



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027612

(51)⁷ C11D 3/32

(13) B

(21) 1-2018-03650

(22) 25/10/2011

(62) 1-2013-01337

(86) PCT/US2011/057622 25/10/2011

(87) WO 2012/061108 10/05/2012

(30) 61/406,547 25/10/2010 US; 61/406,570 25/10/2010 US; 61/406,556 25/10/2010 US

(45) 25/03/2021 396

(43) 27/01/2014 310A

(73) STEPAN COMPANY (US)

22 W. Frontage Road, Northfield, IL 60093, United States of America

(72) ALLEN, Dave, R. (US); ALONSO, Marcos (US); BERNHARDT, Randal, J. (US);
MURPHY, Dennis, S. (US); WOLFE, Patrick, Shane (US); BROWN, Aaron (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM TẨY GIẶT CHỨA THÀNH PHẦN THU ĐƯỢC TỪ PHẢN ỨNG
TRAO ĐỔI DẦU TỰ NHIÊN VÀ CHẾ PHẨM DẠNG LÔNG, BỘT, BỘT NHẢO,
HẠT, VIÊN NÉN, CHẤT RẮN ĐƯỢC TẠO KHUÔN, TẮM HÒA TAN TRONG
NƯỚC HOẶC GÓI NHỎ HÒA TAN TRONG NƯỚC CHỨA CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm tẩy giặt hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh. Chế phẩm tẩy giặt này bao gồm chế phẩm hoạt động bề mặt thu được từ axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Đối với chế phẩm tẩy giặt chứa sulfonat alkyl este béo, chế phẩm được chọn từ C₁₀ betain, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₂ etanolamin amit, C₁₆ amidoamin sulfonat, C₁₈ diamidoamin dioxit, C₁₈ diamidoamin betain bậc bốn, alkoxylat C₁₈ este béo có mức EO thấp đã được sulfonat hóa, C₁₈ amidoamin carboxylat, và amidoamin oxit và sulfobetain thu được từ phản ứng trao đổi chéo dầu cọ hoặc dầu đậu nành. Chế phẩm tẩy giặt bao gồm chất tăng cường tính năng được chọn từ sulfonat alkoxylat C₁₂ este béo có mức EO thấp, C₁₈ amidoamin oxit este, C₁₈ amidoamin oxit carboxylat, và amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành đã tự chuyển vị. Sáng chế còn đề xuất chế phẩm dạng lông, bột, bột nhão, hạt, viên nén, chất rắn được tạo khuôn, tắm hòa tan trong nước, hoặc gói nhỏ hòa tan trong nước chứa chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các thành phần thu được từ phản ứng trao đổi dầu tự nhiên và hữu dụng trong chế phẩm tẩy giặt, đặc biệt là chế phẩm tẩy giặt hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh và chế phẩm tẩy giặt tăng cường giá rẻ. Cụ thể, sáng chế đề cập đến chế phẩm tẩy giặt chứa thành phần thu được từ phản ứng trao đổi dầu tự nhiên và chế phẩm dạng lỏng, bột, bột nhão, hạt, viên nén, chất rắn được tạo khuôn, tấm hòa tan trong nước, hoặc gói nhỏ hòa tan trong nước chứa chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm tẩy giặt tiên tiến phải đáp ứng các yêu cầu: khả năng làm sạch tất cả các loại dầu mỡ, cáu bẩn, vết màu bẩn; tính hữu dụng trong nước lạnh; được vi sinh vật phân hủy cao; ít ảnh hưởng đến môi trường; có khả năng sản xuất ra chế phẩm có độ đậm đặc cao trong khi duy trì tốt độ tan và độ ổn định bảo quản. Các chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng thường bao gồm một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, nước, và các chất phụ gia khác bao gồm chất kiềm, chất cải thiện tác dụng giặt tẩy (builder), chất thơm, các enzym, và các thành phần khác.

Hệ hoạt động bề mặt được sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt kinh tế (“chế phẩm tẩy giặt giá rẻ”) có thể chỉ chứa chất hoạt động bề mặt dạng anion, thông thường là axit alkylbenzen sulfonic được trung hoà, và chất hoạt động bề mặt không phân ly, thường là rượu etoxylat, làm các thành phần hoạt động bề mặt. Trong khi hệ này tạo ra tính năng có thể chấp nhận được để làm sạch nhiều loại đất bẩn và vết bẩn, chất hoạt động bề mặt thứ ba được bổ sung để tăng cường tính năng. Khó khăn là phải tìm ra chất hoạt động bề mặt, hữu ích ở mức độ chất phụ gia (ví dụ, 1% khối lượng các hoạt chất), cải thiện tính năng mà không cần phải có nguồn kinh phí quá lớn. Các alkyl ete sulfat và oxit amin béo (ví dụ, lauramin oxit), thường được dùng làm chất tăng cường chế phẩm tẩy giặt (xem patent Mỹ số 7,078,373; 4,248,729; 4,359,413; và 4,397,776).

