

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807394.5

C07C 2/10

C07C 11/02

C07C 29/16

C07C 31/125

C07C 41/03

C07C 43/13

C07F 9/11

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1216018C

[22] 申请日 2000.3.6 [21] 申请号 00807394.5

[30] 优先权

[32] 1999.3.9 [33] DE [31] 19910370.4

[86] 国际申请 PCT/EP2000/001935 2000.3.6

[87] 国际公布 WO2000/053547 德 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.9

[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·瓦特

R·舒尔茨 J·特罗普施

H·-U·耶格尔

审查员 杨永明

[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

C07F 9/09

权利要求书 2 页 说明书 18 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。所以，从含有小于 30 重量% 的直链己烯异构体烯烃混合物、利用含镍的催化剂制备含有优势部分的支链十二烷烯的烯烃混合物，并且衍生化得到醇类表面活性剂，其随后可以烷基化。本发明还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或多元糖苷化、硫酸化或磷酸化制备表面活性剂中的应用。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备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：

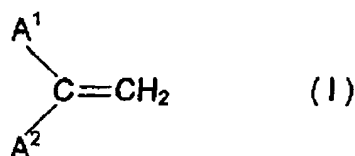
- 5 a) 烯烃混合物的二聚反应，
 b) 直接或间接加合水或加氢甲酰化，以生成伯醇，和
 c) 任意选择性地进一步烷氧基化，

其包括采用含镍二聚催化剂，和主要含有 C₆-至 C₁₂-烯烃的烯烃混合物进行二聚反应，该混合物含有至少 55 重量%的己烯异构体，其中该己烯异构体部分含有小于 30 重量%的直链异构体。

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

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述烯烃混合物含有至少 65 重量%的己烯异构体。

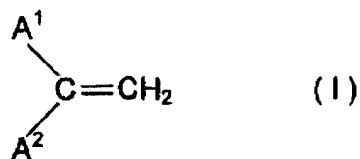
15 4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 a) 中所用的多相催化剂含有氧化镍和氧化铝在由硅和氧化钛组成的载体材料上的联合形式，使所得二聚体混合物含有小于 10 重量%的具有式 I 结构单元的化合物：



其中 A¹ 和 A² 为脂族烃基。

20 5. 可由权利要求 1 所述方法的步骤 a) 制备的烯烃混合物，其中二聚混合物中至少 90 重量%的组份是支链的，并且该二聚混合物的支链组份主要在主链的支化位点带有甲基或乙基。

6. 权利要求 5 的烯烃混合物，其中小于 10 重量%的其组份具有式 I 的结构单元：



其中 A^1 和 A^2 为脂族烃基。

7. 可以通过权利要求 1 的方法的步骤 a)、b) 和任意选择性的 c) 制备的醇类表面活性剂或其烷氧基化产物, 其中在步骤 b) 和任意选择性的 c) 中采用权利要求 5 的烯烃混合物。

5 8. 权利要求 7 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。

9. 权利要求 7 的醇类表面活性剂或其烷氧化产物在制备非离子或阴离子表面活性剂中的应用。

10. 权利要求 7 的醇类表面活性剂

10 在通过与一-、二-或多糖在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用途。

11. 权利要求 7 的醇类表面活性剂或其烷氧基化产物

在通过用硫酸或硫酸衍生物对其酯化生成酸性烷基硫酸酯或烷基醚硫酸酯制备表面活性硫酸酯中, 或

15 在通过用磷酸或其衍生物对其酯化生成酸性烷基磷酸酯或烷基醚磷酸酯制备表面活性磷酸酯中的应用。

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。所述方法由烯烃混合物起始，制得含有优势分数的支链十二碳烯的混合物，其随后衍生为醇类表面活性剂，并且随后任意选择性地烷氧基化。

10 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。(Chapter 2.3 in: 15 Kosswig/Stache, "Die Tenside"[表面活性剂], Carl Hanser Verlag, Munich Vienna(1993)). 脂肪醇的链长影响表面活性剂的多种特性，例如湿润性能、泡沫的形成、油腻溶解性能、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。除了磷酸盐，还可以制备相应的硫酸 20 盐(Chapter 2.2 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside"[表面活性剂], Carl Hanser Verlag, Munich Vienna(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，并且其官能化生成醇。

