



(51) МПК
C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/11 (2006.01)
C08G 65/28 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007116118/04, 23.09.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.09.2005

(30) Конвенционный приоритет:
28.09.2004 EP 04255928.6

(43) Дата публикации заявки: **10.11.2008**

(45) Опубликовано: **27.01.2010** Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **WO 03/044074 A1, 30.05.2003. SU 1643520**
A1, 23.04.1991. SU 1459192 A1, 23.10.1992.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: **28.04.2007**

(86) Заявка РСТ:
EP 2005/054777 (23.09.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/034997 (06.04.2006)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**МЁРС Ян Хермен Хендрик (NL),
 ВЕРХУФ-ВАН ВЕЙК Вильгельмина
 Корнелия (NL),
 ВАН ЗОН Ари (NL)**

(73) Патентообладатель(и):

**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
 МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОКСИЛИРОВАННОГО СПИРТА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения алкоксиллированных спиртов, которые пригодны в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих и эмульгирующих агентов, растворителей и химических промежуточных соединений. Способ включает взаимодействие исходного моногидрокси спирта, выбранного из вторичных спиртов, третичных спиртов и их смесей с алкиленоксидом, в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О. Как правило, борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере,

одну связь В-О, выбирается из борной кислоты, ангидридов борной кислоты, сложных боратных эфиров и их смесей. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О, для алкоксиллирования моногидрокси спирта. Предлагаемое изобретение позволяет получить алкоксиллированные продукты с пониженным уровнем свободного непрореагировавшего спирта и имеющие узкий диапазон распределения продуктов добавления алкиленоксида. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/11 (2006.01)
C08G 65/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007116118/04, 23.09.2005**

(24) Effective date for property rights:
23.09.2005

(30) Priority:
28.09.2004 EP 04255928.6

(43) Application published: **10.11.2008**

(45) Date of publication: **27.01.2010 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **28.04.2007**

(86) PCT application:
EP 2005/054777 (23.09.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/034997 (06.04.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MERS Jan Khermen Khendrik (NL),
VERKhUF-VAN VEJK Vil'khel'mina Kornelija
(NL),
VAN ZON Ari (NL)**

(73) Proprietor(s):

**ShELL INTERNEhShNL RISERCh
MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)**

(54) METHOD OF PRODUCING ALKOXYLATED ALCOHOL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing alkoxyated alcohol suitable for use as non-ionic surfactants, wetting and emulsifying agents, solvents and chemical intermediate compounds. The method involves reacting initial alcohol monohydroxy, selected from secondary alcohols, tertiary alcohols and their mixtures with alkylene oxide, in the presence of hydrogen fluoride and a boron-containing compound which contains at least one B-O bond. As a rule, the boron-containing

compound which contains at least one B-O bond is selected from boric acid, anhydrides of boric acid, borate esters and their mixtures. The invention also relates to use of hydrogen fluoride and the boron-containing compound which contains at least one B-O bond for alkoxylation of alcohol monohydroxy.

EFFECT: obtaining alkoxyated products with low level of free unreacted alcohol and with a narrow range of distribution of products of adding alkylene oxide.

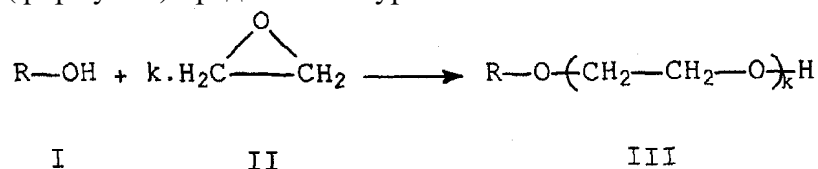
10 cl, 1 tbl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения алкоксилированного спирта.

Уровень техники

5 Большое количество продуктов, пригодных для использования, например, в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих и эмульгирующих агентов, растворителей и химических промежуточных соединений, получают по реакции (реакции алкоксилирования) алкиленоксидов (эпоксидов) с органическими соединениями, имеющими один или несколько активных атомов
10 водорода. Например, в частности, могут быть рассмотрены алканолэтоксилаты и алкилзамещенные фенолэтоксилаты, полученные взаимодействием этиленоксида с алифатическими спиртами или замещенными фенолами, любой из которых содержит от 6 до 30 атомов углерода. Такие этоксилаты и, в меньшей степени, соответствующие пропоксилаты и соединения, содержащие смешанные оксиэтиленовые и
15 оксипропиленовые группы, широко используются в качестве компонентов неионогенных детергентов промышленных чистящих препаратов для промышленного и бытового применения.

