

[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 03824313. X

[51] Int. Cl.

C07C 43/11 (2006.01)

C11D 1/722 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296337C

[22] 申请日 2003.4.25 [21] 申请号 03824313. X

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 18 [33] DE [31] 10243365. 8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004330 2003. 4. 25

[87] 国际公布 WO2004/033405 德 2004. 4. 22

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 15

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 C·伍尔夫 K-U·鲍尔代纽斯

M·朔尔蒂塞克 M·施特塞尔

N·瓦格纳 E·博雷斯

[56] 参考文献

WO94/11331A1 1994. 5. 26

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

具有低残留醇含量的烷氧基化物

[57] 摘要

本发明涉及至少含有一种式 $RO(A)_n(B)_mH$ 的烷氧基化物的组合物，涉及特别是在作为催化剂的双金属氧化物化合物的存在下制备所述组合物的方法，以及涉及它们作为乳化剂、泡沫调节剂或作为用于硬表面的湿润剂的用途。此外，本发明还涉及所述组合物在洗涤剂 and 表面活性剂配方中的用途。

1. 至少含有一种式 I 烷氧基化物的组合物:



其中,

-R 是式 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ 的烷基,

-A 是亚丙基氧基,

-B 是亚乙基氧基, 或亚乙基氧基和亚丙基氧基的混合物,

-n 是分数, 其中 $0 < n < 1$,

-m 是整数或分数, 其中 $0 < m \leq 20$,

前提条件是排除以下情况: 对于 R, 通式 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ 的烷基的异构体混合物包括:

70-99%重量的 R_1 基团, 其中 C_5H_{11} 代表正- C_5H_{11} , 以及

1-30%重量的 R_2 基团, 其中 C_5H_{11} 代表 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 和/或



2. 权利要求 1 的组合物, 其中 B 是亚乙基氧基。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中 m 是 2-14 的整数或分数。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中组合物中锌的含量大于 0 并小于或等于 15ppm, 或钴的含量大于 0 并小于或等于 7ppm, 或者锌的含量大于 0 并小于或等于 15ppm 以及钴的含量大于 0 并小于或等于 7ppm。

5. 一种通过在烷氧基化条件下将至少一种醇 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{-OH}$ 与环氧丙烷和环氧乙烷反应以制备权利要求 1 或 2 定义的组合物的方法, 其中烷氧基化是在作为催化剂的双金属氰化物化合物存在下进行的。

6. 权利要求 1 的组合物作为乳化剂、泡沫调节剂或作为用于硬表面的湿润剂的用途。

7. 权利要求 6 的用途, 用于洗涤剂、用于清洁硬表面的表面活性剂制剂、调湿剂、化妆品、药物和作物保护制剂、油漆、涂料组合物、粘合剂、皮革脱脂组合物、用于纺织工业、纤维加工、金属加工、食品工业、水处

- 理、造纸工业、发酵或矿产加工的制剂以及用于乳液聚合中。
8. 洗涤剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 9. 清洁剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 10. 湿润剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 11. 涂料组合物，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 12. 粘合剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 13. 皮革脱脂组合物，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 14. 调湿剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 15. 织物处理组合物，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 16. 化妆品制剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 17. 药物制剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。
 18. 作物保护制剂，其中含有权利要求 1 或 2 的组合物。

具有低残留醇含量的烷氧基化物

本发明涉及至少含有一种式 $RO(A)_n(B)_mH$ 的烷氧基化物的组合物，涉及特别是在作为催化剂的双金属氟化物化合物的存在下制备所述组合物的方法，和涉及其作为乳化剂、泡沫调节剂或作为用于硬表面的湿润剂的用途。此外，本发明还涉及所述组合物在洗涤剂 and 表面活性剂配方中的用途。

用于脂族醇烷氧基化的方法以及得到的烷氧基化物一般是现有技术已知的。例如，WO01/04183 描述了一种羟基官能化原料化合物的乙氧基化方法，所述方法是在作为催化剂的双金属氟化物化合物的存在下进行的。