25 具有适当链长度的直链烯烃目前主要由两种方法获得：

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

乙烯的低聚反应已经建立起来成为在工业规模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 30 剂，如同 Shell 公司的已知 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处理成为醇类表面活性

剂。乙烯的应用对于单体结构单元而言存在原材料成本高的缺点。因此基于乙烯为起始原料的表面活性剂的制备方法在经济上至关重要。

对于烯烃的二聚反应，已知有多种方法。譬如，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，这些镍络合物催化剂的应用 (所用络合剂为 1,5-环辛二烯或 1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮) 生成高级直链烯烃，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，其中路易斯酸为三氟化硼。该方法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，而且催化剂的损失也很严重。

DE-A 43 39 713 (D1) 涉及一种非支链 $C_2 - C_6$ - 烯烃和催化剂低聚合反应的方法，其以使该方法获得非常高比例所需的直链反应产物的方式进行优化。在实施例 3 至 5 中，丁烷/丁烯混合物低聚合得到含有 62 - 78 重量% 辛烯含量的反应混合物。

烯烃生成醇的官能化同时碳骨架围绕一个碳原子的延伸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 百万公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，例如 Beller 等的 *Journal of Molecular Catalysis*, A104(1995)17-85 或 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol A5 (1986), S.217 以下, S.333, 和相关参考文献中。

GB-A 1,471,481 (D2) 涉及一种利用含钴催化剂加氢甲酰化烯烃的方法。所使用的烯烃为直链，因此提供非常少支链的羧基合成醇和醛。

DE-A 196 04 466 涉及含水组合物，其中含有定义的式 I 的烷基多糖苷和的聚乙二醇衍生物。含在多糖苷中的烷基 R^2 (第 2 页, 第 55 行) 应具有 8 至 18、优选 10 - 16 个碳原子；其中没有直接指出其分支程度。第 3 页第 11 行中报导，应由得自天然脂肪酸氢化获得的脂肪

醇制备烷基残基，并能够解释它们必须多数为直链烷基残基。

从 WO 98/23566 中了解到，支链链烷醇(羰基合成醇)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良好的表面活性，同时具备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，该混合物自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。

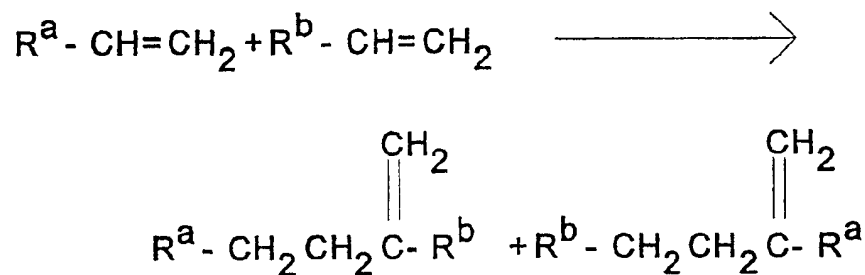
该方法的确定优点在于不采用 C₃-或 C₄-烯烃流制备二聚反应的原料。因此，按照现有技术，这里经受二聚反应的烯烃必须业已由乙烯制成(例如 SHOP 法)。由于乙烯对于表面活性剂制造而言是相对昂贵

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。

5 羰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-烯烃混合物起始通过骨架异构化获得的烯烃混合物生成主链末端，也就是在各种情况中从链末端计 2 和 3 位支链占优势的链烷醇。

表面活性终产物是由链烷醇混合物起始通过 -CH₂OH 基团向羰基的氧化反应制得，或通过链烷醇或其烷氧基化物的硫酸化反应制得。

10 类似制备表面活性剂的方法公开在 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-烯烃二聚反应得到亚乙烯基支链烯烃二聚体占优势的混合物：



15 随后亚乙烯基化合物双键异构化，由此双键从链末端向中心迁移，随后经过加氢甲酰化得到羰基合成醇混合物。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造而言是相对昂贵的起始原料。这种已知的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造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点。

25 US-A-5,780,694 描述了具有 0.9 至 2 内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，其中待二聚烯烃中 n-比例超过 85 重量%。这些醇的特定优点在于其硫酸盐 (Sulfate) 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硫酸盐 (Sulfate) 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 C₆-至 C₁₀-烯烃。

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，提出了提供更有利于工业应用的醇类表面活性剂的制备方法的目标，该这样的制备方法中应避免使用昂贵的原料，特别是昂贵的乙烯。

