

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 2/10
C07C 11/02 C07C 29/16
C07C 31/125 C07C 41/03
C07C 43/13 C07F 9/11
C07F 9/09



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00805275.1

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日 [11] 授权公告号 CN 1192992C

[22] 申请日 2000.3.17 [21] 申请号 00805275.1
[30] 优先权
[32] 1999. 3.19 [33] DE [31] 19912418.3
[86] 国际申请 PCT/EP2000/002416 2000.3.17
[87] 国际公布 WO2000/056683 德 2000.9.28
[85] 进入国家阶段日期 2001.9.19
[71] 专利权人 BASF 公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 H·马尔斯 M·雷珀 M·瓦尔特
R·舒尔茨 J·特罗普施
H·-U·耶格尔
审查员 周 元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂的制备方法、制得的产物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种制备特别适合作为表面活性剂或用于制备表面活性剂的醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂的方法。按照本发明的方法，制备烯烃混合物，其具有规定最低量的直链己烯混合物并且有优势量的直链十二碳烯，该烯烃混合物转化为醇类表面活性剂且随后任意选择性地烷氧化。本发明方法获得的醇类表面活性剂混合物的特征在于支化度为 2.0 至 3.0 并且在其生态毒性和生物降解性能方面具有特别适宜的特性。本发明进一步涉及所述醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂通过糖苷化或多元糖苷化、硫酸化或磷酸化在作为表面活性剂中的应用。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备在生态毒性和生物降解性能方面具有特别有利特性的醇类表面活性剂和相应醇醚类表面活性剂的方法，该方法通过：

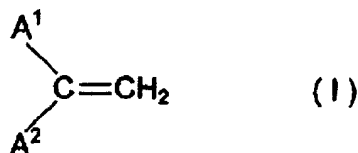
- 5 a) 烯烃混合物的二聚反应，
b) 衍生化生成伯醇，和
c) 任意选择性地进一步烷氧基化，

其包括采用含有 30-80 重量% 的直链己烯异构体且总共至少 60 重量% 己烯异构体的烯烃混合物。

10 2. 权利要求 1 所述的方法，其中采用己烯异构体混合物，该混合物含有重量比为 0.3:1 至 1:0.1 的二聚丙烯和直链己烯。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中方法步骤 a) 的二聚反应采用多相催化进行。

15 4. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中二聚催化剂采用含有至少一种周期表第 VIII 副族元素的催化剂，并且选择催化剂组合物和反应条件使所得的二聚体混合物含有小于 10 重量% 的具有式 I 所示结构单元的化合物：



其中 A^1 和 A^2 是脂族烃基。

20 5. 按照权利要求 1 或 2 的方法的步骤 a) 可以制备的烯烃混合物，其含有下面特征 a) 至 c) 的至少一种：

a) 它含有比例大于 85% 的具有支链的组分，和比例小于 15% 的非支链烯烃，

25 b) 具有 (y-4) 和 (y-5) 碳原子的基团主要键合在主链的支化位点上，其中 y 是二聚单体的碳原子数，

c) 二聚混合物的支链组分在主链链长的 1/4 至 3/4 区域具有支链，或相邻碳原子上具有两个支链。

6. 一种醇类表面活性剂或其烷氧基化产物，其可以由权利要求 1

的方法的步骤 a)、b) 和任意选择性的 c) 制备。

7. 权利要求 6 所述的醇类表面活性剂烷氧基化产物作为非离子表面活性剂的应用。

8. 权利要求 6 的醇类表面活性剂在制备表面活性剂中的应用。

5 9. 权利要求 6 的醇类表面活性剂

在通过与单-、二-或多糖在脱除水和酸催化下或与 O-乙酰基糖卤化物的一个或多个反应制备链烷醇糖苷和多糖苷混合物中的应用，或

在将其通过用硫酸或硫酸衍生物酯化生成酸性烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐制备表面活性硫酸盐中的应用，或

10 在将其通过用磷酸或其衍生物酯化生成酸性烷基磷酸盐或烷基醚磷酸盐制备表面活性磷酸盐中的应用。

醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂的制备方法、 制得的产物及其应用

5 发明领域

本发明涉及一种制备特别适合用作表面活性剂或用于制备表面活性剂的醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂的方法。所述方法由含有规定最低含量的直链己烯的烯烃混合物起始，制得含有优势分数的支链十二碳烯的烯烃混合物，其随后衍生为醇类表面活性剂，并且进而任意选择性地烷氧化。

本发明进一步涉及所述醇类表面活性剂和醇醚类表面活性剂在通过糖苷化、多元糖苷化、硫酸化或磷酸化制备表面活性剂中的应用。

具有 C_8 至 C_{18} 链长的脂肪醇可以用来制备非离子表面活性剂。它们与氧化烯反应生成相应的脂肪醇乙氧基化物。(Kap. 2.3 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside"[表面活性剂], Carl Hanser Verlag, München Wien(1993))。脂肪醇的链长度影响多种表面活性剂特性，例如湿润性、泡沫的形成、脂溶性、洗净力。

