



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113600097 B

(45) 授权公告日 2023.02.14

(21) 申请号 202110824766.1

DE 3641871 A1,1988.06.09

(22) 申请日 2021.07.21

WO 9006912 A1,1990.06.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113600097 A

CA 2005568 A1,1990.06.15

JP H07179888 A,1995.07.18

US 5744063 A,1998.04.28

(43) 申请公布日 2021.11.05

CN 107056640 A,2017.08.18

CN 112300131 A,2021.02.02

(73) 专利权人 上海发凯化工有限公司
地址 201505 上海市金山区亭林镇林宝路
318号

M.Sikirić等人.Effect of the spacer length on the association and adsorption behavior of dissymmetric gemini surfactants.《Journal of Colloid and Interface Science》.2005,

(72) 发明人 张高飞 张威 王丰收 刘兵
司丽丽 李蕊

Yuhai Sun. Adsorption of dissymmetric cationic gemini surfactants at silica/water interface.《Surface Science》.2007, J.Zhang等.A dissymmetric bis-quaternary ammonium salt gemini surfactant as effective inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid.《Progress in organic coatings》.2012, (续)

(74) 专利代理机构 上海申浩律师事务所 31280
专利代理师 冀海英

审查员 董晓静

(51) Int.Cl.

C09K 23/32 (2022.01)

C09K 23/38 (2022.01)

C09K 23/22 (2022.01)

C07F 9/09 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(56) 对比文件

CN 101365767 A,2009.02.11

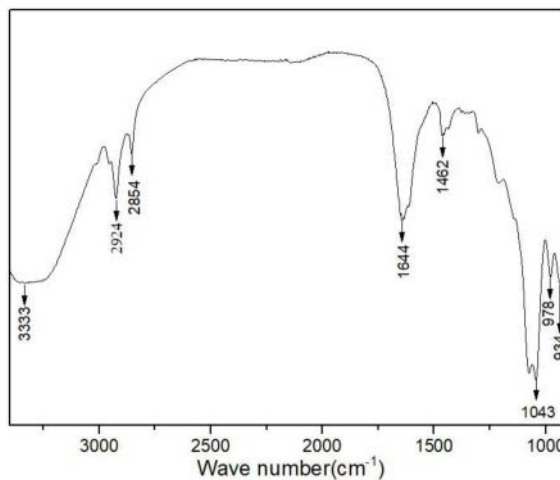
US 2003186834 A1,2003.10.02

(54) 发明名称

一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,包括以下步骤:第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成;第二步,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成;第三步,烷基化反应:本发明用有机碱替代无机碱,烷基化时3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵不易水解,用3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液直接反应得到的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶性好,对金属的缓蚀性能更优异,所用原料安全环保,反应工艺简单,产率和原子利用率高,适合工业化大规模生产,符合当今防腐蚀技术的绿色发展方向,有力推动了我国防腐蚀技术的发展与创新。



CN 113600097 B

[接上页]

(56) 对比文件

qun Xu等人.Synthesis and properties

of dissymmetric gemini surfactants.《J.

Surfact. Deterg.》.2010,

1. 一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

在氮气保护下,将 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、磷酸混合,在真空负压为1500~30000Pa的条件下,升温至100~200℃,反应2~10h,再加入 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸,梯度升温至130~250℃,反应1~8h,然后升温至220~250℃进行环化反应,直至无水蒸出为止,得到不对称双子咪唑啉中间体;

所述磷酸占 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸和磷酸总质量的质量百分比为0.01~1%;

所述 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸和有机多胺的摩尔比为(0.9~1.1):(0.9~1.1):(0.3~1.5);

所述有机多胺为二乙烯三胺;

所述 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸为油酸、亚油酸、肉豆蔻酸、月桂酸中的一种;

所述 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸为月桂酸、正癸酸、正辛酸中的一种;

所述 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸与所述 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸不同时为同一种脂肪酸;

所述第一步中,梯度升温是以5~25℃/h升温速率梯度升温;

第二步,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

将磷酸二氢铵溶于水中,磷酸二氢铵与水的质量比为1:(5~20),搅拌升温至60~100℃,在冷凝回流条件下,再滴加环氧氯丙烷反应1~6h,得到透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液;

所述磷酸二氢铵和环氧氯丙烷的摩尔比为(1~2):1;

第三步,烷基化反应:

在第二步的透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液中加入第一步得到的不对称双子咪唑啉中间体、有机碱,搅拌升温至50~95℃,反应1~10h,得到不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂;

