

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821939. X

[51] Int. Cl.

C11D 1/83 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
C07C 305/02 (2006.01)
C07C 305/10 (2006.01)
C07C 41/05 (2006.01)
C07C 303/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497572C

[22] 申请日 2001.12.20 [21] 申请号 01821939. X
[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] US [31] 60/257,670

[86] 国际申请 PCT/EP2001/015143 2001.12.20

[87] 国际公布 WO2002/050006 英 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.11

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 C·L·爱德华兹 K·H·拉尼

P·G·施帕科夫

[56] 参考文献

CN1049462C 2000.2.16

EP0884298A2 1998.12.16

CN1238749A 1999.12.15

审查员 王彩虹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

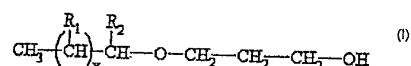
权利要求书 2 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

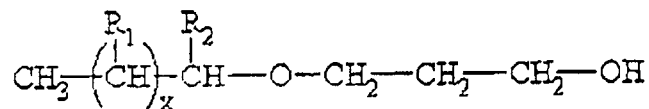
支化伯醇组合物、其衍生物及其生产方法

[57] 摘要

一种支化醇组合物，包含式(I)所示支化醚伯醇，其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 的碳原子的烃基， x 为 0 至 16 范围内的数，其中所述醇内碳原子总数在 9 至 24 的范围内；及其烷基醚硫酸盐、醇烷氧基硫酸盐和链烷醇烷氧基化物衍生物，适用于洗涤剂组合物。



1. 一种支化醇组合物，其包含下式所示支化醚伯醇：



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基， x 为 3 至 16 范围内的数，其中所述醇内碳原子总数在 9 至 24 的范围内。

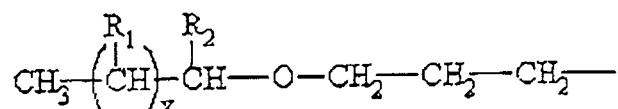
2. 权利要求 1 的组合物，其中 R_2 为有 1 个碳原子的烷基。

3. 权利要求 2 的组合物，其中 R_1 为氢。

4. 权利要求 1-3 之任一的组合物，其中 x 为 3 至 13 范围内的数。

5. 一种烷基醚硫酸盐或酯组合物，其包含下式所示烷基醚硫酸盐或酯：

XOSO_3M ，其中 M 为氢或阳离子， X 用下式表示：



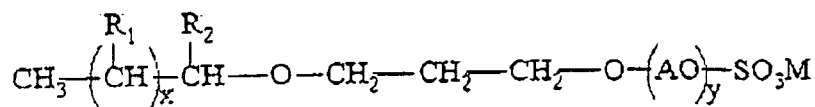
其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基， x 为 3 至 16 范围内的数，其中所述烷基醚硫酸盐或酯内碳原子总数在 9 至 24 的范围内。

6. 权利要求 5 的组合物，其中 R_2 为有 1 个碳原子的烷基。

7. 权利要求 6 的组合物，其中 R_1 为氢。

8. 权利要求 5-7 之任一的组合物，其中 x 为 3 至 13 范围内的数。

9. 一种醇烷氧基硫酸盐或酯组合物，其包含下式所示醇烷氧基硫酸盐或酯：



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基， x 为 3 至 16 范围内的数， A 为碳数在 2 至 4 范围内的亚烷基， y 为 1 至 9 范围内的数，其中除 A 之外所述醇烷氧基硫酸盐或酯内碳原

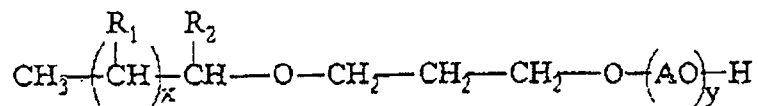
子总数在 9 至 24 的范围内, M 为氢或阳离子。

10. 权利要求 9 的组合物, 其中 R_2 为有 1 个碳原子的烷基。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中 R_1 为氢。

12. 权利要求 9-11 之任一的组合物, 其中 x 为 3 至 13 范围内的数。

13. 一种支化链烷醇烷氧基化物组合物, 其包含下式所示链烷醇烷氧基化物:



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烷基, R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烷基, x 为 3 至 16 范围内的数, A 为碳数在 2 至 4 范围内的亚烷基, y 为 1 至 9 范围内的数, 其中除 A 之外所述链烷醇烷氧基化物内碳原子总数在 9 至 24 的范围内。

14. 权利要求 13 的组合物, 其中 R_2 为有 1 个碳原子的烷基。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中 R_1 为氢。

16. 权利要求 13-15 之任一的组合物, 其中 x 为 3 至 13 范围内的数。

17. 一种洗涤剂组合物, 该组合物包含权利要求 5-16 之任一的组合物。

18. 一种生产权利要求 1-4 之任一的组合物的方法, 包括:

使平均碳数在 3 至 18 范围内的烯烃与 1, 3-丙二醇在能使所述烯烃与所述二醇反应的酸催化剂存在下在能产生所述支化醇组合物的条件下接触。

19. 一种生产权利要求 5-8 之任一的组合物的方法, 包括:

a) 使平均碳数在 3 至 18 范围内的烯烃与 1, 3-丙二醇在能使所述烯烃与所述二醇反应的酸催化剂存在下在能产生权利要求 1-4 之任一的支化醇组合物的条件下接触; 和

b) 使所述支化醇组合物与硫酸化剂在能产生权利要求 5-8 之任一的烷基醚硫酸盐或酯组合物的条件下接触。

支化伯醇组合物、其衍生物及其生产方法

发明领域

本发明涉及适用于生产洗涤剂组合物的某些支化伯醇组合物。

发明背景

非离子和阴离子表面活性剂是许多应用中的重要成分。芳族和脂族硫酸盐和磺酸盐是广泛地用于许多工业应用的一组重要的阴离子表面活性剂。这些应用包括用于开采原油的钻井操作；用于农作物保护用杀虫剂的乳化剂；个人护理用香波和面霜；条皂；洗衣用洗涤剂；餐具洗涤剂；硬表面清洗剂；乳液聚合体系用乳化剂；润滑剂；润湿剂；和许多特殊工业应用中的分散剂。

清洁应用中所用表面活性剂用于除去织物和硬表面上的各种污垢。此应用中的表面活性剂有平衡的粒状污垢与脂和油性污垢去污性。尤其是在用于洗涤织物的洗涤剂组合物中，所用表面活性剂应有除去广谱污垢类型的能力。

但许多情况下，显示出高去污力的表面活性剂在冷水中的溶解差。例如，洗衣粉中存在的表面活性剂应在用户所选洗涤周期所采用的洗涤温度和搅拌条件下在较短的时间间隔内完全溶解。未溶解的洗涤剂不仅不能提供洗涤益处，而且还可能被夹杂在洗涤制品中而作为残留物留在洗衣机内或衣物本身上。在冷水洗涤尤其是约 10℃ (50°F) 或更低温度的条件下洗涤周期内的分散和增溶问题变得更差。由于节能和浓色彩纤维织物的使用增加导致使粉末更难溶解的洗涤条件，低洗涤温度正成为目前洗涤负荷日益增加的因素。

与显示出逆向溶解性而且通过氢桥键表现出在冷水中比温水中更好的溶解性的非离子表面活性剂相反，阴离子表面活性剂表现出常规性状，即其溶解度或多或少线性地随温度增加直至得到溶解产品。所用表面活性剂(无论是阴离子型还是非离子型)应设计成能在冷水洗涤温度下在洗涤介

质中保持均匀以优化表面活性剂的清洗效果。因此，具有除去皮脂类污垢的能力而且有低克拉夫特（Krafft）点的表面活性剂是理想的。

去污率和清洗效果良好的表面活性剂有低克拉夫特温度。克拉夫特温度意指阴离子表面活性剂的溶解度随温度升高经历不连续的急剧增加的温度。阴离子表面活性剂的溶解度随温度升高而缓慢增加直至所述溶解度表现出急剧上升的温度点。与溶解度急剧上升对应的温度是阴离子表面活性剂的克拉夫特温度。在比克拉夫特温度高约 4℃ 的温度下，几乎任何组合物的溶解都变成均相。此外，所述克拉夫特温度是去污性能的有用指示，因为在克拉夫特温度下和高于克拉夫特温度下，表面活性剂开始形成胶束而非沉淀，在克拉夫特温度点以下，表面活性剂不溶而形成沉淀。在克拉夫特温度下，表面活性剂的溶解度等于其临界胶束浓度或 CMC。胶束的出现和发展是重要的，因为某些表面活性剂性能如泡沫产生取决于溶液中这些聚集体的形成。

每类表面活性剂都有其特有的克拉夫特温度点。一般地，表面活性剂的克拉夫特温度将随分子的疏水烃基和亲水部分的结构和链长而改变。离子表面活性剂的克拉夫特温度一般为本领域已知。参见例如 Myers, Drew, 表面活性剂科学与技术（Surfactant Science and Technology），pp. 82-85, VCH 出版社，Inc. (New York, N.Y., USA), 1988 (ISBN 0-89573-399-0) 和 K. Shinoda, “溶液和溶解度原理（Principles of Solution and Solubility）”，与 Paul Becher 合作翻译，Marcel Dekker 出版，Inc. 1978, p160-161。

显示出高克拉夫特点的表面活性剂一般去污和发泡能力不足。由于克拉夫特点是影响表面活性剂的表面活化能力的因素，在低于克拉夫特点的温度下，表面活化能力如去污力、发泡能力和乳化能力开始变差，所述表面活性剂可能沉淀在织物上。因此，理想地表面活性剂应有低克拉夫特点，尤其是考虑到目前冷水洗涤温度的性能要求。

然而，如果表面活性剂不能耐受含水洗涤介质中存在的电解质（典型地为镁和钙）的浓度，甚至有良好去污力和高冷水溶解度极限的表面活性剂（如其低克拉夫特点温度所示）仍可能在被洗表面上留下沉淀。洗涤水中最