链长为 C_8 至 C_{18} 的脂肪醇也可以用来制备阴离子表面活性剂，例如烷基磷酸盐和烷基醚磷酸盐。不用磷酸盐，还可以制备相应的硫酸盐(Kap. 2.2 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside"[表面活性剂], Carl Hanser Verlag, München Wien(1993))。

此类脂肪醇可以由天然来源获得，例如脂肪和油，或者以合成方式由具有较低碳原子数的结构单元构成。此处一个变化方法是烯烃的二聚反应得到具有两倍碳原子数的产物且其官能化生成醇。

具有适当链长度的直链烯烃通常主要由两种方法获得：

在 Fischer-Tropsch 合成中，除了链烷烃外，烯烃异构体混合物形成偶联产物。

乙烯低聚反应已经成为用于在工业规模上获得适宜烯烃的进一步来源。在这种方法中，所用催化剂是烷基铝以及均相镍催化剂，如同 Shell 的已知 SHOP 方法(Weissermel/Arpe, Industrielle organische Chemie[工业有机化学])。

具有适宜链长度的烯烃部分进一步被加工成为醇类表面活性剂。乙烯作为单体结构单元的应用具有原材料成本高的缺点。因此，基于乙烯作为起始原料的表面活性剂的制备方法在经济上至关重要。

- 5 对于烯烃的二聚反应，已知有多种方法。这样，反应可以在多相氧化钴/碳催化剂 (FR-A-1 403 273) 下、在酸如硫酸或磷酸的存在下 (FR 964 922)、利用烷基铝催化剂 (WO 97/16398) 或利用均匀溶解的镍络合物催化剂 (US-A-4 069 273) 进行。按照 US-A-4 069 273 所述，
10 这些镍络合物催化剂的应用 (所用络合剂是 1,5-环辛二烯或 1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮) 生成高直链化的直链烯烃，同时具有高比例的二聚产物。

- FR-A-1 274 529 描述了甲基戊烯的路易斯酸催化二聚反应，其中路易斯酸是三氯化硼。该方法具有的缺点在于难以从反应产物中分离出催化剂。因此，不但产物被催化剂残余物污染，而且催化剂的损失
15 也很严重。

- 烯烃生成醇同时碳骨架围绕一个碳原子的延伸的官能化适宜通过加氢甲酰化反应完成，其生成醛和醇的混合物，该混合物随后可以氢化得到醇。世界上每年约 7 百万吨的产品是利用烯烃的加氢甲酰化制成的。有关加氢甲酰化方法的催化剂和反应条件的概述公开在，
20 例如 Beller 等在 Journal of Molecular Catalysis, A104(1995)17-85 和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A5 (1986), Seite 217 以下, Seite 333, 以及相关参考文献中。

- 从 WO 98/23566 中了解到，支链链烷醇(羧基合成醇)的混合物的硫酸盐、烷氧基化物、烷氧基硫酸盐和羧酸盐在冷水中表现出好的表
25 面活性并且具有很好的生物降解能力。所用混合物中的链烷醇具有大于 8 个碳原子的链长度，具有平均 0.7 至 3 个支链。链烷醇混合物可以制备，例如通过加氢甲酰化反应、从支链烯烃的混合物开始，其本身可以通过骨架异构化或通过内部直链烯烃的二聚反应获得。

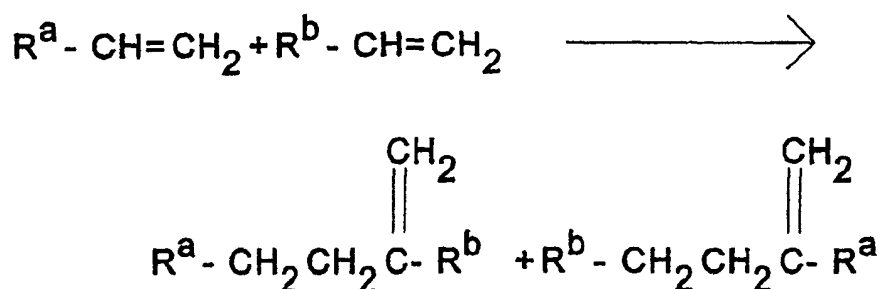
- 该方法的一个优点在于不采用 C₃-或 C₄-烯烃流制备二聚反应原料。
30 因此，按照现有技术，经过二聚反应的烯烃必须业已由乙烯制成 (例如 SHOP 法)。因为乙烯对于表面活性剂制备而言是较昂贵的起始原料，所以以乙烯为基础的制备方法具有比从 C₃-和/或 C₄ 烯烃流起

始的制备方法成本高的缺点。

羧基合成醇混合物的组分的结构取决于加氢甲酰化所用的烯烃混合物的种类。由 α -烯烃混合物通过骨架异构化获得的烯烃混合物生成主链末端支链占优势的链烷醇，也就是在各种情况中从链末端计位于2和3位。

表面活性终产物是由链烷醇混合物通过 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团氧化成羧基制得，或通过链烷醇或其烷氧基化物的硫酸化反应制得。