Chế phẩm tẩy giặt bao gồm sulfonat alkyl este béo, đặc biệt là alkyl este thấp sulfonat từ axit béo C_{12} - C_{20} , và nhất là C_{16} metyl este sulfonat, tạo ra tính năng làm sạch bằng nước lạnh tốt (xem, ví dụ patent Mỹ số 7,820,612 và công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2008/0009430 và 2010/0016198). Một vấn đề đối với metyl este sulfonat (sau đây gọi là “MES”) là độ tan, đặc biệt là đối với chế phẩm tẩy giặt có độ đậm đặc cao thường được bán hiện nay. Chế phẩm gốc MES có thể biểu hiện các thay đổi không mong muốn trong dạng sản phẩm do không có độ ổn định lý học, ví dụ bằng cách tạo gel hoặc trở nên vẩn đục do kết tủa. Để giải quyết vấn đề về độ tan, chất hoạt động bề mặt bổ sung, thường là chất hoạt động bề mặt không phân ly như cocamit DEA, được kết với MES. Tuy nhiên, dung dịch này là chỉ thỏa mãn một phần, vì mặc dù chất hoạt động bề mặt không phân ly giúp ổn định chế phẩm tẩy giặt gốc MES ở nhiệt độ phòng, các chất kết tủa có thể gia tăng khi lưu giữ lâu dài hoặc tiếp xúc với nhiệt độ thấp. Do đó, có thể hữu ích là xác định các chất hoạt động bề mặt khác có thể cải thiện độ tan của chế phẩm tẩy giặt gốc MES tốt bằng hoặc tốt hơn cocamit DEA.

Đôi khi, chế phẩm tẩy giặt đã được tạo ra để bao gồm este hoặc amit béo thu được bằng cách thủy phân hoặc trao đổi este của các triglyxerit, mà thường là các chất béo thu được từ động vật hoặc thực vật. Do đó, phần béo của axit hoặc este sẽ thường có từ 6 đến 22 nguyên tử cacbon với hỗn hợp chứa các mạch no và chưa no nội mạch. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, các axit hoặc este béo thường có ưu thế về thành phần C_{16} đến C_{22} . Ví dụ, metanol phân dầu đậu nành tạo ra metyl este no của axit palmitic (C_{16}) và axit stearic (C_{18}) và metyl este chưa no của axit oleic (C_{18} chưa no chứa một nối đôi), axit linoleic (C_{18} chưa no chứa hai nối đôi), và axit α -linolenic (C_{18} chưa no chứa ba nối đôi). Tuy nhiên, các chất này thường không hoàn toàn thỏa mãn, vì hợp chất có các mạch cacbon lớn này có thể có tác động theo chức năng như đất bần dưới một số điều kiện giặt.

Với sự phát triển gần đây về chất xúc tác chuyển vị (xem J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) có thể tạo ra nguyên liệu thô chưa no một lần chiều dài mạch giảm, có giá trị dùng làm chế phẩm tẩy giặt và chất hoạt động bề mặt, từ dầu tự nhiên giàu C_{16} đến C_{22} như dầu đậu nành hoặc dầu cọ. Dầu đậu nành và dầu cọ có thể kinh tế hơn, ví dụ, dầu dừa, là nguyên liệu ban đầu để tạo ra chế phẩm tẩy giặt. Như giáo sư Mol giải thích, phản ứng trao đổi trên cơ sở sự chuyển hóa olefin thành sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và biến đổi liên kết đôi cacbon-cacbon bằng phức chất carben kim loại

chuyển tiếp. Quá trình tự chuyển vị của este béo chưa no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu ban đầu, hydrocacbon chưa no nội phân tử, và dieste chưa no. Ví dụ, metyl oleat (metyl *cis*-9-octadexenoat) được chuyển hóa một phần thành 9-octadexen và dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat, với cả hai sản phẩm gồm chủ yếu là chất đồng phân *trans*. Phản ứng trao đổi đồng phân hóa một cách hiệu quả liên kết đôi *cis* của metyl oleat để tạo ra hỗn hợp cân bằng của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans* trong cả hai nguyên liệu ban đầu “chưa được chuyển hóa” và các sản phẩm chuyển vị, với chủ yếu chất đồng phân *trans*.

