触媒、例えば酸性イオン交換体またはゼオライトならびに不均一系酸性触媒を使用する。DE 42 22 183 A1は、更に前記ポリオールアルキルエーテルの清浄化剤、染料、ラッカーおよび燃料添加剤中の溶剤として使用を開示している。

【 0 0 1 6 】

前記方法は、ポリヒドロキシ化合物と短鎖オレフィンとの反応を開示している。側鎖のわずかに形成された疎水特性により、短鎖オレフィンとポリヒドロキシ化合物との反応に由来するこの開示された化合物は、界面活性剤としては不十分なものであるに過ぎない。

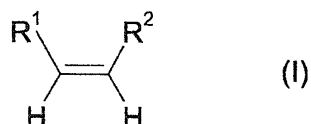
【 0 0 1 7 】

本発明の課題は、効率よく、かつ、一つの工程において、特に清浄化剤中の界面活性剤として良好に適した化合物を製造することができる方法を提供することである。

【 0 0 1 8 】

この課題は、少なくとも3個のヒドロキシ官能基を含有する化合物と、オレフィンとを、酸性触媒の存在下で、20～250 の温度および0.5～10 barの圧力で反応させることによって、ポリオールアルキルエーテルを製造する方法により解決され、その際、一般式（I）のオレフィンは、以下の式、

【化1】



〔式中、R¹は水素であり、かつR²は、7～28個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基を意味するか、あるいは、R¹およびR²はそれぞれ1～27個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基を意味し、その際、R¹およびR²の炭素数の合計は多くとも28個である〕に相当する。

【 0 0 1 9 】

好ましい実施態様において、少なくとも3個のヒドロキシ官能基を含有する化合物は、一般式（II）

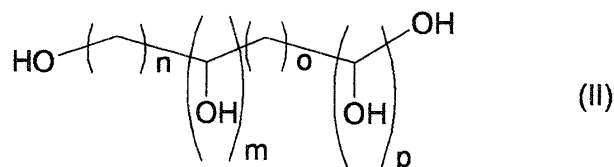
10

20

30

40

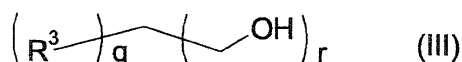
【化 2】



[式中、 n は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 であり、 m は 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 であり、 o は 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 3 であり、かつ p は 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 3 である] の化合物、

一般式 (I I I)

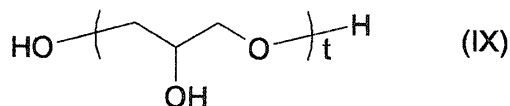
【化 3】



[式中、 R^3 は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基、好ましくはメチルまたはエチルであり、 q は 0 または 1、 r は 3 または 4 であり、かつ $q + r$ は 4 である] の化合物、

一般式 (I X)

【化 4】



[式中、 t は 1 ~ 20 であり、かつ、これらは直鎖または分枝であってもよい] の化合物ならびに一般式 I I、I I I および I X の化合物の混合物からなる群から選択される。

【0020】

一般式 (I X) の化合物中のエーテル結合は、示すように、第 1 級ヒドロキシ官能基を介しておこなわれてもよく、その結果、一般式 (I X) の直鎖化合物が得られる。一般式 (I X) の化合物中のエーテル結合が、少なくとも 1 個の第 2 級ヒドロキシ官能基を介して形成される場合には、分枝の化合物が得られる。

【0021】

特に好ましい実施態様において、少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を含有する化合物はグリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、式 (I V)、(V)、(V I)、(I X) の化合物およびこれらの混合物から成る群から選択される。

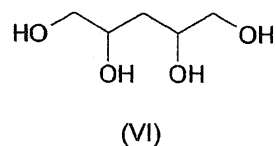
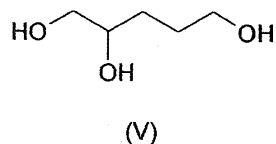
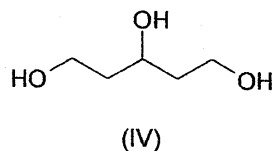
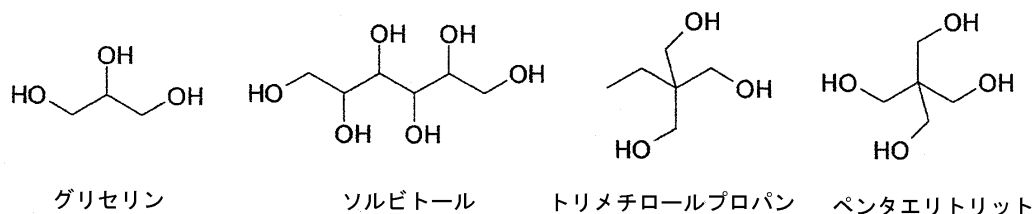
【0022】