脂族醇的烷氧基化物作为表面活性剂、乳化剂或消泡剂被广泛使用。湿润和乳化特性很大程度上取决于醇的性质以及醇盐加合物的性质和量。

WO94/11331 涉及 2-丙基庚醇的烷氧基化物在用于将硬表面脱脂的洗涤剂组合物中的用途。烷氧基化物具有 2-16 个氧化烯基团。优选大部分氧化烯基团是环氧乙烷形式。实施例中仅仅使用了乙氧基化的醇。还描述了首先将醇与环氧乙烷反应，然后与环氧丙烷反应。但是，没有提供所述烷氧基化物的实施例或性质。说明了所述烷氧基化物显示出良好的洗涤和湿润效果，而且低泡。此外还说明了烷氧基化物在配方中具有所需的增稠效果。

WO94/11330 涉及 2-丙基庚醇的烷氧基化物及其用途。在烷氧基化物中，存在首先与 1-6 摩尔环氧丙烷、然后与 1-10 摩尔环氧乙烷反应的 2-丙基庚醇。根据实施例，使用了首先与 4 摩尔环氧丙烷、然后与 6 摩尔环氧乙烷反应的 2-丙基庚醇。说明了氧化烯加合物显示出起泡性能和洗涤效果之间的改善关系。此外，还说明了烷氧基化物显示出良好的湿润性能。它们在用于清洁纺织材料的洗涤剂组合物中使用。

US2,508,036 涉及含有 5-15 摩尔环氧乙烷的 2-正丙基庚醇乙氧基化物作

为湿润剂在水溶液中的用途。该文献描述了产物可以作为表面活性剂用于洗涤剂中。

DE 102 18 754.1 和 DE 102 18 753.3 涉及 C₁₀-链烷醇烷氧基化物混合物、特别是链烷醇乙氧基化物混合物的用途，所述 C₁₀-链烷醇烷氧基化物混合物及其制备方法。DE 102 18 752.5 同样描述了烷氧基化物混合物和含有它们的洗涤剂，以及制备烷氧基化物混合物的方法和洗涤剂用于洗涤和清洁织物的用途。

醇的乙氧基化的问题尤其在于醇不完全反应。这导致所得烷氧基化产物中的残余醇含量高。避免产物中存在相对大量的残余醇是有利的，尤其是出于气味的原因。根据本发明使用的醇混合物一般具有固有的气味，可以通过完全烷基化在最大可能的程度上将其抑制。通过常规方法得到的烷氧基化物通常具有许多领域不喜欢的气味。此外，改进的硬表面上的湿润效果、改进的乳化性能和较低的 CMC(临界胶束浓度)也是需要的。

在上述现有技术的基础上，本发明的目的是提供残余醇含量极低的组合物。

我们已经发现，该目的可以通过至少含有一种式 I 烷氧基化物的组合物实现：



其中，

-R 是具有 6-19 或 18 个碳原子的直链或支链烷基，

-A 是亚丙基氧基，

-B 是亚乙基氧基，或亚乙基氧基和亚丙基氧基的混合物，

-n 是整数或分数，其中 $0 < n \leq 5$ ，

-m 是整数或分数，其中 $0 < m \leq 20$ ，

其中，如果 R 是式 C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂-的烷基，则 n 是整数或分数，其中 $0 < n < 1$ ，

前提条件是排除以下情况：对于 R，通式 C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂-的烷基的异构体混合物包括：

70-99%重量的 R_1 基团, 其中 C_5H_{11} 代表正- C_5H_{11} , 以及
 1-30%重量的 R_2 基团, 其中 C_5H_{11} 代表 $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ 和/或
 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ 。

在通式 I 中, n 和 m 是整个分子的平均值。为此, n 和 m 可以偏离整数。

对于本发明的目的而言, 亚丙基氧基是 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 或 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 。亚乙基氧基是 $-CH_2-CH_2-O-$ 。

