



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112538024 A

(43)申请公布日 2021.03.23

(21)申请号 201910898322.5

(22)申请日 2019.09.23

(71)申请人 南京红宝丽醇胺化学有限公司

地址 211300 江苏省南京市高淳经济开发区双高路29号

(72)发明人 李国华 陈云龙 张书

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112

代理人 崔立青

(51)Int.Cl.

C07C 213/10(2006.01)

C07C 215/10(2006.01)

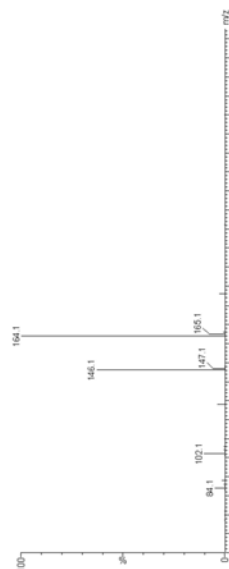
权利要求书2页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

一种羟基叔胺盐酸盐晶体的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种羟基叔胺盐酸盐晶体的制备方法,包括如下步骤:(1)将盐酸溶于低级醇中形成盐酸醇溶液;(2)将步骤(1)中的盐酸醇溶液与羟基叔胺加入到反应器中,在N₂保护条件进行反应,得羟基叔胺盐酸盐初品;(3)将步骤(2)中得到的羟基叔胺盐酸盐初品用有机溶剂加热溶解后,脱色、降温、结晶,分离结晶沉淀物,干燥后制得羟基叔胺盐酸盐晶体。本发明所制备的羟基叔胺盐酸盐晶体在水中具有较高的溶解速度,并可精确计量,提高了将其用于复配添加剂时的精准度。作为晶体,相较于液体,可采用固体定量包装,包装成本、运输成本、存储成本均降低。本发明的步骤少,中间产物的分离简单,结晶提纯方法易于操作,生产成本低。



1. 一种羟基叔胺盐酸盐晶体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将盐酸溶于低级醇中形成盐酸醇溶液,盐酸醇溶液中氯化氢的质量百分比为20%~30%;

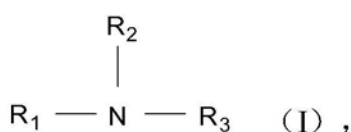
(2) 将步骤(1)中的盐酸醇溶液与羟基叔胺加入到反应器中,在N₂保护条件下进行搅拌,并加热至30~90℃,恒温反应2~4h后,抽真空脱除挥发性物质,得羟基叔胺盐酸盐初品;

羟基叔胺与步骤(1)盐酸醇溶液中氯化氢的摩尔比为1.0:1.0~1.6;

(3) 将步骤(2)中得到的羟基叔胺盐酸盐初品用有机溶剂加热溶解后,活性炭脱色,将脱色后的溶液进行搅拌,并降温至0~25℃,形成结晶沉淀物,分离结晶沉淀物,干燥后制得羟基叔胺盐酸盐晶体;

所述的有机溶剂为能与水混溶的低沸点的醇、酮、醚、酯中的一种或两种以上的混合物;

所述羟基叔胺具有式(I)所示的结构通式:



式(I)中,

R₁为2-羟丙基;

R₂为2-羟乙基或2-羟丙基;

R₃为2-羟乙基或2-羟丙基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述低级醇为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的有机溶剂的用量为步骤(2)中羟基叔胺盐酸盐初品质量的1~3倍。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙醚、石油醚、乙酸乙酯中的一种或两种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(3)中,脱色后的溶液的搅拌速度为50~250r/min,降温速度为5℃/h~55℃/h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为164.1([M-HCl+H]⁺,其分子式C₇H₁₇NO₃·HCl的相对分子质量为199.67);其电喷雾质谱检测正离子图如图1所示;

N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为178.1([M-HCl+H]⁺,其分子式C₈H₁₉NO₃·HCl的相对分子质量为213.70),其电喷雾质谱检测正离子图如图2所示;

N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为192.1([M-HCl+H]⁺,其分子式C₉H₂₂NO₃·HCl的相对分子质量为227.73),其电喷雾质谱检测正离子图如图2所示。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的2θ度数为13.1°、

14.2°、15.6°、16.6°、17.2°、19.4°、21.5°、22.2°、23.2°、24.4°、26.0°、27.4°、28.1°、28.3°、28.8°、29.4°、30.5°、31.2°、31.9°、33.3°、34.3°、36.7°、37.2°和39.0°±0.1°处具有特征峰；

N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的2θ度数为13.3°、14.3°、16.9°、17.8°、18.9°、20.0°、21.8°、22.8°、23.6°、24.0°、24.3°、24.8°、25.8°、26.8°、28.6°、29.0°、29.8°、30.0°、31.5°、33.7°、34.3°、34.8°、37.4°、37.6°、38.6°、40.7°和41.0°±0.1°处具有特征峰；

N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的2θ度数为8.3°、10.0°、10.6°、12.4°、13.9°、16.9°、17.2°、18.7°、19.4°、20.5°、21.4°、22.2°、22.7°、23.0°、24.4°、24.9°、26.6°、28.0°、29.9°、31.5°和33.0°±0.1°的2θ处具有特征峰。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图如图4所示；

N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图如图6所示；

N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图如图8所示。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在146.1℃~155.9℃有一吸热峰；

N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在134.0℃~144.5℃有一吸热峰；

N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在109.8~120.0℃和185.0~199.0℃处各有一吸热峰。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图如图5所示；

N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图7所示；

N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热曲线图9所示。

一种羟基叔胺盐酸盐晶体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体,N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体,N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体等羟基叔胺盐酸盐晶体的制备方法。

背景技术

[0002] 叔胺广泛用于纺织、采矿、金属加工、涂料、石油、塑料、化妆品、日化等行业。叔胺是制备季铵盐型阳离子表面活性剂(也包括制备烷基甜菜碱和氧化胺)的重要中间体,可用作消毒杀菌剂、防腐剂、杀藻剂、抗静电剂、织物柔软剂、织物均染剂、乳化剂、反乳化剂、矿物浮选剂、离子交换剂、发泡剂、泡沫稳定剂、润湿剂、洗涤剂等。叔胺在水泥中的也可作为添加剂用于水泥熟料和后处理工段,以延长最终产品的存放时间。

[0003] N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺和N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺是叔胺一类低毒、对环境友好的醇胺类精细化工产品,主要用于表面活性剂,在水泥添加剂、护肤类产品及纺织物柔顺剂中应用较多,其生产过程中无三废产生,绿色环保。目前,多应用于水泥助磨剂中,用于取代助磨剂原料中的三乙醇胺及三异丙醇胺,具有极好的助磨效果且对水泥早期和后期强度均有显著提高特性。但在常规条件下保存,会发生缓慢的化学反应,导致成分结构变化,如颜色逐渐加深。特别是在配置为水溶液的条件下,更加容易在水中引入加快化学反应的物质,加快结构变化及颜色变深。虽然目前没有明确证据证明这些变化会影响其性能,但为保证应用性能,人为强制缩短这些原料的保质期,由此可能带来一定的损失。

[0004] 为提高N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺的可用性,人们对其盐类进行了开发,但是到目前为止,对于N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐,N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐,以及N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐的研究相对较少,尤其是在国内。专利申请201510069058.6提供了由工业废盐酸或废硫酸与二乙醇单异丙醇胺混合反应制取水泥助磨剂,其反应生成的产物为二乙醇单异丙醇胺盐酸盐,但该申请中,所制成的产品的纯度较低,在使用过程中不能完全体现出上述胺盐的所有功能。