10

20

30

【化 5】



10

【 0 0 2 3 】

特に好ましくは、グリセリン、ソルビトール、トリメチロール、ペンタエリトリット、一般式 (IX) の化合物およびこれらの混合物から成る群から選択された化合物である。

【 0 0 2 4 】

少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を含有する化合物は、公知方法にしたがって製造されるか、あるいは、達成することができる。

20

【 0 0 2 5 】

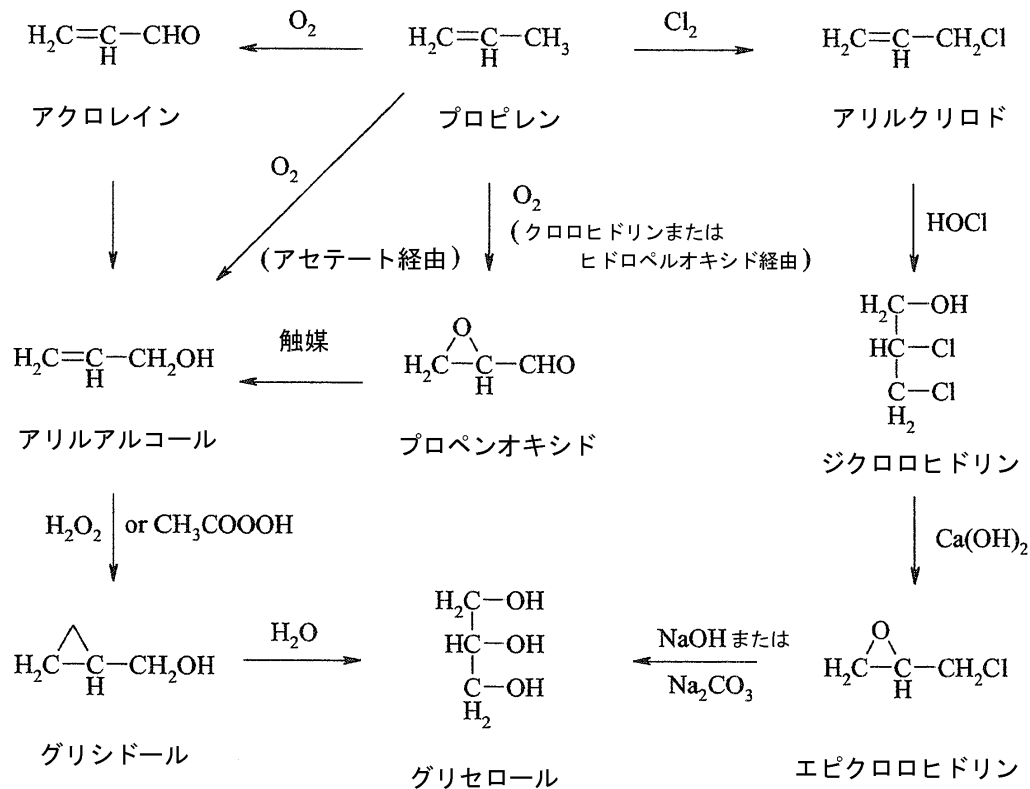
天然のグリセリンは、工業的規模において、加水分解、鹼化または脂肪のエステル交換の際に副生成物として生じる。これに関連して、トリグリセリド（脂肪、油）とメタノールとを相当する脂肪族メチルエステルにする、世界的に増加しつつある「バイオディーゼル」の製造が挙げられ、かつ、副生成物として生じるグリセリンを使用する。

【 0 0 2 6 】

合成のグリセリンは、以下の経路を介して製造することができ、この場合、プロペンから出発する：

【化 6】

プロピレンからのグリセリンの合成経路



【 0 0 2 7 】

ソルビトールは、グルコースのニッケルまたはロジウム接触水素化によって得られる。

【 0 0 2 8 】

ペンタエリトリットは、塩基の存在下でのホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの縮合によって製造される。生じるペンタエリトロースはカニッツァーロ (Cannizaro) 反応を介してペンタエリトリットおよびナトリウムホルミエートに変換する。

【 0 0 2 9 】

トリメチロールプロパンは、塩基の存在下で、ホルムアルデヒドおよびブチルアルデヒドの縮合によって製造され、生じる 2, 2 - ジメチロールブチルアルデヒドは、カニッツァーロ (Cannizaro) 反応中で、NaOH の存在下で、トリメチロールプロパンに変換する。

【 0 0 3 0 】

ジグリセリン (式 (IX) 中、t は 2 である) は、グリセリンを 290 ~ 295 に、DE 181754 中に記載されたようにして加熱することによって、グリセリンをアルカリ土類酸化物または水ガラスと一緒に、例えば DE 494430 および DE 494431 に記載されたようにして加熱することによって、あるいは、エピクロロヒドリンのアルカリ加水分解によって、製造することができる。