所述不对称双子咪唑啉中间体、3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵、有机碱的摩尔比为1:(1.1~3):(0.5~3);

所述有机碱为氨水、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。

2. 根据权利要求1所述的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征在于,所述第一步中,不对称双子咪唑啉中间体的酸值为0.2~3mg KOH/g。

3. 根据权利要求1所述的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征在于,所述第一步中,磷酸占 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸和磷酸总质量的质量百分比为0.2%。

4. 根据权利要求1所述的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征在于,所述第一步中, $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸和有机多胺的摩尔比为1:1:(1.01~1.1)。

5. 根据权利要求1所述的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征在于,所述第二步中,磷酸二氢铵和环氧氯丙烷的摩尔比为(1.1~1.2):1。

6. 根据权利要求1所述的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,其特征

在于,所述第三步中,不对称双咪唑啉中间体、3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵、有机碱的摩尔比为1:(1.1~3):(1.1~2)。

一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于表面活性剂技术领域,具体涉及一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法。

背景技术

[0002] 金属腐蚀是使设备寿命减短,导致生产停运和环境污染的主要原因之一。实践证明在各种金属腐蚀的防护方法中,使用缓蚀剂是工艺简便、成本低廉,适用性强的一种方法,它已广泛应用于石油和天然气的开采炼制、机械、化工和能源等行业。咪唑啉环为五元环,其中两个氮原子和磷原子可以提供孤电子对与铁原子的空轨道形成配位键,从而增强缓蚀剂分子与金属之间的吸附能力,使咪唑啉表面活性剂分子稳定的吸附在金属表面,对于碳钢、黄铜、铝、铝合金等均具有优良的缓蚀性能。咪唑啉类缓蚀剂已大规模大范围使用,但同样存在水溶性较差、防护周期短等问题。

[0003] 咪唑啉双子表面活性剂分为对称型和不对称型,对称型咪唑啉双子表面活性剂由于合成工艺相对简单,容易制备,研究的较多。不对称型双季铵盐分子结构中两个疏水基不同,分别为杂环和烷基链或者是两个不同长度的烷基链,与对称型双季铵盐相比,由于其特殊的结构而具有更优良的性能,特别是在金属腐蚀领域显现良好的缓蚀性能。但是合成工艺复杂一些,还处于起步阶段,现有研究报道的合成方法原材料毒性大、物料浪费严重、环保性差、严重缺乏经济性,无法大规模工业化。

[0004] 公开号为CN112047886A的专利申请采用油酸和胺合成了油酸咪唑啉。公开号为CN111995578A的专利申请用油酸与二乙烯三胺反应,合成了单环咪唑啉中间体,再与二氯乙烷混合,进行联结反应,得到双子咪唑啉中间体。这类咪唑啉缓蚀剂一般水溶性较差,应用范围有限。

发明内容

[0005] 针对现有技术中咪唑啉类表面活性剂存在的水溶性较差、金属缓蚀防护周期短,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵重结晶提纯时周期很长,需要用到大量有机溶剂等技术问题,本发明的目的是提供一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,工艺简单,不用有机溶剂,产品不含有机碱。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 本发明的第一方面提供了一种不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0009] 在氮气保护下,将 $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、磷酸混合,在真空负压为1500~30000Pa(优选为13000~20000Pa)的条件下,升温至100~200℃(优选为140℃),反应2~10h(优选为2~3h),再加入 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸,梯度升温至130~250℃(优选为160~180℃,更优选170℃),反应1~8h(优选为3~4h),然后升温至220~250℃进行环化反应,直至无

水蒸出为止,得到不对称双子咪唑啉中间体;

[0010] 所述磷酸占 $C_8\sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸和磷酸总质量的质量百分比为0.01~1%;

[0011] 所述 $C_8\sim C_{18}$ 脂肪酸、 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸和有机多胺的摩尔比为(0.9~1.1):(0.9~1.1):(0.3~1.5);

[0012] 所述有机多胺为二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺中的至少一种;

[0013] 所述 $C_8\sim C_{18}$ 脂肪酸为油酸、亚油酸、肉豆蔻酸、月桂酸中的一种;

[0014] 所述 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸为月桂酸、正癸酸、正辛酸中的一种;

[0015] 所述 $C_8\sim C_{18}$ 脂肪酸与所述 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸不同时为同一种脂肪酸;