[0005] 目前,醇胺的盐类物质的品种较少,主要是醇胺与酸的成盐存在以下困难:

[0006] (1) 胺的碱性较类似脂肪胺的弱,反应性减弱;醇胺支链上的羟烷基为吸电子基,减弱了氮原子的供电子能力;

[0007] (2) 在叔胺中,氮原子上的氢被三个支链取代,形成空间位阻效应,酸根基团的空间形态也对反应有重要影响,空间位阻会导致酸根基团难以向氮原子进攻形成产物;

[0008] (3) 醇胺与酸反应后,产物的分离尚没有有效的分离工艺。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于进一步丰富醇胺类盐的品种,尤其是醇胺盐酸盐晶体的品种,在方便计量、运输以及存储的同时,也便于对其进行深入的研究。羟基叔胺盐酸盐晶体的制

备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 将盐酸溶于低级醇中形成盐酸醇溶液,盐酸醇溶液中氯化氢的质量百分比为20%~30%;

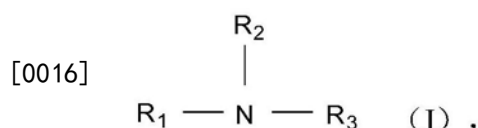
[0011] (2) 将步骤(1)中的盐酸醇溶液与羟基叔胺加入到反应器中,在N₂保护条件下进行搅拌,并加热至30~90℃,恒温反应2~4h后,抽真空脱除挥发性物质,得羟基叔胺盐酸盐初品;

[0012] 羟基叔胺与步骤(1)盐酸醇溶液中氯化氢的摩尔比为1.0:1.0~1.6;

[0013] (3) 将步骤(2)中得到的羟基叔胺盐酸盐初品用有机溶剂加热溶解后,活性炭脱色,将脱色后的溶液进行搅拌,并降温至0~25℃,形成结晶沉淀物,分离结晶沉淀物,干燥后制得羟基叔胺盐酸盐晶体;

[0014] 所述的有机溶剂为能与水混溶的低沸点的醇、酮、醚、酯中的一种或两种以上的混合物;

[0015] 所述羟基叔胺具有式(I)所示的结构通式:



[0017] 式(I)中,R₁为2-羟丙基;R₂为2-羟乙基或2-羟丙基;R₃为2-羟乙基或2-羟丙基。即式(I)可具体为N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺、N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺和N,N,N-三(2-羟丙基)胺,所对应的盐酸盐分别为N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐、N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐和N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐。

[0018] 进一步,步骤(1)中所述低级醇优选为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种。这些低级醇不但可以和水以任意比混溶,还能使羟基叔胺较好地溶解。

[0019] 进一步,所述的有机溶剂的用量为步骤(2)中羟基叔胺盐酸盐初品质量的1~3倍。在该比例范围内,能够使羟基叔胺盐酸盐初品完全溶解,且溶剂的过量程度较少,使后续工艺能够经济地进行,也可降低生产成本。

[0020] 进一步,所述有机溶剂优选为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙醚、石油醚、乙酸乙酯中的一种或两种以上的混合物。由于制成的中间产物中会含有一定量的水分,上述有机溶剂可与水相混溶,能够在温度较高时很好地将中间产物进行溶解,而在温度较低时中间产物的有效成分可以结晶出来。

[0021] 进一步,在步骤(3)中,脱色后的溶液的搅拌速度为50~250r/min,降温速度为5℃/h~55℃/h。适当的搅拌速度和降温速度可以使中间产物中的有效成分顺利且充分地析出,并且使析出的晶体的颗粒细腻,上述搅拌速度和降温速度的最佳范围可以使溶液中的有效成分最大限度地析出。

[0022] 进一步,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为164.1([M-HCl+H]⁺,其分子式C₇H₁₇NO₃·HCl的相对分子质量为199.67);其电喷雾质谱检测正离子图如图1所示;

[0023] N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为178.1([M-HCl+H]⁺,其分子式C₈H₁₉NO₃·HCl的相对分子质量为213.70),其电喷雾质谱检测正离子图如图2所示;

[0024] N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图中:质荷比(m/z)为192.1 ($[M-HCl+H]^+$,其分子式 $C_9H_{22}NO_3 \cdot HCl$ 的相对分子质量为227.73),其电喷雾质谱检测正离子图如图3所示。

[0025] 进一步,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的 2θ 度数为 13.1° 、 14.2° 、 15.6° 、 16.6° 、 17.2° 、 19.4° 、 21.5° 、 22.2° 、 23.2° 、 24.4° 、 26.0° 、 27.4° 、 28.1° 、 28.3° 、 28.8° 、 29.4° 、 30.5° 、 31.2° 、 31.9° 、 33.3° 、 34.3° 、 36.7° 、 37.2° 和 $39.0^\circ \pm 0.1^\circ$ 处具有特征峰,粉末X射线衍射图如图4所示;

[0026] N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的 2θ 度数为 13.3° 、 14.3° 、 16.9° 、 17.8° 、 18.9° 、 20.0° 、 21.8° 、 22.8° 、 23.6° 、 24.0° 、 24.3° 、 24.8° 、 25.8° 、 26.8° 、 28.6° 、 29.0° 、 29.8° 、 30.0° 、 31.5° 、 33.7° 、 34.3° 、 34.8° 、 37.4° 、 37.6° 、 38.6° 、 40.7° 和 $41.0^\circ \pm 0.1^\circ$ 处具有特征峰,粉末X射线衍射图如图6所示;

[0027] N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体在其粉末X射线衍射图的 2θ 度数为 8.3° 、 10.0° 、 10.6° 、 12.4° 、 13.9° 、 16.9° 、 17.2° 、 18.7° 、 19.4° 、 20.5° 、 21.4° 、 22.2° 、 22.7° 、 23.0° 、 24.4° 、 24.9° 、 26.6° 、 28.0° 、 29.9° 、 31.5° 和 $33.0^\circ \pm 0.1^\circ$ 的 2θ 处具有特征峰,粉末X射线衍射图如图8所示。

[0028] 进一步,所制得的羟基叔胺盐酸盐晶体中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在 $146.1^\circ\text{C} \sim 155.9^\circ\text{C}$ 有一吸热峰,具体的差示扫描量热法曲线图如图5所示;

[0029] N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在 $134.0^\circ\text{C} \sim 144.5^\circ\text{C}$ 有一吸热峰,具体的差示扫描量热法曲线图如图7所示;

[0030] N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图在 $109.8 \sim 120.0^\circ\text{C}$ 和 $185.0 \sim 199.0^\circ\text{C}$ 处各有一吸热峰,具体的差示扫描量热法曲线图如图9所示。

[0031] 本发明成功地将羟基叔胺盐酸盐晶体制备成功,所制备的羟基叔胺盐酸盐晶体在水中具有较高的溶解速度,并可精确计量,提高了将其用于复配添加剂时的精准度。作为晶体,相较于液体,可采用固体定量包装,包装成本、运输成本、存储成本均降低。

[0032] 本发明的步骤少,中间产物的分离简单,结晶提纯方法易于操作,生产成本低。

[0033] 采用本申请中的制备方法所产生的羟基叔胺盐酸盐晶体除用于水泥混凝土的添加剂外,还可用于化妆品和医药等潜在领域。

附图说明

[0034] 图1为N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图,纵轴表示相对强度(%),横轴表示离子的质荷比(m/z)。