【 0 0 3 1 】

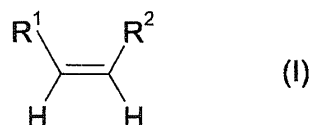
一般式 (IX) のポリグリセリンは、グリセリンとアルカリとを DE 198768 または US 3,637,774 にしたがって加熱することによって、イソプロピリデングリセリンを US 5243086 または DE 4132171 にしたがって α - モノヒドロクロリン (塩基性) と反応させ、引き続いて加水分解することによって、グリセリンをグリセリンカーボネートと JP 1007239 にしたがって塩基性または酸性触媒下で、あるいは、JP 10072393 にしたがって不均一系触媒での加熱することによって、グリセリンをエピクロロヒドリンと US 4,960,953 にしたがって塩基性触媒下で加熱することによってか、あるいは、グリシドールとグリセリンとを、A.

Kleemann, R. Wagner, Huethig-Verlag, Heidelberg, 1981, 62-63にしたがって反応させることによって得ることができる。

【 0 0 3 2 】

本発明による方法において使用されたオレフィンは、一般式 (I)

【 化 7 】



[式中、 R^1 は水素であり、かつ、 R^2 は 7 ~ 28 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基を意味するか、あるいは、 R^1 および R^2 は、それぞれ 1 ~ 27 個の炭素原子を有する直鎖または分枝の炭素基を意味し、その際、 R^1 および R^2 の炭素数の合計は多くとも 28 個である] に相当する。

【 0 0 3 3 】

一般式 (I) によって記載されたオレフィン、9 ~ 30 個の炭素原子を有する α - オレフィンであるか、あるいは、4 ~ 30 個の炭素原子を有するオレフィンであり、この場合、これは、内部の位置において二重結合を有するものである。

【 0 0 3 4 】

本発明によって使用可能なオレフィンを製造するための適した方法は、当業者に公知である。

【 0 0 3 5 】

少なくとも 9 個の炭素原子の鎖長を有する α - オレフィンは、更に引き続いて混合物から、好ましい鎖長を有する α - オレフィンを分離し、この混合物は、エテンのオリゴマー化によって製造することができる (ワンパーパスプロセスに対してフルレンジプロセスとして知られている)。更に、たとえば、Chevron Phillips (希釈溶液中の AlEt_3 -触媒の使用)、BP (濃縮 AlEt_3 -溶液)、Idemitsu (Al/Zr-錯体の使用) または Shell (リガンド改質化ニッケル系) の方法が知られている。Shell-プロセスにおいて、更に一連の異性体化および引き続いてのオレフィンの複分解反応が実施され、これにより、内部オレフィンが得られる。このようにして得られた内部オレフィンは、同様に、本発明により使用に適している。

【 0 0 3 6 】

新規のフル - レンジ - プロセスは、たとえば AlphaSelect^(R)-法 (Axens) または Alpha-Sablin^(R)-法 (Linde/Sabir) であり、この場合、これは、ジルコニウム / アルミニウムをベースとする触媒を使用する。更に、UOP/Dow の方法が挙げられる (Linear-1^(R))。

【 0 0 3 7 】

8 個を上回る炭素原子を有する α - オレフィンのためのワンパーパスプロセスは、従来、技術的には実現されていなかった。これに関して、1 - デセンを製造する方法に関する BASF 社の出願が存在する (EP 10103309、EP 10128048)。

【 0 0 3 8 】

更に、以下のものを使用することができる：SHOP 法からの (直鎖の) 内部オレフィンであるか、あるいは、更に分枝オレフィンである。これらは、たとえば n - プテンの三量体化 (EP 1030825) によってか、あるいは、ヘキセンの二量体化によって、例えば EP 126 8370 (BASF Aktiengesellschaft)、WO 00/69795 (BASF Aktiengesellschaft) または EP 11 59236 に記載されたようにして得られる。

【 0 0 3 9 】

好ましい実施態様において、オレフィンは、 C_{12} の鎖長を有する内部の分枝のオレフィン、直鎖または分枝の、好ましくは直鎖の、 C_{12} および C_{14} の α - オレフィン、1 - ドデセンおよび / または 1 - テトラデセン、およびこれらの混合物を、本発明による方法において使用する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

特に好ましい実施態様において、 C_{12} -、 C_{14} - α - オレフィンまたは C_{12} - と C_{14} - α - オレフィンとの混合物を使用する。好ましい C_{12} -、 C_{14} - α - オレフィン - 混合物は、95 質量%の α - オレフィンを含有し、この場合、これは、 67 ± 3 質量%の 1 - ドデセンおよび 33 ± 3 質量%の 1 - テトラデセンである。