10 令人惊奇地，我们现在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表面活性剂—下面称作“醇类表面活性剂”—并且它们在生态毒性和生物降解性能方面，具有特别良好的特性。

所以，本发明涉及一种制备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：

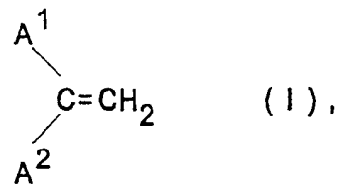
- a) 烯烃混合物的二聚反应，
- b) 衍生化得到伯醇，和
- c) 任意选择性地进一步烷氧基化，

其特征在于采用含镍二聚催化剂，和主要含有 C₆-至 C₁₂-烯烃的烯烃混合物，该混合物含有至少 55 重量%的己烯异构体，其中该己烯异构体部分含有小于 30 重量%的直链异构体。

优选采用多相催化进行处理步骤 a)，二聚反应。还优选使用含有至少 65 重量%己烯异构体的烯烃混合物。

特别优选采用称作二聚体丙烯作为本发明方法的步骤 a) 中的烯烃混合物。术语“二聚体丙烯”是指在丙烯的低聚反应的精炼过程中生成的己烯异构体混合物，例如通过® DIMERSOL 法(参见：Cornils/Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis, Verlag Chemie(1996))。

按照本发明在所述方法的己烯异构体混合物(步骤 a)的二聚反应中，当这样选择催化剂的组成和反应条件，即可以得到这样的二聚体混合物，该混合物含有小于 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 是脂族烃基时，得到二聚产物，其在进一步处理成为醇类表面活性剂方面，具有特别适宜的组分和特别良好的组成。

5 二聚反应可以采用均相或多相催化。优选多相催化法，因为这儿一方面，催化剂的除去比较简单，并因此使该方法更加经济；另一方面不会产生毒害环境的废水，例如它们常常在除去溶解的催化剂，例如通过水解时产生。多相法的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
10 剂合用。由于此类催化剂体系，可能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，优选采用镍氧化物和氧化铝在由硅和氧化钛组成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
15 可以用于固定床中—随后适宜以 1-1.5mm 碎片的粗颗粒形成—或成为悬浮形式(粒度 0.05 至 0.5mm)。在多相法中，封闭体系中，二聚反应适宜在 80 至 200℃、优选 100 至 180℃ 的温度下、于上述温度条件下所造成的压力下进行，也任意选择性地高于大气压压力的保护性气体中完成。为了获得最佳的转化，反应混合物适宜反复循环，其中，
20 一定比例的循环产物从该体系中被连续排放出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。

按照本发明制备的烯烃混合物的特征在于其高比例—通常大于
25 90%，特别是大于 95%—的含支链组分，和低比例—通常小于 10，特别是小于 5%—的非支链烯烃。另一特征在于，具有多数键合在主链的支化位点的甲基或乙基。

本发明还提供新的按照本发明方法 a) 步骤获得并且具有上述结

构特征的烯烃混合物。它们是有用的中间体，特别适于按照本发明方法的步骤 b) 进行和下文详述的支链伯醇和表面活性剂的制备，也可以在其它由烯烃起始的工业过程中用作起始原料，特别是当终产物应该具有改进的毒物学性能时。

- 5 如果按照本发明用所述烯烃混合物来制备表面活性剂，它们首先应按照本发明所述方法的步骤 b) 通过本身已知的方法衍生化，得到醇类表面活性剂。

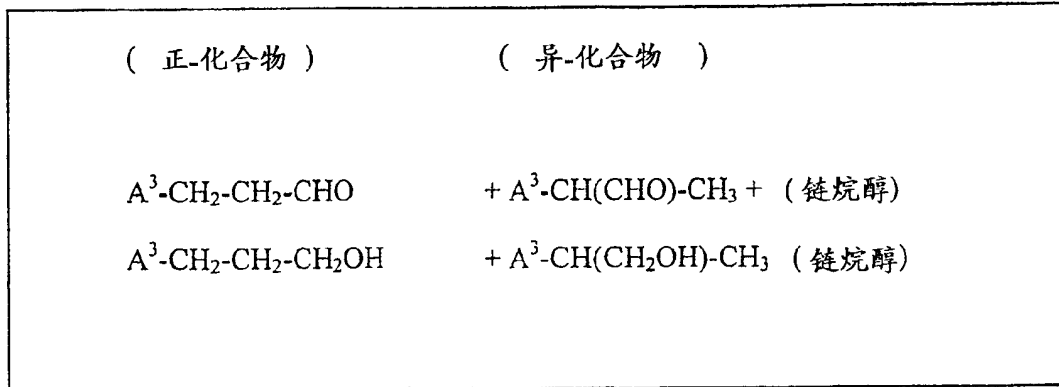
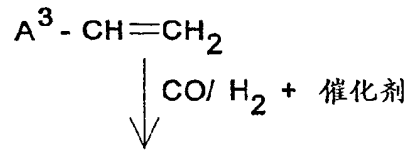
这可以以不同的方式达到，其包括或者直接或间接向双键加合水(水合)，或者是向 C=C 双键加成 CO 和氢(加氢甲酰化)。

