

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 69/78 (2006.01)

C07C 67/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610086679.6

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338019C

[22] 申请日 2006.6.28

[21] 申请号 200610086679.6

[73] 专利权人 聊城大学

地址 252059 山东省聊城市湖南路 1 号聊城大学化学化工学院

[72] 发明人 窦建民 黄现强 殷立泉

[56] 参考文献

CN1135487A 1996.11.13

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 北京市商泰律师事务所

代理人 吴克宇 毛燕生

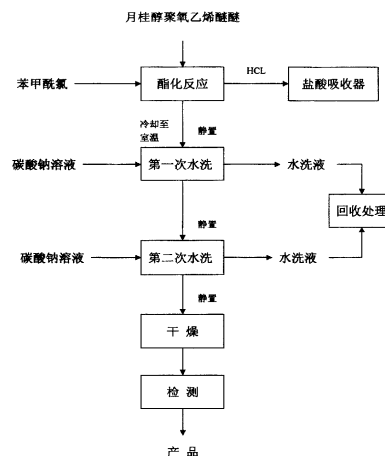
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

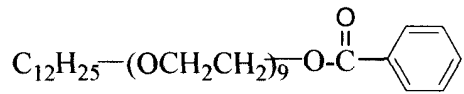
一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯及其合成方法

[57] 摘要

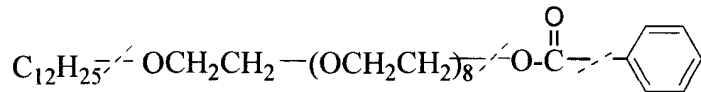
本发明公开了一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯及其合成方法，是利用月桂醇聚氧乙烯，在无溶剂条件下与苯甲酰氯进行酯化反应，工艺条件为：原料配比为 1 : 1.05 ~ 1.20，反应温度 85 ~ 90℃，反应时间 3 - 4 小时，反应产物用 5% 的碳酸钠溶液水洗两次，干燥，经检测分析得月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯产品。本发明采用的月桂醇聚氧乙烯醚属工业上常用的有机原料，储量丰富，所得的月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯是醇系非离子表面活性剂，该产品具有特殊的去油污能力和优越的润湿性，可与阴离子、阳离子表面活性剂的兼容性，使其具有广泛的应用前景。



1. 一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯，其特征在于：分子结构为



或写成为



酸值为1.043mgKOH/g左右，折光率为1.4730左右，酯含量 $\geq 95\%$ 。

2. 一种如权利要求1所述的月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯的合成方法，其特征在于：首先按原料配比将月桂醇聚氧乙烯醚投入到一个加热容器中加热升温至55~60℃时，停止加热；然后按原料配比将苯甲酰氯缓慢滴加到加热容器中，边加边搅拌，滴加完毕后，继续加热升温至85~90℃，酯化反应3-4小时；停止反应、冷却至室温，静置；向盛有反应产物的加热容器内加入5%的碳酸钠溶液进行第一次洗涤，静置；再加入5%的碳酸钠溶液进行第二次洗涤，静置，将反应产物置于干燥器中干燥，经检测分析最后对产品进行表征，所述的月桂醇聚氧乙烯醚与苯甲酰氯的原料配比为：1：1.05~1.20。

3. 根据权利要求2所述的一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯的合成方法，其特征在于：所述的加热容器可为装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶或圆底带口烧瓶，加热方式可为油浴或电加热。

一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯及其合成方法

技术领域

本发明涉及一种醇系非离子表面活性剂，更具体的说是涉及一种月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯表面活性剂，属于有机化学助剂技术领域。

背景技术

随着21世纪的到来，社会的可持续发展及其所涉及的生态、环境、资源、经济等方面的问题，越来越成为国际社会关注的焦点，被提到发展战略的高度。更为严峻的是环境保护的要求，促使化工界把注意力集中到从本源上杜绝或减少废弃物的产生，即原始污染的预防，而并非产生污染后的治理。当今的许多化工产品及其生产过程，多以上个世纪50年代的技术为基础发展起来的，它们在对人类的衣食住行和医疗保健等方面作出贡献的同时，又对自然环境产生了诸多的不良影响。这对科学技术必然提出新的要求，对化学、尤其是对合成化学更是提出了挑战，同时也提供了学科发展的机会。近年来，绿色化学、环境温和化学、洁净技术、环境友好过程等已成为热门话题，环境、经济性正成为技术创新的主要推动力。

表面活性剂工业是上个世纪30年代发展起来的一门化工工业，随着石油化学工业的发展，表面活性剂的产量迅速增长，现已成为国民经济的基础工业之一。目前，国外已有的表面活性剂品种达5000多个，商品牌号也达百种以上，总产量已超过千万吨。其中非离子表面活性剂的增长率为1%/，而醇系非离子表面活性剂的增长率达5%以上。