【 0 0 4 1 】

鎖長 C_{12} の内部の分枝オレフィンは、例えば EP 1268370 (BASF Aktiengesellschaft)、WO 00/69795 (BASF Aktiengesellschaft)、EP 1159236 (BASF Aktiengesellschaft) に記載されたようにして、ヘキセンの二量体化によって製造することができるか、あるいは、EP 1030825 に記載されたようにしてブテンの三量体化によって製造することができる。

10

【 0 0 4 2 】

他の好ましい実施態様において、以下の組成物を有する内部の軽度に分枝したオレフィン組成物を使用する：

- 10 ~ 18 質量%の n - ドデカン誘導オレフィン、
 - 25 ~ 40 質量%の 5 - メチル - n - ウンデカン誘導オレフィン、
 - 25 ~ 40 質量%の 4 - エチル - n - デカン誘導オレフィン、
 - 2 ~ 8 質量%の 5 , 6 - ジメチル - n - デカン誘導オレフィン、
 - 5 ~ 12 質量%の 5 - エチル - 6 - メチル - n - ノナン誘導オレフィン、
 - 1 ~ 5 質量%の 4 , 5 - ジエチル - n - オクタン誘導オレフィンおよび
- 多くとも 5 質量%の他の炭化水素。

20

【 0 0 4 3 】

本発明による方法は、酸性触媒の存在下で実施する。酸性触媒は、反応混合物中で不均一系または均一系であってもよく、その際、不均一系触媒が好ましい。

【 0 0 4 4 】

適した均一系触媒は、強酸であり、例えばアルキル硫酸、 p - トルエンスルホン酸、一般にアルキルスルホン酸およびアリールスルホン酸、リン酸、トルフルオロメタンスルホン酸、 HF 、 SO_3 、ホウ酸、過塩素酸またはルイス酸、例えば BF_3 、 BCl_3 、 $AlBr_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 AsF_5 、 AsF_3 、 $TiCl_4$ 、 $AlMe_3$ または関連する化合物である。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法に適した不均一系触媒は、強酸、例えばスルホン酸基を有するジビニルベンゾールベースのイオン交換体（例えば、Amberlyst 15、Rohm & Haas）、ヘテロポリ酸およびその塩（例えば、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$ ）であり、この場合、これは、担持材料、たとえば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等ならびに酸性混合酸化物（例えば、 WO_3/TiO_2 ）上である。

30

【 0 0 4 6 】

更に適しているのは、孔質のメタロ -、特にアルミノシリケートである。これは、メソ孔のアルミノシリケート、例えば MCM-41、SBA-15、MSU-S、MAS-5、MAS-7、MAS-9 を包含する。これらの材料は、Catalysis Surveys from Asia 2004 Vol. 8, No. 3、第151頁以降およびこれに包含される引用文献に記載されている。特に適しているのは、結晶質メタロシリケート、例えばアルミノシリケート、フェロシリケート、ポロシリケートまたはガロシリケートである。

40

【 0 0 4 7 】

好ましい実施態様において、酸性触媒としてゼオライトを使用する。

【 0 0 4 8 】

本発明にしたがって使用することのできるゼオライトの例は、構造型 FER（例えばフェリエライト）、MFI および MEL（ペンタシル、例えば ZSM-5、ZSM-11）、FAU（例えば X、Y、USY）、LTL（Linde Typ L）、MOR（モルデン沸石）、BEA（ β - ゼオライト）、MTW（例えば、ZSM-12）、GME（例えば、グメリン沸石）、MAZ（Mazzit）および MWW（例えば、MCM-22）である。有利な触媒の性質に基づいて、BEA-、MFI-、MEL-、MOR-、FAU および MWW- ゼオライトの群からのものが好ましい。特に好ましくは、BEA- ゼオライトである。

50

【0049】

これらのゼオライトは好ましくはH-型で使用するが、しかしながら、非格子位置中で、元素周期律表の第IA族および第IIA族(CAS名称)からの金属イオンならびにTi、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Co、Ag、ZnまたはLaを含有していてもよい。金属イオンは、ゼオライト合成中で導入されるか、あるいはその後に、金属イオン交換によってか、あるいは含浸によって塗布することができる。

【0050】

触媒は、微細な粉末として懸濁液中に直接使用することができ、その際、ゼオライトは、一般に100nm～数μmの粒径である。

【0051】

しかしながら同様に、これらの触媒は、結合材料と一緒に成形体に成形することができる。結合剤として、特に粘土、酸化アルミニウム、例えばPuralおよび酸化ケイ素、例えばSilresが適している。成形体としては、タブレット、ストランド型押出品、リブ型押出品、星状またはワゴン状のホイール型押出品が適している。有用な直径は、直径0.1～5mmである。