[0016] 第二步,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0017] 将磷酸二氢铵溶于水中,磷酸二氢铵与水的质量比为1:(5~20)(优选为1:(5~12)),搅拌升温至60~100℃(优选为75~85℃),在冷凝回流条件下,再滴加环氧氯丙烷反应1~6h(优选为3~5h),得到透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液;

[0018] 所述磷酸二氢铵和环氧氯丙烷的摩尔比为(1~2):1;

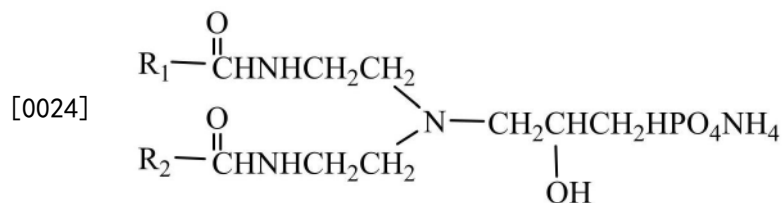
[0019] 第三步,烷基化反应:

[0020] 在第二步的透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液中加入第一步得到的不对称双子咪唑啉中间体、有机碱,搅拌升温至50~95℃,反应1~10h(优选为3~5h),得到不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂;

[0021] 所述不对称双子咪唑啉中间体、3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵、有机碱的摩尔比为1:(1.1~3):(0.5~3);

[0022] 所述有机碱为氨水、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。

[0023] 所述不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的主要成分结构式如下:



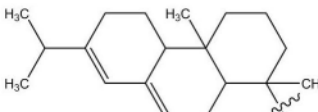
[0025] 其中, R_1 为 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸烷基基团, R_2 为 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸烷基基团;

[0026] 所述 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸烷基基团为以下基团的一种:

[0027] 油酸烷基基团: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$

[0028] 亚油酸烷基基团: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$

[0029] 松香酸烷基基团:



[0030] 饱和脂肪酸基团: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$ 。

[0031] 所述第一步中,不对称双子咪唑啉中间体的酸值为0.2~3mg KOH/g,优选为0.5~2.6mg KOH/g。

[0032] 所述第一步中,梯度升温是以5~25℃/h升温速率梯度升温。

[0033] 所述第一步中,磷酸占 $C_8\sim C_{18}$ 脂肪酸、有机多胺、 $C_{12}\sim C_{18}$ 脂肪酸和磷酸总质量的质量百分比为0.2%。

[0034] 所述第一步中, $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸和有机多胺的摩尔比为 1:1:(1.01~1.1)。

[0035] 所述第一步中, 有机多胺为二乙烯三胺。

[0036] 所述第二步中, 磷酸二氢铵和环氧氯丙烷的摩尔比为 (1.1~1.2):1。

[0037] 所述第三步中, 不对称双子咪唑啉中间体、3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵、有机碱的摩尔比为 1:(1.1~3):(1.1~2)。

[0038] 由于采用上述技术方案, 本发明具有以下优点和有益效果:

[0039] 本发明用有机碱替代无机碱, 烷基化时 3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵不易水解, 用 3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液直接反应得到的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶性好, 对金属的缓蚀性能更优异, 所用原料安全环保, 反应工艺简单, 产率和原子利用率高, 适合工业化大规模生产, 符合当今防腐蚀技术的绿色发展方向, 有力推动了我国防腐蚀技术的发展与创新。

附图说明

[0040] 图1为本发明实施例1制备的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的红外谱图。

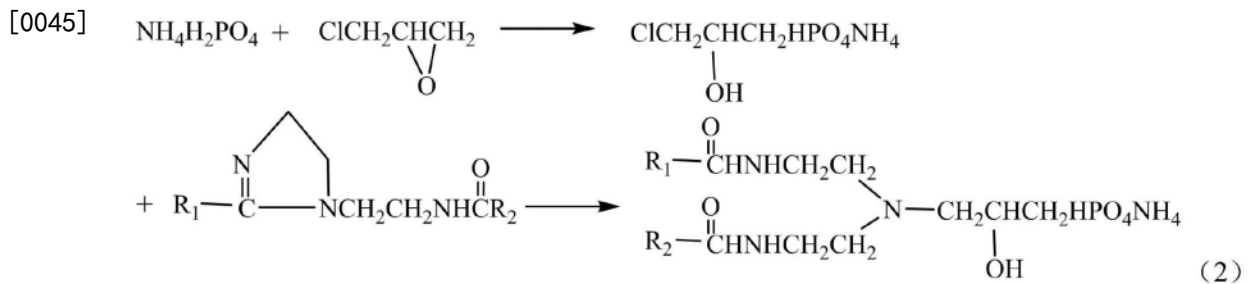
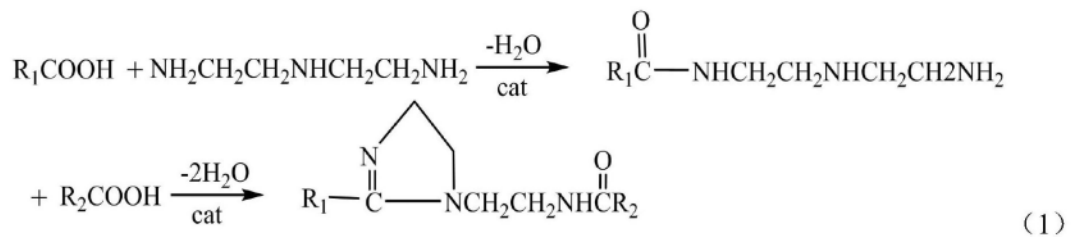
具体实施方式