我国表面活性剂工业目前正处于发展阶段，科研、生产、应用、开发均受到有关部门的重视。随着我国经济和石油工业的发展，国内表面活性剂的应用领域逐渐拓宽，表面活性剂在国民经济中的地位也日渐提升，醇系非离子表面活性剂的开发应用更为重要。国内高丽新等人曾报道过，以 CCl_4 为溶剂合成一种表面活性剂——月桂醇聚氧乙烯醚磷酸酯（发表于2000年第5期第30卷日用化学工业杂志第63—66页）。该反应是在有机溶剂 CCl_4 中进行的，反应过程中不仅会对环境带来危害，同时还浪费了资源和能源等。因常规的有机反应溶剂用量一般为原料用量的50—100倍，而无任何溶剂因避免了大量毒害性和挥发性有机化合物的使用，不仅减少了污染，简化了反应操作和后处理过程，缩短了反应时间，降低了生产成本，而且是具有收率高，选择性强等优点，故此类有机反应已成为实现“绿色化学”的一个重要途径。

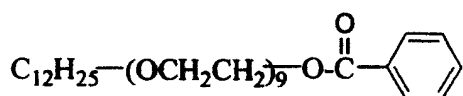
本发明的目的就是为了克服上述现有技术的不足，而提出在无溶剂条件下合成一种基本无毒，无污染的醇系非离子表面活性剂——月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯新产品的无溶剂合成新技术。该种表面活性剂不仅在工业上应用具有潜在的广阔前景，而且在合成方法学上也有所创新。

发明内容

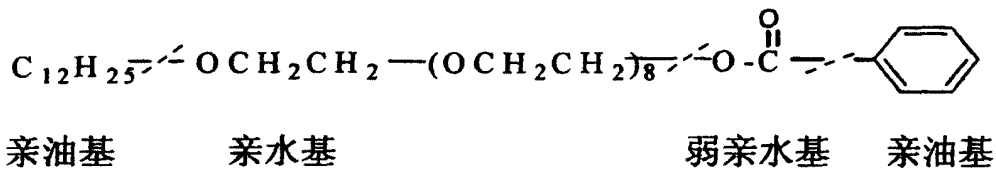
本发明的目的是通过如下技术方案实现的。

月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯是一种无毒、无污染的醇系非离子表面活性剂，

其分子结构为



或写成为



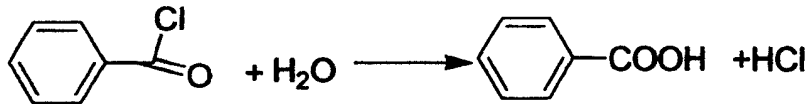
一般的非离子表面活性剂分子具有不对称的两亲结构，即分子的一头亲油，一头亲水。而月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯，两头亲油，中间亲水，而且分子中的亲水基团是聚氧乙烯醚链，即 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 。链中的氧原子和羟基都具有与水分子生成氢键的能力，使化合物具有一些特殊的性质，是一种特殊的醇系非离子表面活性剂。

此产品酸值 $\text{mgKOH/g} \leq 10$ 、酯含量 (%) ≥ 95 、折光指数 (20℃) 1.471-1.477。

月桂醇聚氧乙烯醚苯甲酸酯合成方法的步骤如下：

首先将一定量的月桂醇聚氧乙烯醚投入到一个加热容器中，加热升温至 55-60℃ 时，停止加热；然后按原料配比将一定量的苯甲酰氯缓慢滴加到已盛有月桂醇聚氧乙烯醚的加热容器内，边加边搅拌，滴加完毕后，继续加热升温至 85-90℃，酯化反应 3-4 小时；停止反应，冷却到室温，静置；向盛有反应产物的容器内加入 5% 的碳酸钠溶液进行第一次洗涤，静置；再加入 5% 的碳酸钠溶液进行第二次洗涤，静置；将反应产物置于干燥器中干燥，经检测分析最后对产品进行表征。

本发明是以月桂醇聚氧乙烯醚为原料，在无溶剂条件下与苯甲酰氯进行取代反应。反应本身是一个酯化反应，且是一个可逆反应。为使反应进行到底，提高反应收率，原料配比至关重要，如果采用苯甲酰氯过量，以使反应朝正向进行，但问题是苯甲酰氯易升华分解



生成的苯甲酸由于微溶于水。如果苯甲酰氯过量多，对产品的后处理带来很多困难。经反复试验，以月桂醇聚氧乙烯醚与苯甲酰氯的摩尔比为1：1.05~1.20为宜。生成少量的苯甲酸在反应体系中当温度升高至100℃时，可升华到真空管壁上结晶析出除去，反应生成的HCL由盐酸吸收器吸收，故反应过程不产生污染物。