[0035] 图2为N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图,纵轴表示相对强度(%),横轴表示离子的质荷比(m/z)。

[0036] 图3为N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图,纵轴表示相对强度(%),横轴表示离子的质荷比(m/z)。

[0037] 图4为N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图,纵轴表示衍射强度(%),横轴表示 2θ 衍射角($^\circ$)。

[0038] 图5为N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图,纵轴表示热流率(w/g),横轴表示温度(℃)。

[0039] 图6为N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图,纵轴表示衍射强度(%),横轴表示 2θ 衍射角(°)。

[0040] 图7为N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图,纵轴表示热流率(w/g),横轴表示温度(℃)。

[0041] 图8为N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的粉末X射线衍射图,纵轴表示衍射强度(%),横轴表示 2θ 衍射角(°)。

[0042] 图9为N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的差示扫描量热法曲线图,纵轴表示热流率(w/g),横轴表示温度(℃)。

具体实施方式

[0043] 在本文中,熔点用WRS-2微机熔点仪测定;电喷雾质谱图用Waters Q-T0F MicroTM质谱仪测定;粉末X射线衍射图用Bruker-AXS D8 Advance X射线衍射仪测定;差示扫描量热法曲线图用shimadzu DSC-60A岛津分析检测器测定。

[0044] 实施例1

[0045] 将36wt%的盐酸81.1g (0.8mol) 溶于99.7wt%的乙醇64.9g溶剂中形成盐酸醇溶液;

[0046] 将85wt%的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺115.2g (0.6mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在N₂保护条件下进行搅拌,并加热至85℃,恒温反应3h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度75-85℃下,减压脱除乙醇、未反应的氯化氢,得N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐初品124g;

[0047] 将上述初品用99.7wt%的乙醇120g加热溶解,加入5.5g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液搅拌并降温至0-25℃之间进行析晶,最后经抽滤、干燥制得产物N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体106.8g,产率89.1%;

[0048] 脱色后滤液的搅拌速度为50r/min,降温速度为5℃/h;

[0049] 制备得到的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图见图1,粉末X射线衍射图见图4,差示扫描量热法(DSC)曲线图见图5,WRS-2微机熔点仪测定的熔点为143.4-147.6℃。

[0050] 其粉末X射线衍射数据见峰列表1:

[0051] 峰列表1

[0052]

角/° 2θ	峰高/cts	半高宽/° 2θ	d/间距	强度/%
6.361	21	0.660	13.8844	38.7
13.137	131	0.144	6.7335	52.6
14.277	73	0.146	6.1986	29.7
15.642	21	0.183	5.6606	10.7
16.623	68	0.128	5.3285	24.3
17.206	18	0.098	5.1495	4.9
19.458	133	0.107	4.5581	39.7

21.527	45	0.152	4.1245	19.1
22.223	73	0.208	3.9969	42.3
23.241	38	0.197	3.8241	20.9
24.518	221	0.162	3.6278	100.0
26.060	34	0.170	3.4165	16.1
27.419	49	0.127	3.2501	17.4
28.156	58	0.304	3.1667	49.3
28.363	45	0.363	3.1441	45.7
28.922	77	0.208	3.0845	44.6
29.459	28	0.168	3.0295	13.1
31.256	27	0.205	2.8593	15.5
31.958	33	0.297	2.7981	27.4
33.365	25	0.200	2.6832	14.0
34.397	17	0.393	2.6051	18.7
36.761	45	0.224	2.4428	28.1
37.276	16	0.133	2.4102	5.9
39.083	23	0.221	2.3029	14.2

[0053] 实施例2

[0054] 将36wt%的盐酸81.1g (0.8mol) 溶于99.7wt%的乙醇35.7g溶剂中形成盐酸醇溶液；

[0055] 将85wt%的N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺124.9g (0.6mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在N₂保护条件下进行搅拌,并缓慢加热至90℃,恒温反应4h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度75-90℃下,减压脱除乙醇、未反应的氯化氢,得N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐初品206g;

[0056] 将上述初品用99.7wt%的乙醇100g和99.8wt%的乙醚150g加热溶解,加入5.9g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液缓慢搅拌并降温至0-25℃下析晶,最后经抽滤、干燥制得产物N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体187g,产率87.6%;

[0057] 脱色后滤液的搅拌速度为250r/min,降温速度为55℃/h;

[0058] 制备得到的N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体的电喷雾质谱检测正离子图见图2,粉末X射线衍射图见图6,差示扫描量热法(DSC)曲线图见图7,WRS-2微机熔点仪测定的熔点为134.5-136.3℃。

[0059] 其粉末X射线衍射数据见峰列表2:

[0060] 峰列表2

	角 / ° 2 θ	峰高/ cts	半高宽/ ° 2 θ	d / 间距	强度/ %
	13.305	367	0.121	6.6490	9.3
	14.387	686	0.174	6.1514	24.9
	16.997	547	0.160	5.2123	18.3
	17.853	438	0.131	4.9642	12.0
	18.978	316	0.161	4.6723	10.6
	20.081	3094	0.155	4.4181	100.0
	21.816	1681	0.133	4.0705	46.8
	22.875	736	0.144	3.8844	22.2
	23.635	1074	0.163	3.7612	36.5
	24.017	982	0.224	3.7023	46.0
	24.386	1587	0.145	3.6471	48.2
[0061]	24.877	456	0.116	3.5762	11.1
	25.837	488	0.257	3.4455	26.2
	26.815	480	0.163	3.3220	16.4
	28.631	951	0.208	3.1152	41.3
	29.078	1548	0.197	3.0684	63.7
	29.816	856	0.226	2.9941	40.4
	30.075	305	0.274	2.9689	17.5
	31.568	330	0.234	2.8318	16.1
	33.731	466	0.216	2.6550	21.0
	34.390	427	0.364	2.6056	32.5
	34.835	738	0.269	2.5734	41.5
	37.466	299	0.278	2.3984	17.4
	37.672	162	0.343	2.3858	11.6
	38.655	152	0.280	2.3274	8.9
[0062]	40.754	107	0.426	2.2122	9.5
	41.083	117	0.407	2.1952	10.0

[0063] 实施例3

[0064] 将36wt%的盐酸97.3g (0.96mol) 溶于99.7wt%的乙醇77.8g溶剂中形成盐酸醇溶液；

[0065] 将85wt%的N,N,N-三(2-羟丙基)胺180.0g (0.8mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在N₂保护条件下进行搅拌,并缓慢加热至85℃,恒温反应4h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度80-85℃下,减压脱除乙醇、未反应的氯化氢,得N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐初品203.2g;

[0066] 将上述初品用99.7wt%的乙醇260g加热溶解,加入8.5g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液缓慢搅拌并降温至0-25℃下析晶,经抽滤、干燥制得产物N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体161.1g,产率88.4%。

[0067] 脱色后滤液的搅拌速度为100r/min,降温速度为40℃/h。

[0068] 制备得到的N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐的电喷雾质谱检测正离子图见附图3,粉末X射线衍射图见附图8,差示扫描量热法(DSC)曲线图见附图9,WRS-2微机熔点仪测定的熔点为188.1-194.4℃。

[0069] 其粉末X射线衍射数据见峰列表3:

[0070] 峰列表3

[0071]