- 10 由步骤 a) 制得的烯烃的水合反应优选通过直接水加合、利用质子催化进行。一种间接途径显然也是可行的，例如通过加入高百分比的硫酸得到链烷醇硫酸酯并且随后皂化得到链烷醇。更优选的直接水合方法是在酸性、特别是多相催化剂存在下并且常常是在尽可能高的烯烃分压和尽可能低的温度下进行。适用的催化剂经验证特别为载体上的磷酸，所述载体例如 SiO₂ 或硅藻土；或酸性离子交换剂。条件的选择取决于要反应烯烃的反应性，而且一般可以通过预备试验进行确定。(文献：例如 A. J. Kresge 等 J. Am. Chem. Soc. 93, 4907(1971); Houben-Weyl Bd. 5/4(1960), S. 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。

- 20 为了制备表面活性剂，更适宜由伯醇起始。所以，优选利用步骤 a) 所得的烯烃混合物与一氧化碳和氢在适当催化剂、优选含钴或铑的催化剂的存在下的反应来实施衍生化—本发明方法的步骤 b) —得到支链伯醇(加氢甲酰化)。

- 25 有关加氢甲酰化方法以及许多其它参考文献的良好概述可以参见，例如 Beller 等在 Journal of Molecular Catalysis, A104(1995)17-85 或在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A5(1986), S. 217 以下 S. 333 中所著的综述文献，和有关参考文献。

- 30 其中给出的综合信息使所属领域技术人员能够加氢甲酰化由本发明方法步骤 a) 中所得到的支链烯烃的混合物。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：



($\text{A}^3 =$ 烃基)

正化合物 (n-Verbindungen) 和异化合物 (iso-Verbindungen) 在反应混合物中的摩尔比通常为 1:1 至 20:1, 它取决于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℃ 的温度内和 2.5 至 35MPa (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希望优选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。

适用的催化剂主要为通式 $\text{HM}(\text{CO})_4$ 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, 从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 是第 VIII 副族的金属, L 是配体, 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 是依赖于金属价键和种类和配体 L 的共价键的整数, 其中 q 也可以是 0。

金属 M 优选钴、钌、铑、钯、铂、铱或铱, 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)，乙酸钴(II)和钴(III)、氧化钴(III)；钴(III)酸的盐，例如六氯钴(III)酸三铵。钴络合物也适用，例如二羧基乙酰基丙酮酸钴、乙酰基丙酮酸(acetonato)双亚乙基钴(I)。优选采用二羧基乙酰基丙酮酸钴或乙酸钴。

- 5 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、乙基乙酸钴、环烷酸钴和己内酰胺钴盐(Kobaltcaprolactamat)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。

- 10 所述的钴、镍和钨的化合物通常是已知化合物并且充分公开在文献中，或是所属领域技术人员可以按照类似已知化合物的方式制备它们。

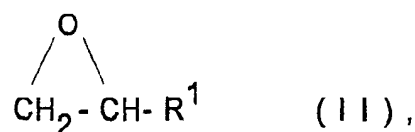
- 加氢甲酰化可以在可有可无加入的惰性溶剂或稀释剂下进行。适用的惰性添加剂是，例如丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲苯、二甲苯、
15 氯苯、二氯甲烷、己烷、石油醚、乙腈和由二聚化产物的加氢甲酰化所产生的高沸点馏分。

- 如果所得加氢甲酰化产物具有过高的醛含量，可以以简单方式通过氢化除去，例如用氢在 Raney 镍的存在下或利用其它已知的氢化反
20 应催化剂，特别是含有铜、锌、钴、镍、钼、锆或钛的催化剂。在该方法中，醛馏分大部分氢化成为链烷醇。如果期望，通过后氢化反应可以达到从反应混合物中完全无残留地除去醛馏分，譬如在特别温和经济的条件下利用碱金属硼氢化物。

