



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111229118 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201811446028.2

(22) 申请日 2018.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111229118 A

(43) 申请公布日 2020.06.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72) 发明人 罗俊杰 黄铃 赵霞 吴春红  
卜少华

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51) Int.Cl.

B01F 17/16 (2006.01)

B01F 17/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104338484 A, 2015.02.11

CN 104437238 A, 2015.03.25

CN 103585925 A, 2014.02.19

CN 104447380 A, 2015.03.25

CA 2064835 C, 2001.10.02

WO 2015193909 A1, 2015.12.23

审查员 陈念

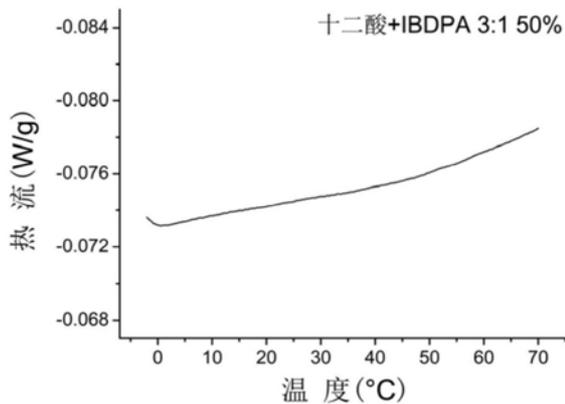
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

含脂肪酸型表面活性剂的混合体系及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及表面活性剂领域,公开了一种含脂肪酸型表面活性剂的混合体系及其制备方法,该混合体系含有碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100。另一方面,本发明公开的制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系的方法包括将碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水混合直至固体溶解。此外,本发明还公开了上述方法制得的混合体系。即使长链脂肪酸以较高浓度存在,本发明的混合体系仍能够稳定保存,不结晶。而且,本发明的配方及配制方法简单,易于推广应用。



1. 一种含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,其特征在于,该混合体系含有碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100。

2. 根据权利要求1所述的混合体系,其中,以所述混合体系的总重量为基准,所述长链脂肪酸的含量为0.1-50重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的混合体系,其中,所述长链脂肪酸为直链脂肪酸。

4. 根据权利要求1或2所述的混合体系,其中,所述长链脂肪酸为饱和直链脂肪酸和/或不饱和直链脂肪酸。

5. 根据权利要求1或2所述的混合体系,其中,所述长链脂肪酸选自十一酸、10-十一烯酸、十二酸、十三酸和十四酸中的至少一种。

6. 一种制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系的方法,其特征在于,该方法包括将碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水混合直至固体溶解,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,以所述混合体系的总重量为基准,所述长链脂肪酸的含量为0.1-50重量%。

8. 根据权利要求6或7所述的方法,其中,所述长链脂肪酸为直链脂肪酸。

9. 根据权利要求6或7所述的方法,其中,所述长链脂肪酸为饱和直链脂肪酸和/或不饱和直链脂肪酸。

10. 根据权利要求6或7所述的方法,其中,所述长链脂肪酸选自十一酸、10-十一烯酸、十二酸、十三酸和十四酸中的至少一种。

11. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述混合在温度为60-80 °C的条件下进行。

12. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述混合的方式为:先使长链脂肪酸和3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)接触,再引入水,并置于60-80 °C下恒温直至固体溶解。

13. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述混合的方式为:先使长链脂肪酸和3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)接触,再引入水,并加热至60-80 °C下恒温10 min以上,然后冷却到室温或0 °C下恒温10 min以上,反复升降温多次直至固体溶解。

14. 由权利要求6-13中任意一项所述的方法制得的混合体系。

## 含脂肪酸型表面活性剂的混合体系及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面活性剂领域,具体地,涉及含脂肪酸型表面活性剂的混合体系及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 脂肪酸及脂肪酸的钠盐是一类应用范围极大的表面活性剂,涉及生活民用、石油开采和化学工业等方方面面。脂肪酸类表面活性剂健康环保,如日常生活及化工生产中使用的皂类。并且可通过石油炼化制备,或从动植物脂肪中大量获取,具有来源广泛,成本低廉等优势。尤其是对于石化行业,从炼油产品中获得长链脂肪酸较现在大量使用的长链烷基磺酸钠型表面活性剂更具有成本优势。但脂肪酸类表面活性剂溶解性差,较难以液态均相形式存在,和长链烷基磺酸钠型表面活性剂相比具有较大劣势。因此,获得脂肪酸的高浓度增溶体系,是实现其工业应用的关键。