制备表面活性剂的类似方法公开在 PCT 专利申请 WO 97/38957 和 EP-A-787 704 中。也是在其中所述的方法中， α -烯烃二聚成为亚乙基支链烯烃二聚体占优势的混合物：



亚乙基化合物随后双键异构化，由此使双键进一步从链末端向中间迁移，催化经过加氢甲酰化得到羧基合成醇混合物。后者进一步反应，例如通过硫酸化得到表面活性剂。这种方法的严重缺点在于从 α -烯烃起始。 α -烯烃是通过，例如，过渡金属催化的乙烯低聚反应、Ziegler 增长反应、蜡裂化或 Fischer-Tropsch 法制得，因此对于表面活性剂的制备而言是相对昂贵的起始原料。这种已知表面活性剂制备方法的另一个显著缺陷在于，如果希望支链产物占优势，骨架异构化必须穿插在 α -烯烃的二聚反应和二聚产物的加氢甲酰基过程之间进行。因为它采用了对于表面活性剂制备来说较昂贵的起始原料并且需要插入附加的处理步骤，异构化反应，所以这种已知方法在成本上存在明显缺陷。

US-A-5,780,694 描述了具有 0.9 至 2 的支化度的醇的制备和应用。所述醇是通过内烯烃的均相催化二聚反应和后继的加氢甲酰化反应制成，其中要二聚的烯烃中 n -比例超过 85% (重量)。这些醇的特

有优点在于其硫酸盐的冷洗涤行为。该公开文件中没有描述有关其相应乙氧基化物和其硫酸盐的特性的信息。该方法的另一个优点在于，在制备醇时，没有采用含丙烯-或丁烯的烯烃混合物，但混合物含有至少 85% (重量) 的 C_6-C_{10} 烯烃。

- 5 在平行德国专利申请 198 59 911.0 中，公开了通过称作“二聚丙烯”的二聚和后继十二碳烯混合物的加氢甲酰化制备的十三烷醇混合物。它通常含有小于 30% (重量) 的直链己烯。该方法中使用的“二聚丙烯”是己烯异构体混合物，其是在精炼过程中通过丙烯的低聚反应制成，例如通过[®] DIMERSOL 法(参见 Cornils/Herrmann, Applied
10 Homogeneous Catalysis, Verlag Chemie(1996))。

其它适合这种方法的起始原料是由 C3/C4 馏分 (Schnitten) 或 C4 馏分的二聚反应制备的烯烃混合物，例如根据 DIMERSOL 法。然而，制备的链烷醇混合物的生态毒性和生物降解性能之间的关系仍然不是最理想的。

- 15 根据所讨论的现有技术的缺点，特别是从降低制备成本的需求看，产生了提供更有利于应用的醇类表面活性剂制备方法的目标，其中可以避免使用昂贵原料，特别昂贵的乙烯。

令人惊奇地发现如果按照本发明下文所述的方法进行，可以获得支链烯烃和醇(羰基合成醇)，它们可以被进一步加工成为非常有效的
20 表面活性剂—下面称作“醇类表面活性剂”—并且它们在其制备和后继加工方面，特别是在生态毒性和生物降解性能方面，具有良好特性的有利联合。

本发明涉及一种在生态毒性和生物降解性能上具有特别良好特性的醇类表面活性剂和相应醇醚类表面活性剂的制备方法，该方法通
25 过：

- a) 烯烃混合物的二聚作用，
 - b) 衍生化生成伯醇，和
 - c) 任意选择性地进一步烷氧化，
- 其特征在于采用含有 30-80% (重量) 的直链己烯异构体和总共至少
30 60% (重量) 的己烯异构体烯烃混合物。

所以，按照本发明所述方法采用的烯烃混合物必须满足两个先决条件：

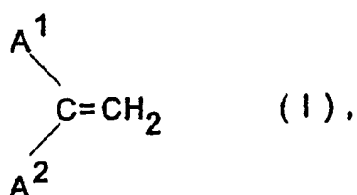
1. 其中存在的全部己烯异构体之和, 即直链和支链己烯异构体, 必须至少是 60% (重量), 和

2. 其中存在的直链己烯异构体之和必须是 30-80% (重量)。

业已发现, 当采用通过以 0.3:1 至 1:0.1 的重量比混合二聚丙烯和直链己烯所制得的烯烃混合物时, 按照本发明的方法、以特别经济的方式可以获得非常良好的总体特性。

为了适用于本发明的方法, 特别优选由二聚丙烯和直链己烯以 0.5:1 至 1:0.5 重量比的混合物组成的烯烃混合物。

在本发明所述方法的己烯异构体混合物(步骤 a)的二聚反应中, 得到进一步处理可成为醇类表面活性剂的二聚产物, 当采用含有至少一种位于周期表第 VIII 副族的金属的二聚催化剂时, 其具有特别适宜的组分和特别良好的组成, 选择催化剂的组成和反应条件, 使得到的二聚体混合物含有小于 10% (重量)的具有式 I 所示结构单元(亚乙烯基)的化合物