Phản ứng trao đổi chéo este béo chưa no với olefin tạo ra olefin mới và este mới chưa no có thể có chiều dài mạch giảm và có thể khó điều chế theo cách khác. Ví dụ, chuyển vị chéo metyl oleat và 3-hexen tạo ra 3-dodexen và metyl 9-dodexenoat (cũng xem patent Mỹ số 4,545,941). Olefin cuối cùng là đích tổng hợp mong muốn đặc biệt, và gần đây Elevance Renewable Sciences, Inc. đã mô tả phương pháp cải tiến để điều chế chúng bằng chuyển vị chéo olefin nội và α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác ruteni alkyliden (xem công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2010/0145086). Nhiều phản ứng chuyển vị chéo liên quan đến α -olefin và este béo chưa no (là nguồn nguyên liệu olefin nội phân tử) được mô tả. Do vậy, ví dụ, phản ứng của dầu đậu nành với propylen được tiếp theo bằng cách thủy phân tạo ra, cùng với các chất khác, axit 1-dexen, 2-undexen, 9-dexenoic, và axit 9-undexenoic. Mặc dù sự có sẵn (từ chuyển vị chéo dầu và olefin tự nhiên) của este béo chưa no có chiều dài mạch giảm và/hoặc chủ yếu là cấu hình *trans* của liên kết chưa no, chất hoạt động bề mặt có nói chung đã không thu được từ các nguyên liệu thô này.

Gần đây các tác giả sáng chế đã mô tả các thành phần mới thu được từ nguyên liệu thô dựa trên cơ sở tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin. Cụ thể, các tác giả sáng chế nhận diện được các esteamin và este quat, amit béo, các amin và amidoamin béo, amin bậc bốn, betain, sulfobetain, alkoxylat, sulfonat, sulfo-estolit, và các thành phần khác thu được bằng cách tạo dẫn xuất nguyên liệu thô duy nhất (xem hồ sơ tài liệu patent 102-073PCT, 102-074PCT, 102-075PCT, 102-076PCT, 102-077PCT, và 102-080PCT, tất cả được nộp ngày 25.10. 2011. Nguyên liệu thô, mà bao gồm axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic, và các dẫn xuất este của chúng, tốt hơn nếu có ít nhất 1% mol của *trans*- Δ^9 mức chưa no. Vì tính năng của chất hoạt động bề mặt cụ thể hoặc hỗn

hợp của chất hoạt động bề mặt làm chất hòa tan MES, chất phụ gia làm sạch bằng nước lạnh, hoặc chất tăng cường cho chế phẩm tẩy giặt giá rẻ không dễ suy ra từ cấu trúc của chất hoạt động bề mặt, các tác giả sáng chế đã thực hiện các khảo sát thử nghiệm bao quát để xác định các phân lớp của chất hoạt động bề mặt có tính năng mong muốn trong các lĩnh vực này.

Các nhóm chất hoạt động bề mặt mới luôn là mối quan tâm cho các nhà sản xuất chế phẩm tẩy giặt. Chất hoạt động bề mặt trên cơ sở các nguồn có thể tái tạo sẽ tiếp tục là nhu cầu làm các phương án thay thế đối với chất hoạt động bề mặt gốc dầu mỏ. Các nguồn nguyên liệu tự nhiên truyền thống của axit và este béo được sử dụng để làm chất hoạt động bề mặt thường chủ yếu là (hoặc chỉ có) chất đồng phân *cis* và không có các phân béo chưa no mạch tương đối ngắn (ví dụ, C_{10} hoặc C_{12}). Phản ứng trao đổi hóa học cho khả năng tạo ra các tiền chất có mạch ngắn hơn và chủ yếu là các chất đồng phân *trans*, mà có thể tạo ra đặc tính được cải thiện khi các tiền chất được chuyển hóa thành các chất cuối (ví dụ trong các chất hoạt động bề mặt). Các nhà sản xuất sẽ có lợi từ việc nhận dạng các phân lớp cụ thể của chất hoạt động bề mặt thu được từ các nguồn nguyên liệu có thể tái tạo được và có thuộc tính mong muốn để sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm tẩy giặt chứa thành phần thu được từ phản ứng trao đổi dầu tự nhiên và chế phẩm dạng lỏng, bột, bột nhão, hạt, viên nén, chất rắn được tạo khuôn, tấm hòa tan trong nước, hoặc gói nhỏ hòa tan trong nước chứa chế phẩm này.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến chế phẩm tẩy giặt hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh. Chế phẩm tẩy giặt này gồm chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, sulfonat alkyl este béo, và chế phẩm hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Chế phẩm hoạt động bề mặt thu được từ phản ứng trao đổi được chọn từ C_{10} betain, C_{12} hoặc C_{16} amidoamin, C_{12} etanolamin amit, C_{16} amidoamin sulfonat, C_{18} diamidoamin dioxit, C_{18} diamidoamin betain bậc bốn, alkoxylat C_{18} este béo EO thấp đã được sulfonat hóa, C_{18} amidoamin

carboxylat, và amidoamin oxit và sulfobetain được tạo ra từ chuyển vị chéo của dầu cọ hoặc dầu đậu nành.