角 / ° 2θ	峰高/ cts	半高宽/ ° 2Th	d / 间距	强度/ %
6.861	33	0.208	12.8734	5.9
8.396	462	0.120	10.5227	47.6
10.099	93	0.162	8.7515	12.9
10.681	996	0.117	8.2758	100.0
12.481	36	0.143	7.0861	4.4
14.002	94	0.118	6.3198	9.5
16.960	66	0.194	5.2234	11.0
17.302	82	0.166	5.1211	11.7
18.757	75	0.211	4.7270	13.6
19.441	36	0.263	4.5621	8.1
20.164	20	0.316	4.4003	5.4
20.600	31	0.315	4.3079	8.4
21.440	286	0.183	4.1410	44.8
22.261	144	0.228	3.9902	28.2
22.799	110	0.205	3.8973	19.3

[0072]

23.118	93	0.231	3.8441	18.4
24.536	25	0.330	3.6251	7.1
24.940	98	0.257	3.5674	21.6
26.600	45	0.405	3.3483	15.6
26.997	55	0.252	3.3000	11.8
28.063	31	0.286	3.1769	7.6
28.604	23	0.259	3.1181	5.1
29.958	59	0.239	2.9802	12.1
31.539	27	0.180	2.8343	4.2
33.059	58	0.356	2.7074	17.7

[0073] 实施例4

[0074] 将36wt%的盐酸81.1g (0.8mol) 溶于99.7wt%的异丙醇35.7g溶剂中形成盐酸醇溶液;

[0075] 将85wt%的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺153.6g (0.8mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在N₂保护条件下进行搅拌,并缓慢加热至80℃,恒温反应3h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度75-85℃下,减压脱除异丙醇、未反应的氯化氢,得N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐初品157g;

[0076] 将上述初品用99.5wt%的丙酮35g和98wt%石油醚(30-60℃) 240g加热溶解,加入6.7g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液缓慢搅拌并降温至0-25℃下析晶,经抽滤、干燥制得产物N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体182.1g,产率91.2%。

[0077] 脱色后滤液的搅拌速度为200r/min,降温速度为20℃/h。

[0078] 实施例5

[0079] 将36wt%的盐酸81.1g (0.8mol) 溶于99.7wt%的甲醇45.8g溶剂中形成盐酸醇溶液;

[0080] 将85wt%的N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺104.1g (0.5mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在通入少量N₂保护条件下进行搅拌,并缓慢加热至90℃,恒温反应4h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度75-90℃下,减压脱除甲醇、未反应的氯化氢,得N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐初品119g;

[0081] 将上述初品用99.7wt%的甲醇190g和99.8wt%的石油醚65g加热溶解,加入4.8g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液缓慢搅拌并降温至0-25℃下析晶,经抽滤、干燥制得产物N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体97.1g,产率90.8%。

[0082] 脱色后滤液的搅拌速度为150r/min,降温速度为30℃/h。

[0083] 实施例6

[0084] 将36wt%的盐酸81.1g (0.8mol) 溶于99.7wt%的乙醇64.9g溶剂中形成盐酸醇溶液;

[0085] 将85wt%的N,N,N-三(2-羟丙基)胺180.0g (0.8mol) 和盐酸醇溶液先后加入至500ml装有加热装置的反应瓶中,在N₂保护条件下进行搅拌,并缓慢加热至90℃,恒温反应4h后,在真空度为-0.06~-0.09MPa,温度85-90℃下,减压脱除乙醇、未反应的氯化氢,得N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐初品217.7g;

[0086] 将上述初品用99.7wt%的乙醇270g加热溶解,加入8.3g活性炭,搅拌30min脱色,抽滤,将滤液缓慢搅拌并降温至0-25℃下析晶,经抽滤、干燥制得产物N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体165.0g,产率90.6%。

[0087] 脱色后滤液的搅拌速度为150r/min,降温速度为50℃/h。

[0088] 本发明所制备的羟基叔胺盐酸盐可作为水泥添加剂,以下将上述各实施例所制备的晶体作为水泥助磨剂进行实验并检测。

[0089] 参照GB/T 26748-2001《水泥助磨剂》,将实施例1到实施例6中的N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体、N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺盐酸盐晶体、N,N,N-三(2-羟丙基)胺盐酸盐晶体作为水泥助磨剂,按照掺量加入试验。试验水泥物料配合比为:熟料88wt%、石膏5wt%、石灰石5wt%、矿渣2wt%。

[0090] 粉磨制得水泥参照GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》、GB/T 1346-2011《水泥标准稠度用水量检验方法》进行检测,检测结果如表1:

[0091] 表1羟基叔胺盐酸盐晶体作为水泥助磨剂的试验检测结果表

组	助磨剂	掺量/%	抗压强度/MPa	
			3d	28d
	空白	0	28.6	48.1
第 1 组	实施例 1 晶体	0.02	34.3	56.1
	实施例 4 晶体	0.02	33.7	56.5
第 2 组	实施例 2 晶体	0.02	30.2	57.4
	实施例 5 晶体	0.02	30.6	55.8
第 3 组	实施例 3 晶体	0.02	30.4	58.0
	实施例 6 晶体	0.02	31.1	57.8

[0093] 表1显示,羟基叔胺盐酸盐晶体作为水泥助磨剂使用时,3天抗压强度平均增长10.9%,增长幅度在5.6-19.9%之间;28天抗压强度平均增长18.4%,增长幅度在16.0-20.6%之间。

[0094] 采用本申请中的制备方法所产生的羟基叔胺盐酸盐晶体还可用于替代化妆品中的三乙醇胺盐。乙醇胺的挥发性低,虽很难由于吸入而中毒,但手部皮肤直接接触可能引起皮炎和湿疹。我国2009年《化妆品卫生规范》对三链烷醇胺类最高限量是2.5%,在这类物质中使用比较广泛的是三乙醇胺。对单链烷醇胺类物质的规定是其中的二链烷醇胺不能超过0.5%,而一乙醇胺和二乙醇胺都在这一范围中。2007年版《化妆品卫生规范》非淋洗类产品和其他产品中对三链烷醇胺类物质的最大限量是2.5%,在这类物质中使用比较广泛的是三乙醇胺。

[0095] 随着环保意识的逐渐加强,乙醇胺类物质毒性大的缺点凸显,实验表明:三乙醇胺可能引起人体内维生素B的医乏及增加肝肿瘤发病几率,以N,N,N-三(2-羟丙基)胺、N,N-二(2-羟乙基)-N-(2-羟丙基)胺和N,N-二(2-羟丙基)-N-(2-羟乙基)胺等盐为代表的低毒性醇胺类正逐步取代乙醇胺类产品。