[0003] 表面活性剂在稳定存在的配方体系中有多种聚集形式,包括真溶液(要求在临界胶束浓度CMC以下)、胶束、蠕虫状胶束和层状囊泡。反映在配方的性状上为稀溶液、粘稠溶液、凝胶和固体。传统的脂肪酸表面活性剂,多采用其钠盐的形式。脂肪酸钠盐常温下为固体,与水混溶时易分相(脂肪酸钠为白色固体沉淀,上层为清液),不能形成稳定的溶液体系。近年来开始研究用带正电荷的季铵盐及有机胺类增溶脂肪酸表面活性剂,但获得的增溶体系只有脂肪酸与季铵盐(或有机胺)的摩尔比为1:1时,才能刚好中和脂肪酸,形成稳定的混溶体系。

[0004] 文献Douliez, J.P.; Navailles, L.; Nallet, F. Self-Assembly of Fatty Acid-Alkylboladiamine Salts. Langmuir 2006, 22, 622-627研究了利用二胺中和脂肪酸体系的相行为。相比季铵盐、单胺增溶脂肪酸,二胺增溶脂肪酸更有优势,可获得脂肪酸与二胺多种摩尔比的混合体系,拓展了配方的组成范围。但利用二胺增溶脂肪酸类表面活性剂存在一个不可避免的问题,即脂肪酸的分相结晶。例如该文献(Langmuir 2006, 22, 622-627)中当十六酸和乙二胺、丁二胺、己二胺等二胺按照摩尔比0.5-2混合时,1%(脂肪酸/水质量百分比)的脂肪酸浓度均可获得以层状囊泡方式聚集的混合液。但在室温放置一天后,即便1%低浓度情况下,样品中也均出现白色具有晶体光泽的固体,即发生了结晶,从而影响其使用性能。因此,这一不利因素严重制约了二胺增溶脂肪酸体系的大规模工业应用。

[0005] 此外,石化工业、日化工业要求脂肪酸表面活性剂的配方浓度较高。低浓度不仅会造成水耗增加,而且运输、输送能耗也相应增加。换言之,目前脂肪酸增溶体系不能同时满足稳定不结晶和高浓度的要求。并且,在高表面活性剂浓度下,如能通过简单地调节组分比例实现对表面活性剂性状、流动性的调节,将对表面活性剂配方的应用带来较大便利。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的脂肪酸浓度低且易发生结晶的问题,提供一种含脂肪酸型表面活性剂的混合体系及其制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明一方面提供了一种含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,该混合体系含有碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100。

[0008] 另一方面,本发明提供了一种制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系的方法,该方法包括将碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水混合直至固体溶解,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100。

[0009] 此外,本发明还提供了上述方法制得的混合体系。

[0010] 本发明的混合体系(混溶体系)中长链脂肪酸可以以较高浓度(高至50重量%)存在,实现了混溶体系的稳定保存,不结晶。3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)的碳链较长,自身即可通过电荷作用形成一种双头的Bola型表面活性剂。因此,本发明的混溶体系更能发挥表面活性剂的效用。而且,本发明的配方及配制方法简单,易于推广应用。

## 附图说明

[0011] 图1是根据本发明的一种实施方式的混合体系的差示扫描量热(DSC)检测结果图;

[0012] 图2是对比例5制得的混合体系的DSC检测结果图。

## 具体实施方式

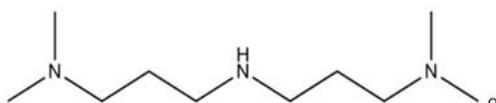
[0013] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0014] 本发明提供的含脂肪酸型表面活性剂的混合体系含有碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100,优选为3:1。

[0015] 根据本发明,通过配合特定的长链脂肪酸和胺,能够提高长链脂肪酸的使用浓度,因此,所述长链脂肪酸的含量可以高至50重量%,优选地,以所述混合体系的总重量为基准,所述长链脂肪酸的含量为0.1-50重量%。

[0016] 根据本发明,所述长链脂肪酸为碳原子数为11-14的脂肪酸,优选为直链脂肪酸,包括饱和直链脂肪酸和/或不饱和直链脂肪酸,更优选地,所述长链脂肪酸选自十一酸、10-十一烯酸(十一烯酸)、十二酸(月桂酸)、十三酸和十四酸(肉豆蔻酸)中的至少一种。