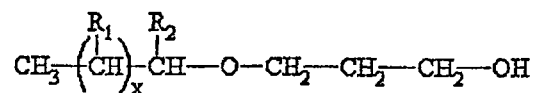
关心的电解质是钙，因为其在许多水介质中的浓度高，而且能与硫酸化表面活性剂上的可溶性钠阳离子交换形成不溶性硫酸化表面活性剂的钙盐，其以颗粒或薄膜形式沉淀至被洗基质之上。水的硬度或水中钙和其它电解质的浓度将随净化方法和给洗涤剂或清洁剂的用户送水的水处理设备的效率而宽范围地改变。因此，需要提供能耐受高钙浓度的表面活性剂以提供预计可在各种水介质中使用的清洁剂。

由于限制耗水量，尤其是在居民饮用水的供应有限、不足或很贵的地区，希望用未处理或轻度处理的盐浓度高的水作为洗涤介质。特别地，某些地方需要用未处理或轻度处理的海水或微咸水作为饮用水以外的许多应用的水介质如洗餐具和洗衣用水。如果必须在海水或微咸水中洗涤或清洁基质，显然需要提供能耐受高浓度电解质如钙的表面活性剂。因此，也需要找到一种能高度地耐受钙以致适合在海水或微咸水中作为清洁剂的表面活性剂组合物。

还希望生产可容易而且经济地储存和运输的表面活性剂。聚氧乙烯非离子直链醇表面活性剂尤其是含 3 或更多环氧乙烷单元的那些在环境条件 (25℃ 和 1atm) 下为固体或蜡状产品。由于这些蜡状或固体产品在环境条件下不能泵送，必须先使之熔化成液相并在卸载和供入反应容器或混合罐的过程中保持液体形式。此外，蜡状和固体聚氧乙烯直链醇必须在桶中航运和/或运输，其比液体储槽占用更多的仓库容积。希望生产在环境条件下可流动而且可泵送的聚氧乙烯表面活性剂，更希望生产在温度降至 0℃ 的寒冷气候中可流动而且可泵送的此类表面活性剂。

发明概述

本发明提供一种支化伯醇组合物，包含下式所示支化醚伯醇：



其中 R₁ 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烷基，R₂ 代表有 1 至 7 的碳原子的烷基，x 为 0 至 16 范围内的数，其中所述醇内碳原子总数在 9 至 24 的范围内。

还提供所述支化伯醇组合物的衍生物如此类醇组合物的烷氧基化物、

硫酸盐、和烷氧基硫酸盐。所述衍生物适合用作有冷水溶解性和高耐钙度的洗涤剂组合物。

本发明还提供一种支化醇组合物的生产方法，包括：

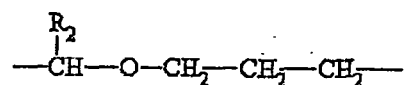
使平均碳数在 3 至 18、优选 6 至 18 范围内的烯烃与 1,3-丙二醇在能使所述烯烃与所述二醇反应的催化剂优选酸催化剂存在下在能产生所述支化醇组合物的条件下接触，优选使所述二醇与烯烃在 50 至 250℃ 范围内的温度下接触。

优选实施方案

现已发现用本发明含有某些支化伯醇衍生物的组合可提供表现出高耐钙度的表面活性剂和组合物。还发现该产品具有比可比碳数的直链烷基硫酸盐更好的冷水溶解性，如通过其克拉夫特点度量。

现提供一种耐钙度为 5000ppm CaCl_2 或更高、多达 50,000 或更高、优选 20,000 CaCl_2 或更高、更优选 50,000ppm 或更高的某种支化伯醇硫酸盐组合物和某种支化伯醇的烷氧基硫酸盐组合物，最优选具有高耐钙度的表面活性剂和组合物。

还提供一种具有远 α -支化醚三亚甲基的支化醚伯醇、其衍生物如烷氧基化物(例如乙氧基化物和/或丙氧基化物)、每种物质的硫酸盐、和可生物降解的支化醚表面活性剂组合物。所述远 α -支化醚三亚甲基部分的结构表示为：



其中 R_2 代表有 1 至 7 个碳原子、优选 1 个碳原子的烃基。

本文所用术语“烃基”意指所述基团主要由氢和碳原子组成，但不排除存在比例不足以减损所述基团的实质烃特性的其它原子或基团。此类基团包括：

(i) 烃基，例如，脂族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基或环烯基)和芳族基团、有脂族或脂环族取代基的芳基、和有芳族取代基的脂族和脂环族基团。烃基的例子包括甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、丁烯基、环己基、叔丁基苯基、2-苯乙基(2-benzethyl)和苯基；

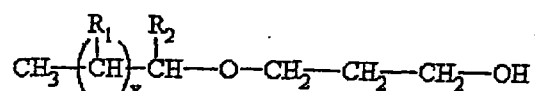
(ii) 取代的烃基, 即有一或多个不减损所述基团的实质烃特性的非烃取代基的基团。适合的非烃取代基的例子包括羟基、腈、硝基、氧、氯基、和有醚或硫醚键的基团; 和

(iii) 杂基, 即在否则由碳原子组成的链或环中含有非碳原子的基团, 所述原子不减损所述基团的实质烃特性而且对反应惰性。

作为适合的杂原子, 可提及氮、氧和硫。如果存在此类取代基或原子, 所述烃基优选只含一个非烃取代基或一个非碳杂原子。

公知洗涤剂制剂中的阴离子表面活性剂易从含硬水离子例如镁和特别是钙的洗涤水溶液中沉淀。不想受理论限制, 相信本发明表面活性剂分子、含这些分子的组合物及其制剂对洗液中钙离子的耐受度归因于有远 α -支化醚三亚甲基的支化伯醇的独特结构。

本发明所述某种支化伯醇组合物用下式表示:



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基、优选氢, R_2 代表有 1 至 7 个碳原子、优选 1 个碳原子的烃基, x 为 0 至 16、优选 3 至 13 范围内的数, 其中所述醇内碳原子总数在 9 至 24、优选 9 至 20 的范围内。

本发明所述支化醚表面活性剂通过烯烃与 1,3-丙二醇在适合的催化剂存在下在形成伯醇的条件下反应制备。

烯烃意指含有至少一个碳-碳双键的任何化合物。所述烯烃的理想平均链长在 3-18 个脂族碳原子、优选 6-18、更优选 12-16 个脂族碳的范围内, 因为许多洗涤应用中使用在此范围内的分子。但最适用的链长将取决于具体的最终用途, 如餐具洗涤、液体洗手皂、条皂、洗衣用洗涤剂、硬表面清洗剂、或油田应用。

所述烯烃可以是线性或支化的, 可在沿链的任何位置含有多个双键, 且可还含有炔属不饱和。此外, 所述烯烃可以是取代或未取代的, 或者可含有杂原子。所述烯烃还可以是桥连的 α -烯烃, 如 C_1 - C_9 烷基取代的降冰片烯。降冰片烯的例子包括 5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、和 5-(2'-乙基己基)-2-降冰片烯。

所述烯烃可含有芳基、烷基、或脂环族基团以及在同一烯烃化合物内的脂族部分，或者所述烯烃可只由脂族化合物组成。芳基的例子包括苯基和萘基。脂环族部分的例子包括环丙基、丁基、己基、辛基和癸基。烷基的例子包括甲基、二甲苯基、乙苯基、二乙苯基、和乙萘基。优选所述烯烃组合物包含至少 90%(重)、更优选至少 95%、最优选至少 98%(重)脂族化合物。

所述烯烃可含有支化或线性烯烃或二者。支化的例子包括烷基、芳基、或脂环族支链，优选烷基支链、尤其是有 1 至 4 个碳原子的那些烷基。所述烯烃上支链的位置不限。支链或官能团可位于所述双键碳原子上、与所述双键碳原子相邻的碳原子上、或沿所述碳主链的任何其它位置。

沿所述链的不饱和键位的数量也不限。所述烯烃可以是单-、二-或三-不饱和烯烃，可选地共轭。所述烯烃可还含有炔属不饱和。优选所述烯烃组合物包含至少 90%(重)、更优选至少 95%(重)、最优选至少 98%(重)单不饱和烯烃。

所述烯烃组合物可包含 α -烯烃或内烯烃。 α -烯烃是其双键位于 α 和 β 碳原子上的烯烃。 α 碳原子是任何末端碳原子，不管该链相对于分子中其它链长而言长度如何。适用于本发明的 α -烯烃的非限制性实例包括 1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-异戊烯、1-己烯、2-甲基-1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯。

内烯烃是其双键位于除任何末端碳原子之外的沿碳链的任何位置的烯烃。烯烃组合物原料一般通过乙烯低聚等工业过程生产，可选地再异构化和歧化，如 Shell Chemical Company 以商标 NEODENE 生产的那些或 Chevron Chemical Company 和 BP-Amoco 生产的那些。由乙烯制备适合的线性烯烃的具体方法描述在 US-A-3676523、US-A-3686351、US-A-3737475、US-A-3825615 和 US-A-4020121 中。虽然此类烯烃产品大多数主要由 α -烯烃组成，但工业上也通过例如烷属烃氯化脱氯化氢、烷属烃脱氢和 α -烯烃异构化生产高级线性内烯烃。在 C6 至 C18 范围内的线性内烯烃产品由 Shell Chemical Company 和 Chevron Company 销售。

所述烯烃组合物也可通过费-托法生产，典型地含有高比例的烷属烃。费-托法使 CO 催化氢化产生含脂族分子链的组合物。可包含烯烃和烷属烃混合物的原料的其它制备方法包括烷属烃脱氢如通过 UOP 的 Pacol™法制备的那些和石蜡裂化。

所述烯烃原料组合物可以是已通过常规蒸馏、萃取或其它分离操作分馏和/或提纯得到所要碳数馏分的加工物流。此操作产生含不同碳数的混合物的组合物或单碳馏分组合物。这些原料中，可能存在有所述范围之内和所述范围之外的不同碳数的烯烃的混合物。但所有烯烃混合物的平均碳数在所述范围内。所述原料物流优选含有在 C₆-C₁₆ 范围内、更优选在 C₁₂-C₁₆ 范围内的平均脂族碳数，其中所述主要的烯烃物质在这些范围内（包括端值）。除在此范围内的烯烃混合物之外，还可称为单碳馏分的烯烃作为原料，其中所述单馏分在此范围内。例如，所用原料可以是单一的 C₆、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₄ 或 C₁₆ 碳馏分。