【0052】

触媒は、30～2000m²/g、好ましくは100～900m²/gの比表面積を有する。直径2～20nmを有する孔の容積は、典型的には0.05～0.5ml/g、好ましくは0.1～0.3ml/gであり、20～200nmの場合の孔の容積は、典型的には0.005～0.2ml/g、好ましくは0.01～0.1ml/gであり、200～2000nmの場合の孔の容積は、典型的に0.05～0.5ml/g、好ましくは0.05～0.3ml/gである。

【0053】

不活性触媒は、例えば空気または希薄な空气中で、250～550℃で燃焼させることによって反応させることができる。燃焼に対して二者択一的に、処理を低い温度で、液相または気相中で、鉱酸、例えば硫酸または塩酸で、有機溶剤で、あるいは、酸化作用を有する化合物でおこなうことが可能であり、ここでは特に、NO_x、H₂O₂およびハロゲンが挙げられる。精製は、直接的に反応器中で、あるいは、外部で実施することができる。

【0054】

本発明によって使用可能な触媒は、市販されているものであるか、あるいは、当業者に公知の方法で製造できるものである。

【0055】

この方法は20～250℃、好ましくは40～200℃、特に好ましくは80～180℃の温度で実施する。

【0056】

本発明による方法は0.5～10bar、好ましくは0.6～5bar、特に好ましくは大気圧で実施する。

【0057】

本発明による方法は、溶剤の存在下または不在下で実施することができる。好ましい実施態様において、本発明による方法は、溶剤の存在下で実施する。

【0058】

適した溶剤として、1～6個の炭素原子、低分子量エーテル、芳香族化合物、例えばベンゼンまたはトルエン、塩素化溶剤、例えばメチレンクロリド、クロロホルムまたはテトラクロロ炭素、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、スルホラン、THFまたは一般式(VII)

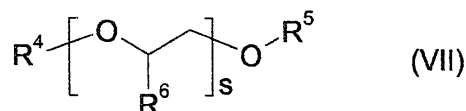
10

20

30

40

【化 8】



〔式中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、互いに独立して水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル、-アルケニルまたは-アルキニルを意味し、好ましくは R^4 および R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキル、更に好ましくは、 R^6 は、水素またはメチル、特に好ましくは水素であり、 s が 1 ~ 5 の整数、好ましくは 2 ~ 4 の整数である〕が挙げられる。更に前記溶剤の混合物を使用することができる。固体のポリオール成分、例えばソルビトールの反応に関して、更に例えばグリセリンを、溶剤として使用することができ、この場合、これは生成物混合物を導く。更に、ソルビットのためには極性溶剤が適しており、例えば DMSO またはアセトニトリルである。

10

【0059】

好ましくは、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジグリム、トリグリムまたはこれらの混合物を溶剤として使用することができる。更に前記溶剤の混合物を使用することができる。

【0060】

本発明による方法は、好ましい実施態様において、不活性雰囲気中で実施する。不活性ガスとして、窒素および/または希ガス、好ましくはヘリウムおよび/またはアルゴンを使用することができる。好ましくは、窒素から成る不活性雰囲気を使用する。

20

【0061】

反応容器として、本発明による方法のために当業者に公知のすべての容器を使用することが可能であり、例えば連続的に、反連続的に、あるいは断続的に操作されるガラスまたは金属の攪拌容器または加圧オートクレーブである。

【0062】

本発明による方法は、連続的にまたは断続的に実施することができる。連続的工程の際には、基質を連続的に反応器に導入し、かつ生成物を連続的に反応器から搬出し、その結果、反応器中で単一の成分の濃縮を、反応器中で一定に保持することができる。

30

【0063】

反応生成物は、当業者に公知の方法によって後処理するか、および/または精製することができる。後処理のために、生成物を含有する相を、デカントまたは相分離によって除去することができる。更に、生成物の分離は更に蒸留により実施することができる。生成物の精製は、蒸留的に実施することができる。未反応の基質は、反応中で、その分離後に再度使用することができる。

【0064】

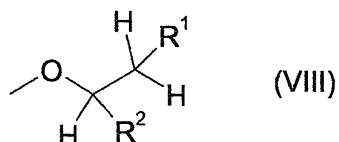
本発明による方法は、更に本発明による方法によって製造可能なポリオールアルキルエーテルに関する。

【0065】

本発明による方法は、少なくとも 3 個のヒドロキシ官能基を有する化合物から誘導される他のポリオールアルキルエーテルに関し、その際、多くとも全部、しかしながら 1 個のヒドロキシ官能基が、一般式 (VIII) の部分によ

40

【化 9】



〔式中、基 R^1 および R^2 は一般式 (I) の化合物と同様の意味を有する〕の部分によ

50

て置換されている。

【 0 0 6 6 】

一般式 (V I I I) の部分は、一般式 (I) のオレフィンから容易に導かれる。

【 0 0 6 7 】

好ましい実施態様において、一般式 (V I I I) の部分は、鎖長 C_{12} を有する内部の分枝オレフィン、直鎖または分枝の、好ましくは直鎖の、鎖長 C_{12} および C_{14} の α -オレフィン、1-ドデセンおよび/または1-テトラデセンおよびこれらの混合物から成る群から選択されたオレフィンから容易に導かれる。