本发明同样提供由本发明所述方法的步骤 a) 可制得的新烯烃混合物、通过加氢甲酰化制成的支链伯链烷醇的混合物。

- 25 从本发明的链烷醇以不同的方式可以制备非离子或阴离子表面活性剂。

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：



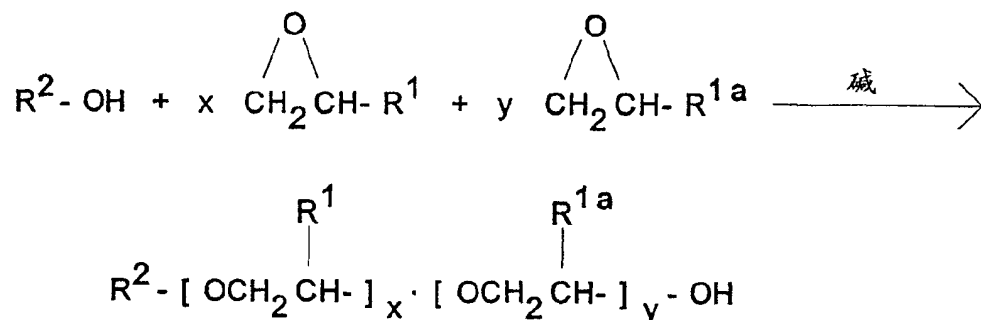
其中 R¹ 氢或式 C_nH_{2n+1} 的直链或支链脂族基团, 和 n 是 1 至 16 的数, 优选 1 至 8。特别是, R¹ 是氢、甲基或乙基。

5 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氧化烯反应。链烷醇和氧化烯的反应生成又带有 OH 基团并且可以重新和一个分子的氧化烯反应的化合物。所以, 根据链烷醇和氧化烯的摩尔比, 得到具有不同长度的聚醚链的反应产物。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。

10 链可以由相同的链成员组成; 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 R¹ 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, 这两种不同的氧化烯采用了不同的摩尔量 x 和 y。

15



R¹ 和 R^{1a} 是上述 R¹ 定义的范围内的不同基团, 和 R²-OH 是本发明的支链链烷醇。

20 该烷氧基化反应适宜用强碱催化, 优选以碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的形式加入; 通常, 以链烷醇 R²-OH 的量计, 碱的用量为 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)。

25 该加成反应也可以采用酸催化。布朗斯台德酸、路易斯酸(如 AlCl₃ 或 BF₃)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℃、优选 140-160℃ 下在密闭容

器内进行。在氧化烯混合物在选定的反应温度下占优势的蒸气压下，把氧化烯或不同氧化烯的混合物引入本发明的链烷醇和碱的混合物中。如果希望，可以用惰性气体稀释氧化烯至最多约 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。

5 如果采用氧化烯混合物，则生成聚醚链，其中不同的氧化烯结构单元实际上以随机方式分布。结构单元沿聚醚链的分布的差异归因于组分反应速率的不同，还可以通过连续引入组成被程序控制的氧化烯混合物来随意获得。如果不同的氧化烯依次反应，则获得具有嵌段样分布的氧化烯结构单元的聚醚链。

10 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，其基本与加料量所产生的化学计量值相对应。

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可制成的烷氧基化物。它们表现出很好的表面活性，因此可以在许多应用领域中用作中性表面活性剂。

15 从本发明链烷醇混合物起始，还可以制备表面活性的糖苷和多糖苷(低聚糖苷)。这些物质也具有非常良好的表面活性剂性质。它们是通过本发明的链烷醇混合物与一-、二-或多糖在除水和酸催化下的一个或多个反应(糖苷化或多元糖苷化)制成。适用的酸例如是 HCl 或 H₂SO₄。所以，该方法一般生成具有无规链长分布的低聚糖苷，平均低聚合度为 1 至 3 个糖基。

20 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。这个反应也可以在糖的水溶液中进行。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，生成本发明所需的糖苷。在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 O-乙酰基化合物进行。所述糖利用优选溶于冰醋酸的卤化氢转化为相应的 O-乙酰基卤代糖，其在酸结合剂的存在下与链烷醇反应得到乙酰化糖苷。