Иллюстрация получения алканолэтоксилата (представленного ниже формулой III) добавлением ряда (k) молекул этиленоксида (формула II) к одной молекуле алканола (формула I) представлена уравнением



25 Термин "алкоксилат", как здесь используется, относится к любому продукту реакции добавления из (k) молекул алкиленоксида к органическому соединению, содержащему один активный атом водорода.

30 Реакции добавления алкиленоксидов, как известно, дают смесь продуктов молекул различных алкоксилатов, имеющих различные количества аддуктов (продуктов добавления оксиалкиленов), например, имеющих различное значение количества k аддуктов в формуле III, выше. Количество аддуктов представляет собой фактор, который во многих отношениях контролирует свойства молекулы алкоксилата, и
35 делаются попытки подбирать среднее количество аддуктов для продукта и/или распределение количества аддуктов в продукте для предполагаемого применения продукта.

При получении алкоксилированных спиртов часто случается, что первичные
40 спирты являются более активными химически, а во многих случаях существенно более активными химически, чем соответствующие вторичные и третичные соединения. Например, это означает, что не всегда является возможным непосредственное успешное этоксилирование вторичных и третичных спиртов, поскольку реакции с
45 исходным спиртом могут быть медленными и могут приводить к высокой доле непрореагировавших вторичных и третичных спиртов, соответственно, и к образованию этоксилатов вторичных спиртов и этоксилатов третичных спиртов, соответственно, с очень широким распределением этиленоксидов.

Вторичные спирты могут быть получены из относительно дешевых исходных
50 материалов, таких как парафины (посредством окисления), таких как парафины, получаемые по технологиям Фишера-Тропша, или из C₆-C₁₀ первичных спиртов с короткой цепью (посредством пропоксирования). По этой причине была бы желательной разработка соответствующего способа прямого алкоксилирования

вторичных спиртов. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что вторичные и третичные спирты, а также первичные спирты могут успешно алкоксилиться посредством реакции алкоксилрования в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения.

5 Алкоксилорванные продукты могут содержать пониженные уровни свободного непрореагировавшего спирта и иметь узкий диапазон распределения продуктов добавления алкиленоксида по сравнению с продуктами добавления, полученными с помощью катализатора на основе гидроксида щелочного металла. Способ их
10 получения обычно проще и гибче, чем способ с катализатором на основе биметаллического цианида DMC, поскольку температура реакции может изменяться в широких пределах, например от -20 до 150°C, и катализатор является более простым для использования, чем катализатор DMC, который требует сложного синтеза катализатора. Способ по настоящему изобретению может также давать гораздо более
15 высокий выход алкоксилорванного продукта по сравнению с использованием в качестве катализатора гидроксида щелочного металла или фтористого водорода в отсутствие содержащего бор соединения, по меньшей мере, с одной связью В-О.

Патент США US-A-4456697 описывает алкоксилорвание многих типов соединений, среди которых находятся первичные и вторичные спирты, в присутствии
20 фтористого водорода и алкоксида металла; иллюстрируется только использование первичных спиртов.

Патент США US-A-5034423 описывает получение полиолов простых полиэфиров из эпокси соединения в присутствии активного химически гидроксилсодержащего
25 соединения, борной кислоты, эпокси катализатора, такого как трифторид бора, и основной соли.

Заявка на Международный патент WO 03/044074 описывает получение полиолов простых полиэфиров из алкиленоксида в присутствии инициатора, который может
30 представлять собой соединение гидроксила, по меньшей мере, с одной гидроксигруппой, но предпочтительно представляет собой полиол, такой как глицерол, реакция катализируется посредством фтористого водорода и катализатора на основе биметаллического цианида, и необязательно, в присутствии сокатализатора, который может представлять собой, среди многих других, борную кислоту или триметилборат.
35 В Примере 2 глицерол взаимодействует с пропиленоксидом в присутствии фтористого водорода и триметилбората с последующим извлечением и с дополнительной реакцией с пропиленоксидом в присутствии катализатора на основе биметаллического цианида с получением полиола простого полиэфира со средневзвешенной молекулярной
40 массой 3000 г/моль.