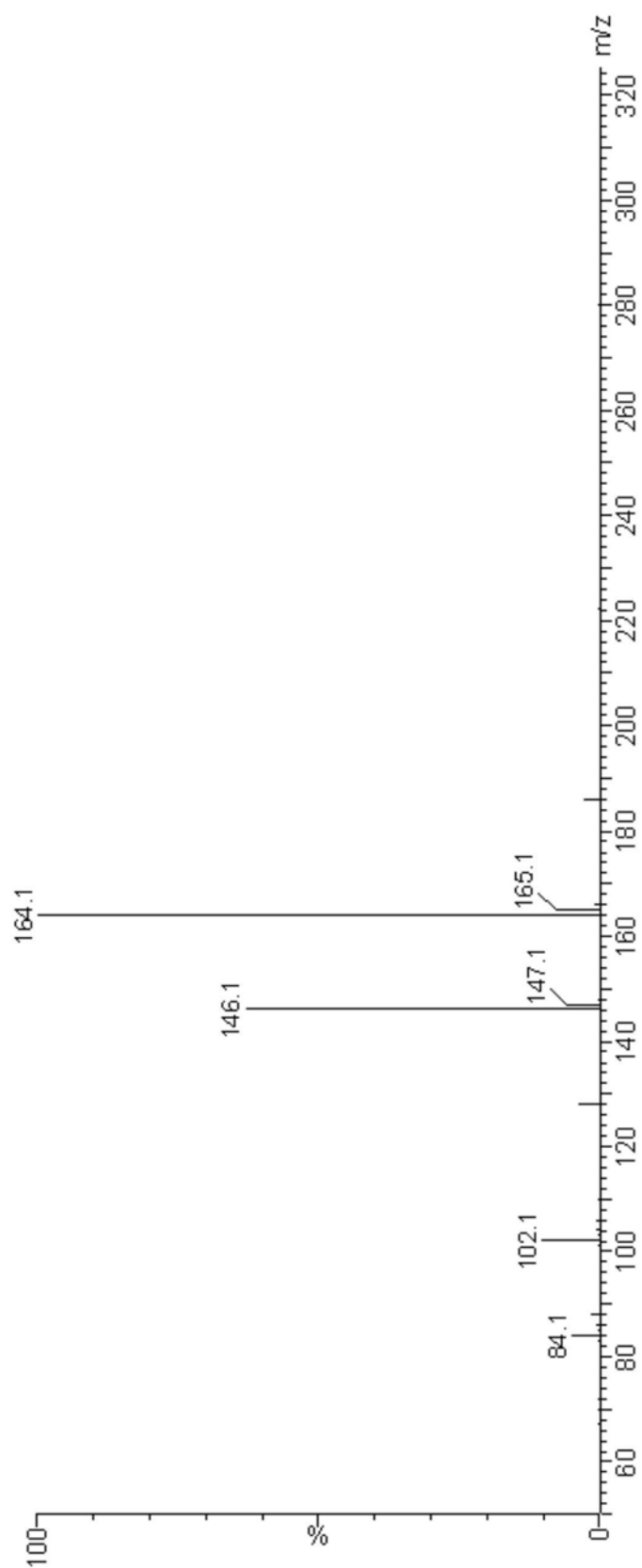


图1

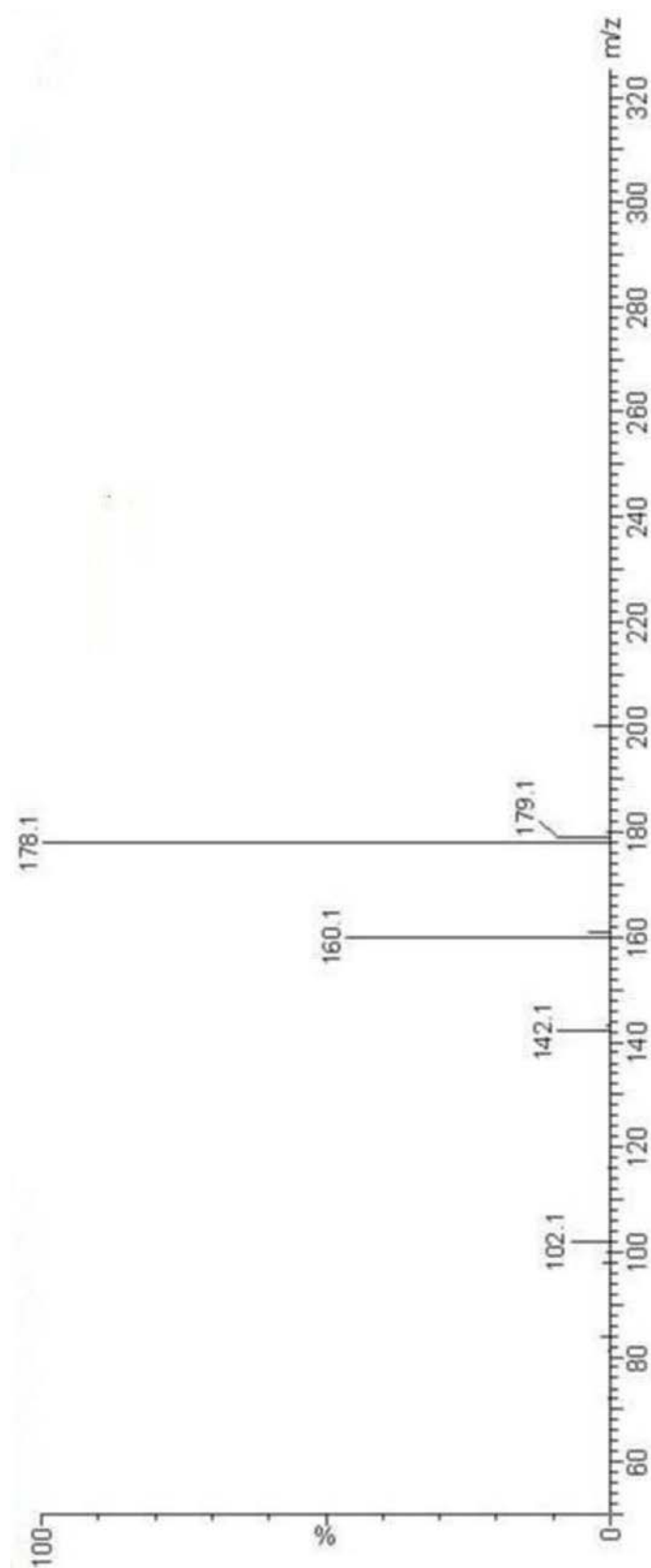


图2