其中 A^1 和 A^2 是脂族烃基。

二聚反应可以采用均相或多相催化实施。优选多相催化法, 因为一方面, 催化剂的除去比较简单, 使该方法更加经济, 另一方面不会产生毒害环境的废水, 如它常常在除去溶解的催化剂, 例如通过水解时产生。多相法的利用另一优点是二聚产物不含有卤素, 特别是氯和氟。均相可溶性催化剂一般含有含卤化物配体或与含卤素助催化剂合用。由此类催化剂体系, 可以使卤素掺混在二聚产物中, 这对产物特性和进一步的加工, 特别是加氢甲酰化为醇类表面活性剂, 都有不良影响。

为了多相催化, 优选采用第 VIII 副族的金属的氧化物和氧化铝在由氧化硅和氧化钛得到的载体材料上的联合形式, 例如 DE-A-43 39 713 所述。多相催化剂可以用于固定床—随后适宜以粗颗粒形成 1-

1. 5mm 的碎片—或成为悬浮形式(粒度 0.05 至 0.5mm)。在多相法中, 二聚反应适宜在 80 至 200℃ 的温度下进行, 优选 100 至 180℃, 在上述反应温度下封闭体系中所流行的压力下进行, 也任意选择性地在保护性气体中在高于大气压的压力下进行。为了获得最佳的转化, 反应混合物适宜反复循环, 一定比例的循环产物被连续排放出该体系并且被起始原料代替。

在本发明的二聚反应中, 获得一元不饱和烃的混合物, 其优势组分具有两倍于起始烯烃的链长度。

- 二聚反应催化剂和反应条件方便地在上文所述的范围内选择, 使按照本发明制备的烯烃混合物含有高比例—通常大于 85%, 特别是大于 90%—的具有支链的组分, 和低比例—通常小于 15, 特别是小于 10%—的非支链烯烃。另一个特征在于, 具有 (y-4) 和 (y-5) 碳原子的基团主要键合在主链的支化位点, 其中 y 是二聚单体中的碳原子数。数值 (y-5)=0 是指不存在侧链。

- 所以, 在按照本发明制备的 C₁₂-烯烃混合物中, 主链优选在支化位点带有甲基或乙基。

- 另外发现, 当双键的位置满足某些先决条件时, 二聚混合物可以特别好地进一步衍生化。在这些优选烯烃混合物中, 双键相对于支链的位置的特征在于“脂族”氢原子和“烯属”氢原子的比例在下面的范围内:

$$H_{\text{脂族}}:H_{\text{烯属}} = 47:1 \text{ 至 } 11:1$$

“脂族”氢原子是那些和不参与 C=C 双键(π键)的碳原子键合的氢原子, “烯属”氢原子是指那些和参与π键的碳原子键合的氢原子。

特别优选比例 $H_{\text{脂族}}:H_{\text{烯属}} = 23:1$ 至 $14:1$ 的二聚混合物。

- 本发明同样提供了新的通过本发明所述方法的第一步获得的具有上述结构特征的烯烃混合物。它们有效的中间体, 特别是适合于本发明后继步骤的中间体, 该步骤也就是下面所述的支链伯醇和表面活性剂的制备, 但也可以在其它由烯烃起始的工业方法中用作起始原料, 特别是当终产物应该具有提高的生物降解性能时。

- 如果按照本发明的所述烯烃混合物用来制备表面活性剂, 那么它们首先应按照本发明所述方法的步骤 b) 通过本身已知的处理衍生化, 得到醇类表面活性剂。

这可以以不同的方式获得，其包括或直接或间接向双键加合水（水合），或者向 C=C 双键加成 CO 和氢（加氢甲酰化）。

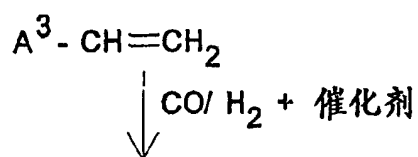
由步骤 a) 制得的烯烃的水合优选利用质子催化通过直接水加合完成。一种间接途径显然也是可能，例如通过加入高百分比的硫酸得到链烷醇磺酸盐，并且随后皂化得到链烷醇。更优选的直接水加合是在酸的存在下、在特定多相催化剂中且常常在非常高的烯烃分压下和尽可能低的温度下进行。经证明适用的催化剂特别是：载体上的磷酸，所述载体例如 SiO₂ 或硅藻土；或酸性离子交换剂。条件的选择取决于被反应烯烃的反应性，可以按照常规通过预备试验确定。（文献：例如，A. J. Kresge 等 J. Am. Chem. Soc. 93, 4907(1971); Houben-Weyl Bd. 5/4(1960), Seiten 102-132&535-539）。水合作用一般生成伯醇和仲醇的混合物，其中仲醇占优势。

为了制备表面活性剂，更适宜由伯醇起始。所以，优选通过步骤 a) 所得烯烃混合物与一氧化碳和氢在适当催化剂、优选含钴或铬的催化剂的存在下的反应，来实现步骤 a) 所得烯烃混合物的衍生化—本发明方法的步骤 b)—得到支链伯醇（加氢甲酰化）。