在至少存在于本发明组合物中的式 I 的烷氧基化物中, 环氧丙烷以开环的方式与基团 RO 键合。 n 代表环氧丙烷基的数目, 并且是整数或分数, 其中 $0 < n \leq 5$, 例如 $0 < n \leq 2$, 优选 $0 < n \leq 1.5$, 特别优选 $0 < n \leq 1.2$, 尤其是 $0 < n < 1$ 。如果 R 是式 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2-$ 的烷基, 则 n 是整数或分数, 其中 $0 < n < 1$ 。

环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物与环氧丙烷基键合。 m 是环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷基的数目, 并且是整数或分数, 其中 $0 < m \leq 20$, 优选 $1 \leq m \leq 18$, 特别是 $2 \leq m \leq 14$, 例如 $2.5 \leq m \leq 14$ 或 $3 \leq m \leq 8$ 。

因此在优选实施方案中, 本发明提供了其中 m 是 2-14 的整数或分数的组合物。

本发明的组合物具有较低的残余醇含量。令人惊奇的是, 本发明组合物中的残余醇含量、即环氧丙烷以及环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的有限量低于理论预计值。由仅含环氧丙烷或仅含环氧乙烷的产物的残余醇含量, 可以测定比实际由共聚物测得的残余醇含量高的预期值。

本发明组合物中存在的烷氧基化物仅需要链长很短的一个环氧丙烷 (PO) 嵌段直接与醇键连, 以减少残余醇含量。因此, 如果产物的生物可降解性随着 PO 嵌段长度的增加而降低, 那么上述情况非常有利。因此, 所述烷氧基化物使得在 PO 嵌段长度选择中的自由度最大, 残余醇含量的增加限制所述长度的下限, 生物可降解性的退化限制所述长度的上限。当只有短环氧乙烷嵌段在 PO 嵌段之后时, 这尤其有利。

那么在本发明组合物中的烷氧基化物中, 在醇基上可以先存在亚丙基氧

基单元，然后是亚乙基氧基单元。如果 n 和 m 大于 1，那么相应的烷氧基优选是嵌段形式的。在链烷醇烷氧基化的过程中，一般可以通过使用各种烷氧基化催化剂，将获得的烷氧基化分布程度调节为特定的范围。通过选择适合量的基团 A 和 B，可以使本发明组合物的特性范围符合实际要求。特别优选首先使用环氧丙烷、再使用环氧乙烷进行反应。

因此在优选实施方案中，本发明涉及其中 B 是亚乙基氧基的组合物。

对于本发明的目的而言，烷基 R 是 6-19 或 18 个碳原子的直链或支链烷基，但排除以下情况：通式 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2$ - 的烷基的异构体混合物包括：

70-99%重量的基团 R_1 ，其中 C_5H_{11} 代表正- C_5H_{11} ，以及
1-30%重量的基团 R_2 ，其中 C_5H_{11} 代表 $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ 和/或
 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ 。

适合的醇可以是支链的，其在例如 2-、3-、4-位上带有羟基。烷基可以是直链或支链的，并且可以带有例如甲基或乙基的取代基。

适合的醇的例子是：

分别通过将水与 α -烯烃加成获得的 2-癸醇、2-十二烷醇、2-十四烷醇、2-十六烷醇，通过 2-乙基己醇与丙酮反应并随后氢化获得的(6-乙基)-2-壬醇，通过 2-乙基己醇与甲基乙基酮反应并随后氢化获得的(7-乙基)-3-癸醇、相应的(3-甲基-6-乙基)-2-壬醇，通过 C_{13}/C_{15} -醛与丙酮反应获得的 2-十六烷醇、相应的 2-十八烷醇，通过 C_{13}/C_{15} -醛与甲基乙基酮反应获得的 3-十九烷醇、相应的(3-甲基)-2-十八烷醇、(3-甲基)-2-十六烷醇、3-十七烷醇。当使用工业级混合物时，基于 C_{13}/C_{15} -醛的反应产物是以 40-50%的比例在 α 位上支化的。