Sáng chế bao gồm chế phẩm tẩy giặt giá rẻ. Chế phẩm tẩy giặt này gồm chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, và chất tăng cường tính năng được tạo ra từ axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng và được chọn từ nhóm bao gồm sulfonat alkoxylat C_{12} este béo có mức EO thấp, C_{18} amidoamin oxit este, C_{18} amidoamin oxit carboxylat, và amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị.

Các chế phẩm này có thể có nhiều dạng, bao gồm dạng lỏng, dạng bột, dạng bột nhão, dạng hạt, dạng viên nén, dạng đúc rắn, dạng tấm hòa tan trong nước, hoặc dạng túi hòa tan trong nước. Các tác giả sáng chế ngạc nhiên khi thấy rằng các nhóm cụ thể của các chế phẩm hoạt động bề mặt và chất tăng cường tính năng được nêu trên đây, tất cả được tạo ra từ các nguồn có thể tái tạo, thực hiện ngang bằng hoặc tốt hơn các tiêu chuẩn thương mại khi được thử nghiệm dưới dạng bổ sung đối với alkyl este sulfonat đối với chế phẩm tẩy giặt dùng nước lạnh hoặc làm chất tăng cường cho chế phẩm tẩy giặt giá rẻ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chế phẩm tẩy giặt hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh gồm chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, sulfonat alkyl este béo, và chế phẩm hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Chế phẩm hoạt động bề mặt thu được từ chuyển vị được chọn từ C_{10} betain, C_{12} hoặc C_{16} amidoamin, C_{12} etanolamin amit, C_{16} amidoamin sulfonat, C_{18} diamidoamin dioxit, C_{18} diamidoamin betain bậc bốn, C_{18} este béo alkoxylat đã được sulfonat hóa có mức EO thấp, C_{18} amidoamin carboxylat, và amidoamin oxit và sulfobetain được tạo ra từ phản ứng trao đổi chéo dầu cọ hoặc dầu đậu nành.

Chế phẩm tẩy giặt có thể ở bất kỳ dạng nào. Ví dụ, nó có thể là chất lỏng đẳng hướng, chất lỏng được tạo cấu trúc bởi chất hoạt động bề mặt, dạng hạt nhỏ, bột sấy phun hoặc bột trộn, dạng viên nén, dạng bột nhão, dạng đúc rắn, hoặc bất kỳ dạng chế phẩm tẩy giặt khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ

thuật này. Các tấm hoặc gói nhỏ tan trong nước, như được mô tả trong công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2002/0187909, mà được đưa vào ở đây để tham khảo, là cũng thích hợp.

Chất hoạt động bề mặt thích hợp dạng anion đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chất hoạt động bề mặt dạng anion thường có phân tử lượng dưới 10.000 và gồm một hoặc nhiều nhóm chức biểu hiện điện tích anion tịnh khi ở dung dịch nước ở pH rửa bình thường, mà thường nằm trong khoảng từ 6 đến 11. Chất hoạt động bề mặt dạng anion thích hợp bao gồm C_4 - C_{30} carboxylat, alkyl sulfat béo (rượu sulfat, "AS"), alkyl ete sulfat béo (rượu ete sulfat, "AES"), parafin sulfonat, olefin sulfonat, alkyl aryl sulfonat (ví dụ alkylbenzen sulfonat mạch thẳng, "LAS"), este sulfonat béo, sulfosuccinat este, các phosphat hữu cơ, và dạng tương tự. Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên dạng anion bao gồm alkylbenzen sulfonat có nhóm alkyl C_8 - C_{18} mạch thẳng, tốt hơn nữa nếu là nhóm alkyl C_{11} - C_{14} mạch thẳng; alkyl sulfat béo và alkyl ete sulfat béo bậc một được tạo ra từ các rượu C_8 - C_{18} ; parafin sulfonat C_8 - C_{22} ; và olefin sulfonat C_8 - C_{22} . Các muối carboxylat, phosphat, sulfat, và sulfonat thường là ion trái dấu có hóa trị một, ví dụ kim loại kiềm, amoni, hoặc ion nitơ bậc bốn. Alkylbenzen sulfonat mạch thẳng là đặc biệt được ưu tiên. Ví dụ bổ sung về chất hoạt động bề mặt dạng anion thích hợp được mô tả trong patent Mỹ số 3,929,678; 5,929,022; 6,399,553; 6,489,285; 6,511,953; 6,949,498; 7,098,175; và công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2010/0016198 (đặc biệt xem các trang 11-13), được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo. Lượng chất hoạt động bề mặt dạng anion có thể nằm trong khoảng từ 1% đến 70% khối lượng, tốt hơn nữa nếu là từ 2 đến 60% khối lượng, và tốt nhất là từ 5% đến 40% khối lượng của chế phẩm.