最优选的烯烃组合物原料是由乙烯低聚和费-托 (FT) 合成得到的那些。一实施方案中，所用原料包含有至少 70% (重) 或更多、更优选至少 80% (重) 或更多、最优选至少 90% (重) 或更多在所要碳数范围内 (例如 C₆、C₉₋₁₁、C₁₁₋₁₅、C₁₄₋₁₅、C₁₅₋₁₈) 的线性 α -单烯烃的 α -烯烃组合物，产品的剩余部分是其它碳数或碳结构的烯烃、二烯烃、烷属烃、芳烃、和来自所述合成过程的其它杂质。

合成所述支化醚伯醇中所用催化剂优选为酸催化剂。所述酸催化剂是能催化烯烃与二醇的反应产生本发明支化醇表面活性剂的任何常规的酸性催化剂。常规的酸性催化剂包括 (广泛地) 布朗斯台德酸、路易斯酸或弗瑞德-克来福特催化剂、沸石、和离子交换树脂。在烯烃、二醇和反应产物的反应混合物中所述催化剂可以是均匀或不均匀的。所述反应物可在悬浮体中或在固定床上接触多相催化剂。

适用的路易斯酸典型地包括元素周期表第 IV B 至 XVIII B 和 III A 至 VI A 族元素的卤化物和烷基化合物。路易斯酸和弗瑞德-克来福特催化剂的例子是硼、铋、钨、铁、镍、锌、锡、铝、镓、铟、镉、钒、铀、钛和钼的氟化物、氯化物和溴化物。使用此卤化物与例如醇、醚、羧酸、

和胺的配合物也是适合的。更具体的例子包括 BF_3 、 BCl_3 、溴化铝、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 AsF_5 、 AsF_3 、 TiCl_4 、三甲基铝、三乙基铝、和 $\text{AlR}[\text{n}]\text{X}[3-\text{n}]$ (其中 n 为 0 至 3 的整数, R 为 C1-C12 烷基或芳基, X 为卤离子, 例如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、和 AlCl_3)、四氯化钛、四氯化锆、四氯化锡、四氯化钒和五氟化铌。

布朗斯台德酸的具体例子包括但不限于磷酸、硫酸、三氧化硫、磺酸、硼酸、氢氟酸、氟磺酸、三氟甲磺酸、和二羟氟硼酸、高氯酸和镁、钙、锰、镍和锌的高氯酸盐; 金属草酸盐、硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐和乙酸盐; 碱金属氟硼酸盐、钛酸锌; 和苯磺酸的金属盐。

适用的有机磺酸包括链烷-和环烷磺酸、以及芳烃磺酸和杂环磺酸。链烷磺酸的具体实例包括甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、己磺酸、十二烷磺酸、十六烷磺酸、三氟甲磺酸、磺基琥珀酸、和环己基磺酸。芳烃磺酸的具体实例包括苯磺酸、甲苯磺酸、苯乙烯-(即乙烯基苯)磺酸、5-磺基水杨酸、苯酚磺酸、和 1,6-萘二磺酸。杂环磺酸的具体实例包括磺胺酸。所述磺酸分子的烷基和芳基适当地被相对惰性的有机和/或无机取代基取代。取代的有机磺酸的例子包括 4-羟基苯磺酸、三氟甲磺酸、羟乙磺酸、和牛磺酸。

常用于均相酸性催化反应的一类硫基酸包括硫酸、三氧化硫、C1-C30 烷基硫酸、磺胺酸、甲苯磺酸、苯乙烯磺酸、甲磺酸、和 5-磺基水杨酸。

作为酸催化剂还包括任何所述烷氧基化催化剂: 镁与铝、硼、锌、钛、硅或钼的卤化物组合; BF_3 或 SiF_4 与铝、镓、铟、铊、钛、锆和铪的烷基或醇盐化合物组合; 和 HF 和一或多种金属醇盐的混合物。

代替酸性均相催化剂, 还可使用固体酸性多相催化剂。固体酸性催化剂包括酸性聚合物树脂、负载的酸、和酸性无机氧化物。所述固体酸性催化剂具有避免从产物混合物中未反应的二醇中除去催化剂的难分离步骤而且在不从产物混合物中除去催化剂的情况下还不需要使催化剂钝化的优点。本发明一实施方案中, 在固体酸性多相催化剂存在下与烯烃反应之前所述二醇经预处理以减少二醇组合物中作为杂质的羰基化合物的存在量, 从而延长固体酸性催化剂的寿命。二醇中存在的典型羰基杂质包括醛

或缩醛。适合的预处理之一例是对所述二醇进行加氢处理。适合的加氢处理方法包括用硼氢化钠处理或催化氢化如镍/氧化铝或氧化硅催化剂。一种更优选的实施方案中，使二醇中羰基杂质的存在量降至低于 100ppm、更优选降至低于 50ppm、最优选降至低于 10ppm。

固体酸性聚合物树脂之一例是有酸活性部位和每个酸部位的强酸活性的固体酸性离子交换剂。常用的酸性离子交换树脂是硫酸化树脂，其中所述树脂是苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物、酚基树脂、聚四氟乙烯聚合物或硅氧烷聚合物。此类树脂的具体实例包括 AMBERLYST® 催化剂系列，包括 AMBERLYST® 15、36 或 38，NAFION® 或 DELOXAN® 催化剂。其它负载型固体酸性催化剂包括路易斯酸(例子包括 BF_3 、 BCl_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 SbF_5 、 SbCl_5 、及 AlCl_3 与 HCl 的组合物)，其负载于固体如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆或粘土之上。使用负载型液体酸时，所述负载型催化剂典型地通过所要液体酸与所要载体组合和干燥制备。磷酸或硫酸与载体组合制备的负载型催化剂成本较低。

适合用作催化剂的酸性无机氧化物包括但不限于氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷铝酸盐、天然和合成的柱状粘土、及天然和合成沸石如八面沸石、丝光沸石、L、 ω 、X、Y、 β 、ZSM、和 MCM 沸石。

天然存在的沸石的典型实例包括八面沸石、丝光沸石、菱沸石型沸石如毛沸石、钾沸石、钠菱沸石和镁碱沸石。粘土催化剂(另一类结晶硅酸盐)是水合硅酸铝。酸处理使其活性提高的适合粘土的典型实例是由多水高岭土、高岭土和由蒙脱土组成的膨润土制成的。这些催化剂可通过已知方法合成和商购。

适用的合成沸石包括 US-A-4021447 中所述 ZSM-4、US-A-3702886 中所述 ZSM-5、US-A-3709979 中所述 ZSM-11、US-A-3832449 和 US-A-4482531 中所述 ZSM-12、US-A-3950496 中所述 ZSM-18、US-A-3972983 中所述 ZSM-20、US-A-4046859 中所述 ZSM-21、US-A-4247416 中所述 ZSM-25、US-A-4086186 中所述 ZSM-34、US-A-4046859 中所述 ZSM-38、US-A-4287166 中所述 ZSM-39、US-A-4247728 中所述 ZSM-43、US-A-4495303 中所述 ZSM-45、

US-A-4397827 中所述 ZSM-48、US-A-4640829 中所述 ZSM-50、US-A-4568654 中所述 ZSM-51、US-A-4698217 中所述 ZSM-58、US-A-4647442 中所述 MCM-2、US-A-4619818 中所述 MCM-14、US-A-4954325 中所述 MCM-22、US-A-5236575 中所述 MCM-36、MCM-49、US-A-3308069 和 US-E-28341 中所述 MCM-56、SSZ-25、SSZ-31、SSZ-33、SSZ-35、SSZ-36、SSZ-37、SSZ-41、SSZ-42、 β 、US-A-3058805 中所述 X、US-A-3130007 中所述 Y、和 US-A-3996337 中所述丝光沸石。需要时，所述沸石可掺入无机氧化物基体材料如二氧化硅-氧化铝中。

适用的硅铝磷酸盐催化剂的代表性实例包括 SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO41，如 US-A-4440871 中所述。

中等孔径(开孔的最大尺寸高达 7.5×10^{-7} mm (7.5 埃))和大孔沸石是优选的。最优选大孔沸石，因为它们可接纳较大的烯烃分子，从而为二醇与烯烃之间的反应提供较高的活性表面积。

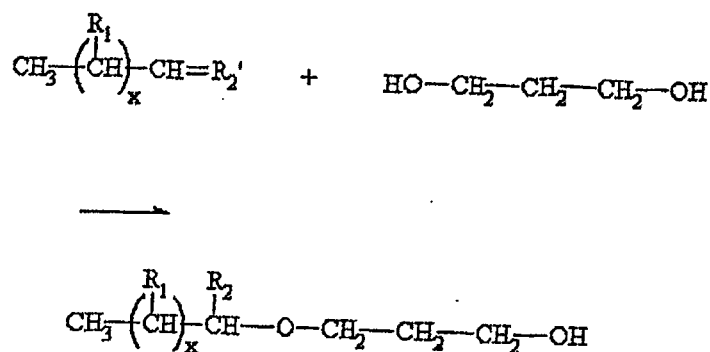
中等孔径的沸石的例子包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSM-57 和 ZSM-58。

较大孔径的沸石包括 MCM-22、 β -沸石、Y-沸石和 ZSM-20。优选的改性 Y 型沸石的例子包括 US-A-5059567 中公开的那些。

该沸石催化剂应至少部分地为酸式(H)以给所述反应赋予酸度但可含有其它阳离子如铵(NH_4^+)。

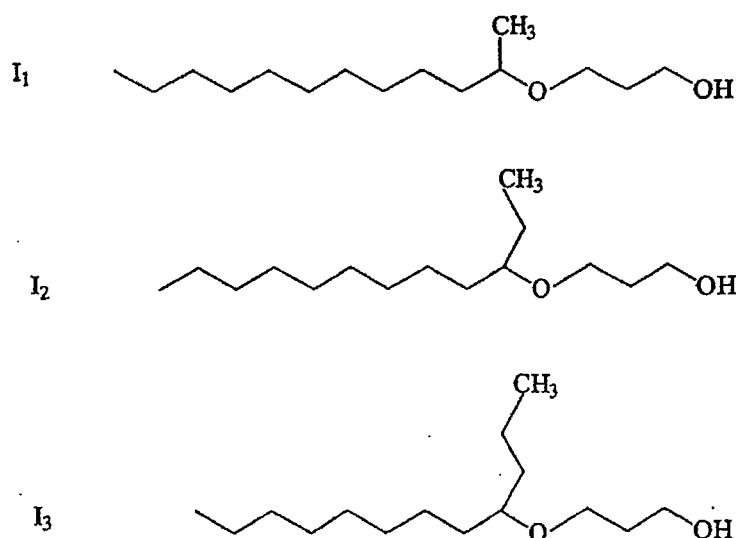
所述催化剂的形式和粒度对本发明无关紧要，可根据例如所用反应系统的类型改变。本发明中所述催化剂形状的非限制性实例包括球、卵粒、球体、挤出物、有沟槽的整体、蜂窝状整体、微球、丸粒、或结构形状，如叶、三叶、四叶、丸、饼、蜂窝、粉末和颗粒，用常规方法如挤出或喷雾干燥形成。