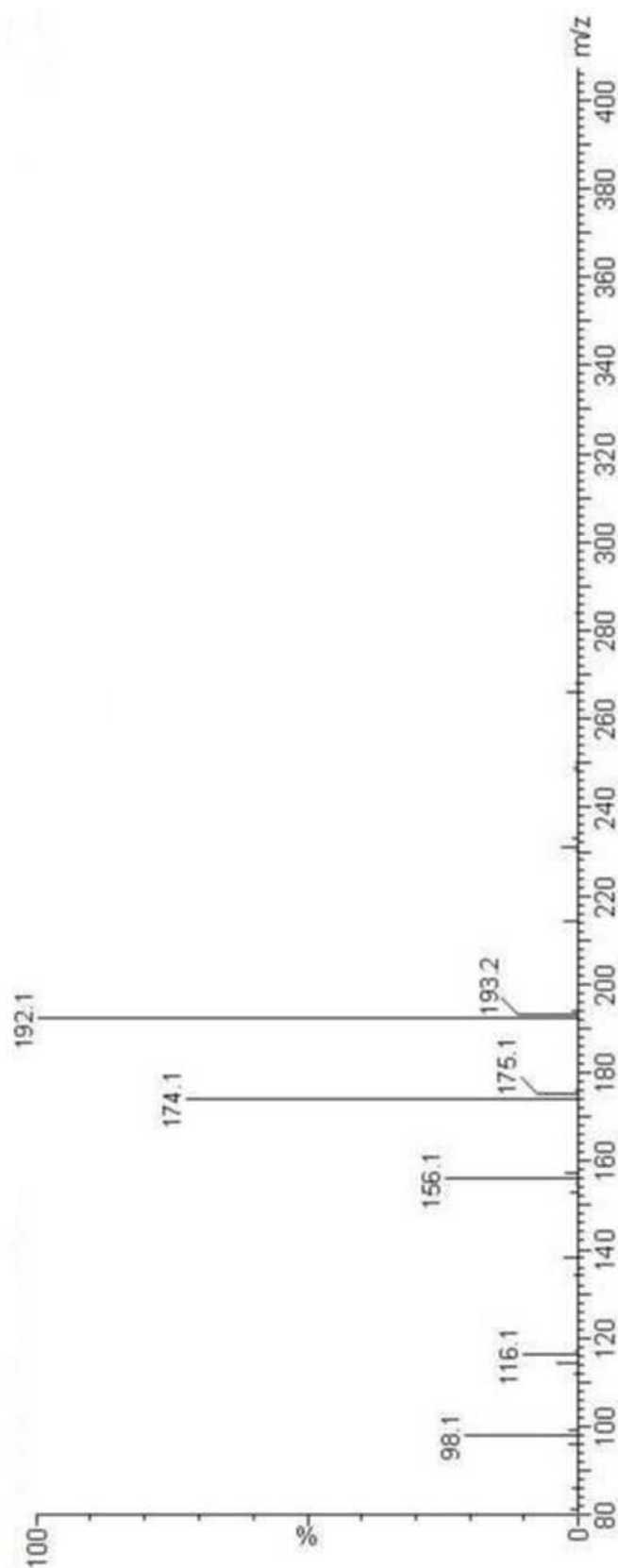


图3

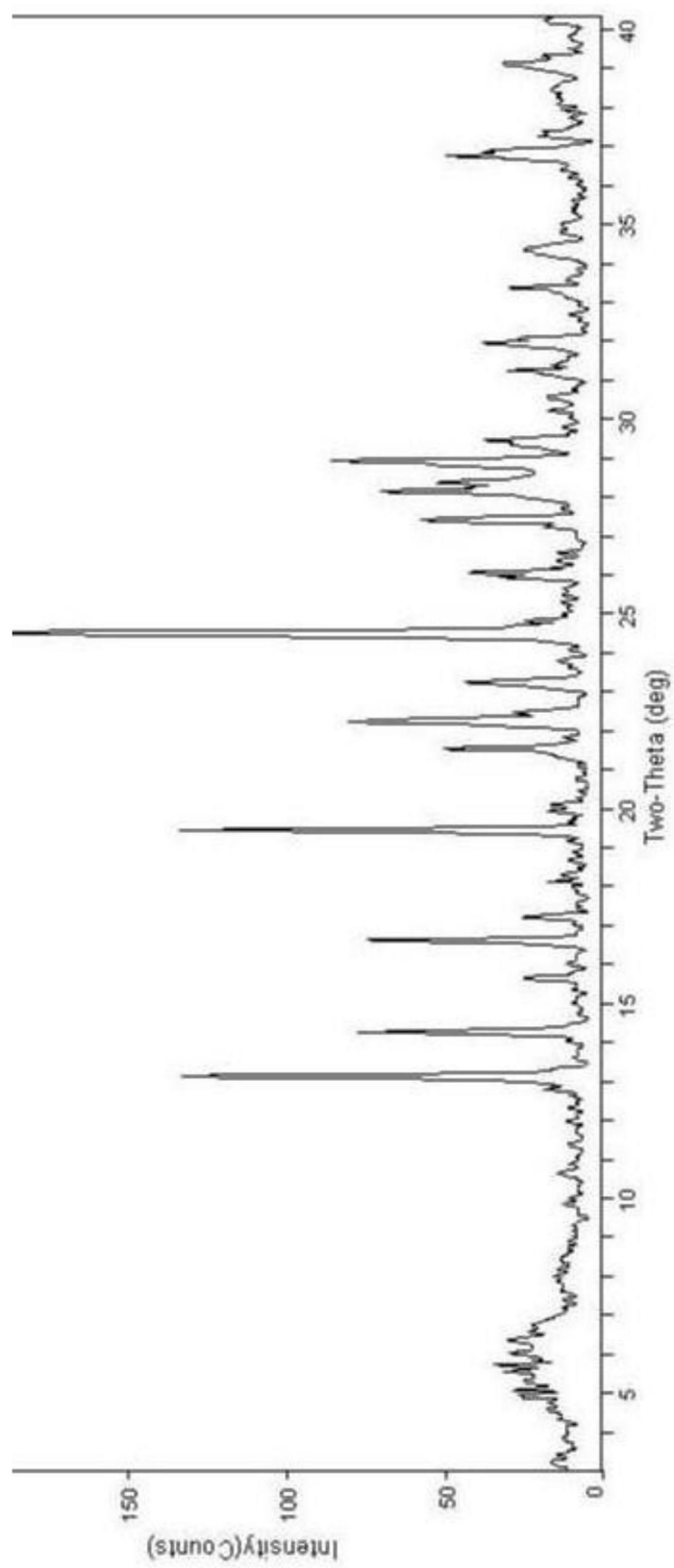


图4

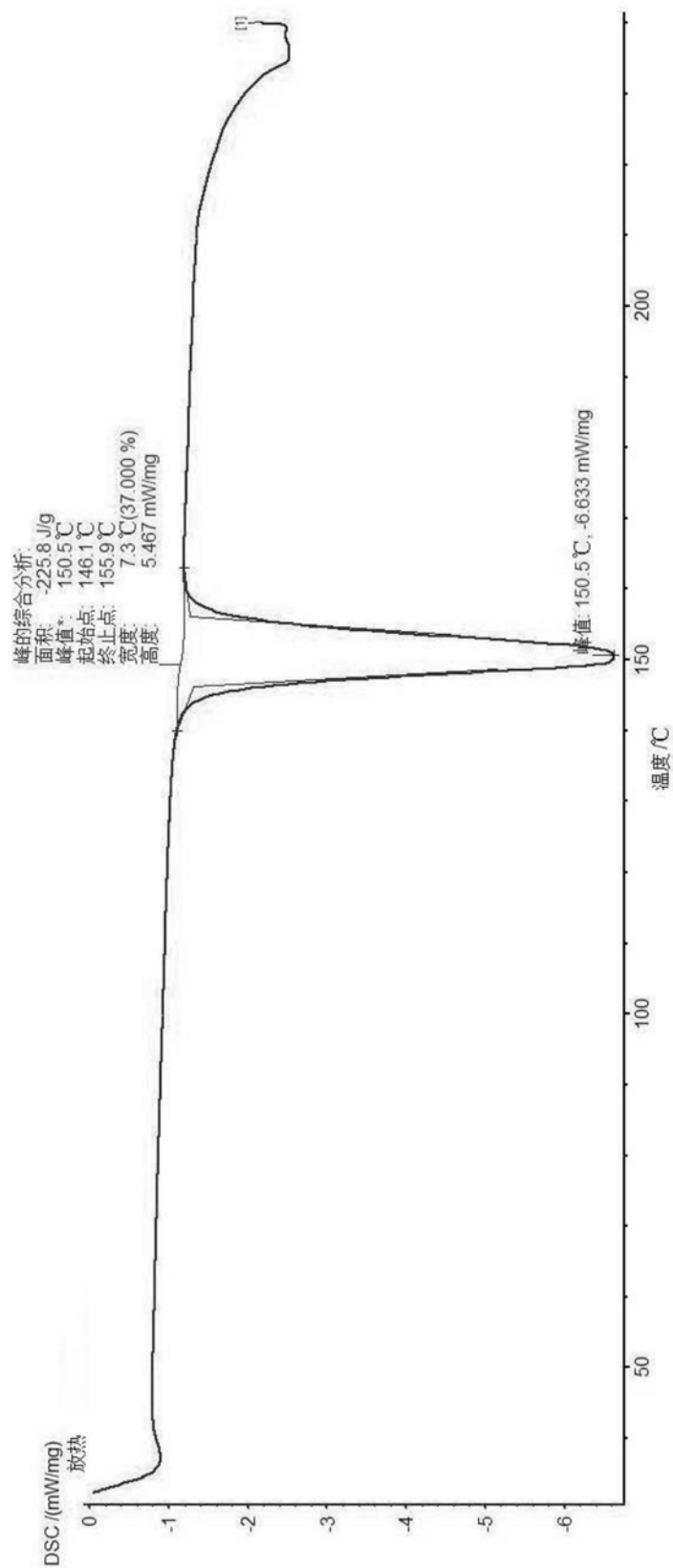