其它适合的醇的例子是在链中的非端基位置上带有羟基的 C_{12} - C_{14} -直链烷烃，其相应的混合物(例如 Nippen Shokubai 的 Softanol®-醇或 DOW 的 Tergitol®-醇)。

特别地，R 是具有 8-15 个碳原子、优选 10-15 个碳原子的烷基，例如丙基庚基。

适合本发明的烷基 R 是由例如属于醇的辛醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、异辛醇、异壬醇、异癸醇、异十一烷醇、异十二烷醇、2-丁基辛醇、异十三烷醇、异十四烷醇、异十五烷醇衍生的，优选由异癸醇、2-丙基庚醇、十三烷醇、异十三烷醇或由 C₁₃-至 C₁₅-醇的混合物衍生。

在涉及本发明组合物的优选实施方案中，R 是式 C₅H₁₁CH (C₃H₇)CH₂- 的烷基。

例如，本发明用作原料化合物的醇可以是格尔伯特 (Guerbet) 醇，特别是乙基己醇、丙基庚醇、丁基辛醇。为此，在特别优选的实施方案中，本发明还涉及一种方法，其中原料化合物是格尔伯特醇。

根据本发明，用作原料化合物的醇还可以是不同异构体的混合物。

此外，仲醇或混合物也是适合的。例如，可以按照 DE 100 35 617.6 的描述，通过酮与醛加成并随后氢化得到。此处优选甲基酮，诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮。例如以 Bashkirov 氧化产物形式出现的石蜡氧化产物也是适合的。此处优选 C₁₁-C₁₆-石蜡混合物的产物，特别是 C₁₂-C₁₄-石蜡混合物的产物。例如，通过水与烯烃加成或通过烯烃的自由基或其它氧化反应得到的仲醇也是适合的。

在本发明组合物的制备中，例如，双金属氰化物化合物可以作为催化剂使用。按照这种方式获得的本发明组合物的残余金属含量是大于 0 并小于 50ppm 锌(即 mg 金属/每 g 产物)，特别是大于 0 并小于 25ppm 锌，或优选大于 0 并小于 15ppm 锌，以及大于 0 并小于 25ppm 钴，特别是大于 0 并小于 15ppm 钴，或优选大于 0 并小于 7ppm 钴。

为此，本发明在另一实施方案中提供这样的组合物，其锌含量大于 0 并小于或等于 15ppm，或其钴含量大于 0 并小于或等于 7ppm，或者其锌含量大于 0 并小于或等于 15ppm 以及其钴含量大于 0 并小于或等于 7ppm。

此外，本发明还提供了一种通过在烷氧基化条件下，将至少一种醇 ROH 与环氧丙烷和环氧乙烷反应以制备至少含有一种式 I 烷氧基化物的组合物的方法。

通过进行本发明优选的首先丙氧基化并随后仅乙氧基化, 烷氧基化物中的残余醇含量可以减少, 这是因为环氧丙烷均匀地加成到醇组分上。与此相反, 环氧乙烷优先与乙氧基化物反应, 这意味着如果先使用环氧乙烷与醇反应, 将导致同系物分布宽且残余醇含量高。从气味的考虑, 避免产物中出现相对大量的残余醇尤其有利。

令人惊奇的是, 已经发现甚至当环氧丙烷的用量较少时, 即根据本发明, 基于醇的用量小于 1.5 当量, 特别是小于 1.2 当量, 特别优选小于 1 当量时, 这样的效果也会出现。

加成反应是在约 90-240°C、优选 110-190°C 的温度下于封闭容器中进行的。在氧化烯混合物于所需反应温度的蒸汽压或更高压力下, 将氧化烯或不同氧化烯的混合物通入本发明的链烷醇混合物与催化剂的混合物中。如果需要, 可以使用惰性气体(例如稀有气体、氮气、CO₂)将氧化烯最多稀释为 99.9%。特别是在环氧乙烷的情况下, 提供了额外的安全保证以防止该氧化烯的气相分解, 在该实施方案中, 还可以使用其它氧化烯, 例如环氧丙烷作为用于本发明目的惰性气体。