月桂醇聚氧乙烯醚与苯甲酰氯在常温下即可反应，且产品几乎无色。但常温下需要反应24小时以上，且转化率仅在80%以下。为了提高反应速度，缩短反应时间，我们采用常压下加热的方法以期缩短反应时间，并能达到较高的转化率。试验证明采用常压下85~90℃下反应3~4小时，收率可达95%。

本发明所述的加热容器可为装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶或圆底带口烧瓶，加热方式可为油浴或电加热或其它加热方式。

本发明与现有技术相比，具有如下优点和性能：

- (1) 具有卓越的溶油性，能与原油、柴油、煤油、机油、润滑油、植物油等任意比例混溶；
- (2) 能与多种有机溶剂混溶；
- (3) 无泡、兼有抑泡、消泡性能；
- (4) 可与阴离子、阳离子、非离子、两性离子表面活性剂相溶、相配，且能协同增效；
- (5) 具有分散、润湿、渗透、增溶、抗静电性能，在酸碱性溶液中稳定；
- (6) 温和、安全、无刺激，对皮肤、衣物、机器及各种金属表面具有保护作用。

附图说明

图1为本发明的工艺流程方框图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步描述。

如图1所示，首先将一定量的月桂醇聚氧乙烯醚投入到圆底烧瓶中，再将圆底烧瓶置于油浴加热器中，加热升温使烧瓶内温度上升至55~60℃时，停止加热，然后按配比将一定量的苯甲酰氯缓慢滴加到圆底烧瓶中，边加边搅拌，滴加完毕后，烧瓶中温度上升2~3℃，随后继续加热将烧瓶内温度升至85~90℃，酯化反应3-4小时，停止反应，冷却至室温，静置，加入5%的碳酸钠溶液洗涤两次，静置后将反应产物置于干燥器中干燥，经检测分析得最终产品。

实施例1:

将计量后的 1mmol 月桂醇聚氧乙烯醚 (n=9) 投入到 50ml 圆底烧瓶中，再将烧瓶置于油浴加热器中加热，计量好的 1.00mmol 苯甲酰氯加入到恒压滴液漏斗中，当烧瓶内温度升至 55~60℃后，停止加热，开启搅拌器，同时缓慢滴加苯甲酰氯；滴加完毕后，将加热温度升至 85~90℃，反应 3-4 小时，停止搅拌，静置。

实施例2:

将计量后的 1mmol 月桂醇聚氧乙烯醚 (n=9) 投入到 50ml 圆底烧瓶中，再将烧瓶置于油浴加热器中加热，计量好的 1.05mmol 苯甲酰氯加入到恒压滴液漏斗中，当烧瓶内温度升至 55~60℃后，停止加热，开启搅拌器，同时缓慢滴加苯甲酰氯；滴加完毕后，将加热温度升至 85~90℃，反应 3-4 小时，停止搅拌，静置。

实施例3:

将计量后的 1mmol 月桂醇聚氧乙烯醚 ($n=9$) 投入到 50ml 圆底烧瓶中, 再将烧瓶置于油浴加热器中加热, 计量好的 1.20mmol 苯甲酰氯加入到恒压滴液漏斗中, 当烧瓶内温度升至 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 后, 停止加热, 开启搅拌器同时缓慢滴加苯甲酰氯; 滴加完毕后, 将加热温度升至 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$, 反应 3-4 小时, 停止搅拌, 静置。

实施例 4:

将计量后的 1mmol 月桂醇聚氧乙烯醚 ($n=9$) 投入到 50ml 圆底烧瓶中, 再将烧瓶置于油浴加热器中加热, 计量好的 1.30mmol 苯甲酰氯加入到恒压滴液漏斗中, 当烧瓶内温度升至 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 后, 停止加热, 开启搅拌器同时缓慢滴加苯甲酰氯; 滴加完毕后, 将加热温度升至 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$, 反应 3-4 小时, 停止搅拌, 静置。

上述实施例 1-4 反应结束后, 使用折光仪测定反应产物的折光率, 根据折光率判断酯化反应程度是否良好; 试验发现当原料比的配方在 1: 1.05~1:1.20 范围内, 折光率为 1.4730 左右, 符合要求后, 反应产物需要用 5% 的碳酸钠溶液洗涤两次, 静置、干燥、测得产品的酸值为 1.043mgKOH/g 左右, 酸值在 10mgKOH/g 以下, 则该反应的转化率在 95% 以上, 达到了预期目标。

所得产品的考核指标如下:

外观: 淡黄色透明液体

色泽 ≤ 180

酸值 (mgKOH/g) ≤ 10

酯含量 (%) ≥ 95

折光指数 (20°C) 1.471~1.477

所得产品的核磁数据如下：

^1H NMR (400MHz, CDCl_3), $\delta=8.07-7.42$ (m, 5H, Ph-H), 4.91-4.47(m, 2H), 3.85-3.43 (m, 36H), 1.76(s, 2H), 1.59-1.55(m, 2H), 1.25 (s, 16H), 0.90-0.86(m, 3H).