Chất hoạt động bề mặt không phân ly thích hợp là cũng đã biết rõ. Chất hoạt động bề mặt không phân ly là trung tính và gồm nhóm kỵ nước và nhóm hữu cơ ưa nước. Một cách thuận lợi, nhóm ưa nước chứa một hoặc nhiều đơn vị lặp tuần hoàn được tạo ra từ etylen oxit, và cân bằng ưa nước/ưa béo của chất hoạt động bề mặt không phân ly được điều chỉnh đến mức mong muốn bằng việc kiểm soát tỷ lệ của etylen oxit được sử dụng. Chất hoạt động bề mặt không phân ly thích hợp bao gồm các rượu béo, rượu béo alkoxylat, alkylphenol alkoxylat, rượu béo mũ ete alkoxylat, este béo alkoxyl hóa, copolyme khối alkoxylat, alkylpolysacarit, amit béo alkoxyl hóa, amit béo polyhydroxy, amin oxit béo, alkoxylat dầu thầu dầu, polyol este, glyxerol

este, glycol este béo, mỡ amin etoxylat, và dạng tương tự. Đặc biệt được ưu tiên là C_{12} - C_{18} alkyl etoxylat, nhất là C_{12} - C_{15} rượu bậc một etoxylat có từ 6 đến 9 mol đơn vị lặp tuần hoàn etylen oxit. Ví dụ bổ sung về chất hoạt động bề mặt không phân ly thích hợp được mô tả trong patent Mỹ các số 3,630,929; 4,316,812; 5,929,022; 7,098,175; và công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2010/0016198 (đặc biệt xem các trang 14-15), được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo. Lượng chất hoạt động bề mặt không phân ly có thể nằm trong khoảng từ 5 đến 70% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 50% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 đến 40% khối lượng của chế phẩm.

Chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh tốt hơn là bao gồm nước. Thông thường, lượng nước nằm trong khoảng từ 30% đến 80% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 40% đến 70% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 50% đến 60% khối lượng. Theo một khía cạnh, chế phẩm tẩy giặt là chất lỏng ổn định bảo quản ở 20°C. Tốt hơn là, các chất lỏng ổn định bảo quản này thể hiện pha chuyển tiếp dưới 5°C. Tốt hơn là, chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng kháng lại sự hình thành các chất kết tủa và duy trì đồng nhất khi bảo quản lâu dài, ví dụ hàng tháng một lần.

Chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh cũng gồm sulfonat alkyl este béo, tốt hơn nếu là sulfonat của metyl este của C_{12} - C_{20} axit béo, tốt hơn nữa nếu là C_{14} - C_{16} metyl este sulfonat, và tốt nhất là C_{16} metyl este sulfonat. Sulfonat alkyl este béo tạo ra tính năng làm sạch bằng nước lạnh tốt (xem, ví dụ patent Mỹ số 7,820,612 và công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2008/0009430 và 2010/0016198). Các quy trình để tạo ra sulfonat alkyl este béo là đã biết rõ (xem, ví dụ patent Mỹ các số 5,587,500; 5,723,533; và 6,058,623, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo). Metyl este thu được từ dầu tự nhiên thường được sulfonat hóa tại cacbon alpha đối với cacbonyl, tiếp đó là sự tiêu tán để đảm bảo quá trình chuyển hóa tối ưu thành sulfonat alkyl este béo. Tiếp theo thường là bước tẩy trắng và trung hoà. Thông thường là, lượng sulfonat alkyl este béo trong chế phẩm tẩy giặt nằm trong khoảng từ 3% đến 25% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 5% đến 15% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 8% đến 12% khối lượng.

Chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh còn bao gồm chế phẩm hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ phản ứng trao đổi,

axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Chế phẩm được chọn từ C₁₀ betain, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₂ etanolamin amit, C₁₆ amidoamin sulfonat, C₁₈ diamidoamin dioxit, C₁₈ diamidoamin betain bậc bốn, C₁₈ este béo alkoxylat có mức EO thấp đã được sulfonat hóa, C₁₈ amidoamin carboxylat, và amidoamin oxit và sulfobetain được tạo ra từ chuyển vị chéo dầu cọ hoặc dầu đậu nành. Chi tiết hơn trong số các chế phẩm này sẽ được mô tả dưới đây. Tốt hơn là chế phẩm được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 8% khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 đến 6% khối lượng dựa trên tổng lượng chế phẩm tẩy giặt.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm tẩy giặt tăng cường giá rẻ. Chế phẩm tẩy giặt tăng cường giá rẻ gồm chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, và chất tăng cường tính năng. Các chất hoạt động bề mặt dạng anion và không phân ly thích hợp đã được mô tả. Chế phẩm tẩy giặt giá rẻ thường không bao gồm thành phần sulfonat alkyl este béo (MES) được mô tả trên đây để sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh. Thay vào đó, nó dựa vào chất hoạt động bề mặt thứ ba (“chất tăng cường”) có thể được sử dụng ở mức độ chất phụ gia (ví dụ, 1% khối lượng các hoạt chất) để cải thiện tính năng trong khi vẫn giữ được giá thấp.