[0017] 根据本发明,所述3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)的结构式为



[0018] 本发明提供的制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系的方法包括将碳原子数为11-14的长链脂肪酸、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)和水混合直至固体溶解,其中,所述长链脂肪酸与3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)之间的摩尔比为295-305:100,优选为3:1。

[0019] 本发明中,通过配合特定的长链脂肪酸和胺,能够提高长链脂肪酸的使用浓度,因此,所述长链脂肪酸的含量可以高至50重量%,优选地,以所述混合体系的总重量为基准,所述长链脂肪酸的含量为0.1-50重量%。

[0020] 根据本发明,所述长链脂肪酸为碳原子数为11-14的脂肪酸,优选为直链脂肪酸,包括饱和直链脂肪酸和/或不饱和直链脂肪酸,更优选地,所述长链脂肪酸选自十一酸、10-十一烯酸(十一烯酸)、十二酸(月桂酸)、十三酸和十四酸(肉豆蔻酸)中的至少一种。

[0021] 本发明中,对所述混合的条件没有特别的要求,只要使长链脂肪酸溶解,形成混合体系即可。可以采用长期放置、升温后恒温、反复升降温的方式,或漩涡震荡、搅拌等物理方式加速溶解。优选地,所述混合在温度为60-80℃的条件下进行。

[0022] 本发明中,所述混合可以以各种常规的方式进行,对各成分混合的顺序没有特别的限定。

[0023] 优选地,所述混合的方式为:先使长链脂肪酸和3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)接触,再引入水,并置于60-80℃下直至固体溶解;

[0024] 或者,所述混合的方式为:先使长链脂肪酸和3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)接触,再引入水,并升温至60-80℃下恒温10min以上,然后降温到室温或0℃下恒温10min以上,反复升降温多次直至固体溶解。未作另外说明的情况下,“室温”通常在15-25℃范围内。

[0025] 以上优选的混合方式中,对恒温的时间长短没有特殊的要求,可长可短,且实验人员能够根据实际的实验需求进行调控,但是考虑到尽可能缩短时间,提高制备效率,恒温的时间通常在72h以下,且各个重复阶段可以相同或不同。

[0026] 此外,本发明还提供了上述方法制得的混合体系。

[0027] 脂肪酸型表面活性剂被广泛应用于化工环保、日用品如洗衣液(乳化剂和/或稳定剂)、三次采油(驱油剂)等领域,十一烯酸可应用于医药制剂,用作治疗灰指甲的涂敷用膏剂等,由于本发明中含脂肪酸型表面活性剂的混合体系不易发生结晶,能够稳定保存,长链脂肪酸最大重量比大且两种组分均可发挥表面活性剂作用,因此可在上述应用中更好地发挥作用。

[0028] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0029] 以下实施例中,10-十一烯酸购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;十二酸(月桂酸)、十四酸(肉豆蔻酸)购自国药集团化学试剂有限公司;乙二胺(EDA)购自阿拉丁试剂公司;N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺(TMPDA)、3,3'-二氨基二丙胺(DADPA)和3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)(IBDPA)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

[0030] 实施例1-21

[0031] 按照表1所示的用量,称取长链脂肪酸和IBDPA置于样品瓶中,再加入去离子水;密闭后混合方式为恒温或反复升降温,见表1中混合方式栏“恒温”或“反复升降温”的表示。恒温法为将样品加热至一定温度(具体见表1“温度”列)恒温一定时间(具体见表1“恒温时间”列)直至固体全部溶解,得到混合体系样品;反复升降温法为将样品加热至一定温度(具体见表1“温度”列)恒温一定时间(具体见表1“恒温时间”列),再冷却到0℃左右恒温10min,反复升降温多次(反复升降温次数见表1“恒温时间”列)。

[0032] 表1中,“摩尔比”指长链脂肪酸与IBDPA之间的摩尔比,“重量比”指长链脂肪酸占样品总重量的重量百分比。

[0033] 对比例1

[0034] 按照实施例19的方式制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,不同的是,将IBDPA替换为DADPA,并延长了混合时间。

[0035] 对比例2

[0036] 按照实施例20的方式制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,不同的是,将IBDPA替换为EDA,并延长了混合时间。

[0037] 对比例3

[0038] 按照实施例19的方式制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,不同的是,将IBDPA替换为TMPDA。