所以，本发明的另一个优选主题是一种通过加氢甲酰化反应制备特别适合进一步加工成为表面活性剂的伯链烷醇的混合物的方法，其特征在于用上述按照本发明的烯烃混合物作为起始原料。

有关加氢甲酰化方法以及许多其它参考文献的好的概述可以参见，例如 Beller 等在 Journal of Molecular Catalysis, A104(1995)17-85 或在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A5(1986), p217 以下, Seiten 333 中的综述文献，和有关参考文献。

其中给出的全面信息使所属领域技术人员能够按照本发明加氢甲酰化支链烯烃。在这个反应中，CO 和氢加成到烯属双键上，按照下面的反应式得到醛和链烷醇的混合物：



(n- 化合物)	(iso- 化合物)
$\text{A}^3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	$+ \text{A}^3 - \text{CH}(\text{CHO}) - \text{CH}_3 + (\text{ 烷醇 })$
$\text{A}^3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	$+ \text{A}^3 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - \text{CH}_3 (\text{ 烷醇 })$

(A^3 = 烷基)

n-化合物和 iso-化合物在反应混合物中的摩尔比通常为 1:1 至 20:1, 它取决于所选择的加氢甲酰化反应条件和所用的催化剂。加氢甲酰化一般是在 90 至 200°C 的温度内和 2.5 至 35 MPa (25-350bar) 的 CO/H₂ 压力下进行。一氧化碳和氢的混合比例取决于是否优选应生成链烷醛或链烷醇。CO:H₂ 比例适宜是 10:1 至 1:10, 优选 3:1 至 1:3, 其中, 当制备链烷醛时, 选择低的氢分压范围, 当制备链烷醇时, 选择高的氢分压范围, 例如 CO:H₂=1:2。

适用的催化剂主要是式 $\text{HM}(\text{CO})_4$ 或 $\text{M}_2(\text{CO})_8$ 的金属化合物, 其中 M 是金属原子, 优选钴、铑或钌原子。

通常, 在加氢甲酰化条件下, 在各种情况中所用的催化剂或催化剂前体形成式 $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_q$ 的催化活性物质, 其中 M 代表第 VIII 副族的金属, L 代表配体, 其可以是膦、亚磷酸盐、胺、吡啶或任何其它供体化合物, 包括聚合形式, 并且 q、x、y 和 z 是依赖于金属价数和种类和配体 L 的共价 (Bindigkeit) 的整数, 其中 q 也可以是 0。

金属 M 优选钴、钌、铑、钯、铂、钨或钼, 特别是钴、铑或钌。

适用的铑化合物或络合物例如是铑(II)和铑(III)盐, 例如氯化铑(III)、硝酸铑(III)、硫酸铑(III)、硫酸钾铑、甲酸铑(II)或铑(III), 乙酸铑(II)和铑(III)、氧化铑(III); 铑(III)酸的盐, 例如六氯铑(III)酸三铵。铑络合物也适用, 例如二羰基乙酰基丙酮酸

铈、乙酰基丙酮酸(acetonato)双亚乙基铈(I)。优选采用二羧基乙酰基丙酮酸铈或乙酸铈。

适用的钴化合物例如是氯化钴(II)、硫酸钴(II)、碳酸钴(II)、硝酸钴(II)、它们的胺或水合络合物；羧酸钴盐，例如乙酸钴、乙基
5 己酸钴、环烷酸钴和己内酰胺酸钴盐(caprolactamat)络合物。另外，还可以采用钴的羧基络合物，例如八羧基二钴、十二羧基四钴和十六羧基六钴。

所述的钴、铈和钕的化合物通常是已知的，并且充分公开在文献中，或所属领域技术人员可以按照类似化合物的方式制备它们。

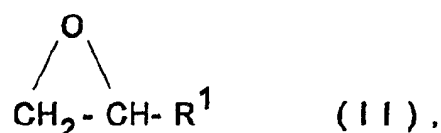
10 加氢甲酰化可以在可有可无的加入惰性溶剂或稀释剂下进行。适用的惰性添加剂是，例如，丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、己烷、石油醚、乙腈和二聚化产物的加氢甲酰化所产生的高沸点馏分。

如果所得加氢甲酰化产物具有过高的醛含量，可以以简单方式通
15 过氢化除去，例如用氢在 Raney 镍的存在下或利用其它氢化反应已知的催化剂，特别是含有铜、锌、钴、镍、钼、铈或钛的催化剂。在该方法中，醛馏分大部分氢化成为链烷醇。如果期望，反应混合物中醛馏分的有效无残留除去可以通过后氢化反应达到，譬如在特别温和和经济的条件下利用碱金属硼氢化物。