所述二醇与烯烃在酸性催化剂存在下通过羟基-双键部位反应产生分子内含有远 α -支化醚三亚甲基部分的本发明支化伯醇醚表面活性剂。为举例说明，所述烯烃为 α -烯烃时，所述反应按下式进行：



R_1 和 R_2 代表如上所述烃基, R_2' 为通过双键与 CH 基键合的缺少氢的 R_2 , x 与前面所述相同。所述烯烃与二醇反应时, 所述羟基的氢与 R_2' 键合而变成 R_2 。

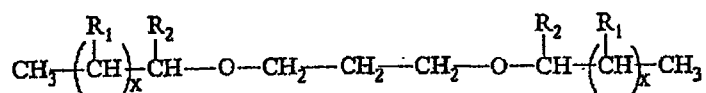
所述烯烃和二醇组合物反应产生的产物包括所述烯烃-二醇加合物的异构体、烯烃二聚体、二烯烃醚加合物、和二醇二聚体。所述烯烃-二醇加合物的异构体是通过二醇在阳电性的稳定双键碳处反应产生的。在酸性催化剂存在下, 可能发生双键异构化, 产生根据二醇与烯烃反应时双键的位置含不同碳数长度的支链的产物混合物。例如, 1,3-丙二醇与 1-十二碳烯在酸性催化剂存在下反应可产生以下异构体:



I_1 是所述双键在 α 1,2 碳原子位置时通过氧原子与烯烃的亲核反应产生的。在此情况下, 不发生双键异构化, 产生所要产物。 I_2 是烯属双键异构化至 2,3 碳原子时产生的, I_3 是烯属双键异构化至 3,4-碳原子时产生的。可通过选择不倾向于使烯烃双键异构化的酸性催化剂以最小化双键异构

化。也可通过缩短二醇-烯烃反应的时间、和在比利于双键异构化的典型温度更高的温度下进行二醇-烯烃反应以最小化双键异构化。一般地，在 50 至 150℃ 范围内的温度下利于双键异构化作用。

两个烯烃分子与二醇在所述二醇的羟基两端反应时产生另一种副产物二烯烃醚加合物。为举例说明，用下式表示该副产物：



其中 R_1 、 R_2 和 x 如前面所述。用相对于烯烃摩尔过量的丙二醇以最小化该副产物的形成。虽然适合的二醇与烯烃之摩尔比在 0.1:1 至 100:1 的范围内，但优选使用至少 1:1、更优选大于 1:1、最优选至少 1.5:1 的二醇与烯烃之比。模拟二醇相对于烯烃摩尔过量获得相同效果的另一种可选方法是可在形成二醇与烯烃/催化剂混合物期间将烯烃经过一段时间缓慢地加入待反应的全部二醇中，有较大的二醇摩尔过量的效果。

烯烃与二醇反应中可能生成的其它副产物包括烯烃组合物中所含烯烃的二聚体、二醇组合物中所用二醇的二聚体。

本发明烯烃-二醇加合物以高纯度获得。基于反应产物的重量百分率，烯烃与二醇在酸催化剂存在下的反应中，烯烃-二醇产物的选择性为总反应产物混合物的 80% (重) 或更高、更优选 85% (重) 或更高、最优选 90% (重) 或更高。

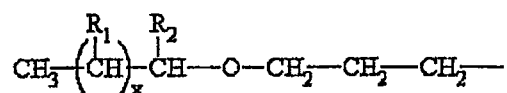
本发明支化醚表面活性剂的制备方法是灵活的，因为可在宽范围的操作条件下生产适合的产品。反应温度和压力不限，只要反应在所要求的时间范围内向前进行而且产物和反应物不分解。所述反应在能使烯烃与二醇反应产生本发明支化伯醇组合物的条件下进行。适合的反应温度在 50 至 250℃、更优选 100 至 200℃ 的范围内。系统压力可为低于常压、常压、或高于常压，取决于所选装置设计和工艺流程。间歇操作中停留时间在 5 分钟至 3 小时的范围内。

在均相间歇法中，将烯烃、二醇和催化剂加入反应容器中，加热。加料次序不限。但将二醇加入烯烃中可提高收率。因此，一优选实施方案中，将烯烃和催化剂在反应容器中加热，将二醇加至反应容器内已加热的烯烃

和催化剂中。

硫酸化

适用于制备有耐钙度和冷水溶解性的洗涤剂的阴离子表面活性剂包括本发明支化伯醇的烷基醚硫酸盐。这些物质有相应式 $XOSO_3M$ ，其中 X 用下式表示：

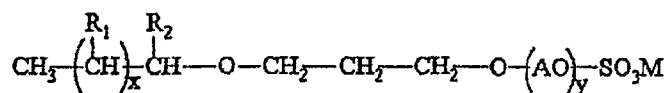


M 为氢或阳离子如铵、醇铵(例如三乙醇铵)、一价金属阳离子(例如钠和钾)、或多价金属阳离子(例如镁和钙)。优选 M 应这样选择以使所述阴离子表面活性剂组分是水溶性的。 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基，x 为 0 至 16 范围内的数，其中所述烷基醚硫酸盐中碳原子的总数在 9 至 24 的范围内。

本发明还提供一种支化烷基醚硫酸盐组合物的生产方法，包括：

- a) 使平均碳数在 3 至 18 范围内的烯烃与 1,3-丙二醇在能使所述烯烃与所述二醇反应的催化剂存在下接触从而产生支化醇组合物；和
- b) 使所述支化醇组合物与硫酸化剂在能产生支化烷基醚硫酸盐组合物的条件下接触。

可使所述支化伯醇组合物直接硫酸化，或者先烷氧基化再如上所述硫酸化。所述支化伯醇的烷氧基化在后面描述。通用的此类醇烷氧基硫酸盐可用以下化学式表征：



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基，x 为 0 至 16、优选 3 至 13 范围内的数，A 为亚烷基，优选有 2 至 4、更优选 2 或 3、最优选 2 的碳数，y 为 1 至 9 范围内的数，其中所述醇中碳原子的总数在 9 至 24 的范围内，M 为氢或上述阳离子。AO 代表氧化烯基。

适用于使所述支化伯醇或其烷氧基化衍生物硫酸化的硫酸化剂包括能形成烷基醚硫酸盐或醇烷氧基硫酸盐所需碳-氧-硫键的那些化合物。所使

用的具体硫酸化剂典型地取决于要被硫酸化的化合物。这些硫酸化剂可以是本领域已知用于醇的硫酸化的任何硫酸化剂，包括三氧化硫、氯磺酸或发烟硫酸。

硫酸化方法描述在例如 US-A-3462525、US-A-3428654、US-A-3420875、US-A-3506580、US-A-3579537 和 US-A-3524864 中。适用的硫酸化方法包括三氧化硫(SO_3)硫酸化、氯磺酸(ClSO_3H)硫酸化和氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)硫酸化。用浓硫酸使醇硫酸化时，所述浓硫酸典型地为 75 至 100%(重)、优选 85 至 98%(重)水溶液。适合的硫酸用量一般在 0.3 至 1.3mol 硫酸/mol 醇、优选 0.4 至 1.0mol 硫酸/mol 醇的范围内。

典型的三氧化硫硫酸化法包括使所述支化伯醇或其烷氧基化物与气态三氧化硫在大约常压下在 25 至 70℃ 范围内的温度下水冷的降膜硫酸化器的反应区内接触产生醇或其烷氧基化物的硫酸酯。然后所述醇或其烷氧基化物的硫酸酯离开所述降膜塔，用碱金属溶液例如氢氧化钠或钾中和形成所述醇硫酸盐或所述醇烷氧基硫酸盐。

所述硫酸化反应适合在 -20 至 50℃、优选 5 至 40℃ 范围内的温度和 1 至 5 大气压、优选 1 至 2 大气压、更优选约 1 大气压的压力下进行。所述硫酸化反应的适合停留时间在 1 秒至 1 小时、优选 2 分钟至 30 分钟的范围内。

所述中和反应用分散在非表面活性剂载体中的一或多种碱如氨或碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐或碳酸氢盐完成。适用的碱包括氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾和氢氧化钙，氢氧化铵、氢氧化钠或氢氧化钾是优选的碱。碱的加入量和加入时间足以中和所述烷基醚磺酸的酸度。

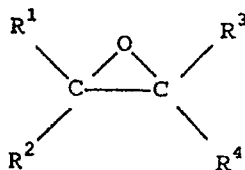
所述中和步骤可在宽范围的温度和压力下进行。典型地所述中和步骤在 0 至 35℃ 范围内的温度和典型地在常压下进行。

烷氧基化物

本发明支化伯醇的烷氧基化物可通过在催化剂存在下向所述支化伯醇中连续加入烯化氧制备。可采用任何已知的常规烷氧基化法。

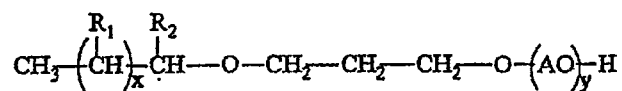
本发明优选用于使用包含一或多种连位烯化氧(特别是低级烯化氧、更特别是 C_2 - C_4 范围内的那些)的烯化氧(环氧化物)反应物的过程。一般地，

所述烯化氧用下式表示:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 部分独立地选自氢和烷基部分。包含环氧乙烷、环氧丙烷、或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物的反应物更优选，特别是主要由环氧乙烷和环氧丙烷组成的那些。从烷氧基化过程实践的工业可能性和制备有窄范围环氧乙烷加合物分布的产品出发，主要由环氧乙烷组成的烯化氧反应物是最优选的。

通过在本发明支化伯醇中加入 y 数量的烯化氧分子得到的本发明支化醇烷氧基化产物的例子用下式表示:



其中 R_1 代表氢或有 1 至 3 个碳原子的烃基， R_2 代表有 1 至 7 个碳原子的烃基， x 为 0 至 16、优选 3 至 13 范围内的数，A 为亚烷基，优选有 2 至 4、更优选 2 或 3、最优选 2 的碳数， y 为 1 至 9 范围内的数，其中所述醇中碳原子的总数在 9 至 24 的范围内。AO 代表氧化烯基。

就工艺步骤而言，本发明烷氧基化反应可以通用的传统方式进行。例如，使含活性氢的液体反应物中的催化剂与烯化氧反应物接触，优选在搅拌下进行，所述烯化氧反应物典型地以气体形式引入，至少对于低级烯化氧而言。

优选实施方案中，所述烯化氧反应物是环氧乙烷或环氧丙烷或环氧乙烷与环氧丙烷的混合物。所述反应在催化有效量的烷氧基化催化剂存在下进行。一特别优选的实施方案中，使环氧乙烷与本发明支化伯醇在催化有效量的烷氧基化催化剂存在下接触和反应。

可使用任何常规的烷氧基化催化剂。典型催化剂之一例是 KOH 固体或水溶液。这些催化剂的例子可见 US-A-1970578 和 DE-C-605973。

适用的烷氧基化催化剂的另一例描述在 US-A-5057627 中。烷氧基化可用稀土元素的磷酸盐催化。这些催化剂典型地通过在正磷酸钠或 H_3PO_4

水溶液中加入稀土化合物如氯化镧的水溶液制备。

虽然这些方法描述了一种间歇操作方式，但本发明同样适用于连续过程。

总之，用预定量的这两种反应物得到所要平均加成数的烷氧化产品。产品的平均加成数对于此方法无关紧要。该产品通常有小于1至30或更大范围内的平均加成数。

一般来说，适合和优选用于本发明的工艺温度和压力与采用常规催化剂的相同反应物之间的常规烷氧化反应中相同。从反应速率出发典型地优选至少90℃、特别是至少120℃、最特别地至少130℃的温度，但典型地希望温度低于250℃、特别是低于210℃、最特别地低于190℃以最小化产物的降解。如本领域所知，可考虑这些因素对给定反应物优化工艺温度。

高于常压的压力例如在69和1034kPa g(10和150psig)之间的压力是优选的，足以使所述含活性氢的反应物基本上保持液态。

所述烯化氧反应物为蒸气时，适合将烯化氧引入装有醇反应物和催化剂的耐压反应器中进行烷氧化。考虑到工艺的安全性，低级烯化氧反应物的分压优选限制在例如低于414kPa a(60psia)，和/或优选将所述反应物用惰性气体如氮气稀释至约50%或更低的气相浓度。但如果采取适当措施(本领域已知)控制爆炸的危险，所述反应可在更高的烯化氧浓度、更高的总压和更高的烯化氧分压下安全地完成。特别优选总压在276和758kPa g(40和110psig)之间、烯化氧分压在103和414kPa g(15和60psig)之间，更优选总压在345和621kPa g(50和90psig)之间、烯化氧分压在138和345kPa g(20和50psig)之间。

完成本发明方法所需时间取决于所要的烷氧化度(即产品的平均烯化氧加成数)以及烷氧化反应速率(它又取决于温度、催化剂量和反应物性质)。对于优选实施方案而言，特别是所述烯化氧为气态时，典型的反应时间少于24小时。

所述烷氧化反应结束后，优选使产品冷却。需要时，可从所述终产品中除去催化剂，但对于本发明方法而言除去催化剂不是必需的。可通过例如过滤、沉淀或萃取除去催化剂残余。已发现许多特殊的化学和物理处

理方法有利于从液体产品中除去催化剂残余。此处理包括使烷氧基化产品与强酸如磷酸和/或草酸接触或与固体有机酸如 NAFION H⁺或 AMBERLITE IR 120H 接触;与碱金属碳酸盐和碳酸氢盐接触;与沸石如 Y 型沸石或丝光沸石接触;或与某些粘土接触。典型地,此处理后进行过滤或使固体从产品中沉淀。许多情况下,在升温下过滤、沉淀或离心分离更有效。

所述硫酸化支化伯醇对钙离子的耐受度通过用氯化钙滴定各化合物的试验溶液测定。具体地,如下测定所述阴离子表面活性剂对钙离子的耐受度:取 10cc 0.06%(重)阴离子表面活性剂的蒸馏水溶液,用氢氧化钠调至 pH 5,加至有盖的瓶中,置于保持在 40℃ 的烘箱中。加入 10 μ l 等分的 10%氯化钙的蒸馏水溶液,促进通过表面活性剂与该盐的反应形成沉淀。平衡和相分离足够长时间后,通过 Reid, V.W., G.F. Longman and E. Heinerth, “通过两相滴定的阴离子活性洗涤剂的确定 (Determination of Anionic-Active Detergents by Two-phase Titration)”, Tenside 4, 1967, 292-304 中公开的两相滴定法测量上清液部分的活性。所报告的氯化钙耐受度是使 50%(重)的阴离子表面活性剂沉淀所加氯化钙的 ppm 量。

本发明硫酸化支化伯醇组合物有比相同碳数的线性烷基苯磺酸盐和支化烷基硫酸盐高几个数量级的耐钙度。一实施方案中,提供耐钙度为 5000ppm CaCl₂或更高的硫酸化支化伯醇组合物及其衍生物。优选所述硫酸化支化伯醇组合物及其衍生物的耐钙度为 20,000 CaCl₂或更高、更优选 50,000ppm 或更高、最优选 75,000 或更高、甚至 100,000ppm 或更高。相比,线性烷基苯磺酸盐的耐钙度值在 250 以下,线性烷基硫酸盐的耐钙度值在 100 以下,支化烷基硫酸盐的耐钙度值在 500 以下。

如此高的耐钙度使由本发明支化伯醇组合物制成的表面活性剂组合物适用于电解质含量高的水介质。一实施方案中,提供能耐受含有至少 100,000ppm 氯化钙的水介质的表面活性剂组合物。

另一实施方案中,提供能耐受盐度为至少 25,000ppm、优选至少 30,000、更优选约 34,000ppm 或更多总溶解固体而且钙和镁的累积量为至少 1000ppm、更优选至少 1500ppm、最优选至少 1700ppm 的海水的表

面活性剂组合物。

可用于确定表面活性剂溶液是否能耐受海水的试验如下：制备 0.06% 活性表面活性剂的海水溶液，目测检查混浊度。目测观察以下所示组合物是有任何表面活性剂沉淀(不合格)还是未出现沉淀(合格)。

确定表面活性剂组合物是否能耐受海水的试验所用海水有约 34ppt 的盐度，离子浓度如下：

离子	浓度(mg/l)	离子	浓度(mg/l)
氯离子	19251	钠	10757
硫酸根	2659	镁	1317
钾	402	钙	398
碳酸根/碳酸氢根	192	锶	8.6
硼	5.6	溴离子	2.3
碘离子	0.22	锂	0.18

铜、铁、镍、锌、锰、钼、钴、钒、铝、钡和氟均以 0.01 和 0.05mg/l 之间的痕量存在。其它痕量元素的存在量如下：

铅 < 0.005mg/l

砷 < 0.0002mg/l

铬 < 0.0006mg/l

痕量的锡、锑、铷和硒。几乎没有汞、硝酸根和磷酸根。

本发明一独立实施方案中，本发明所述支化醚表面活性剂组合物表现出低克拉夫特温度点。阴离子表面活性剂的克拉夫特温度如下测量：将所述阴离子表面活性剂稀释成均匀的 1%(重)表面活性剂水溶液，使 25cc 等分所述溶液在制冷器内于约-4℃下冷冻过夜迫使表面活性剂从溶液中析出，然后使该溶液在 1℃间隔的控温水浴中以 1℃/hr 的速度升温。所报告的克拉夫特温度是通过目测检查确定所述溶液完全透明时的最低温度。

该实施方案中，所述支化醚伯醇的硫酸盐、其衍生物、及其支化醚表面活性剂组合物表现出 10℃或更低、更优选 0℃或更低的克拉夫特温度。含有所述支化醚伯醇的硫酸盐和/或其衍生物的支化醚表面活性剂组合物

极易溶于所述含水洗涤介质，从而有助于改善去污性能和降低沉淀倾向，尤其是在 10℃ (50°F) 或更低的较冷洗涤温度下。

本发明再另一独立实施方案中，本发明支化醚表面活性剂组合物在 10℃ (50°F) 下测量的冷水去污力为至少 22%。一优选实施方案中，所述支化醚表面活性剂组合物在 10℃ (50°F) 下测量的冷水去污力为至少 28%。再一更优选的实施方案中，所述支化醚伯醇的硫酸盐、其衍生物、及其支化醚表面活性剂组合物同时表现出在 10℃ (50°F) 下至少 22% 的冷却去污力，10℃ 或更低、更优选 0℃ 或更低的克拉夫特温度，有 5000ppm CaCl₂ 或更高的耐钙度。

按标准高密度洗衣粉 (HDLP) 去污力/污垢再沉积性能试验进行去污力评价。所述评价可用 Shell Chemical Company 的放射性示踪技术在 10℃ (50°F) 和 32℃ (90°F) 温度下在按 CaCO₃ 计 150ppm 的水硬度 (CaCl₂/MgCl₂=3/2，以摩尔为基础) 下进行。可对多皮脂、鲸蜡烷、角鲨烷和粘土污染的永久性压烫 65/35 聚酯/棉 (PPPE/C) 织物测试本发明硫酸化支化醚表面活性剂组合物 (1/4 杯)。在 0.74g/l 的浓度下测试所述 HDLP，含有 27% (重) 所述硫酸化支化醚表面活性剂组合物、46% (重) 助洗剂 (沸石-4A)、和 27% (重) 碳酸钠。

所述放射性标记的多皮脂污垢的组成如下：

组分	标记物	% (重)
鲸蜡烷	3H	12.5
角鲨烷	3H	12.5
三硬脂精 (trisearin)	3H	10
花生油	3H	20
胆甾醇	14C	7
十八碳醇	14C	8.0
油酸	14C	15.0
硬脂酸	14C	15.0

以 15 分钟的间隔用 Terg-0-Tometer 洗涤布样。测定洗涤条件以测量在 10℃ (50°F) 下的冷水去污力和在 32℃ (90°F) 下的温水去污力。搅拌