Ожидающая совместного решения заявка PCT/EP04/051366, опубликованная после даты приоритета настоящей заявки как заявка на Международный патент WO 2005/005360, описывает в Сравнительном примере D получение этоксилата C_{14}/C_{15}
45 первичного спирта посредством этоксилирования композиции C_{14}/C_{15} первичного спирта в присутствии HF и триметилбората. В этой заявке нет примеров алкоксилорвания вторичных или третичных спиртов.

Сущность изобретения

В соответствии с настоящим изобретением предусматривается способ получения
50 алкоксилорванного спирта, включающий взаимодействие исходного моногидрокси спирта, выбранного из вторичных спиртов, третичных спиртов и их смесей, с алкиленоксидом в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предусматривается применение фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О, для алкоксилирования вторичных и третичных моногидрокси спиртов.

5 **Подробное описание изобретения**

Способ в соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения включает взаимодействие исходного моногидрокси спирта, выбранного из вторичных спиртов, третичных спиртов и их смесей с алкиленоксидом, в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О.

Хотя способ по настоящему изобретению дает определенные преимущества по сравнению с обычными способами алкоксилирования вторичных и третичных спиртов с точки зрения создания способа для непосредственного этоксилирования вторичных и третичных спиртов с получением продуктов этоксилированных спиртов, имеющих низкие уровни непрореагировавших остаточных спиртов и узкое распределение этоксилатов, способ по настоящему изобретению является также пригодным для алкоксилирования первичных моногидрокси спиртов.

Здесь соответствующие исходные спирты для использования при получении алкоксилированных спиртов включают в себя алканолы, такие как соединения с 1-30 атомами углерода.

Преимущество может также быть выражено, по причинам, как производительности способа, так и коммерческой ценности продукта, для спиртов, в частности алканолов, имеющих от 6 до 30, например от 9 до 30 атомов углерода, при этом C_9 - C_{24} спирты считаются более предпочтительными, а C_9 - C_{20} спирты считаются наиболее предпочтительными, включая их смеси, такие как смесь C_9 и C_{20} спиртов. В качестве общего правила спирты могут иметь структуру с разветвленной или прямой цепью в зависимости от предполагаемой области использования. В одном из вариантов осуществления существует дополнительное предпочтение для спиртовых реагентов, у которых более чем 50%, более предпочтительно, более чем 60%, а наиболее предпочтительно, более чем 70% молекул имеют линейную (с прямой цепью) структуру атомов углерода. В другом варианте осуществления существует дополнительное предпочтение для спиртовых реагентов, у которых более чем 50%, более предпочтительно, более чем 60%, а наиболее предпочтительно, более чем 70% молекул имеют разветвленную структуру атомов углерода.

Вторичный исходный спирт предпочтительно представляет собой алканол с одной гидроксильной группой, в частности, расположенной на 2, 3, 4, 5 или 6 атоме углерода, если нумеровать от конца самой длинной углеродной цепи. Алканол предпочтительно является линейным. Примеры вторичных спиртов, пригодных для использования здесь, включают в себя 2-ундеканол, 2-гексанол, 3-гексанол, 2-гептанол, 3-гептанол, 2-октанол, 3-октанол, 2-нонанол, 2-деканол, 4-деканол, 2-додеканол, 2-тетрадеканол, 2-гексадеканол и их смеси, в частности, из алканолов с одинаковым содержанием углерода, может использоваться 2,6,8-триметил-4-нонанол.

Третичный исходный спирт предпочтительно представляет собой алканол с 4-24, в частности, 9-20 атомами углерода, и может иметь формулу IV, $R^1(R^2)C(R^3)OH$, где каждый из R^1 , R^2 и R^3 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу из 1-20 атомов углерода. R^1 предпочтительно представляет собой алкил из 4-18 атомов углерода, который может быть линейным или иметь, по меньшей мере, одну метиловую или этиловую ветвь, в то время как R^2

и R³ предпочтительно представляют собой алкил из 1-8 атомов углерода, например метил, этил, пропил, изопропил, изобутил, бутил или гексил. Примеры третичных спиртов, пригодных для использования здесь, включают в себя гидроксированные в основном на окончании (в основном 2- и 3-) метилразветвленные C₉-C₂₀ парафины, происходящие из способа Фишера-Тропша.