20 本发明同样提供通过加氢甲酰化本发明的烯烃混合物制成的支链伯链烷醇的混合物。

从本发明的链烷醇可以以不同的方式制备非离子或阴离子表面活性剂。

25 通过链烷醇和式 II 的氧化烯的反应(烷氧基化)可以获得非离子表面活性剂：

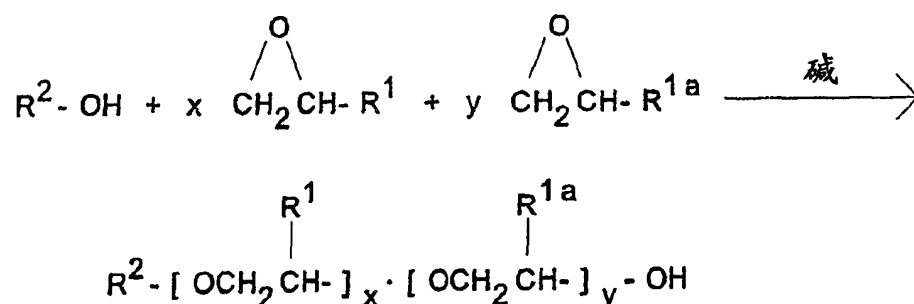


其中 R^1 是或式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 的直链或支链脂族基团，和 n 是 1 至 16 的数，优选 1 至 8。特别是， R^1 是氢、甲基或乙基。

本发明的链烷醇可以和一种氧化烯物质或与两种或多种不同种类的物质反应。链烷醇和氧化烯的反应生成带有 OH 基团，并且可以重新和一个分子的氧化烯反应。所以，依赖于链烷醇和氧化烯的摩尔比，得到具有不同长度聚醚链的反应产物。聚醚链可以含有 1 至约 200 的氧化烯结构基团。优选其聚醚链含有 1 至 10 个氧化烯结构基团的化合物。

链可以由相同链成员组成，或它们可以具有不同的氧化烯结构基团，这些氧化烯结构基团在其 R^1 上彼此不同。这些不同的结构基团可以以随机分布或以嵌段的形式存在于链中。

下面的反应式用来举例说明本发明链烷醇的烷氧基化，采用了例如和两种不同的氧化烯反应，这两种氧化烯是以不同的摩尔量 x 和 y 使用。



R^1 和 R^{1a} 是上面 R^1 定义的范围内的不同基团，且 R^2-OH 是本发明的支链链烷醇。

该烷氧基化反应适宜用强碱催化，它们适宜以碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的形式加入其中，通常以链烷醇 R^2-OH 的量计，碱的用量是 0.1 至 1% (重量) (参考: G. Gee 等, J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66(1966), S. 180)。

加成反应的酸性催化也可以。除了布朗斯台德酸外，路易斯酸(如 $AlCl_3$ 或 BF_3)也适合(参见: P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York(1963))。

该加成反应是在约 120 至约 220°C、优选 140-160°C 下在密闭容器内进行。在选定的反应温度，氧化烯混合物优势的蒸气压下，把氧化烯或多种氧化烯的混合物引入本发明链烷醇混合物和碱的混合物

中。如果希望，可以用惰性气体稀释氧化烯至约 30-60%。这可以产生附加的安全保护作用防止氧化烯的爆炸性聚加成反应。

如果采用氧化烯混合物，那么形成聚醚链，其中不同的氧化烯结构单元以随机方式分布。结构单元沿聚醚链分布的差异归因于组分反应速率的不同，并且还可以通过连续引入氧化烯混合物来随意获得程序控制的组成。如果多种氧化烯顺序反应，则获得具有氧化烯结构单元嵌段样分布的聚醚链。

聚醚链的长度在反应产物中以随机方式围绕一个平均值变化，其基本相应于由加料量产生的化学计量值。

本发明同样提供由按照本发明烯烃混合物和链烷醇混合物起始制成的烷氧基化物。它们具有良好的表面活性，因此可以在许多应用领域中作为中性表面活性剂。

从本发明链烷醇混合物起始，还可以制备表面活性剂糖苷和多糖苷(低聚糖苷)。这些物质也具有非常良好的表面活性。它们是通过本发明的链烷醇混合物与单-、二-或多糖在脱除水和酸催化下的一个或多个反应(糖苷化、多元糖苷化)制成。适用的酸例如是 HCl 或 H₂SO₄。所以，该方法通常生成具有无规链长分布的低聚糖苷，平均低聚化度是 1 至 3 个糖基。

在另一种标准合成中，糖首先在酸催化下与低分子量链烷醇(如丁醇)缩醛化，生成丁醇糖苷。这个反应也可以以糖的水溶液进行。低级链烷醇糖苷(如丁醇糖苷)随后与本发明的链烷醇混合物反应，生成本发明预期的糖苷。中和酸性催化剂之后，可以从平衡混合物中除去过量的长链和短链链烷醇，例如通过减压下蒸馏。

另一种标准方法通过糖的 0-乙酰基化合物进行。后者利用优选溶于冰醋酸的卤化氢，转化为相应的 0-乙酰基卤代糖，其在酸结合剂的存在下与链烷醇反应生成乙酰化糖苷。

本发明链烷醇混合物的糖苷化优选单糖，更确切地说是己糖，例如葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖；和戊糖，如阿拉伯糖、木糖或核糖。本发明链烷醇混合物的糖苷化特别优选葡萄糖。显然，糖苷化可以采用所述糖的混合物。取决于反应条件，获得具有随机分布糖基的糖苷。糖苷化也可以发生数次，使多元糖苷链被引入链烷醇的羟基。在利用不同糖的多元糖苷化中，糖结构单元可以随机分布在链内或者