速度为 100rpm。用 Terg-O-Tometer 洗涤所述 4"×4"放射性示踪剂污染的布样后,手工漂洗。使洗涤和漂洗水混合用于计算测量皮脂污垢去除率。计算布样测量粘土去除率。

有关去污方法和放射性示踪技术的详情可参见 B.E. Gordon, H. Roddewig and W.T. Shebs, HA0CS, 44:289(1967)、W.T. Shebs and B.E. Gordon, JA0CS, 45:377(1968)、和 W.T. Shebs, Radioisotope Techniques in Detergency, Chapter 3, Marcel Dekker, New York(1987)。

本发明支化醚表面活性剂组合物的硫酸盐还是可生物降解的。用于测量所述硫酸盐的生物降解性的生物降解试验方法可按 40 CFR § 796.3200 中确定的试验方法(也称为 OECD 301D 试验方法)进行。可生物降解的组合物或表面活性剂意指所述化合物或组合物在 28 天内测量的生物化学需氧量(BOD)为 60%或更高,而且达到此量必须在 10 天内生物降解 10%以上。

可通过制备 650ml 0.1%(重)多糖琥珀酰亚胺(glycasuccinimide)的水分散体测量克拉夫特点。如果表面活性剂在室温下可溶,则使溶液缓慢地冷却至 0℃。如果表面活性剂不从溶液中沉淀析出,则认为其克拉夫特点<0℃(低于 0)。如果表面活性剂从溶液中沉淀析出,则将发生沉淀的温度作为克拉夫特点。

如果表面活性剂在室温下不溶解,则将所述分散体缓慢加热直至溶液变成均相。然后使之缓慢地冷却直至发生沉淀。冷却时表面活性剂从溶液中沉淀析出的温度作为克拉夫特点。

洗涤剂组合物

本发明硫酸化支化伯醇或醇烷基硫酸盐组合物特别适用于洗涤剂,尤其是洗衣用洗涤剂。本发明烷基化支化伯醇组合物还特别适用于洗涤剂,尤其是餐具洗涤剂。特别地,本发明这些烷基化支化伯醇组合物有比目前可商购的常规洗涤剂用烷基化醇组合物更低的气味。用本发明支化醚衍生物组合物可制备可生物降解的洗涤剂组合物。

除本发明硫酸化伯醇、醇烷基硫酸盐或烷基化支化伯醇组合物之

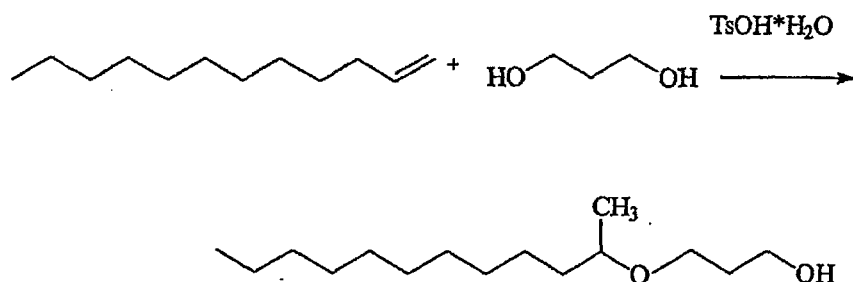
外,所述洗涤剂组合物一般由许多组分组成。所述洗涤剂组合物可包括其它离子、非离子、两性或阳离子型表面活性剂;助洗剂(磷酸盐、沸石)、和可选的辅助性助洗剂(聚羧酸酯);漂白剂及其活化剂;泡沫控制剂;酶;抗灰化试剂;荧光增白剂;和稳定剂。

适用于本发明的附加洗涤剂组分详细地描述在 US-A-6087311; US-A-6083893; US-A-6159920; US-A-6153574; WO-A-9405761; 和 GB-A-1429143 中。

提供以下实施例进一步说明本发明的某些特殊方面但不是要限制其更宽的范围。

实施例 1:

用均相酸催化剂对甲苯磺酸使 1-十二碳烯与 1,3-丙二醇反应制备本发明表面活性剂。



向配有架空搅拌器、冷凝器和 N₂ 输入系统的 500ml 圆底烧瓶中加入 100g (0.6mol) 1-十二碳烯 (来自 Aldrich Chemical Company) 和 137g (1.8mol) 1,3-丙二醇 (来自 Shell Chemical Company) 和 4.56g (0.024mol) 一水合甲苯磺酸。将该混合物加热至 150℃ 达 4 小时, 此时使反应混合物冷却至室温。

在室温下该反应混合物由两相组成。用分液漏斗使两相分离。通过气相色谱分析每一相。在顶部相中回收到 130g 液体, 在底部相中回收到 107g 液体。顶部相的分析显示生成 24%(重) 3-十二烷氧基-1-丙醇产品, 72%(重) 未反应的十二碳烯, 2%(重) 十二碳烯二聚体和 2%(重) 1,3-丙二醇, 双十二烷基醚, 基于顶部相液体的重量。顶部相中有低于 1%(重) 1,3-丙二醇或 1,3-丙二醇低聚物, 表明相分离良好。底部相的分析显示

94%(重)未反应的1,3-丙二醇和约6%(重)线性丙二醇的二聚体,基于底部相液体重量。底部相中有低于1%(重)十二碳烯或其它基于十二烷基的加合物,进一步证明上层相中的产品和未反应烯烃与下层相中的丙二醇及其二聚体之间的相分离良好。

通过蒸馏除去上层相中未反应的十二碳烯得到29.5g 3-十二烷氧基-1-丙醇的异构体的混合物。对所述3-十二烷氧基-1-丙醇产品的选择性为97%。

实施例 2:

通过在反应过程中缓慢地将1,3-丙二醇加至1-十二碳烯中,用较少量的1,3-丙二醇重复实施例1中的反应。向配有架空搅拌器、冷凝器和N₂输入系统的500ml圆底烧瓶中加入168g(1.0mol)1-十二碳烯(来自Aldrich Chemical Company)和2.25g(0.01mol)一水合甲苯磺酸。将该混合物加热至150℃,此时以10g/hr的速度缓慢加入23g(0.3mol)1,3-丙二醇(来自Shell Chemical Company)。加完所述1,3-丙二醇之后再搅拌反应1小时。使反应混合物冷却至室温。

在室温下该反应混合物由两个不连续相组成。通过蒸馏从上层相中除去十二碳烯得到15g清油。通过气相色谱分析该产品混合物显示生成74%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇、24%(重)1,3-丙二醇双十二烷基醚和2%(重)十二碳烯二聚体。底层的分析显示98%(重)未反应的1,3-丙二醇和2%(重)线性1,3-丙二醇的二聚体(3-羟丙氧基-1-丙醇)。

实施例 3:

用另一种均相催化剂三氟甲磺酸作催化剂将1,3-丙二醇加至1-十二碳烯中。

用1g(0.0067mol)三氟甲磺酸作催化剂代替对甲苯磺酸重复实施例2中的反应。使反应混合物冷却至室温。该反应混合物由两相组成。通过蒸馏从上层相中除去十二碳烯得到23g清油。通过气相色谱分析该产品混合物显示生成69%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇、22%(重)1,3-丙二醇双十二烷基醚和9%(重)十二碳烯二聚体。底层的分析显示93%(重)未反应的1,3-丙二醇和7%(重)线性1,3-丙二醇的二聚体(3-羟丙氧基-1-丙醇)。

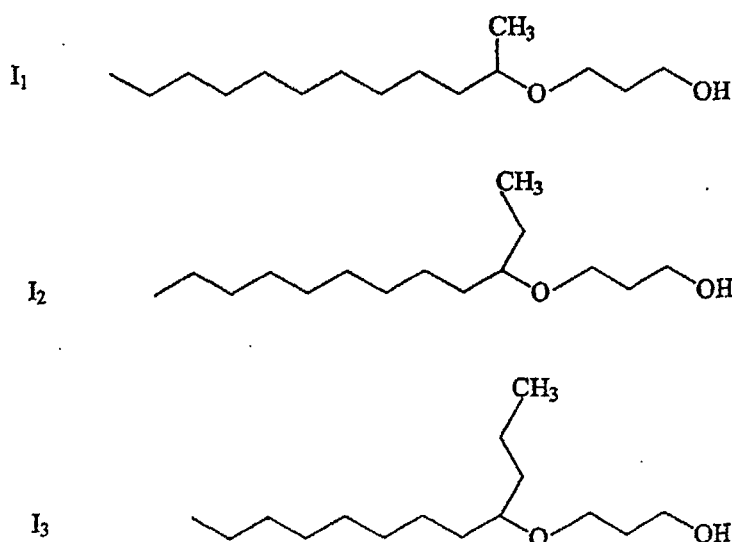
实施例 4:

用多相催化剂 β H⁺沸石作催化剂使 1-十二碳烯与 1,3-丙二醇反应。

向配有架空搅拌器、冷凝器和 N₂ 输入系统的 500ml 圆底烧瓶中加入 100g (0.6mol) 1-十二碳烯 (来自 Aldrich Chemical Company) 和 137g (1.8mol) 1,3-丙二醇 (来自 Shell Chemical Company) 和 10g H⁺ 型 β -沸石粉末 (来自 Zeolyst Corporation)。将该混合物加热至 150℃ 达 2 小时, 此时使反应混合物冷却至室温。

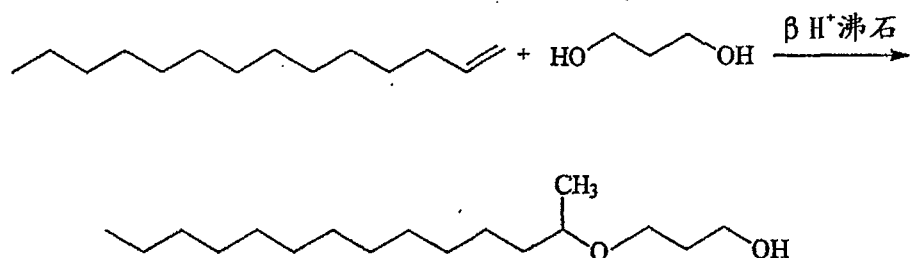
该反应混合物由两相组成, 所述粉末状沸石催化剂悬浮于底部相中。将该反应混合物用 250ml 庚烷和 250ml 蒸馏水稀释, 充分混合, 用分液漏斗使两相分离。分离顶部相, 通过旋转蒸发除去庚烷得到 23.2g 清油。