图5

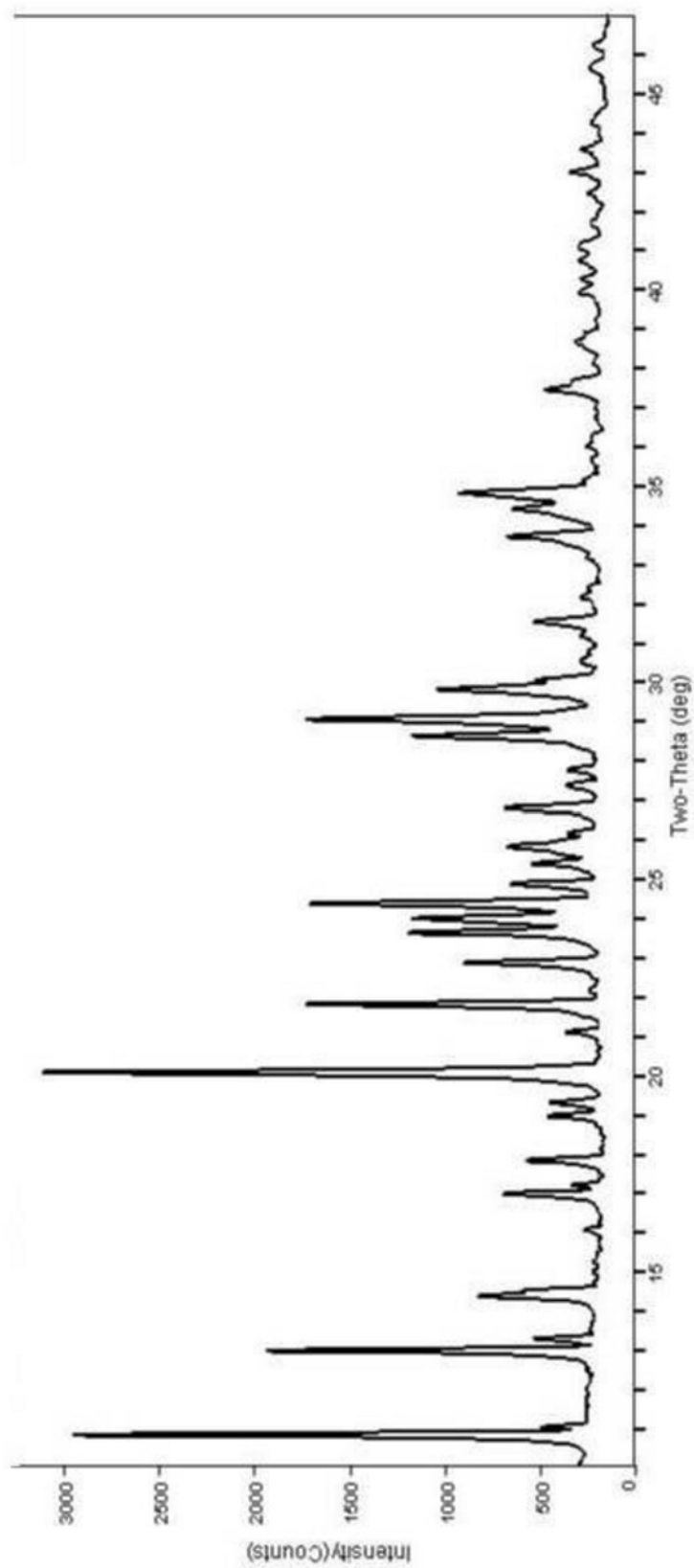


图6

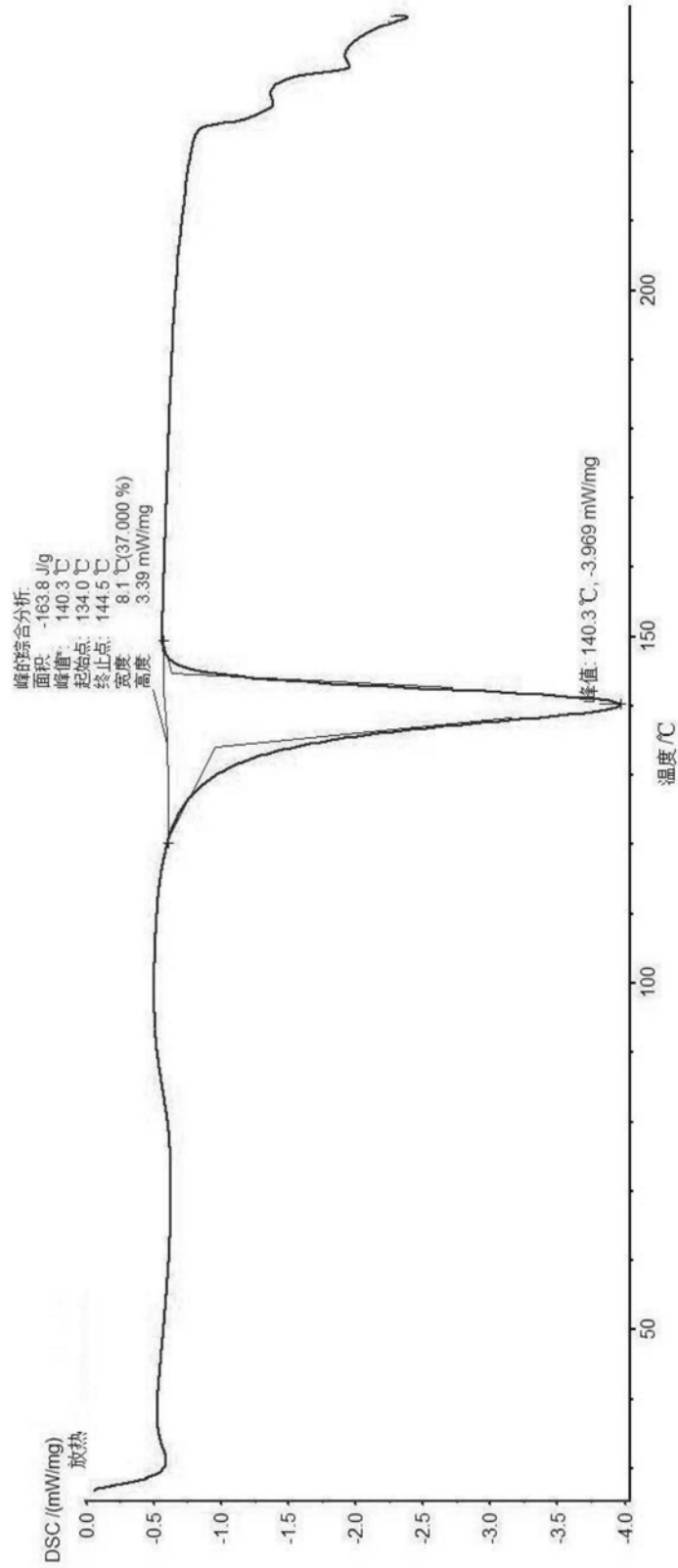