在 Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte [界面活性环氧乙烷加成物], Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 中描述了适合的烷氧基化条件。烷氧基化通常在碱性催化剂诸如 KOH 的存在下进行, 无需稀释剂。但是, 烷氧基化也可以使用溶剂进行。

根据本发明, 醇首先与适合量的环氧丙烷反应, 然后与适合量的环氧乙烷反应。在该方法中, 氧化烯的聚合是运动的, 在此过程中, 不可避免地出现同系物的无规分布, 此时通过 n 和 m 给出平均值。

聚醚链长度($n + m$)在反应产物中按照统计学方式在平均值附近变化, 该平均值基本上出现在加入量和化学计量值之间。得到的分子量分布变化取决于使用的催化剂。例如, 分子量分布较窄的产物通常具有良好的溶解性。

例如, 通过强碱催化烷氧基化反应, 所述强碱有利地以碱金属醇盐、碱金属氢氧化物、碱土金属氧化物或碱土金属氢氧化物的形式加入, 基于链

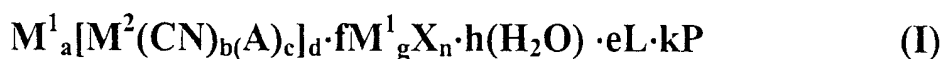
烷醇 R^2-OH 的计量, 其用量通常是 0.01-1% 重量(参见 G.Gee 等, J.Chem.Soc.(1961), 1345 页; B.Wojtech, Makromol.Chem.66,(1996), 180 页)。

加成反应也可以使用酸催化剂。布朗斯台德酸、路易斯酸也是适合的, 诸如 $AlCl_3$ 或 BF_3 醚合物、 BF_3 、 $BF_3 \times H_3PO_4$ 、 $SbCl_4 \times 2H_2O$ 、水滑石(参见 P.H.Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Progamon Press, New York(1963))。双金属氰化物化合物(DMC)也适合作为催化剂。

在一个实施方案, 本发明提供了一种在作为催化剂的双金属氰化物化合物存在下进行的方法。为此, 在优选实施方案中, 本发明提供了一种制备组合物的方法, 其中烷氧基化在作为催化剂的双金属氰化物化合物(DMC 化合物)存在下进行。

可以使用的 DMC 化合物一般是本领域技术人员已知的所有适合的化合物。

例如, 在 WO99/16775 和 DE10117273.7 中描述了适合作为催化剂的 DMC 化合物。式 I 的双金属氰化物化合物特别适合作为烷氧基化的催化剂:



其中

- M^1 是至少一种选自 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 V^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Eu^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ag^+ 、 Rh^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 的金属离子,

- M^2 是至少一种选自 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 的金属离子,

-A 和 X 各自独立地是选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、硫代氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根、亚硝酰基、硫氢酸根、磷酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根或碳酸氢根的阴离子,

-L 是选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、聚酯、聚碳酸酯、脲、酰胺、

伯、仲和叔胺、带有吡啶氮的配体、腈、硫醚、磷化物、亚磷酸酯、亚磷酸酯 (phosphanes)、磷酸酯和磷酸酯的水混溶性配体,

-k 是大于 0 的分数或整数或等于 0,

-P 是有机添加剂,

-a、b、c、d、g 和 n 的选择应当确保化合物(I)的电中性, 其中 c 可以是 0,

-e 是配体分子的数目, 是大于 0 的分数或整数或等于 0,

-f 和 h 各自独立地是大于 0 的分数或整数或等于 0。

可提及的有机添加剂 P 是: 聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇脱水山梨醇酯、聚亚烷基二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺-丙烯酸共聚物、聚丙烯酸、丙烯酰胺-马来酸共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚醋酸乙烯基酯、聚乙烯基醇、聚 N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基苯酚)、丙烯酸-苯乙烯共聚物、噁唑啉共聚物、聚亚烷基亚胺、马来酸和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚醋酸酯、离子表面活性和界面活性化合物, 胆汁酸或其盐、酯或酰胺, 多羟基醇和苷的羧酸酯。