Chất tăng cường tính năng được tạo ra từ axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Chất tăng cường được chọn từ sulfonat alkoxylat C₁₂ este béo có mức EO thấp, C₁₈ amidoamin oxit este, C₁₈ amidoamin oxit carboxylat, và amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị. Chất tăng cường tốt hơn là được sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt giá rẻ với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu là nằm trong khoảng từ 0,2% đến 4% khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 2% khối lượng dựa trên tổng lượng chế phẩm tẩy giặt.

Lượng chất hoạt động bề mặt dạng anion trong chế phẩm tẩy giặt giá rẻ có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 70% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 60% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 40% khối lượng của chế phẩm. Chế phẩm tẩy giặt giá rẻ tốt hơn là gồm chất hoạt động bề mặt không phân ly với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 70% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong

khoảng từ 10 đến 50% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15% đến 40% khối lượng của chế phẩm. Chế phẩm tẩy giặt giá rẻ tốt hơn là cũng bao gồm nước, thường là với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 90% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50% đến 80% khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 60% đến 70% khối lượng.

Chế phẩm tẩy giặt giá rẻ cũng có thể ở nhiều dạng khác nhau, như được mô tả ở trên. Do vậy, nó có thể ở dạng lỏng, dạng bột, dạng bột nhão, dạng hạt, dạng viên nén, dạng đúc rắn, dạng tấm có thể hòa tan trong nước, hoặc dạng gói nhỏ có thể hòa tan trong nước. Thông thường, chế phẩm tẩy giặt giá rẻ là ở dạng lỏng.

Cả hai chất tăng cường tính năng đối với chế phẩm tẩy giặt giá rẻ và chế phẩm hoạt động bề mặt được sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh đều thu được từ axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Thông thường, các nguyên liệu này, đặc biệt là axit mạch ngắn và dẫn xuất (ví dụ, axit 9-dexylenic hoặc axit 9-dodexylenic) khó thu được trừ khi thực hiện việc điều chế trong phòng thí nghiệm với giá thành khá cao. Tuy nhiên, do các cải tiến gần đây về chất xúc tác chuyển vị, các axit này và dẫn xuất este của chúng có thể điều chế được ở lượng lớn với giá thành vừa phải. Do vậy, axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} và este được tạo ra một cách thuận lợi bởi chuyển vị chéo dầu tự nhiên với olefin, tốt hơn nếu là α -olefin, và đặc biệt là etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, và dạng tương tự. Quá trình tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc axit C_{10} hoặc tiền chất este (ví dụ, metyl 9-dexenoat) tạo ra C_{18} diacid hoặc dieste với hiệu suất tối ưu khi nó là sản phẩm mong muốn.

Tốt hơn là, ít nhất một phần của axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có mức chưa no Δ^9 , tức là liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C_{10} - C_{17} là ở vị trí 9 so với cacbonyl của axit này. Nói cách khác, tốt hơn là có bảy nguyên tử cacbon giữa nhóm axit cacbonyl và nhóm olefin ở C_9 và C_{10} . Đối với axit C_{11} đến C_{17} , mạch alkyl có từ 1 đến 7 nguyên tử cacbon, lần lượt được gắn vào C_{10} . Tốt hơn là, mức chưa no *trans*- Δ^9 ít nhất là 1% mol, tốt hơn nữa nếu mức chưa no *trans*- Δ^9 ít nhất là 25% mol, tốt hơn nữa nếu mức chưa no *trans*- Δ^9 ít nhất là 50% mol, và thậm chí tốt hơn nữa nếu mức chưa no *trans*- Δ^9 ít nhất là 80%. Mức chưa no *trans*- Δ^9 có thể là lớn hơn 90% mol, lớn hơn

95% mol, hoặc thậm chí 100%. Trái lại, axit béo nguồn gốc tự nhiên có mức chưa no Δ^9 , ví dụ axit oleic, thường có khoảng 100% chất đồng phân *cis*.

Mặc dù tỷ lệ hình học *trans* cao (đặc biệt là hình học *trans*- Δ^9) có thể là mong muốn trong chất hoạt động bề mặt thu được từ phản ứng trao đổi sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt mới này, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng cấu hình và vị trí chính xác của liên kết đôi cacbon-cacbon sẽ phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng, chất xúc tác được chọn, và các yếu tố khác. Các phản ứng chuyển vị thường kèm theo sự đồng phân hóa, mà có thể mong muốn hoặc không mong muốn. Xem, ví dụ, G. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, nhất là Fig. 3. Do vậy, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thay đổi các điều kiện phản ứng để kiểm soát mức đồng phân hóa hoặc thay đổi tỷ lệ của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans* được tạo ra. Ví dụ, gia nhiệt sản phẩm chuyển vị với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị không hoạt hóa có thể cho phép người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này thúc đẩy sự chuyển vị của liên kết đôi để tạo ra sản phẩm có tỷ lệ hình học *trans*- Δ^9 thấp hơn.