形成同一结构基团的嵌段。

依赖于所选的反应温度，可以获得呋喃糖或吡喃糖结构。为了改善溶解度比例，反应也可以在适当溶剂或稀释剂中进行。

标准方法和适宜的反应条件业已公开在许多出版物中，譬如
5 “Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry” 5. Auflage
Bd. A25(1994), S. 792-793 和其中给出的参考文献中，K. Igarashi
的 Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 34, (1977), S. 243-283, Wulff
& Röhle, Angew. Chem. 86, (1974), S. 173-187, 或在 Krauch & Kunz,
Reaktionen der organischen Chemie[有机化学反应]S. 405-408,
10 Hüthig, Heidelberg, (1976)。

本发明同样提供了由本发明烯烃混合物和链烷醇混合物起始制成的糖苷和多糖苷(低聚糖苷)。

本发明的链烷醇混合物和由其制成的聚醚可以通过酯化(硫酸化)以本身已知的方式转化为阴离子表面活性剂，采用硫酸或硫酸衍生物
15 可以生成酸性烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐，或和磷酸或其衍生物反应生成酸性烷基磷酸盐或烷基醚磷酸盐。

醇的硫酸化反应业已公开，例如在 US-A-3462525、3420875 或 3524864 中。进行这种反应的详细描述也可以参见 “Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry” 5 Auflage Bd. A25(1994),
20 S. 779-783 和其中给出的参考文献中。

如果利用硫酸本身酯化，则适合采用 75-100% (重量)，优选 85-98% (重量)的酸(称作“浓硫酸”或“一水合物”)。如果希望控制该反应，例如放热，酯化反应可以在溶剂或稀释剂中进行。通常，起始引入醇反应物，并在连续搅拌下逐渐加入硫酸化试剂。如果希望
25 醇组分完全酯化，则硫酸化试剂和链烷醇的摩尔比采用 1:1 至 1:1.5，优选 1:1 至 1:1.2。如果采用本发明链烷醇烷氧基化物的混合物并且希望制备中性和阴离子表面活性剂的联合形式，则优选采用较少量硫酸化试剂。酯化反应一般在室温至 85℃，优选 45-75℃ 的温度下进行。

30 如果必要，适宜在低沸点非水混溶性溶剂和稀释剂中在其沸点进行酯化，其中，酯化中生成的水通过共沸蒸馏除去。

不用上述浓度的硫酸，本发明的链烷醇混合物的硫酸化还可以采

用例如三氧化硫、三氧化硫络合物、三氧化硫在硫酸中的溶液(“发烟硫酸”)、氯磺酸、磺酰氯或氨基磺酸。然后,反应条件根据该目的适当调整。

如果用三氧化硫作为硫酸化试剂,则该反应也可以有利地在降膜式反应釜中以逆流方式进行,如果希望可连续进行。

酯化后,加入碱中和该混合物,任选地除去过量的硫酸碱盐(Alkalisulfates)和可能存在的溶剂后,进行处理。

本发明同样提供通过硫酸化本发明的链烷醇和链烷醇醚及其混合物获得的酸性链烷醇硫酸盐和链烷醇醚硫酸盐及其盐。

以类似方式,按照本发明的链烷醇和链烷醇醚及其混合物也可以利用磷酸化试剂反应生成酸性磷酸酯(磷酸化)。

适用的磷酸化试剂主要是磷酸、多磷酸和五氧化二磷,但当残留酰氯官能随后水解时也可以采用 POCl_3 。醇的磷酸化反应业已公开在例如 Synthesis 1985, Seiten 449-488 中。

本发明还提供通过磷酸化本发明的链烷醇和链烷醇醚和其混合物获得的酸性链烷醇磷酸盐和链烷醇醚磷酸盐。

最后,本发明也提供可由本发明的烯烃混合物起始制备的链烷醇醚混合物、链烷醇糖苷以及链烷醇混合物和链烷醇醚混合物的酸性硫酸盐和磷酸盐作为表面活性剂的应用。

下面的实施例举例说明本发明表面活性剂的制备和应用。

实施例: 多相催化的己烯异构体混合物的二聚反应

向带有旋转搅拌器的 2.5L 高压釜中加入 200ml 组成如下的催化剂:

50% (重量) NiO 、34% (重量) SiO_2 、13% (重量) TiO_2 、3% (重量) Al_2O_3 (在 160°C 和 N_2 下老化 24 小时,用作粉末)。

加入 500g 的 1-己烯和 500g 二聚丙烯,其组成是 23% (重量)的正己烯、70% (重量)的甲基戊烯和 7% (重量)的二甲基丁烯,并在 150°C 下反应 10 小时。