Особенно предпочтительными исходными спиртами для использования в способе по настоящему изобретению являются вторичные спирты.

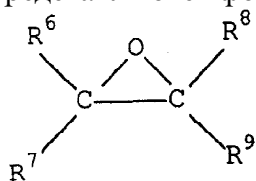
Смеси первичных и/или вторичных, и/или третичных спиртов также являются пригодными для использования здесь. Например, здесь могут использоваться смеси первичных и вторичных, и третичных спиртов. В качестве другого примера здесь могут использоваться смеси первичных и третичных спиртов.

Смеси спиртов, содержащие первичные и вторичные спирты, являются особенно пригодными для использования здесь.

Смеси спиртов, содержащие вторичные и третичные спирты, являются также особенно пригодными для использования здесь.

В частности, особенно пригодными для использования здесь являются продукты окисления, полученные из парафинов по Фишеру-Тропшу (которые могут включать в себя смеси первичных и вторичных спиртов).

Соответствующие реагенты алкиленоксида для использования здесь включают в себя реагент алкиленоксида (эпоксида), который содержит один или несколько вицинальных алкиленоксидов, в частности низших алкиленоксидов, а более конкретно таких, которые находятся в диапазоне от C₂ до C₄. В частности, алкиленоксиды представляются формулой (VII)



(VII)

где каждый из остатков R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ предпочтительно индивидуально выбирается из группы, состоящей из водорода и алкильных остатков, но может выбираться индивидуально из группы, состоящей из водорода, алкильных и гидроксиалкильных остатков, при условии, что в формуле VII имеется не более 2 гидроксиалкильных групп, например, одна, но предпочтительно, ни одной. Реагенты, которые включают в себя этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид, глицидол или их смеси, в частности такие, которые состоят по существу из этиленоксида и пропиленоксида, являются более предпочтительными. Алкиленоксидные реагенты, состоящие по существу из этиленоксида, рассматриваются как наиболее предпочтительные с точки зрения коммерческих возможностей осуществления способов алкоксилирования, а также с точки зрения получения продуктов, имеющих узкие распределения продуктов добавления этиленоксида.

Для получения настоящих композиций алкоксилатов реагент алкиленоксида и исходный спирт приводятся в контакт в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения.

Фтористый водород может добавляться как таковой или может образовываться на месте. Фтористый водород может образовываться на месте, например, посредством использования соединений, из которых фтористый водород может выделяться в условиях реакции. Фтористый водород может быть получен подкислением с минеральной кислотой, например серной кислотой, фторидов щелочноземельных

металлов, например дифторида кальция, стронция или бария. HF может образовываться на месте посредством добавления к реакционной смеси химически активного фторсодержащего соединения, которое образует HF в этой смеси, такого как смешанный ангидрид HF и органической или неорганической кислоты. Примеры таких соединений представляют собой ацилфториды, такие как алканоилфториды, например ацетилфторид, или арилкарбонилфториды, например бензоилфторид, или органические сульфонилфториды, такие как трифторметилсульфонилфторид, или сульфурил- или тионилфторид. Предпочтительно, в способ по настоящему изобретению фтористый водород добавляют как таковой; фтористый водород может добавляться как водный раствор HF, например, при концентрации 30-50% масс, но предпочтительно является безводным.

Фтористый водород присутствует в таком количестве, что он катализирует реакцию исходного спирта с одним или несколькими алкиленоксидами. Количество, необходимое для катализа реакции, зависит от других условий реакции, таких как используемый исходный спирт, присутствующий алкиленоксид, температура реакции, дополнительные соединения, которые присутствуют и которые могут взаимодействовать в качестве сокатализатора, и желаемый продукт. Как правило, фтористый водород будет присутствовать в количестве от 0,0005 до 10% масс, более предпочтительно, от 0,001 до 5% масс, более предпочтительно, от 0,002 до 1% масс, в частности, 0,05-0,5% масс, по отношению к общему количеству исходного спирта и алкиленоксида.