[0039] 对比例4

[0040] 按照实施例1的方式制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,不同的是,将长链脂肪酸替换为十六酸,并延长了混合时间。

[0041] 对比例5

[0042] 按照实施例3的方式制备含脂肪酸型表面活性剂的混合体系,不同的是,长链脂肪酸和胺的摩尔比为2:1。

[0043] 表1

编号	脂肪酸, 用量	混合方式	胺	摩尔比	重量比(%)	温度(°C)	恒温时间(min)
实施例 1	十四酸, 1.5 g	反复升降温	IBDPA	3:1	50	80	20×6 次
实施例 2	十四酸, 1.5 g	恒温	IBDPA	3:1	50	80	240
实施例 3	十二酸, 1.5 g	恒温	IBDPA	3:1	50	60	200
实施例 4	10-十一烯酸, 1.5 g	恒温	IBDPA	3:1	50	60	120
实施例 5	十四酸, 0.9 g	恒温	IBDPA	3:1	30	80	200
实施例 6	十二酸, 0.9 g	反复升降温	IBDPA	3:1	30	60	20×5 次
实施例 7	十二酸, 0.9 g	恒温	IBDPA	3:1	30	60	180
实施例 8	10-十一烯酸, 0.9 g	恒温	IBDPA	3:1	30	60	90
实施例 9	十四酸, 0.6 g	反复升降温	IBDPA	3:1	20	80	25×4 次
实施例 10	十四酸, 0.6 g	恒温	IBDPA	3:1	20	80	150
实施例 11	十二酸, 0.6 g	恒温	IBDPA	3:1	20	60	150
实施例 12	十四酸, 0.45 g	反复升降温	IBDPA	3:1	15	80	20×4 次
实施例 13	十四酸, 0.45 g	恒温	IBDPA	3:1	15	80	120
实施例 14	十二酸, 0.45 g	反复升降温	IBDPA	3:1	15	60	20×3 次
实施例 15	十二酸, 0.45 g	恒温	IBDPA	3:1	15	60	90
实施例 16	10-十一烯酸, 0.45 g	反复升降温	IBDPA	3:1	15	60	15×3 次
实施例 17	十四酸, 0.24 g	反复升降温	IBDPA	3:1	8	80	15×4 次
实施例 18	十四酸, 0.24 g	恒温	IBDPA	3:1	8	80	90
实施例 19	十二酸, 0.15 g	反复升降温	IBDPA	3:1	5	60	15×3 次
实施例 20	10-十一烯酸, 0.15 g	恒温	IBDPA	3:1	5	60	30
实施例 21	十四酸, 0.05 g	恒温	IBDPA	3:1	0.1	80	10
对比例 1	十二酸, 0.15 g	反复升降温	DADPA	3:1	5	60	20×6 次
对比例 2	10-十一烯酸, 0.15 g	恒温	EDA	3:1	5	60	60
对比例 3	十二酸, 0.15 g	反复升降温	TMPDA	3:1	5	60	20×6 次
对比例 4	十六酸, 1.5 g	反复升降温	IBDPA	3:1	50	80	30×6 次
对比例 5	十二酸, 1.5 g	恒温	IBDPA	2:1	50	60	200

[0044] 测试例1

[0046] (1) 将以上实施例和对比例制得的样品于室温(20°C左右)下放置24小时、72小时、

1周、1月、3月后观察是否有晶体生成。观察结果如表2“性状”一栏所示(示出的是每个样品在各个时间点下的性状),其中,括号内为视觉观察的粘度等级:

[0047] 粘度与水相当:0

[0048] 粘度比水略大:+

[0049] 半流动凝胶:++

[0050] 油膏状固体:+++

[0051] (2) 采用差示扫描量热仪(DSC)以2°C/min的升温速率检测放置3个月后的实施例和对比例制得的样品的相变信号(脂肪酸),确定是否有分相发生。其中,IBDPA增溶的水溶液体系中未发生分相的情况下,十六酸在36-39°C有吸热相变峰;十四酸在14-21°C有吸热相变峰;十二酸和10-十一烯酸在0°C以上无相变峰。未发生结晶分相的样品,DSC检测的相变峰峰值温度与上述峰值温度相等或更低。发生分相析出的10-十一烯酸、十二酸体系将在0°C以上出现相变峰;发生分相析出的十四酸、十六酸体系,将出现一个温度更高的相变峰。以此判断有无脂肪酸结晶。检测结果见下表2。实施例3和对比例5配制的混合体系的DSC检测结果图分别如图1和图2所示。图1为十二酸与IBDPA混合体系,在十二酸与IBDPA摩尔比为3:1时不发生结晶;图2为作为对比的十二酸与IBDPA混合体系,在十二酸与IBDPA摩尔比为2:1时发生显著结晶。其它实施例和对比例的DSC检测结果见表2。