所得的反应产物通过蒸馏处理,分离出一种由超过 99% (重量)的十二碳烯组成的馏分。其具有 2.1 的异构指数(在烯烃氢化后利用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱测量 4.1 甲基/分子),脂族和烯烃质子的比例是 14.7:1。

实施例 2: 按照本发明的十二碳烯混合物的加氢甲酰化

在 185℃ 和 280bar 的 CO/H₂ (体积比 = 1:1) 下, 在 2.5L 带有提升搅拌器的高压釜 (Hubrührautoklaven) 内, 2.94g 的 Co₂(CO)₈ 和如实施例 1 制备的 750g 烯烃混合物在加入 75g H₂O 情况下加氢甲酰化, 并且搅拌反应 7.5 小时。通过用 10% (重量) 浓度的乙酸和引入的 90
5 ℃ 的空气氧化除去反应产物中的钴。在 2.5L 管式反应器中、以滴流模式、用 175℃ 的 Co/Mo 固定床催化剂和 280bar 的氢气压并且加入的 10% (重量) 水氢化该羰基产物 (Oxoprodukt)。醇混合物通过蒸馏后处理。所得十三醇馏分具有 273mg KOH/g 的 OH 数。利用 ¹H-NMR 光谱, 检测 3.5 甲基/分子, 相当于平均支链度为 2.5。

10 **实施例 3: 含有 7mol 氧化乙烯的脂肪醇乙氧基化物**

将 400g 实施例 2 制备的链烷醇混合物和 1.5g 的 NaOH 引入干燥的 2L 高压釜中。将高压釜内容物加热至 150℃, 在加压下向该反应釜中加入 616g 环氧乙烷。当把全部环氧乙烷引入高压釜中之后, 高压釜在 150℃ 下维持 30 分钟。冷却后, 加入硫酸中和催化剂。所得
15 乙氧基化物为中性表面活性剂。其浊点为 72℃, 按照 DIN 53917 测量, 在 10% (重量) 浓度丁基二醇水溶液中浓度为 1% (重量)。该物质在水中的 1g/L 的溶液的 surface 张力是 25.8mN/m, 按照 DIN 53914 测量。

实施例 4: 含有 3mol 氧化乙烯的脂肪醇乙氧基化物

将 600g 实施例 2 制备的链烷醇混合物和 1.5g 的 NaOH 引入干燥
20 的 2L 高压釜中。将高压釜内容物加热至 150℃, 在加压下向该反应釜中加入 396g 环氧乙烷。当把全部环氧乙烷引入高压釜中之后, 高压釜在 150℃ 下维持 30 分钟。冷却后, 加入硫酸中和催化剂。所得乙氧基化物为中性表面活性剂。其浊点为 42.1℃, 按照 DIN 53917 测量, 在 10% (重量) 浓度丁基二醇水溶液中浓度为 1% (重量)。该物
25 质在水中的 1g/L 的溶液的 surface 张力是 26.1mN/m, 按照 DIN 53914 测量。

实施例 5: 烷基磷酸盐

在氮气下, 在搅拌容器中将 300g 的如实施例 2 制备的醇混合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 125g 的多磷酸。在加料期间, 温度须
30 不超过 65℃。在加料结束时, 将该混合物加热至 70℃, 并且在此温度下继续搅拌 1 小时。

所得产物为阴离子表面活性剂。按照 DIN 53914 测量, 表面活性

剂在水中的水溶液在浓度为 1g/l 时, 具有 28.4mN/m 的表面张力。

实施例 6: 烷基醚磷酸盐

在氮气下, 在搅拌容器中将 560g 的如实施例 4 制备的脂肪醇乙
氧基化物混合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 92g 的多磷酸。在加
5 料期间, 温度须不超过 65℃。在加料结束时, 将该混合物加热至 70
℃, 并且在此温度下继续搅拌 1 小时。

所得产物为阴离子表面活性剂。按照 DIN 53914 测量, 表面活性
剂在水中的水溶液在浓度为 1g/l 时, 具有 35.2mN/m 的表面张力。

实施例 7: 烷基硫酸盐

10 在氮气下, 在搅拌容器中将 190g 的如实施例 2 制备的十三醇混
合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 98g 的浓硫酸。在加料期间, 温
度须不超过 65℃。在加料结束时, 将该混合物加热至 70℃, 并且
在此温度下继续搅拌 1 小时。

所得产物为阴离子表面活性剂。按照 DIN 53914 测量, 表面活性
15 剂在水中的水溶液在浓度为 1g/l 时, 具有 28.9mN/m 的表面张力。

实施例 8: 烷基醚硫酸盐

在氮气下, 在搅拌容器中将 480g 的如实施例 4 制备的脂肪醇乙
氧基化物混合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 146g 的浓硫酸。在加
料期间, 温度须不超过 65℃。在加料结束时, 将该混合物加热至 70
20 ℃, 并且在此温度下继续搅拌 1 小时。

所得产物为阴离子表面活性剂。按照 DIN 53914 测量, 表面活性
剂在水中的水溶液在浓度为 1g/l 时, 具有 34.9mN/m 的表面张力。