Присутствие борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О, в сочетании с фтористым водородом, как обнаружено, является особенно пригодным для катализа реакции спирта с алкиленоксидом.

Соответствующие борсодержащие соединения, содержащие, по меньшей мере, одну связь В-О, для использования здесь, включают в себя борную кислоту (H_3BO_3), ангидриды борной кислоты, алкилбораты и их смеси. Пригодные для использования соединения могут содержать 1-3 связи В-О, в частности 3 связи В-О, как в борной кислоте или триметилборате.

Борсодержащие соединения для использования здесь могут либо вводиться в способ как таковые, либо образовываться из их борорганического предшественника (предшественников) посредством гидролиза или алкоголиза на месте.

Примеры пригодных для использования ангидридов борной кислоты, для использования здесь, включают в себя метаборную кислоту (HBO_2), тетраборную кислоту ($H_2B_4O_7$) и оксид бора (B_2O_3).

Примеры алкилборатов, пригодных для использования здесь, включают в себя триметилборат, триэтилборат, трипропилборат, триизопропилборат, трибутилборат и сложный эфир борной кислоты, полученный из исходного (вторичного) спирта или его этоксилата; триметилборат является предпочтительным.

Является возможным получение соединений бора, имеющих, по меньшей мере, одну связь В-О, на месте. Например, соединение 9-борбицикло[3,3,1]нонан (BBN), которое не содержит никаких связей В-О, может использоваться для получения 9-метокси и/или 9-гидрокси BBN в контакте с метанолом или водой в реакционной смеси.

Предпочтительные борсодержащие соединения для использования выбирают из борной кислоты, ангидридов борной кислоты и их смесей.

Особенно предпочтительное борсодержащее соединение для использования в настоящем способе, в особенности, с точки зрения получения алкоксилированного

спирта с относительно низкими уровнями остаточного спирта и относительно узким распределением алкоксилата, представляет собой борную кислоту.

Борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, присутствует в таком количестве, что оно действует в качестве сокатализатора для реакции исходного спирта с одним или несколькими алкиленоксидами. Необходимое количество зависит от других условий реакции, таких как используемый исходный спирт, присутствующий алкиленоксид, температура реакции, другие соединения, которые присутствуют и которые могут взаимодействовать в качестве сокатализатора, и желаемый продукт. Как правило, борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, будет присутствовать в количестве от 0,0005 до 10% масс, более предпочтительно, от 0,001 до 5% масс, более предпочтительно, от 0,002 до 1% масс, в частности, от 0,05 до 0,5% масс, по отношению к общему количеству исходного спирта и алкиленоксида.

Массовое отношение указанного борсодержащего соединения у фтористому водороду обычно составляет от 100:1 до 1:100, предпочтительно, от 1:10 до 10:1, в частности, от 3:1 до 1:3.

Способ алкоксилрования может осуществляться при -20°C - 200°C , например, 0 - 200°C , но предпочтительно, при 50 - 130°C , или, в частности, при менее чем 70°C или 50°C , например, при 0 - 50°C , в частности, для уменьшения образования побочных продуктов.

В предпочтительных алкоксилрованных спиртах, получаемых посредством способа по настоящему изобретению, количество свободного спирта не больше чем 3%, более предпочтительно, не больше чем 1%, еще более предпочтительно, не больше чем 0,5% масс от алкоксилрованного спирта.

При окончании реакции, когда к спирту добавляется желаемое количество единиц алкиленоксида, реакция может быть остановлена посредством удаления HF и/или алкиленоксида. Кислота может удаляться адсорбцией, посредством ионного обмена с основной анионообменной смолой или посредством реакции, например посредством нейтрализации. Алкиленоксид может удаляться посредством выпаривания, в частности, при пониженном давлении, и в особенности, при менее чем 100°C , например при 40 - 80°C .

Примеры пригодных для использования ионообменных смол представляют собой слабо- или сильноосновные или анионообменные смолы для удаления анионов фтора; они могут находиться, по меньшей мере частично, в их хлоридной или гидроксильной форме. Примеры таких смол представляют собой смолы, которые продаются под торговым наименованием AMBERJET 4200 и AMBERLITE IRA 400. Продукт реакции может смешиваться с ионообменной смолой при загрузочной операции, а затем отделяться от нее, но предпочтительно, удаление осуществляется при непрерывной работе со смолой в колонне, через которую проходит продукт реакции.