【 0 0 6 8 】

特に好ましい実施態様において、一般式の部分は、 C_{12} -、 C_{14} - α -オレフィンまたは C_{12} -および C_{14} - α -オレフィンの混合物から容易に導かれる。

10

【 0 0 6 9 】

好ましい実施態様において、ポリオールアルキルエーテルは、少なくとも3個のヒドロキシ官能基を有する化合物から導かれ、この場合、この化合物は、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、一般式 (I X) の化合物およびこれらの混合物から成る群から選択される。

【 0 0 7 0 】

本発明は更に、洗剤および清浄化剤に関し、この場合、これは、本発明によるポリオールアルキルエーテルを含有するものである。

【 0 0 7 1 】

20

これらの洗剤および清浄化剤は、粉末、顆粒、押出品またはタブレットの形状で存在していてもよい。

【 0 0 7 2 】

洗剤中で、本発明によるポリオールアルキルエーテルは、通常の当業者に公知の添加剤と0.1~40質量%、好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%の量で組み合わせることができる。適した添加剤に関する例は、以下のものを包含する：

- ビルダーおよびコビルダー、例えばポリホスフェート、ゼオライト、ポリカルボキシレート、ホスホネート、シトレート、錯形成剤、
- イオン界面活性剤、例えばアルキルベンゾールスルホネート、 α -オレフィンスルホネートおよび他のアルコールスルフェート/エーテルスルフェート、
- 他のノニオン界面活性剤、例えばアルキルアミノアルコキシレートおよびアルキルポリグリコシド、両性界面活性剤、例えばアルキルアミノオキシド、ベタイン、
- 蛍光漂白剤、
- 色移り防止剤、例えばポリビニルピロリドン、
- 添加剤 (Stellmittel)、例えば硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、
- ソイルリリリース剤、例えばポリエーテル/-エステル、カルボキシメチルセルロース、
- 付着防止剤 (Inkrustierungsinhibitoren)、例えばポリアクリレート、アクリル酸およびマレイン酸から成るコポリマー、
- 漂白剤系、この場合、これらは漂白剤、例えば過ホウ酸塩、過炭酸塩、更には漂白活性化剤、例えばテトラアセチルエチレンジアミン、更には漂白安定化剤、
- 香料、
- 消泡剤、例えばシリコン油、アルコールプロポキシレート (特に液体洗剤)、
- 酵素、例えばアミラーゼ、リパーゼ、プロテアーゼまたはカルボニラーゼ、
- アルカリ供与体、例えばペンタナトリウムメタシリケートまたはナトリウムカーボネート。

30

40

【 0 0 7 3 】

更に、当業者に公知の成分を、同様に含有することができる。

【 0 0 7 4 】

粉末状の洗剤は、従来の形で、平均かさ密度約450 g/lを有する。コンパクト洗剤

50

又は超コンパクト洗剤は、かさ密度 $> 600 \text{ g/l}$ を有する。

【0075】

液体洗剤は、付加的に溶剤を含有していてもよく、例えばエタノール、イソプロパノール、1,2-プロピレングリコールまたはブチレングリコールである。

【0076】

ゲル状洗剤は、付加的に増粘剤、例えばポリサッカリドおよび軽度に架橋されたポリカーボネート、例えばCarbopol^(R) (BF Goodrich) を含有する。

【0077】

タブレット状洗剤の場合には、他の添加剤を必要とする。これは、例えばタブレット化助剤、例えばモル質量 $> 1000 \text{ g/mol}$ を有するポリエチレングリコールまたはポリマー分散液である。必要である場合には、更にタブレット崩壊剤、例えばセルロース誘導体、架橋されたポリビニルピロリドン、架橋されたポリアクリレートまたは酸、例えばクエン酸と炭酸ナトリウムとの組合せ物を必要とする。

【0078】

硬質の表面の清浄化剤において、例えば酸性清浄化剤、アルカリ性清浄化剤、中性清浄化剤、食器洗淨器、金属脱脂のため、ガラス清浄化剤、床用清浄化剤中で、本発明によるポリオールアルキルエーテルを、以下に示し、かつ、0.01 ~ 40 質量%、好ましくは0.1 ~ 20 質量%の量で存在する添加剤と組み合わせる：

- イオン界面活性剤、例えばアルキルベンゾールスルホネート、 α -オレフィンスルホネートおよび他のアルコールスルホネート/エーテルスルフェート、スルホスクシネート、