图7

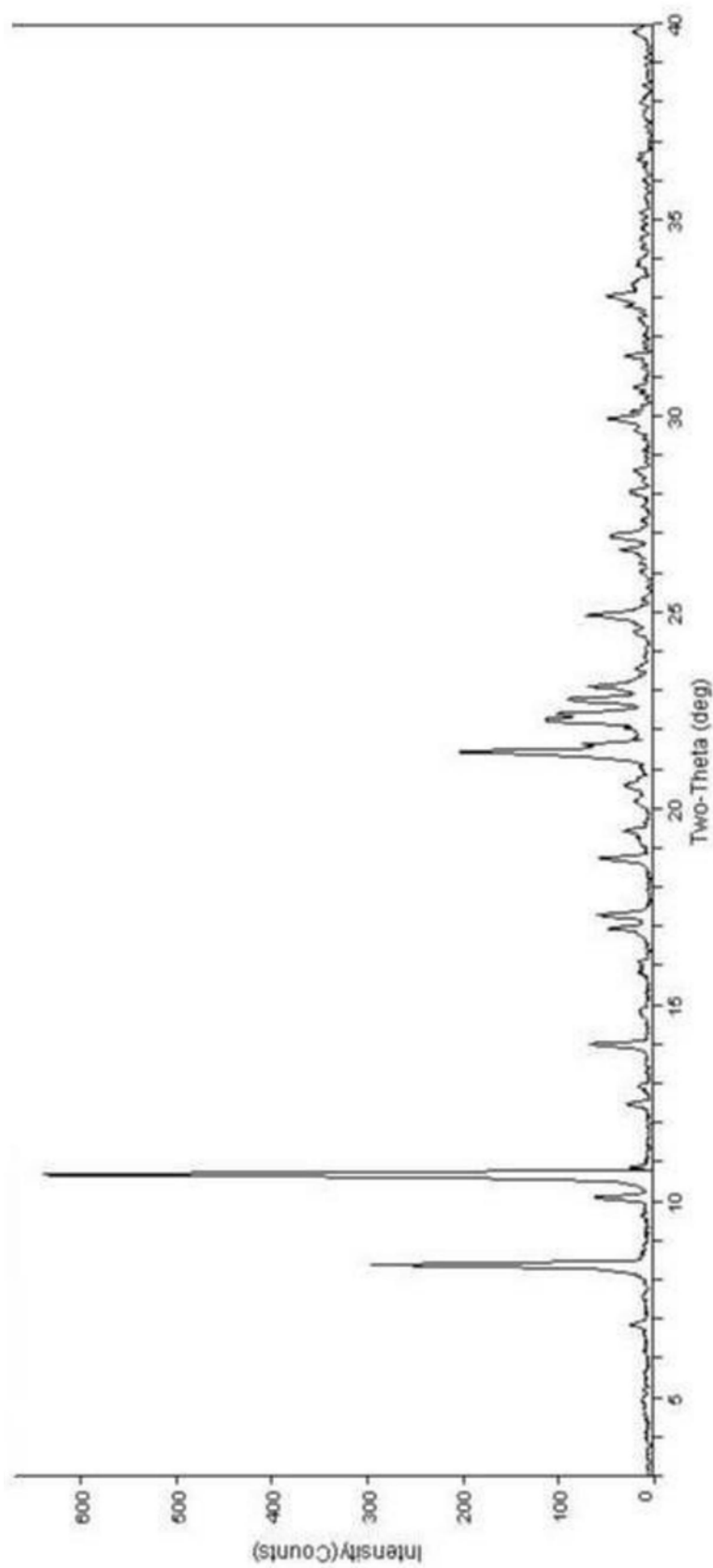


图8

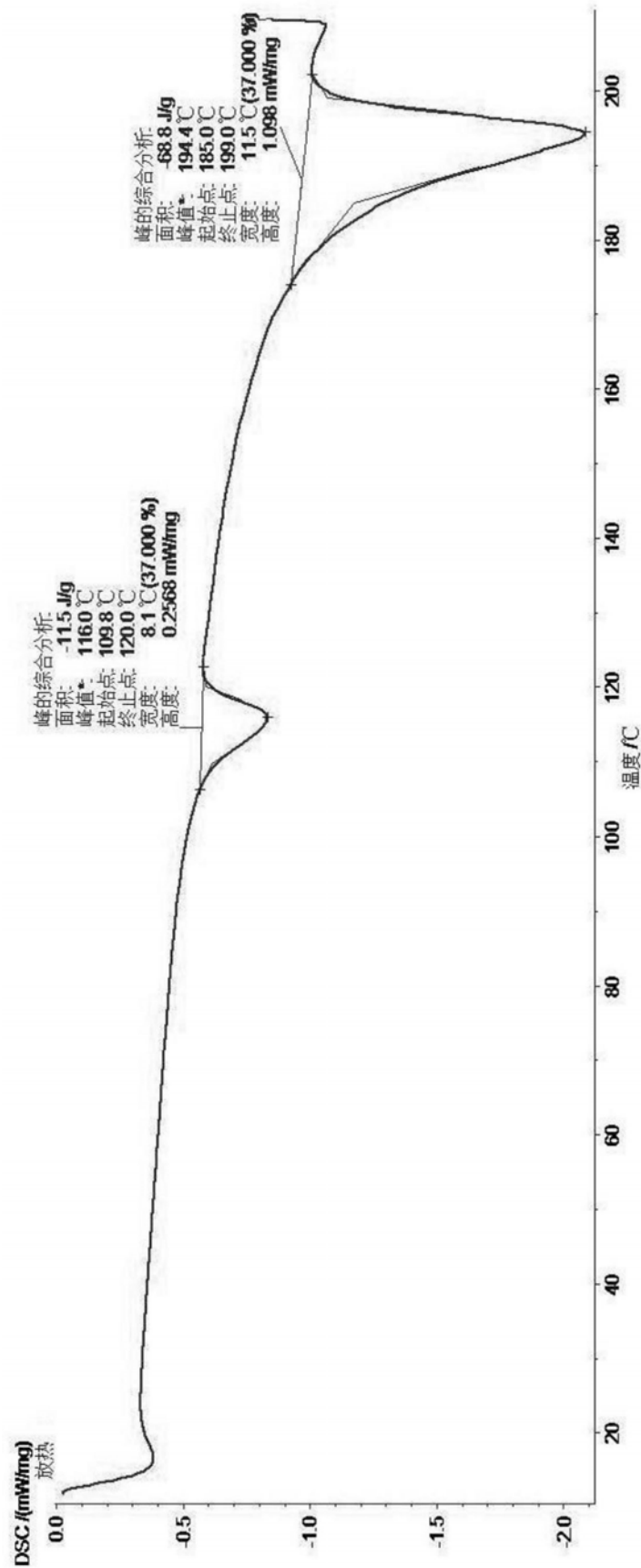


图9