Другой способ инактивирования HF заключается в нейтрализации. Она может осуществляться с помощью основания или соли сильного основания и слабой кислоты. Основание или соль могут быть неорганическими, в частности, представлять собой соединение, по меньшей мере, с некоторой растворимостью в реакционном продукте, такой, по меньшей мере, как 10 г/л. Нейтрализующий агент может представлять собой щелочной металл или карбонат, или бикарбонат аммония, такой как карбонат натрия или карбонат аммония, или соответствующий гидроксид, такой как гидроксид натрия; может использоваться газообразный аммиак.

Предпочтительно, нейтрализующий агент представляет собой органическое

соединение, такое как органический амин, по меньшей мере, с одним аминным атомом азота, например, с 1-3 такими атомами. Примеры пригодных для использования аминов представляют собой первичные, вторичные или третичные моно- или диамины. Органическая группа или группы, присоединенные к атому (атомам) азота амина, могут представлять собой необязательно замещенную алкильную группу из 1-10 атомов углерода, такую как метил, этил, бутил, гексила или октил, или ее гидроксилзамещенное производное, такое как гидроксиэтил, гидроксипропил или гидроксиизопропил, или ароматическую группу, такую как фенильная группа, необязательно замещенная, по меньшей мере, одним алкильным заместителем, например, из 1-6 атомов углерода, таким как метил, или инертным заместителем, таким как галоген, например хлор. Также могут использоваться гетероциклические азотистые основания, у которых кольцо содержит один или несколько атомов азота, как в пиридине или алкилпиридине. Предпочтительно, органический нейтрализующий агент представляет собой гидроксиалкиламин, в частности моноамин, с 1, 2 или 3 гидроксилалкильными группами, другая валентность (валентности) азота, если они существуют, заняты водородом или алкилом; гидроксилалкильные и алкильные группы содержат 1-6 атомов углерода, как в 2 гидроксипропиловых группах. Олигоалкиленгликоль амины также могут использоваться. Предпочтительные амины представляют собой диэтаноламин, триэтаноламин и соответствующие изопропанол амины.

Основное соединение может добавляться в количестве, нейтрализующем, по меньшей мере, половину HF, а предпочтительно, по меньшей мере, весь его. Другой тип агента для инактивирования HF представляет собой реагент, способный образовывать вместе с HF летучий фторид. Диоксид кремния представляет собой пример такого реагента, и он образует тетрафторид кремния, который может улетучиваться из алкоксилированного продукта на последующей стадии извлечения.

Удаление или инактивирование HF обычно осуществляют при температуре ниже 100°C, например, при 20-80°C, или, в частности, когда поддерживается температура ниже 40°C.

Удаление или инактивирование HF может осуществляться до или после любого удаления или извлечения для уменьшения содержания летучих продуктов, таких как непрореагировавший алкиленоксид, любых побочных продуктов, таких как 1,4-диоксан, и возможных непрореагировавших исходных спиртовых материалов. Удаление предпочтительно осуществляется при пониженном давлении и может происходить при температуре ниже 150°C, предпочтительно, ниже 100°C, например, при 40-70°C; преимущественно, удаление летучих продуктов облегчается прохождением такого инертного газа, как азот, через продукт реакции. Когда удаление HF осуществляется до извлечения, любое основание, используемое для нейтрализации HF, предпочтительно является неорганическим или может иметь гораздо более высокую летучесть [например, с температурой кипения при атмосферном давлении ниже 100°C, или представлять собой амин, содержащий менее чем 6 атомов углерода], чем когда извлечение осуществляется до удаления HF. В последнем случае любое основание предпочтительно является неорганическим или имеет низкую летучесть [например, имеет температуру кипения при атмосферном давлении выше 150°C или представляет собой амин, содержащий более чем 12 атомов углерода]. С помощью этих средств, в последнем случае, извлечение поможет удалить следы остаточного летучего основания. Предпочтительно, извлечение осуществляется до удаления HF посредством добавления амина с низкой летучестью, как описывается

выше, или нелетучего амина.