Tỷ lệ cao của chất đồng phân *trans* (đối với tất cả các cấu hình *cis* thông thường của axit hoặc este chưa no một lần tự nhiên) ảnh hưởng đến các tính chất vật lý khác nhau đối với chế phẩm hoạt động bề mặt thu được từ chúng, bao gồm, ví dụ, trạng thái vật lý biến đổi, khoảng nóng chảy, khả năng nén, và các tính chất quan trọng khác. Các sự khác nhau này cho phép các nhà nghiên cứu sử dụng chất hoạt động bề mặt ở phạm vi rộng hơn hoặc lựa chọn rộng hơn khi chúng được sử dụng trong chất làm sạch, xử lý vải, trong chăm sóc cá nhân, sử dụng trong nông nghiệp và các ứng dụng khác, đặc biệt là trong chế phẩm tẩy giặt.

Axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} thu được từ chuyển vị thích hợp bao gồm, ví dụ, axit 9-dexylenic (axit 9-dexenoic), axit 9-undexenoic, axit 9-dodexylenic (axit 9-dodexenoic), axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic, và axit tương tự, và các dẫn xuất este của chúng.

Thông thường, chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị của dầu tự nhiên được tiếp tục bằng cách tách dòng olefin từ dòng dầu được cải biến, thường là bằng cách chưng cất ra nhiều olefin dễ bay hơi hơn. Dòng dầu được cải biến sau đó được cho phản ứng với rượu thấp, thường là metanol, để tạo ra glycerin và hỗn hợp của alkyl este. Hỗn hợp

này thường bao gồm C_6 - C_{22} alkyl este no, chủ yếu là C_{16} - C_{18} alkyl este, mà chủ yếu là chất quan sát trong phản ứng chuyển vị. Phần còn lại của hỗn hợp sản phẩm tùy thuộc vào việc chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị được sử dụng. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, hỗn hợp alkyl este sẽ bao gồm C_{18} dieste chưa no. Khi dầu tự nhiên được chuyển vị chéo với α -olefin, hỗn hợp alkyl este bao gồm C_{10} alkyl este chưa no và một hoặc nhiều sản phẩm phụ alkyl este chưa no C_{11} đến C_{17} . Sản phẩm C_{10} chưa no cuối kéo theo các sản phẩm phụ khác nhau tùy thuộc vào việc (các) α -olefin được sử dụng làm chất phản ứng chuyển vị chéo. Do vậy, 1-buten cho C_{12} alkyl este chưa no, 1-hexen cho C_{14} alkyl este chưa no, và tiếp tục như vậy. Như được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, C_{10} alkyl este chưa no được tách một cách dễ dàng từ C_{11} đến C_{17} alkyl este chưa no và mỗi phần tách được tinh chế một cách dễ dàng bằng cách chưng cất phân đoạn. Các alkyl este này là các nguyên liệu ban đầu xuất sắc để làm chất hoạt động bề mặt đối với chế phẩm tẩy giặt mới này.

Dầu tự nhiên thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} chưa no một lần, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng từ quá trình tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là đã biết. Dầu tự nhiên thích hợp bao gồm dầu thực vật, dầu tảo, mỡ động vật, dầu nhựa thông, các dẫn xuất của dầu, và hỗn hợp của chúng. Do vậy, dầu tự nhiên thích hợp bao gồm, ví dụ, dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt nho, dầu dừa, dầu hạt cọ, dầu hướng dương, dầu rum, dầu vừng, dầu ngô, dầu ô liu, dầu lạc, dầu hạt bông, dầu cải dầu, dầu thầu dầu, mỡ động vật, mỡ lợn, mỡ gia cầm, dầu cá, và dầu tương tự. Dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt nho, và các hỗn hợp của chúng là các dầu tự nhiên được ưu tiên.

Các dầu được cải biến gen, ví dụ dầu đậu nành có mức oleat cao hoặc dầu tảo được cải biến gen, cũng có thể được sử dụng. Dầu tự nhiên được ưu tiên cơ bản là chưa no, do dầu này tạo ra vị trí phản ứng cho quy trình chuyển vị để tạo ra olefin. Đặc biệt được ưu tiên là dầu tự nhiên có mức các gốc axit béo chưa no thu được từ axit oleic. Do vậy, dầu tự nhiên đặc biệt được ưu tiên bao gồm dầu đậu nành, dầu cọ, dầu tảo, và dầu hạt nho.