红外分析如下：IR (ν/cm^{-1}): 2924, 2855, 1720, 1453, 1275, 1111, 950, 714.

从核磁共振数据可以看出：化学位移在 4.91-4.47ppm 有两个氢，是 PhCOOCH_2 — 的亚甲基上的氢，说明月桂醇聚氧乙烯醚与苯甲酰氯发生反应。另外从红外数据上也可以说明这一点，在 1275 cm^{-1} 有很强的吸收峰，说明酯基的存在，从其他吸收峰也可以说明这一点。

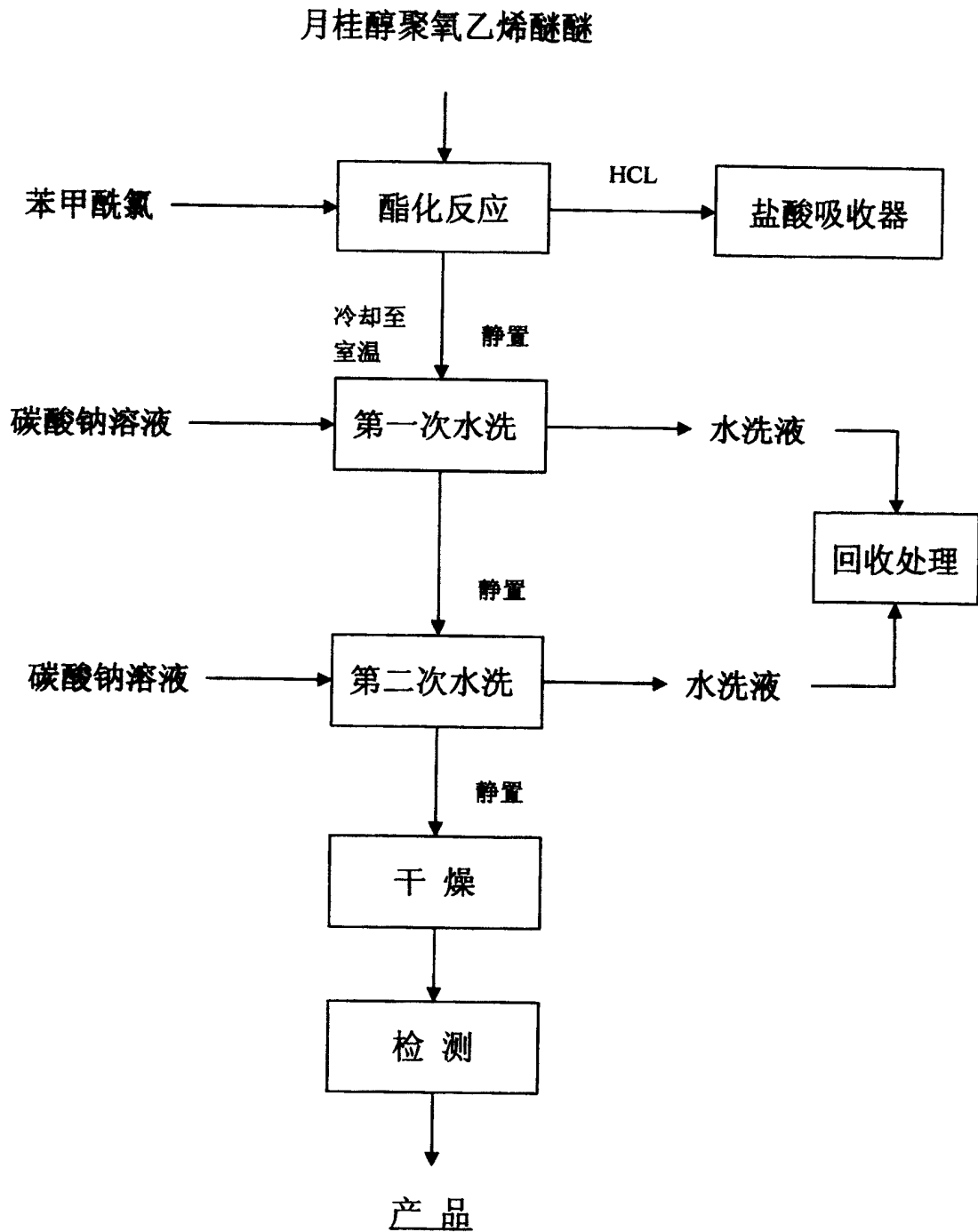


图 1