该产品的分析显示生成 94%(重) 3-十二烷氧基-1-丙醇产品、4%(重) 3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇和 2%(重) 十二碳烯二聚体。C¹³ NMR 分析显示所述 3-十二烷氧基-1-丙醇是有 95%(重) 羟丙基连接在十二烷基部分的 2-碳位 (相对于 α -碳原子) 产生甲基支化的产物 (I₁) 和 5%(重) 羟丙基连接在 3-碳位产生乙基支化的产物 (I₂) 的异构体混合物。连接在 4 (I₃) 和更高碳位的 <1%(重)。这些异构体分别有以下结构式:

**实施例 5:**

用 β H⁺沸石作催化剂使 NEODENE 14 烯烃 (NEODENE 是 Shell 集团公

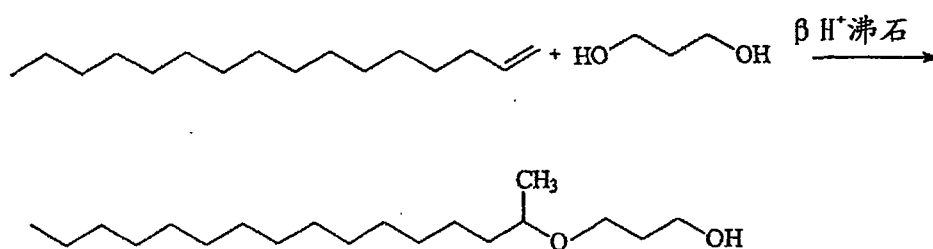
司的商标)与 1,3-丙二醇反应。



重复实施例 4 的反应, 但用 118g (0.6mol) NEODENE 14 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十四碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃。反应混合物冷却至室温后, 产生两个不连续相, 通过气相色谱分析每一相。上层相显示生成 70%(重)未反应的十四碳烯、27%(重)3-十四烷氧基-1-丙醇的异构体、~3%(重)3-十四烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 94%(重)未反应的 1,3-丙二醇、5%(重)羟丙氧基-1-丙醇和痕量的 1,3-丙二醇的高级三聚体(即低聚物)。

实施例 6:

用 β 沸石作催化剂使 NEODENE 16 烯烃与 1,3-丙二醇反应。



重复实施例 4 的反应, 但用 135g (0.6mol) NEODENE 16 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十六碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃。反应混合物冷却至室温后, 通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 72%(重)十六碳烯、25%(重)3-十六烷氧基-1-丙醇的异构体、~3%(重)3-十六烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 96%(重)未反应的 1,3-丙二醇、4%(重)羟丙氧基-1-丙醇和痕量的 1,3-丙二醇的高级三聚体(即低聚物)。

实施例 7:

用另一种多相催化剂 CBV-500 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 4 的反应,但使用 100g (0.6mol) NEODENE® 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十二碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃和 10g CBV-500 沸石作催化剂。CBV-500 沸石是来自 Zeolyst International 的 Y 型沸石。约 3.5 小时的反应时间之后,使反应混合物冷却至室温,通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 90%(重)未反应的十二碳烯、9%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇产物的异构体、和痕量的 3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 98%(重)未反应的 1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙氧基-1-丙醇。

实施例 8:

用另一种多相催化剂 CBV-780 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 4 的反应,但使用 100g (0.6mol) NEODENE 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十二碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃和 10g CBV-780 沸石作催化剂。该催化剂是来自 Zeolyst International 的改性 Y 型沸石。使反应混合物冷却至室温后,通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 90%(重)十二碳烯、9%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇产物的异构体、和痕量的 3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 98%(重)未反应的 1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙氧基-1-丙醇。

实施例 9:

用另一种多相催化剂 CBV-740 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 4 的反应,但使用 100g (0.6mol) NEODENE 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十二碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃和 10g CBV-740 沸石作催化剂。CBV-740 沸石是来自 Zeolyst International 的改性 Y 型沸石。使反应混合物冷却至室温后,通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 91%(重)十二碳烯、8%(重)3-十二

烷氧基-1-丙醇产物的异构体、和痕量的 3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 98%(重)未反应的 1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙氧基-1-丙醇。

实施例 10:

用另一种多相催化剂 13X 分子筛作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 4 的反应,但使用 100g (0.6mol) NEODENE 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十二碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃和 10g 来自 PQ Corporation 的 13X 分子筛作催化剂。使反应混合物冷却至室温后,通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 82%(重)十二碳烯、16%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇产物的异构体、和 2%(重)3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 96%(重)未反应的 1,3-丙二醇和 4%(重)3-羟丙氧基-1-丙醇。

实施例 11:

用另一种多相催化剂 H^+ Y 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 4 的反应,但用 100g (0.6mol) NEODENE 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company 的 1-十二碳烯)代替 1-十二碳烯作烯烃,用 10g 用硝酸铵处理 Na-Y 沸石(来自 Zeolyst International 的 CBV-100)然后在空气中 500℃下焙烧 8 小时制备的 H^+ Y 沸石作催化剂。使反应混合物冷却至室温后,通过气相色谱分析来自该产物混合物的两相。上层相显示生成 94%(重)十二碳烯和 6%(重)3-十二烷氧基-1-丙醇产物的异构体。未观察到可估计的 3-十二烷氧丙氧基-1-丙醇。下层相的分析显示 96%(重)未反应的 1,3-丙二醇和 4%(重)3-羟丙氧基-1-丙醇。

实施例 12:

用均相催化剂对甲苯磺酸使 C15/C16 内烯烃与 1,3-丙二醇(PD0)反应。

向 500ml Zipperclave 高压釜中加入 44g (0.2mol) 来自 Shell Chemical Company 的 C15/C16 内烯烃混合物、76g (1mol) 1,3-丙二醇

(来自 Shell Chemical Company)和在 100ml 四氢呋喃中的 0.38g(0.002mol)对甲苯磺酸。通过反复加压和用 N_2 减压除去空气后使所述高压釜系统置于 N_2 气氛下。然后将所述 Zipperclave 的压力调至 345kPa g(50psig) N_2 。加热至 100℃反应 18 小时。使反应冷却至 25℃。通过旋转蒸发除去四氢呋喃溶剂产生两相。用分液漏斗使两相分离。

通过气相色谱分析每一相。上层相显示生成约 6%(重)所述 C15/C16 烯烃混合物的 1,3-丙二醇加合物。剩余部分是异构化的 C15/C16 烯烃。下层相由 98%(重)1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙基-1-丙醇组成。

实施例 13:

用对甲苯磺酸作催化剂使 C15/C16 内烯烃与 PDO 反应。

重复实施例 12, 但使用 88g(0.4mol)来自 Shell Chemical Company 的 C15/C16 内烯烃混合物和 100ml 二甲氧基乙烷作溶剂。使反应冷却至 25℃后, 通过旋转蒸发除去二甲氧基乙烷溶剂产生两相。用分液漏斗使两相分离。通过气相色谱分析每一相。上层相显示生成约 8%(重)所述 C15/C16 烯烃混合物的 1,3-丙二醇加合物。剩余部分是异构化的 C15/C16 烯烃。下层相由 98%(重)1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙基-1-丙醇组成。

实施例 14:

用均相催化剂三氟甲磺酸使来自 Shell Chemical Company 的异构化的 C15/C16 烯烃与 PDO 反应。

重复实施例 13, 但用 0.3g(0.002mol)三氟甲磺酸作催化剂。使反应冷却至 25℃后, 通过旋转蒸发除去二甲氧基乙烷溶剂产生两相。通过气相色谱分析每一相。上层相显示生成约 15%(重)所述 C15/C16 烯烃混合物的 1,3-丙二醇加合物和 2%(重)所述 C15/C16 烯烃混合物的羟丙氧丙氧基加合物。剩余部分是异构化的 C15/C16 烯烃。下层相由 98%(重)1,3-丙二醇和 2%(重)3-羟丙基-1-丙醇组成。

实施例 15:

用对甲苯磺酸作催化剂和二甲氧基乙烷作溶剂使 1-十二碳烯与 1,3-丙二醇反应。

向 500ml Zipperclave 高压釜中加入 67.2g(0.4mol) 1-十二碳烯(来自 Aldrich Chemical Company)、76g(1mol) 1,3-丙二醇(来自 Shell Chemical Company)和在 100ml 二甲氧基乙烷中的 0.38g(0.002mol) 对甲苯磺酸。通过反复加压和用 N₂ 减压除去空气后使所述高压釜系统置于 N₂ 气氛下。然后将所述 Zipperclave 的压力调至 345kPa g(50psig) N₂。加热至 150℃ 反应 3 小时。使反应冷却至 25℃。通过旋转蒸发除去二甲氧基乙烷溶剂产生两相。通过气相色谱分析每一相。上层相显示生成约 11%(重) 3-十二烷氧基-1-丙醇和 89%(重) 混合的十二碳烯。下层相由 97%(重) 1,3-丙二醇和 3%(重) 3-羟丙基-1-丙醇组成。

实施例 16:

用三氟甲磺酸作催化剂和二甲氧基乙烷作溶剂使 1-十二碳烯与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 14, 但用 0.3g(0.002mol) 三氟甲磺酸作催化剂。使反应冷却至 25℃。通过旋转蒸发除去二甲氧基乙烷溶剂产生两相。通过蒸馏从上层相中除去十二碳烯得到 2.3g 清油。分析显示该产品是 3-十二烷氧基-1-丙醇。

实施例 17:

用三氟甲磺酸作催化剂在不使用溶剂的情况下使 1-十二碳烯与 1,3-丙二醇反应。

重复实施例 14, 但用 0.3g(0.002mol) 三氟甲磺酸作催化剂而不使用溶剂。使反应冷却至 25℃, 产生两相。通过蒸馏从上层相中除去十二碳烯得到 9.4g 清油。分析显示该产品是 3-十二烷氧基-1-丙醇。

实施例 18:

用多相催化剂 CBV-500 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 PDO 反应。

向配有架空搅拌器、冷凝器和 N₂ 输入系统的 500ml 圆底烧瓶中加入 100g(0.6mol) NEODENE 12 烯烃(来自 Shell Chemical Company)和 137g(1.8mol) 1,3-丙二醇(来自 Shell Chemical Company)和 10g CBV-500 沸石(来自 Zeolyst International 的 Y 沸石)。将该混合物