[0041] 为了更清楚地说明本发明, 下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解, 下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的, 不应以此限制本发明的保护范围。

[0042] 本发明实施例中所用的脂肪酸、二乙烯三胺、磷酸二氢铵均为AR, 购自上海泰坦科技股份有限公司; 磷酸二氢铵、环氧氯丙烷均为AR, 购自国药集团化学试剂有限公司; 碳钢片, A_3 , 扬州科力环保设备有限公司。

[0043] 实施例1

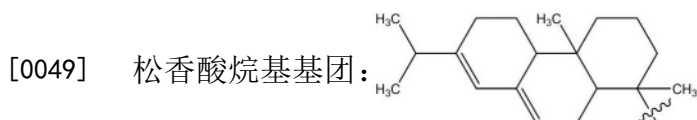
[0044] 以二乙烯三胺为例, 本发明的合成路线如下:



[0046] 其中, R_1 为 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸烷基基团, R_2 为 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸烷基基团。

[0047] 油酸烷基基团: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7$

[0048] 亚油酸烷基基团: $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7$



[0050] 饱和脂肪酸基团: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$ 。

[0051] 第一步, 不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0052] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中, 加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克), 在搅拌和氮气保护条件下, 加入油酸(1摩尔、282.5克) 和 磷酸1.2克, 开动真空泵调节反应体系真空负压为13000pa, 升温至140℃, 反应3h, 再加入月桂酸(1摩尔、200.3克), 20℃/h梯度升温至170℃反应4h, 然后升温至250℃进行环 化 反应, 直至4h后无水蒸出为止, 降温至80℃, 得到油酸月桂酸基咪唑啉中间体532.7克, 测 定酸值为2.6mg KOH/g。

[0053] 第二步, 3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0054] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中, 将磷酸二氢铵(0.36摩尔、 41.4 克)溶于269.1克水, 搅拌升温至85℃, 在冷凝回流状态下, 再加入环氧氯丙烷(0.3摩 尔、 27.8克)反应3小时, 测定溶液中环氧氯丙烷转化率为99.7%, 得到透明3-氯-2羟基丙 磷酸 酯铵水溶液。

[0055] 第三步, 烷基化反应:

[0056] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.3摩尔)水溶液中加入第一步制备 的油 酸月桂酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、79.8克)和质量浓度为28%的氨水(0.3摩尔、 37.5 克), 搅拌升温至85℃, 反应4h, 得到不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活 性剂 水溶液, 油酸月桂酸基咪唑啉中间体的转化率为95.1%。

[0057] 不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的红外光谱如图1所示, 其 中 2924cm^{-1} 附近为C-H的振动吸收峰; 2854cm^{-1} 处附近为 CH_2 中C-H键的对称伸缩振动; 1644cm^{-1} 附近的吸收峰为C=O特征吸收峰; 1462cm^{-1} 处附近为 CH_2 中C-H键的对称伸缩振 动; 1043cm^{-1} 附近为羟基的特征吸收峰; 934cm^{-1} 附近为P-O-C弯曲振动吸收峰。官能团特 征与 产物结构相符, 表明成功合成了不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂。