После извлечения и удаления HF алкоксилированный продукт может быть готов для использования, как есть, например, в детергентах, или может дополнительно очищаться, например, для отделения непрореагировавшего спирта, фторидных солей и/или для улучшения его цвета перед использованием.

Настоящее изобретение будет далее иллюстрироваться посредством следующих далее примеров, однако, без ограничения настоящего изобретения этими конкретными вариантами осуществления.

Примеры

Пример 1. Этоксילирование вторичного спирта 2-ундеканола

В тefлоновую колбу, снабженную магнитной мешалкой и погруженную в (водяную) охлаждающую баню, загружают 2-ундеканол (58 ммоль, 10 г), борную кислоту (50 мг) и фтористый водород (50 мг). Этиленоксид добавляют в газовой фазе при атмосферном давлении, при такой скорости, чтобы температура не превышала 50°C. Примерно через 3 часа расходуется 15,8 г этиленоксида (358 ммоль), что соответствует уровню этоксילирования 6,2 (по потреблению), а затем продукт обрабатывают примерно 50 мг диэтанолamina. Выход этоксилированного 2-ундеканола составляет 0,316 кг ЕО/на г HF.

Измерение среднего количества молей этиленоксида на моль 2-ундеканола, распределение этоксилатов и остаточный свободный спирт осуществляют с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Методика этих измерений включает в себя дериватизацию этоксилированного спирта с использованием 4-нитробензоилхлорида. Затем продукт анализируют посредством высокоэффективной жидкостной хроматографии с градиентным элюированием, используя стационарную фазу Polygosil Amino с подвижной фазой изогексан/этилацетат/ацетонитрил. Детектирование осуществляют посредством ультрафиолетового поглощения. Количественное определение происходит посредством методики внутренней нормировки. Результаты распределения этоксилата и остаточного свободного спирта показаны в таблице, ниже, и приводятся в массовых процентах (% m/m = % масс/масс).

Пример 2. Этоксילирование вторичного спирта 2-ундеканола

Этоксילирование 2-ундеканола осуществляют с использованием способа Примера 1, за исключением того, что температуру реакции поддерживают при 70°C. Измерение среднего количества молей этиленоксида на моль 2-ундеканола, распределение этоксилата и содержание остаточного свободного спирта осуществляют с использованием таких же методик, как используются в Примере 1. Результаты показаны в таблице, ниже.

Пример 3. Этоксילирование вторичного спирта 2-ундеканола

Этоксילирование 2-ундеканола осуществляют с использованием способа Примера 1, за исключением того, что температуру реакции поддерживают при 130°C. Измерение среднего количества молей этиленоксида на моль 2-ундеканола, распределение этоксилата и содержание остаточного свободного спирта осуществляют с использованием таких же методик, как используются в Примере 1. Результаты показаны в таблице, ниже.

Пример 4 (Сравнительный)

Катализируемое гидроксидом калия этоксילирование вторичного спирта 2-ундеканола

2-Ундеканол (10,0 г) и 0,2 г гидроксида калия перемешивают при 130°C. Затем

добавляют 3 мл толуола и удаляют посредством извлечения с помощью азота (для удаления воды). В оставшийся раствор (9,9 г) при атмосферном давлении дозируют ЕО и прекращают это после потребления 16,7 г ЕО. После охлаждения смесь нейтрализуют уксусной кислотой. Выход этоксилированных 2-ундеканолов равен 0,083 кг ЕО/г КОН.

Средние количества молей ЕО на молекулу, распределение этоксилата и уровень свободного спирта измеряют с использованием таких же способов, как используются в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 1, ниже.