[0052] 表2

编号	性状 (24小时、72小时、1周、1月、3月)	DSC结果
[0053] 实施例1	淡黄色半流动液体(++)	16~21°C, 无结晶
实施例2	淡黄色半流动液体(++)	16~21°C, 无结晶
实施例3	淡黄色半流动液体(++)	-4°C, 无结晶
实施例4	淡黄色半流动液体(++)	无峰, 无结晶
实施例5	淡黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例6	淡黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例7	淡黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例8	淡黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例9	淡黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例10	淡黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例11	淡黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例12	微黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例13	微黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例14	微黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例15	微黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
[0054] 实施例16	微黄色粘稠液体(+)	无峰, 无结晶
实施例17	微黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例18	微黄色粘稠液体(+)	15~17°C, 无结晶
实施例19	无色透明溶液(0)	无峰, 无结晶
实施例20	无色透明溶液(0)	无峰, 无结晶
实施例21	无色透明溶液(0)	无峰, 无结晶
对比例1	不能完全互溶, 有无色透明悬浮固体	—
对比例2	不能完全互溶, 有分层	—
对比例3	不能完全互溶, 有无色透明固体	—
对比例4	不能完全互溶, 有白色固体	—
对比例5	黄色膏状固体(+++)	22~30°C, 显著结晶

[0055] 从以上结果可以看出,相比于其它胺,使用3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)使得本发明的混合体系放置3个月仍无结晶析出,能够稳定保存,使脂肪酸能以较高浓度(50重量%)使用。

[0056] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

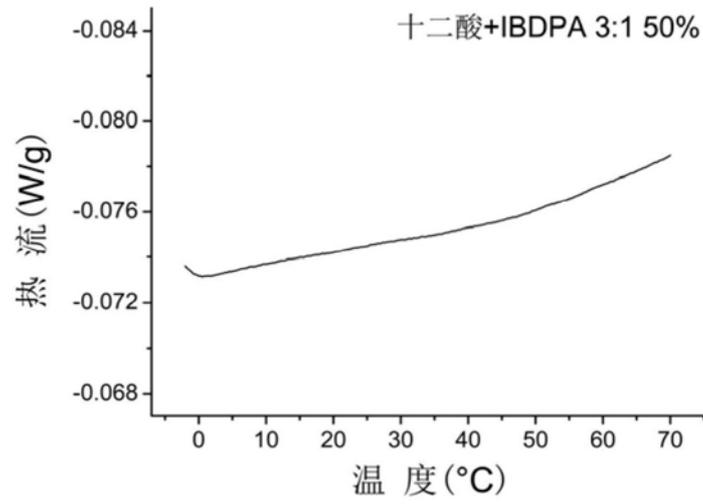


图1

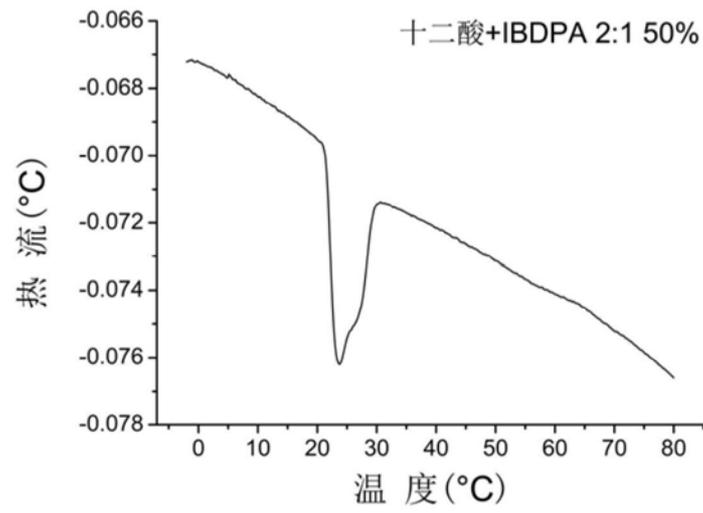


图2