[0058] 实施例2

[0059] 第一步, 不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0060] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中, 加入 二乙 烯三胺(1.03摩尔、106.3克), 在搅拌和氮气保护条件下, 加入油酸(1摩尔、282.5克) 和 磷酸1.1克, 开动真空泵调节反应体系真空负压为15000pa, 升温至140℃, 反应3h, 再加 入正癸酸(1摩尔、172.3克), 20℃/h梯度升温至170℃反应4h, 升温至240℃进行环化反 应, 直至4h后无水蒸出为止, 降温至80℃, 得到油酸癸酸基咪唑啉中间体504.5克, 测定 酸值为 2.2mg KOH/g。

[0061] 第二步, 3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0062] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中, 将磷酸二氢铵(0.36摩尔、 41.4 克)溶于302.8克水, 搅拌升温至80℃, 在冷凝回流状态下, 再加入环氧氯丙烷(0.3摩 尔、 27.8克)反应3.5小时, 测定环氧氯丙烷转化率为99.1%, 得到透明3-氯-2羟基丙磷酸 酯铵 水溶液。

[0063] 第三步,烷基化反应:

[0064] 向第二步制备的透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵(0.3摩尔)水溶液中加入第一步制备的油酸癸酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、75.6克)和单乙醇胺(0.3摩尔、18.3克),搅拌升温至80℃,反应4h,得到不对称油酸癸酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为95.2%。

[0065] 实施例3

[0066] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0067] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.03摩尔、106.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入油酸(1摩尔、282.5克)和磷酸1.1克,开动真空泵调节反应体系真空负压为20000pa,升温至140℃,反应3h,再加入正辛酸(1摩尔、144.2克),20℃/h梯度升温至170℃反应3h,然后升温至230℃进行环化反应,直至4h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到油酸辛酸基咪唑啉中间体476.2克,测定酸值为2.3mg KOH/g。

[0068] 第二步,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0069] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.36摩尔、41.4克)溶于344.1克水,搅拌升温至75℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.3摩尔、27.8克)反应4小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.8%,得到透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0070] 第三步,烷基化反应:

[0071] 向第二步制备的透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵(0.3摩尔)水溶液中加入第一步制备的油酸辛酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、71.4克)和三乙醇胺(0.3摩尔、44.8克),搅拌升温至75℃,反应4h,得到不对称油酸辛酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为94.8%。

[0072] 实施例4

[0073] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0074] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入亚油酸(1摩尔、280.4克)和磷酸1.2克,开动真空泵调节反应体系真空负压为13000pa,升温至140℃,反应3h,再加入月桂酸(1摩尔、200.3克),20℃/h梯度升温至170℃反应4h,然后升温至250℃进行环化反应,直至4h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到亚油酸月桂酸基咪唑啉中间体530.3克,测定酸值为2.3mg KOH/g。

[0075] 第二步,3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0076] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.33摩尔、38.0克)溶于262.1克水,搅拌升温至85℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.3摩尔、27.8克)反应3.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为99.2%,得到透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0077] 第三步,烷基化反应:

[0078] 向第二步制备的透明3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵(0.3摩尔)水溶液中加入第一步制备的亚油酸月桂酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、79.5克)和质量浓度为28%的氨水(0.3摩尔、

37.5克),搅拌升温至85℃,反应4h,得到不对称亚油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为95.6%。

[0079] 实施例5

[0080] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0081] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入亚油酸(1摩尔、280.4克)和磷酸1.1克,开动真空泵调节反应体系真空负压为15000pa,升温至140℃,反应3h,再加入正癸酸(1摩尔、172.3克),20℃/h梯度升温至170℃反应4h,然后升温至240℃进行环化反应,直至4h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到亚油酸癸酸基咪唑啉中间体502.5克,测定酸值为1.6mg KOH/g。

[0082] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0083] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.33摩尔、38.0克)溶于262.1克水,搅拌升温至80℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.3摩尔、27.8克)反应3.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.5%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0084] 第三步,烷基化反应:

[0085] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.3摩尔)水溶液中加入第一步制备的亚油酸癸酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、75.3克)和单乙醇胺(0.3摩尔、18.3克),搅拌升温至80℃,反应4h,得到不对称亚油酸癸酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为95.8%。

[0086] 实施例6

[0087] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0088] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入亚油酸(1摩尔、280.4克)和磷酸1.1克,开动真空泵调节反应体系真空负压为20000pa,升温至140℃,反应3h,再加入正辛酸(1摩尔、144.2克),20℃/h梯度升温至170℃反应4h,然后升温至240℃进行环化反应,直至4h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到亚油酸辛酸基咪唑啉中间体474.8克,测定酸值为1.2mg KOH/g。