这些催化剂可以是结晶或无定形的。当 k 是 0 时, 优选结晶的双金属氰化物化合物。当 k 大于 0 时, 优选结晶、部分结晶以及基本上无定形的催化剂。

改性催化剂的优选实施方案有很多种。一个优选的实施方案包括式(I)的催化剂, 其中 k 大于 0。因此优选的催化剂包括至少一种双金属氰化物化合物、至少一种有机配体和至少一种有机添加剂 P。

在另一优选实施方案中, k 是 0, 任选 e 也是 0, X 仅为羧酸根, 优选甲酸根、乙酸根和丙酸根。在 WO99/16775 中描述了这样的催化剂。在该实施方案中, 优选结晶双金属氰化物催化剂。还优选在 WO00/74845 中描述的双金属氰化物催化剂, 所述催化剂是结晶或小片状的。

改性催化剂是通过以下步骤制备的: 将金属盐溶液与任选含有有机配体

L 以及有机添加剂 P 的氰基金属酸盐溶液混合。随后加入有机配体和任选的有机添加剂。在催化剂制备的优选实施方案中，按照 PCT/EP01/01893 中的描述，首先制备不活泼的双金属催化剂相，随后通过重结晶将其转化为活性双金属氰化物相。

在催化剂的另一优选实施方案中，f、e 和 k 不等于 0。它们是 WO98/06312 中描述的含有水混溶性有机配体(一般含量是 0.5-30%重量)和有机添加剂(一般含量是 5-80%重量)的双金属氰化物催化剂。按照 US5158922 的描述，既可以通过剧烈搅拌(使用 Turrax, 24000rpm)，也可以通过搅拌制备催化剂。

特别适用于烷氧化反应的催化剂是含锌、钴或铁或其中两种的双金属氰化物化合物。例如，柏林蓝特别适合。

优选使用结晶 DMC 化合物。在优选实施方案中，使用含有乙酸锌作为另一金属盐组分的 Zn-Co 型结晶 DMC 化合物作为催化剂。所述化合物以单斜晶结构结晶并具有小片状外观。例如，在 WO00/74845 或 PCT/EP01/01893 中描述了这样的化合物。

适合作为催化剂的 DMC 化合物一般可以通过本领域技术人员已知的所有方式制备。例如，可以通过直接沉淀、早期湿润法、通过制备前体相并随后重结晶制备 DMC 化合物。

DMC 化合物可以以粉末、糊料或悬浮液的形式使用，或者将其模塑为成型体，转变成模制品、泡沫等，或施加于模制品、泡沫等。

基于最终的质量结构，用于烷氧基化的催化剂浓度通常低于 2000ppm(即 mg 催化剂/每 kg 产物)、优选低于 1000ppm，特别是低于 500ppm，尤其优选低于 100ppm，例如低于 50ppm 或低于 35ppm，尤其优选低于 25ppm。

本发明的组合物在硬表面上显示出良好的湿润。本发明混合物有利的湿润行为可以通过例如玻璃、聚环氧乙烷或钢上的接触角测量而测定。

为此，本发明还提供了本发明组合物或通过本发明方法制备的组合物作为乳化剂、泡沫调节剂或用于硬表面的湿润剂的用途，特别是在洗涤剂、

用于清洁硬表面的表面活性剂配料、调湿剂、化妆品、药物和作物保护制剂、油漆、涂料组合物、粘合剂、皮革脱脂组合物、用于纺织工业、纤维加工、金属加工、食品工业、水处理、造纸工业、发酵或矿产加工的制剂以及乳液聚合中的用途。