- 他のノニオン界面活性剤、例えばアルキルアミノアルコキシレートおよびアルキルポリグリコシド、

- 両性界面活性剤、例えばアルキルアミノオキシド、ベタイン、
- ビルダー、例えばポリホスホネート、ポリカルボキシレート、ホスホネート、
- 錯形成剤、
- 分散剤、例えばナフタレンスルホン酸縮合物、ポリカルボキシレート、
- pH調整化合物、例えばアルカリ、例えばNaOH、KOHまたはペンタナトリウムメタシリケートまたは酸、例えば塩酸、リン酸、アミド硫酸、クエン酸、

- 酵素、例えばリパーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、カルボキシラーゼ、
- 香料、
- 染料、
- 殺虫剤、例えばイソチアゾリノン、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール、

- 漂白剤系、この場合、これは漂白剤、例えば過ホウ酸塩、過炭酸塩ならびに漂白活性化剤、更には漂白活性化剤、例えば、テトラアセチルエチレンジアミン、更には漂白活性化剤、

- 可溶化剤、例えばクメンスルホネート、トルエンスルホネート、短鎖脂肪酸、リン酸アルキル-ノアリアルエステル、

- 溶剤、例えば短鎖アルキルオリゴグリコール、アルコール、例えばエタノールまたはプロパノール、芳香族溶剤、例えばトルエンまたはキシレン、N-アルキルピロリドン、アルキレンカーボネート、

- 増粘剤、例えばポリサッカリドおよび軽度に架橋されたポリカルボキシレート、例えばCarbopol^(R) (BF Goodrich)。

【0079】

硬質表面のためのこれらの清浄化剤は通常、これに限定されることはないが、水性であり、かつ、マイクロエマルジョン、エマルジョン又は溶液の形で存在する。

【0080】

固体形状で存在する場合には、付加的に、前記添加剤 (Stellmittel) を使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

タブレット形状の清浄化剤の場合には、他の添加剤を必要とする。これは、例えばタブレット化助剤、例えばモル質量 $> 1000 \text{ g/mol}$ を有するポリエチレングリコールまたはポリマー分散剤である。更にタブレット崩壊剤、例えばセルロース誘導体、架橋されたポリビニルピロリドン、架橋されたポリアクリレートまたは酸、例えばクエン酸と炭酸ナトリウムとの組合せ物を必要とする。

【 0 0 8 2 】

本発明は、界面活性剤としての、本発明によるポリオールアルキルエーテルの使用に関する。本発明によるポリオールアルキルエーテルは、コサーファクタントとして、他の界面活性剤との混合物の形で使用することができる。

10

【 0 0 8 3 】

前記洗剤および清浄化剤中の界面活性剤としてのポリオールアルキレンエーテルの使用に加えて、これは、更に多くの、他の化学 - 技術的プロセスのための利点を有するものを使用することができる。

【 0 0 8 4 】

好ましい実施態様において、本発明によるポリオールアルキルエーテルは界面活性剤として、洗剤および清浄化剤中で、金属加工業において、テキスタイルの製造および加工の際に、皮革工業、製紙工業、印刷工業、金属めっき工業において、水処理の際に、農薬中では、あるいは、プラスチック製造業およびプラスチック加工業において使用することができる。

20

【 0 0 8 5 】

金属加工業における、本発明によるポリオールアルキルエーテルの使用は、例えば、

- 冷却潤滑剤、
- 硬質油、
- 圧媒油エマルジョン、
- ポリッシングペースト、
- 離型剤、
- 引拔油、
- 酸洗い剤、
- 金属クリーナー、
- 金属ドライヤー、

30

を含む。

【 0 0 8 6 】

これに関して、界面活性剤は、特にプロセスにおいて有利に使用することができ、この場合、高い熱的安定性を生じる。

【 0 0 8 7 】

更に、界面活性剤を、テキスタイルの製造及び加工の際に使用することもできる。テキスタイルの製造および処理の際の界面活性剤の使用は、並はずれて広範囲であり、かつ以下の分野にも及ぶ：

- 繊維の前処理、
- レーヨン繊維の製造、
- 紡糸およびテキスタイル熔融、
- 染色助剤、
- 柔軟化剤、
- 疎水化剤、
- 印刷助剤、
- 静電防止剤、
- フロッキング剤および被覆剤。

40

【 0 0 8 8 】

更に、界面活性剤は、皮革工業、製紙工業、印刷工業、電気めっき工業および写真工業

50

において使用することができる。この場合、重要な用途分野は、塗料、顔料および印刷インクである。これらの用途分野においては、界面活性剤は水系でも非水系でも使用される。非水系においては、この界面活性剤は、とりわけ、分散助剤、沈殿防止剤又は流動助剤として利用される。界面活性剤の大部分は水系を伴い、そこでこの界面活性剤は、乳化重合又は乳化縮重合により製造されたプラスチック分散液を基礎とするバインダーの安定化の他に、しばしば使用される有機又は無機顔料の分散助剤としても利用される。更にこの界面活性剤は塗料剤の付着特性を改善する。