[0089] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0090] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.25摩尔、28.5克)溶于285.9克水,搅拌升温至75℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.225摩尔、20.8克)反应4小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.3%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0091] 第三步,烷基化反应:

[0092] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.225摩尔)水溶液中加入第一步制备的亚油酸辛酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、71.1克)和三乙醇胺(0.225摩尔、33.6克),搅拌升温至75℃,反应5h,得到不对称亚油酸辛酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为96.3%。

[0093] 实施例7

[0094] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0095] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入肉豆蔻酸(1摩尔、228.4克)和磷酸1.0克,开动真空泵调节反应体系真空负压为15000pa,升温至140℃,反应3h,再加入正癸酸(1摩尔、172.3克),20℃/h梯度升温至170℃反应4h,然后升温至230℃进行环化反应,直至4h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到肉豆蔻酸癸酸基咪唑啉中间体 450.3克,测定酸值为1.5mg KOH/g。

[0096] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0097] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.25摩尔、28.5克)溶于211.1克水,搅拌升温至80℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.225摩尔、20.8克)反应3.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为99.2%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0098] 第三步,烷基化反应:

[0099] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.225摩尔)水溶液中加入第一步制备的肉豆蔻酸癸酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、67.5克)和质量浓度为28%的氨水(0.225摩尔、28.2克),搅拌升温至80℃,反应4h,得到不对称肉豆蔻酸癸酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为97.0%。

[0100] 实施例8

[0101] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0102] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入肉豆蔻酸(1摩尔、228.4克)和磷酸1.0克,开动真空泵调节反应体系真空负压为20000pa,升温至140℃,反应3h,再加入正辛酸(1摩尔、144.2克),20℃/h梯度升温至170℃反应4h,然后升温至230℃进行环化反应,直至3.5h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到肉豆蔻酸辛酸基咪唑啉中间体 422.6克,测定酸值为0.98mg KOH/g。

[0103] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0104] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.25摩尔、28.5克)溶于234.5克水,搅拌升温至75℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.225摩尔、20.8克)反应4.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.7%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0105] 第三步,烷基化反应:

[0106] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.225摩尔)水溶液中加入第一步制备的肉豆蔻酸辛酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、63.3克)和单乙醇胺(0.225摩尔、13.7克),搅拌升温至75℃,反应5h,得到不对称肉豆蔻酸辛酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为97.4%。

[0107] 实施例9

[0108] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0109] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入月桂酸(1摩尔、228.4

克) 和磷酸1.0克,开动真空泵调节反应体系真空负压为15000pa,升温至140℃,反应2h,再加入正癸酸(1摩尔、172.3克),20℃/h梯度升温至170℃反应3h,然后升温至220℃进行环化反应,直至3h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到月桂酸癸酸基咪唑啉中间体422.3克,测定酸值为0.73mg KOH/g。

[0110] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0111] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.224摩尔、25.8克)溶于194.0克水,搅拌升温至80℃,在冷凝回流状态下,再加入环氧氯丙烷(0.195摩尔、18.0克)反应3.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.9%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0112] 第三步,烷基化反应:

[0113] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.195摩尔)水溶液中加入第一步制备的月桂酸癸酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、63.3克)和单乙醇胺(0.194摩尔、6.8克),搅拌升温至80℃,反应5h,得到不对称月桂酸癸酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为97.0%。

[0114] 实施例10

[0115] 第一步,不对称双子咪唑啉中间体的合成:

[0116] 在装有电动搅拌器、温度计、氮气导入管及减压蒸馏装置的1升四口烧瓶中,加入二乙 烯三胺(1.05摩尔、108.3克),在搅拌和氮气保护条件下,加入月桂酸(1摩尔、228.4克)和磷酸1.0克,开动真空泵调节反应体系真空负压为20000pa,升温至140℃,反应2h,再加入正辛酸(1摩尔、144.2克),20℃/h梯度升温至170℃反应3h,然后升温至220℃进行环化反应,直至2h后无水蒸出为止,降温至80℃,得到月桂酸辛酸基咪唑啉中间体394.3克,测定酸值为0.58mg KOH/g。

[0117] 第二步,3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液的合成:

[0118] 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管的1升四口瓶中,将磷酸二氢铵(0.224摩尔、25.8克)溶于245.1克水,搅拌升温至75℃,在冷凝回流状态下,再加入(0.195摩尔、18.0克)环氧氯丙烷反应4.5小时,测定环氧氯丙烷转化率为98.5%,得到透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵水溶液。

[0119] 第三步,烷基化反应:

[0120] 向第二步制备的透明3-氯-2羟基丙磷酸酯铵(0.195摩尔)水溶液中加入第一步制备的月桂酸辛酸基咪唑啉中间体(0.15摩尔、59.1克)和三乙醇胺(0.194摩尔、29.1克),搅拌升温至75℃,反应5h,得到不对称月桂酸辛酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶液,咪唑啉中间体转化率为97.4%。

[0121] 对比例1

[0122] 烷基化时以氢氧化钠为催化剂,作为对比例,其他同实施例1。

[0123] 对比例2

[0124] 烷基化时用3-氯-2基丙磺酸盐代替3-氯-2羟基丙磷酸酯铵,其他同实施例1。

[0125] 实施例11

[0126] 不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂缓蚀性能测试

[0127] 采用静态失重测试不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂在酸性体系中缓蚀性

能,实验方法如下:

[0128] 将A₃碳钢试片(规格为50mm×25mm×2mm,表面积28cm²)分别浸入缓蚀剂浓度为100mg/L、200mg/L、300mg/L、400mg/L和500mg/L的质量分数为4%的盐酸水溶液500mL中,静置4h后取出,洗净后干燥,称重,计算缓蚀率。

[0129] 90℃时,如表1所示,表1是实施例1制备的不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的浓度与缓蚀率的关系。随着不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂浓度的增大,缓蚀率逐渐提高,浓度增大至300mg/L,对A₃碳钢片缓蚀率为93.4%,对碳钢较好的缓蚀作用。对比例1烷基化时以氢氧化钠为催化剂,其他同实施例1合成了不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐,缓蚀性能明显要比用氨水作催化剂的实施例1差。对比例2烷基化时用3-氯-2-羟基丙磺酸盐代替3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵,其他同实施例1,合成了不对称油酸月桂酸基双子咪唑啉磷酸酯盐,在酸性体系中对A₃碳钢片缓蚀率较差。

[0130] 本发明提供的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂,本发明用有机碱替代无机碱,烷基化时3-氯-2-羟基丙磷酸酯铵不易水解,得到的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂水溶性好,对金属的缓蚀性能更优异,所用原料安全环保,反应工艺简单,产率和原子利用率高,适合工业化大规模生产,符合当今防腐蚀技术的绿色发展方向,有力推动了我国防腐蚀技术的发展与创新。

[0131] 表1缓蚀性能测试

	表活浓度	η ₁ , 实施例 1	η ₂ , 实施例 2	η ₃ , 对比例 1	η ₃ , 对比例 2
	wt%	%	%	%	%
	0	/	/	/	/
[0132]	0.1	85.5	83.4	80.5	65.0
	0.2	89.8	87.4	85.2	74.6
	0.3	93.4	90.8	87.4	77.6
	0.4	91.6	90.1	86.5	76.5
	0.5	90.5	89.6	86.0	76.2

[0133] 对以上实施例得到的表面活性剂进行了性能测试,结果如表2所示。

[0134] 本发明的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的润湿时间的测试参考相应国标进行(表面活性剂润湿力的测定浸渍法GB/T 11983-2008):采用标准帆布片沉降法,将表面活性剂或组合物配制成有效含量为1%的水溶液1000mL,在恒温25.0±0.5℃的条件下,将标准帆布片平置于表面活性剂水溶液的表面,并开始计时,待帆布片开始自液面下沉终止计时,每个样品重复上述操作十次,取平均值作为该表面活性剂或组合物的润湿时间,该时间越短,润湿性能越好。

[0135] 本发明的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂乳化性测试方法:具塞量筒中加40mL质量分数为0.50%的妥尔油酸烷基咪唑啉双季铵盐表面活性剂和40mL大豆油,上下猛烈震荡10次,放置水平面计时,记录析出10mL水需要的时间,取5次算术平均值为妥尔油酸咪唑啉磺酸盐乳化性测试结果。

[0136] 本发明的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂的表面张力 (mN/m) 和临界胶束浓度 (mg/L) 按照GB/T 22237-2008测试。配置系列浓度的妥尔油酸咪唑啉磺酸盐水溶液, Krüss-K100在 25 ± 0.1 °C进行表面张力测试, 再绘制表面张力随浓度的变化曲线, 根据表面张力与浓度对数曲线变化拐点可确定表面张力 γ_{cmc} 和临界胶束浓度 cmc 。