加热至 150℃ 达 2 小时, 此时使反应混合物冷却至室温。该反应混合物由两相组成, 通过气相色谱分析每一相。上层相的分析显示生成 4%(重) 3-十二烷氧基-1-丙醇和 96%(重) 混合的十二碳烯。下层相的分析显示 99%(重) 未反应的 1, 3-丙二醇和 ~ 1%(重) 线性二聚体。

实施例 19:

用另一种多相催化剂 CBV-712 沸石作催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 PDO 反应。

用 10g CBV-712 沸石作催化剂重复实施例 18。CBV-712 沸石是来自 Zeolyst International 的改性 Y-沸石。上层相的分析显示生成 3%(重) 3-十二烷氧基-1-丙醇和 97%(重) 混合的十二碳烯。下层相的分析显示 99%(重) 未反应的 1, 3-丙二醇和 ~ 1%(重) 线性二聚体。

实施例 20:

用配有横截管中心并在反应器顶部、中部和底部装有三个温度控制/指示热电偶的热电偶套管的 20mm × 220mm 316 不锈钢管反应器组成的固定床反应器系统进行实验。管内填充 20ml 已在 500℃ 下焙烧 6 小时的来自 Zeolyst International 的 CP861E β -沸石挤出物。用 N₂ 吹扫所述催化剂体系。将 NEODENE 12 烯烃和 1, 3-丙二醇分开地以 20ml/hr 泵入反应系统, 最初均在 25℃ 和 1atm N₂ 下。将反应系统加热至 150℃, 泵送持续 8 小时。在 25℃ 下产物混合物分成两个无色透明的相, 通过气相色谱分析。上层相的分析显示生成 21%(重) 3-(2-甲基十一烷氧基)-1-丙醇、4%(重) 3-(2-乙基癸氧基)-1-丙醇和 ~ 1%(重) 十二碳烯二聚体。其余是十二碳烯的混合物。下层相含有 94%(重) 未反应的 1, 3-丙二醇和 6%(重) PDO 的线性二聚体。

实施例 21:

较大规模的用 β H⁺ 沸石催化剂使 NEODENE 12 烯烃与 PDO 反应。

向配有架空搅拌器、热电偶套管、冷凝器和 N₂ 输入/输出系统的 12L 树脂容器中共加入 2352g (14mol) NEODENE 12 烯烃 (来自 Shell Chemical Company)、3192g (42mol) 1, 3-丙二醇和 200g β H⁺ 沸石 (来

自 Zeolyst International)。使该混合物充分混合，加热至 150℃ 达 5 小时。使反应混合物冷却至 25℃，形成两相。用分液漏斗使两相分离。通过气相色谱分析每一相。顶部相的分析显示生成 25.2%(重) NEODENE 12 烯烃的 1-PDO 加合物、2.0%(重) NEODENE 12 烯烃的线性二-PDO 加合物、4.4%(重) 十二碳烯二聚体和 68.4%(重) 异构化的十二碳烯。底部相的分析显示 90%(重) 未反应的 1,3-丙二醇和 10%(重) 线性二-PDO 二聚体。从所述上层相中蒸馏出十二碳烯得到 858g 透明的流动液体。通过 C^{13} NMR 分析该物质显示生成 94%(重) NEODENE 12 烯烃的 1-PDO 加合物(其中 95%(重) 是 3-(2-甲基十一烷氧基)-1-丙醇, 5%(重) 是 3-(3-乙基癸氧基)-1-丙醇) 和 6% NEODENE 12 烯烃的线性 PDO 二聚体(或 PDO-2) 加合物。

实施例 A-C

以与实施例 6 类似的方式制备的由 C_{12} 、 C_{14} 和 C_{16} 支化伯醇衍生的硫酸化产物的例子(分别为实施例 A、B 和 C) 按以下方法生产。

在配有加料漏斗和搅拌棒的 500ml 多颈圆底烧瓶中使 0.666mol 各支化伯醇溶于 300ml 二氯甲烷中。使反应混合物冷却至 0℃。将 0.7mol 氯磺酸移至所述加料漏斗中，经 15 分钟的时间滴加。将反应混合物倒入充分搅拌的 0.7mol 氢氧化钠溶于约 800ml 蒸馏水得到的水溶液中使产物中和。通过减压从混合物中除去二氯甲烷。产生约 25%(重) 所要支化伯醇的硫酸化产物的活性溶液。产物均为透明的浅黄色流动液体。实施例 A 为 C_{12} -1 PDOS。实施例 B 为 C_{14} -1 PDOS，实施例 C 为 C_{16} -1 PDOS。

提供来自 Shell Chemical Co. 的以与上述类似的方式使 NEODOL 23 醇(典型羟基数为 289mg/gKOH 的 C_{12} 和 C_{13} 的混合物) 硫酸化产生的伯醇硫酸盐和来自 Witco Corp. 的 Witconate 1260 (60% C_{12} 线性烷基硫酸盐 (C_{12} LAS) 的水溶液的性能用于对比。

相对强度

物性特征	C ₁₂ LAS	N23-S	C ₁₂ -1 PDOS	C ₁₄ -1 PDOS	C ₁₆ -1 PDOS
可溶性℃	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)
临界胶束浓度(CMC)@25℃	(-)	(-)	(+)	(+)	(++)
耐硬度 Ca ⁺⁺	(-)	(-)	(+++)	(++)	(+)
界面张力 4/1 鲸蜡烷/油酸	(++)	(++)	(-)	(-)	(+)
界面张力 十六烷	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)
在海水 4/1 以上中的其它 IFT	(-)	无	(+)	(+)	(+)
在海水中的可溶性	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)

实际值

物性特征	C ₁₂ LAS	N23-S	C ₁₂ -1 PDOS	C ₁₄ -1 PDOS	C ₁₆ -1 PDOS
可溶性℃ 克拉夫特 1.0%溶液	0	29	0	0	22
临界胶束浓度(CMC)@25℃	0.070wt%	0.140wt%	0.062wt%	0.029wt%	0.0063wt%
表面张力(Dynes/Cm.)@CMC	34	25	28	30	33
起泡速度(cc/min)	110	100	100	133	102
泡沫稳定性*	14	20	10	14	16
耐硬度 Ca ⁺⁺	140 ppm	18 ppm	>120 000 ppm	30 200 ppm	1 800 ppm
界面张力 4/1 鲸蜡烷/油酸	0.5	0.5	5.3	2.5	1.4
界面张力 十六烷 I	6.4	5.7	13.6	9.3	6.3
在海水 4/1 以上中的其它 IFT	0.5	无	0.12	0.11	0.17
在海水中的可溶性 ☐	混浊沉淀	混浊沉淀	澄清	澄清	混浊沉淀

* 在 25℃ 和 0ppm 硬度的 DI 水中 20 分钟后剩余泡沫的厘米数。

I 在 25℃ 的 0.1% 溶液中超过 1 小时的平均达因/厘米。

海水为 3.589%合成盐，其含有原海水中发现的每种主要、次要和痕量元素。ppm 浓度为 35,890ppm。

实施例 D-F

以与实施例 6 类似的方式制备的由 C_{12} 、 C_{14} 和 C_{16} 支化伯醇衍生的乙氧基化产品的例子(分别为实施例 D、E 和 F)按以下方法生产。

在 207kPa g (30psig) 的分压下将 7mol 环氧乙烷引入装有 1mol 各支化伯醇反应物和作为催化剂的 KOH 的加压反应器中，用氮气稀释至总压为 414kPa g (60psig)。反应在 160℃ 的温度下进行 2 小时。产生的环氧乙烷-醇加合物有平均 7 个 EO 重复单元。

提供使来自 Shell Chemical Co. 的 NEODOL 25 醇乙氧基化制备的有平均 7 个乙氧基重复单元的醇乙氧基化物的性能用于对比。

浊点和相特性如下测量：正规地对 1%非离子醇乙氧基化物的溶液进行温度扫描，先测定精确的浊点，再测定所述醇乙氧基化物所固有的其它相。用浸入式探测仪器完成，测量温度从室温升至 90℃ 时所述乙氧基化物的浊度变化。随记录温度和浊度变化时，每种表面活性剂都有其独特的轨迹或“指纹”。

在 25℃ 下用所述浸入式探测色度计测量十六烷和 4/1 十六烷/油酸至 1%溶液中的增溶速度。十六烷模拟非极性润滑油，而 4/1 十六烷/油酸模拟极性皮脂类污垢。测量 10 μ l 油试样完全溶入所述充分搅拌的溶液中(通过浊度消失指示)所需时间计算所述速度。4/1 十六烷/油酸的结果以五次相继注射的平均值形式给出，而十六烷的数据是基于一次注射。

如数据表中所示，所述 7-ED PDO 加合物提供平均比有相同浊点温度的商购 7-EO 乙氧基化物更快的增溶速度。此结果对于非极性十六烷油以及含油酸的非极性/极性油共混物是真实的。油的快速增溶是提供增强的从各种固体基质上除去油状污垢的去污速度的好清洁表面活性剂体系的指征。

实际值

物性特征	N25-7	C ₁₂ -1 PDO 7EO	C ₁₄ -1 PDO 7EO	C ₁₆ -1 PDO 7EO
浊点				
向上(℃)	52.6	53.6	47	42.7
向下(℃)	53.4	53.7	47.7	43
平均(℃)	53.0	53.7	47.4	42.9
L α相(℃范围)	91-86	72.6-79	71-82	短@70
L 相(℃范围)	-	83-85.9	86.5-88.4	~ 80
L ₂ 相(℃范围)	-	-	-	双浊
增溶作用*				
(μL/min)				
4/1 十六烷/油酸				
10μL	50.0	200.0	26.7	0.2
10μL	40.0	66.7	20.0	0.2
10μL	28.6	40.0	20.0	无
10μL	28.6	28.6	33.3	无
10μL	20.0	20.0	11.4	无
平均	33.4	71.1	22.3	0.2
十六烷				
10μL	0.083	0.333	0.089	0.064
10μL	无	无	无	无
10μL	无	无	无	无

*25℃溶解度

溶解度关键(key)

结果	时间, 分钟	秒
100	0.1	6
50	0.2	12
5	2	120
0.5	20	1200
0.05	200	12000