【 0 0 8 9 】

更に、この界面活性剤は、水処理の際、例えば廃水洗浄の際に使用することができる。

【 0 0 9 0 】

更に、この界面活性剤は、農薬中で使用することができる。

【 0 0 9 1 】

更にこの化合物は、界面活性剤又は乳化剤として、プラスチック製造工業及びプラスチック加工工業において使用することができる。プラスチック製造およびプラスチック加工の際の主要な使用分野は、

- プラスチック分散剤の製造、
- パールポリマーの製造、
- フォームの製造、
- 界面活性離型剤の使用、
- マイクロカプセルの製造、
- 充填剤とプラスチックとの間の接着改善、
- 好ましい効果、例えばフォーム形成性、充填剤相溶性または湿潤特性を達成するためのプラスチック分散液への添加剤、

- 非水性系のための乳化剤、
- プラスチックの着色、
- プラスチックの帯電防止、
- 接着剤、

である。

【 0 0 9 2 】

例

例 1

6 . 6 g (0 . 3 6 m o l) の 1 - ドデセンおよび 3 3 . 1 5 g (0 . 2 4 m o l) のグリセリンを、窒素雰囲気下で、2 5 0 m l のガラスフラスコ中に計量供給した。この反応混合物に対して、2 . 2 g の触媒 (β - ゼオライト (PQ)) を添加した。精密攪拌機を用いて、反応混合物を 1 5 0 の温度で 3 時間に亘って激しく攪拌した。相分離は、1 個の分離漏斗中で実施する。生成物は、オレフィン相から、未反応オレフィンの蒸留によって得られ；未反応性のオレフィンおよび未反応性のグリセロールは、反応中に返送することができる。

【 0 0 9 3 】

例 2

6 4 . 3 g のジグリセリン (9 9 %) (0 . 3 9 m o l) および 6 4 . 3 g のジグリムを、窒素雰囲気下で、2 5 0 m l のガラスフラスコ中に計量供給し、かつ 1 0 0 の温度に加熱する。窒素の向流下で、1 3 g の 1 - ドデセン (0 . 0 8 m o l) および 1 . 9 g の触媒 (β - ゼオライト (Zeolist)) を添加した。精密攪拌機を用いて、反応混合物を 1 5 0 の温度で 6 時間に亘って激しく攪拌した。相を分離漏斗中で分離した。生成物を、未反応オレフィンの留去によってオレフィン性の相から得た；未反応オレフィンおよび未反応グリセリンの双方を、反応器中に再循環させることができる。

【 0 0 9 4 】

例 3

ポリグリセロール - 3 は、グリセリン (9 9 . 5 %) と N a O H (1 0 0 %) を、 2 3

10

20

30

40

50

0 に加熱することによって製造した。その際、反応水を連続的に除去した。反応を、好ましいヒドロキシ数(1169)を達成する際に、80 への急速冷却によって停止させた。引き続いて、ポリグリセロール-3を水で希釈し、かつイオン交換体を介して中和した。水を、トルエンの添加後に、水分離装置を用いて除去した。

【0095】

17.1 gの1-ドデセン(0.104 mol)、52.0 gのポリグリセロール-3(0.217 mol、平均モル質量240 g/mol)および104 gの1,4-ジオキサンを、攪拌オートクレーブ中に、窒素下で計量供給した。引き続いて、1.26 gの触媒(β -ゼオライト(Zeolyst))を添加し、かつ混合物を150 に加熱した。24時間に亘って、反応混合物をこの温度で激しく攪拌した。冷却後に、この相を分離漏斗中で分離した。上部有機相中に存在する付加生成物は、この相から、溶剤および未反応オレフィンの留去を介して分離し、かつ必要である場合には、ポリグリセロール残留物の水性抽出によって精製することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) D 0 6 L 1/00
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ユルゲン シュテファン
 ドイツ連邦共和国 マンハイム メーアフェルトシュトラッセ 6 1

(72)発明者 ミハエル レーパー
 ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム ペガウアー シュトラッセ 1 0

(72)発明者 トーマス ハイデマン
 ドイツ連邦共和国 フィアルンハイム パウル - クレー - シュトラッセ 2 ベー

(72)発明者 ミハエル トリラー
 ドイツ連邦共和国 マンハイム アイヒェンドルフシュトラッセ 5 8

(72)発明者 ユルゲン トロープシュ
 ドイツ連邦共和国 レーマーベルク イム オーベレン ベルク 8 1

審査官 福島 芳隆

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 5 2 8 5 6 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 0 6 4 9 8 2 9 (E P , A 1)
 独国特許出願公開第 0 4 2 2 2 1 8 3 (D E , A 1)
 国際公開第 9 4 / 0 0 1 3 8 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 41/06
 C07C 43/13
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)