30 本发明链烷醇混合物的糖苷化优选单糖，更确地说是己糖，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。获得含有随机分布的糖基的糖苷，这取决于反应

条件。糖苷化也可以进行数次，使多元糖苷链被添加至链烷醇的羟基。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“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry” 5. Auflage Bd. A25(1994), S. 792-793和其中的参考文献中, K. Igarashi的 Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 34, (1977), S. 243-283, Wulff & Rohle, Angew. Chem. 86, (1974), S. 173-187, 或在 Krauch & Kunz, Reaktionen der organischen Chemie[有机化学中的反应]S. 405-408, Hühlig, 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可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转化为阴离子表面活性剂，其中，以本身已知的方式酯化它们时，与硫酸或硫酸衍生物反应生成酸性烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐(硫酸化)，或者与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(磷酸化)。

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), S. 779-783 和其中给出的参考文献中。

如果利用硫酸本身进行酯化，则适合采用 75-100 重量%浓度，优选 85-98 重量%浓度的酸(称作“浓硫酸”或“一水合物”)。如果希望控制该反应，例如控制放热，该酯化反应可以在溶剂或稀释剂中进行。通常，预先引入醇反应物，在连续搅拌下逐步加入硫酸化试剂。如果希望醇组分完全酯化，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，则优选使用少量量的硫酸化试剂。该酯化反应一般在室温至 85℃，优选 45-75℃ 的温度下进行。

在某些情况中，适宜在低沸点的非水混溶性溶剂和稀释剂中、在

其沸点进行酯化，这儿，酯化中生成的水通过共沸蒸馏除去。

代替上述浓度的硫酸的是，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、磺酰氯和氨基磺酸。则反应条件应作适当调整。

如果用三氧化硫作为硫酸化试剂，则该反应也可以适当地在降膜式反应器中以逆流方式进行，如果还希望也可连续进行。

酯化后，加入碱中和该混合物，在任选地除去过量的碱性硫酸盐和可能存在的溶剂之后进行处理。

10 本发明同样提供通过硫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硫酸酯和链烷醇醚硫酸酯及其盐。

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（磷酸化）生成酸性磷酸酯。

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

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酯和链烷醇醚磷酸酯。

20 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酯和磷酸酯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 1

己烯异构体混合物的二聚反应

25 向直径为 16mm 的可等温加热反应器中加入 100ml 组成如下的催化剂：

50 重量%的 NiO 、34 重量%的 SiO_2 、13 重量%的 TiO_2 、3 重量%的 Al_2O_3 （如 DE-A-43 39 713 所述），在 160°C 下 N_2 中调理 24 小时，成为 1-1.5mm 的碎片使用。

30 对两种烯烃混合物的每种混合物进行 4 个试验，所述混合物含有占优势的己烯异构体且组成不同，反应条件也有所变化。所用的烯烃混合物的组成如表 1 和 2 所示；在各种情况中，己烯异构体部分由 71

重量%的甲基戊烯、22重量%的正己烯和7重量%二甲基丁烯组成。

烯烃混合物以 $0.25\text{kg}/1\text{h}$ 的速率(WHSV)穿过固定催化剂床,该速率基于反应釜容积计,并且以 $24-28\text{g}/\text{h}$ 的速率排放出该体系。在各个试验中改变了的参数是反应温度、压力和试验操作时间。

5 下表1和2给出了8个试验的试验条件和由此所得的结果。

表1

反应条件					
温度 [°C]	-	100	120	140	160
压力 [bar]	-	20	20	20	25
试验时间 [Stdn.]	-	12	19	36	60
组成[重量 - %]					
组份	原料	反应产物			
C ₃	1,6	-	-	-	-
C ₆	73,1	39,9	24,0	28,9	32,1
C ₇ 至 C ₁₁	18,6	17,8	15,9	17,7	19,1
C ₁₂	5,1	31,7	44,6	42,6	39,2
大于 C ₁₃	1,6	10,6	15,5	10,8	9,6
硫 [ppm]	5	-	-	-	-
氯 [ppm]	6	-	-	-	-
转化*	-	45,4	67,2	60,5	56,1
C ₁₂ -Selek- 选择性**	-	80,2	80,4	84,8	83,2
C ₁₂ -RZA***	-	67	99	94	85