		Таблица			
Пример №	Пр.1	Пр.2	Пр.3	Пр.4 (сравн.)	
Среднее число этоксилирования (моль/моль)	5,9	6,7	6,2	6,0	
Распределение этоксилата R-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) _k -OH:					
k=0, Остаточный свободный спирт (% масс)	1,1	0,7	0,5	5,2	
k=1 (% масс)	2,5	1,4	1,5	3,1	
k=2 (% масс)	4,5	3,0	3,6	4,2	
k=3 (% масс)	8,6	5,1	6,5	6,3	
k=4 (% масс)	10,1	7,8	9,3	7,5	
k=5 (% масс)	11,0	10,4	11,7	8,1	
k=6 (% масс)	10,0	11,0	12,4	7,9	
k=7 (% масс)	9,6	12,0	12,8	7,4	
k=8 (% масс)	8,3	9,7	9,2	6,8	
k=9 (% масс)	8,1	10,0	8,7	6,0	
k=10 (% масс)	7,5	7,1	6,8	5,7	
k=11 (% масс)	5,0	5,5	4,8	5,1	
k=12 (% масс)	4,3	4,3	3,5	4,7	
k=13 (% масс)	3,1	3,4	2,5	4,0	
k=14 (% масс)	2,1	2,5	2,3	3,5	
k=15 (% масс)	1,6	2,0	1,5	3,0	
k=16 (% масс)	1,4	1,2	1,0	2,5	
k=17 (% масс)	1,4	1,1	0,6	2,1	
k=18 (% масс)	nd	1,1	0,5	1,7	
k=19 (% масс)	nd	0,4	0,4	1,3	
k=20 (% масс)	nd	0,3	nd	1,0	
k=21 (% масс)	nd	nd	nd	0,7	
k=22 (% масс)	nd	nd	nd	0,7	
k=23 (% масс)	nd	nd	nd	0,7	
k=24 (% масс)	nd	nd	nd	0,4	
k=25 (% масс)	nd	nd	nd	0,3	
nd = не определено					

Из таблицы ясно можно увидеть, что этоксилированные вторичные спирты, полученные с использованием катализатора HF/борная кислота, имеют значительно пониженные уровни свободного спирта (k=0) и относительно узкие распределения этоксилата (то есть, распределения в виде пика), по сравнению с этоксилированным вторичным спиртом, полученным с использованием обычного катализатора этоксилирования гидроксида калия.

Пример 5-7

Пропиленоксид (4 г) добавляют к эквимольной смеси трет-бутанола (0,2 моль, 14,8 г), изо-пропанола (12,0 г, 0,2 моль) и этанола (0,2 моль, 9,2 г). Затем добавляют 0,1 мл триметилбората и 0,3 мл 48% водного раствора HF. Реакция начинается сразу же. После расходования пропиленоксида (± 30 мин) смесь анализируют с помощью ГЖХ,

которая показывает смесь, содержащую монопропоксилированные производные трет-бутанола, изопропанола и этанола.

Примеры 8-10

5 Этиленоксид барботируют через эквимольную смесь трет-бутанола (0,2 моль, 14,8 г), изопропанола (12,0 г, 0,2 моль) и этанола (0,2 моль, 9,2 г), содержащую 0,1 мл триметилбората и 0,3 мл 48% водного раствора HF. Температуру поддерживают ниже 30°C. Через ±10 минут реакцию останавливают, и смесь анализируют с помощью ГЖХ, которая показывает смесь, содержащую моноэтоксилированные производные
10 трет-бутанола, изопропанола и этанола.

Формула изобретения

1. Способ получения алкоксилированного спирта, включающий в себя взаимодействие исходного моногидроксиспирта, выбранного из вторичных спиртов, третичных спиртов и их смесей с алкиленоксидом, в присутствии фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О.
15
2. Способ по п.1, в котором борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, выбирается из борной кислоты, ангидридов борной кислоты, сложных боратных эфиров и их смесей.
20
3. Способ по п.2, в котором борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, выбирается из борной кислоты, ангидридов борной кислоты и их смесей.
4. Способ по п.3, в котором борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, представляет собой борную кислоту.
25
5. Способ по п.1 или 2, в котором борсодержащее соединение, содержащее, по меньшей мере, одну связь В-О, представляет собой триметилборат.
6. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором алкиленоксид выбирается из этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида, глицидола и их смесей.
30
7. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором алкиленоксид представляет собой этиленоксид.
8. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором способ осуществляют при температуре в пределах от 0 до 200°C, предпочтительно от 50 до 130°C.
9. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором исходный спирт представляет собой вторичный моногидроксиалканол.
35
10. Применение фтористого водорода и борсодержащего соединения, содержащего, по меньшей мере, одну связь В-О, для алкоксилирования исходного моногидроксиспирта, выбранного из вторичных спиртов, третичных спиртов и их смесей.
40

45

50