[0137] 表2

	表面张力 γ_{cmc} (mN/m)	临界胶束浓度 cmc (mg/L)	润湿时间(S)	乳化性 (S)
[0138] 实施例 1	30.5	4.8	37.3	560
实施例 2	29.4	4.5	36.0	538
[0139] 对比例 1	31.7	5.6	40.2	550
对比例 2	30.9	23.7	49.5	480

[0140] 由表2中的数据可以看出, 实施例1和实施例2所得的不对称双子咪唑啉磷酸酯盐表面活性剂临界胶束浓度 cmc 更低, 润湿性更好, 乳化性能更优异。

[0141] 以上所述仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专利的技术人员在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述提示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明方案的范围内。

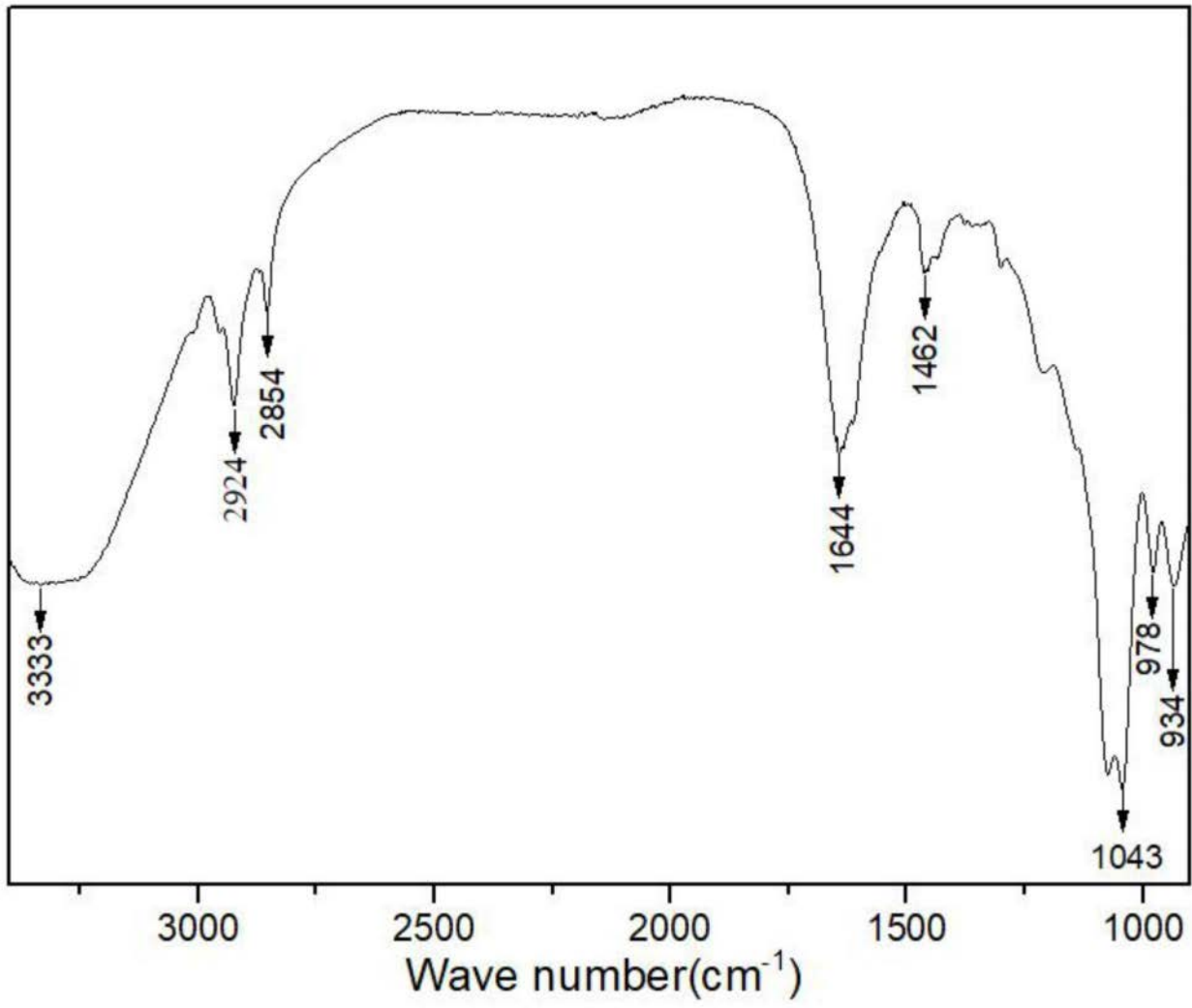


图1