表2

反应条件					
温度 [°C]	-	100	120	140	160
压力 [bar]	-	20	20	20	25
试验时间 [Stdh.]	-	12	19	36	60
组成 [Gew.-%]					
组份	原料	反应产物			
C ₃	-	-	-	-	-
C ₆	98,3	64,2	33,5	26,9	31,7
C ₇ 至 C ₁₁	1,1	5,3	3,8	2,8	2,3
C ₁₂	0,6	27,0	54,4	61,3	58,5
大于C ₁₃	-	3,5	8,3	9,0	7,5
硫 [ppm]	<1	-	-	-	-
氯 [ppm]	<1	-	-	-	-
转化 *	-	34,7	65,9	72,6	67,8
C ₁₂ -Selek- 选择性**	-	77,4	83,0	85,0	86,9
C ₁₂ -RZA ***	-	66	134	152	145

* = 基于 C₆, ** = 除去起始 C₁₂ 含量

*** = 基于 25g/h 的预期通过量

将排放出的产物分馏。十二碳烯混合物具有 3.2 的异构指数(氢解后利用 NMR 光谱测定)。

5 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 = 1:1.5) 下, 在带有提升搅拌器的 2.5L 高压釜中加入的 87gH₂O, 用 3.26g 的 Co₂(CO)₈ 加氢甲酰化实施例 1 制备的 866g 十二碳烯混合物并搅拌 5 小时。通过用浓度 10 重量 % 的乙酸和引入的 90℃ 的空气进行氧化可以除去反应产物中的钴。在 10 2.5l 管式反应器中、以滴流模式、在 175℃ 的 Co/Mo 固定床催化剂和 280bar 的氢气压下用加入的 10 重量 % 水氢化该羰基产物。

将所得醇混合物分馏。分离的十三烷醇混合物通过 ¹H-NMR 光谱分析, 测定出平均 4.4 甲基/分子, 相当于支化度为 3.4。

实施例 3: 具有 7mol/mol 环氧乙烷的脂肪醇乙氧基化物的制备

15 将 400g 按照实施例 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投入 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。

所得乙氧基化物为中性表面活性剂。按照 DIN 53917 测量, 其浊点为 71℃, 在浓度 10 重量 % 丁基二甘醇水溶液中浓度为 1 重量 %。该物质在水中的 1g/l 的溶液的表面张力为 26.1mN/m, 按照 DIN 53914 测量。它表现出对于这种碳链长度而言非常低的藻类毒性。对于 7 的乙氧基化程度来说, EC₅₀ 值为 22mg/l/72h。

实施例 4: 含有 3mol/mol 环氧乙烷的脂肪醇乙氧基化物的制备

25 将 600g 按照实施例 2 制备的十三烷醇混合物和 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 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。

30 所得乙氧基化物为中性表面活性剂。按照 DIN 53917 测量, 其浊点为 40.3℃, 在浓度 10 重量 % 丁基二甘醇水溶液中浓度为 1 重量 %。按照 DIN 53914 测量, 该物质在水中的 1g/l 的溶液的表面张力是 25.7mN/m。

实施例 5: 烷基磷酸酯的制备

氮气下, 在搅拌容器中将 300g 的由实施例 2 制备的十三烷醇混合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 125g 的多磷酸。这里, 温度一定不能超过 65℃。在加料结束时, 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, 该物质在水中当浓度为 1g/l 时的水溶液, 具有 28.9mN/m 的表面张力。

实施例 6: 烷基醚磷酸酯的制备

氮气下, 在搅拌容器中将 560g 的由实施例 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。这里, 温度须不得超过 65℃。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, 该物质在水中浓度为 1g/l 时的水溶液, 具有 36.1mN/m 的表面张力。

15 实施例 7: 烷基硫酸酯的制备

氮气下, 在搅拌容器中将 190g 的由实施例 2 制备的十三烷醇混合物加热至 60℃, 向其中缓慢加入 98g 的浓硫酸。这里, 温度须不得超过 65℃。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。

20 所得产物为阴离子表面活性剂。按照 DIN 53914 测量, 该物质在水中浓度为 1g/l 时的水溶液, 具有 29.8mN/m 的表面张力。

实施例 8: 烷基醚硫酸酯的制备

25 氮气下, 在搅拌容器中将 480g 的实施例 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。这里, 温度须不得超过 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, 该物质在水中浓度为 1g/l 时的水溶液, 具有 35.2mN/m 的表面张力。