本发明组合物的改进的湿润性能尤其是在快速清洁操作的情况下产生了更好的性能。这是令人惊奇的，因为原料醇链长的增加一般降低动力学和湿润性能。因此，使用本发明的组合物可以提高含水制剂的湿润速度。本发明的组合物因而还可用作加溶剂，甚至在稀释体系中对于湿润助剂的湿润能力尤其也没有负面影响，而只有正面效果。它们可用于增加湿润助剂在含有非离子表面活性剂的含水配方中的溶解度。它们的作用尤其是在含水湿润组合物中增加湿润速度。

此外，本发明组合物还可用于在例如含水表面活性剂制剂中降低界面张力。例如，可以通过悬滴法测定降低的表面张力。本发明组合物作为乳化剂或共乳化剂也能产生较好的效果。本发明组合物还可用于在通常少于 1 秒的短时间内降低界面张力，或用于加速含水表面活性剂制剂中的界面张力的确立。

以下详细阐述本发明组合物优选使用的领域。

本发明组合物优选用于以下领域：

-用于清洁硬表面的表面活性剂制剂：例如，可以加入本发明烷氧基化物的适合的表面活性剂制剂描述在 *Formulating Detergents and Personal Care Products*, Louis Ho Tan Tai, AOCs Press, 2000 中。

它们包括其它组分，例如皂、阴离子表面活性剂，诸如 LAS 或链烷烃磺酸盐或 FAS 或 FAES，酸，诸如磷酸、氨基磺酸、柠檬酸、乳酸、乙酸，其它有机和无机酸，溶剂，诸如乙二醇、异丙醇，络合试剂，诸如 EDTA、NTA、MGDA、膦酸盐，聚合物，诸如聚丙烯酸酯、马来酸-丙烯酸共聚物，碱供体，诸如氢氧化物，硅酸盐，碳酸盐，香料油，氧化剂，诸如过硼酸盐、过酸或三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸 Na 或 K、酶；也可以参见 Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, *Industrial Utilization of*

Surfactants, AOCS Press, 2000 以及 Nikolaus Schönfeldt , Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte [Interface-active ethylene oxide adducts]。一般还涵盖用于所述其它领域的制剂，它们可以是家用清洁剂，诸如全效清洁剂，用于手工和自动洗碗机的餐具洗涤剂，金属脱脂，工业应用，诸如用于食品工业洗瓶机的清洁剂等。它们还可以是印刷工业中的印染辊和印染台清洁剂。其它适合的成分是本领域技术人员已知的。

-调湿剂，特别是用于印刷工业的。

-化妆品、药物和作物保护制剂。例如，在 EP-A-0050228 中描述了适合的作物保护制剂。其它常用于作物保护组合物的成分也可以存在。

-涂料和聚合物膜工业中的油漆和涂料组合物、颜料制剂和粘合剂。

-皮革脱脂组合物。

-用于纺织工业的制剂，诸如匀染剂或用于清洁纱的制剂。

-纤维加工和用于造纸和纸浆工业的助剂。

-金属加工，诸如金属涂装和电镀部门。

-食品工业。

-水处理和饮用水的生产。

-发酵。

-矿产加工和粉尘控制。

-建筑助剂。

-乳液聚合和分散液的制备。

-冷却剂和润滑剂。

所述制剂通常包括诸如表面活性剂、增效助剂、芳香剂和染料、络合剂、聚合物的成分以及其它成分。例如，在 WO01/32820 中描述了典型的配方。例如，在 EP-A-0620270、WO95/27034、EP-A-0 681 865、EP-A-0616026、EP-A-0616028、DE-A-42 37 178 和 US5340495 以及上述 Schönfeldt 中描述了适用于各种领域的其它成分。

总之，本发明组合物可用于所有需要界面活性物质作用的领域。

因此，本发明还提供了含有本发明组合物或含有通过本发明方法制备的

组合物的洗涤剂、清洁剂、湿润剂、涂料组合物、粘合剂组合物、皮革脱脂组合物、调湿剂或织物处理组合物或者化妆品、药物或作物保护制剂。此时产物优选含有 0.1-20 重量%的所述组合物。

本发明组合物的特征尤其在于产生不愉快气味的残留醇的含量低，这意味着它们可有利地用于多种应用领域。