Dầu tự nhiên được cải biến, như dầu thực vật được hydro hóa một phần, có thể được sử dụng thay vì hoặc kết hợp với dầu tự nhiên. Khi dầu tự nhiên được hydro hóa một phần, vị trí chưa no có thể di trú đến các vị trí khác nhau trên mạch hydrocacbon

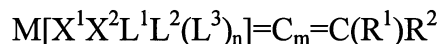
chính của gốc este béo. Do có xu hướng này, khi dầu tự nhiên được cải biến được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, sản phẩm phản ứng sẽ có sự phân bố khác biệt, và nói chung là rộng hơn so với hỗn hợp sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên chưa được cải biến. Tuy nhiên, sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên được cải biến được chuyển hóa tương tự thành chế phẩm hoạt động bề mặt dạng anion đối với chế phẩm tẩy giặt mới này.

Cách khác để sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} chưa no một lần, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng từ quá trình tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là axit béo chưa no một lần thu được bằng cách thủy phân dầu thực vật hoặc mỡ động vật, hoặc este hoặc muối của axit này thu được bằng cách este hóa axit béo hoặc muối carboxylat, hoặc bằng cách trao đổi este dầu tự nhiên với rượu. Cũng hữu ích làm các thành phần ban đầu là axit, este béo đa chưa no, và các muối carboxylat. Các muối này có thể bao gồm kim loại kiềm (ví dụ, Li, Na, hoặc K); kim loại kiềm thổ (ví dụ, Mg hoặc Ca); kim loại nhóm 13-15 (ví dụ, B, Al, Sn, Pb, hoặc Sb), hoặc kim loại chuyển tiếp, dãy lantanit, hoặc actinid. Các thành phần ban đầu thích hợp bổ sung được mô tả ở các trang 7-17 trong công bố PCT số WO 2008/048522, nội dung của nó được kết hợp bằng cách viện dẫn ở đây.

Chất phản ứng khác trong phản ứng chuyển vị chéo là olefin. Olefin thích hợp là olefin nội hoặc α -olefin có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon. Các hỗn hợp của olefin có thể được sử dụng. Tốt hơn là, olefin là C_2 - C_{10} α -olefin chưa no một lần, tốt hơn nữa là C_2 - C_8 α -olefin chưa no một lần. Olefin được ưu tiên cũng bao gồm olefin nội C_4 - C_9 . Do vậy, olefin thích hợp để sử dụng bao gồm, ví dụ, etylen, propylen, 1-buten, *cis*- và *trans*-2-buten, 1-penten, isohexylen, 1-hexen, 3-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen, 1-dexen, và olefin tương tự, và các hỗn hợp của chúng.

Chuyển vị chéo được tiến hành bằng cách cho phản ứng dầu tự nhiên và olefin với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị đồng nhất hoặc không đồng nhất. Olefin này không cần khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, nhưng chất xúc tác cùng loại thường được sử dụng. Các chất xúc tác chuyển vị đồng nhất thích hợp bao gồm hỗn hợp của kim loại chuyển tiếp halogenua hoặc oxo-halogenua (ví dụ, $WOCl_4$ hoặc WCl_6) với chất đồng xúc tác alkyl hóa (ví dụ, Me_4Sn). Các chất xúc tác đồng nhất được ưu tiên là các phức chất alkyliden (hoặc cacben) đã được xác định trước của kim loại chuyển

tiếp, đặc biệt là Ru, Mo, hoặc W. Các chất này bao gồm các chất xúc tác Grubbs, các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thế hệ thứ nhất và thứ hai, và chất tương tự. Các chất xúc tác alkyliden thích hợp có công thức cấu tạo chung:



trong đó M là kim loại chuyển tiếp nhóm 8, L^1 , L^2 , và L^3 là các phối tử cho điện tử trung tính, n bằng 0 (sao cho L^3 có thể không có mặt) hoặc 1, m bằng 0, 1, hoặc 2, X^1 và X^2 là các phối tử anion, và R^1 và R^2 độc lập được chọn từ H, hydrocarbyl, hydrocarbyl được thế, hydrocarbyl chứa nguyên tử khác loại, hydrocarbyl chứa nguyên tử khác loại được thế, và các nhóm chức. Bất kỳ hai hoặc hơn hai trong số X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 có thể tạo thành nhóm vòng và bất kỳ một nhóm trong số các nhóm này có thể được gắn chất mang.

Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất thuộc loại này trong đó $m=n=0$ và các lựa chọn cụ thể được thực hiện đối với n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 như được mô tả trong công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2010/0145086 (“công bố ‘086”), các bộ phận của đơn này liên quan tới tất cả các chất xúc tác chuyển vị được đưa vào ở đây để tham khảo.

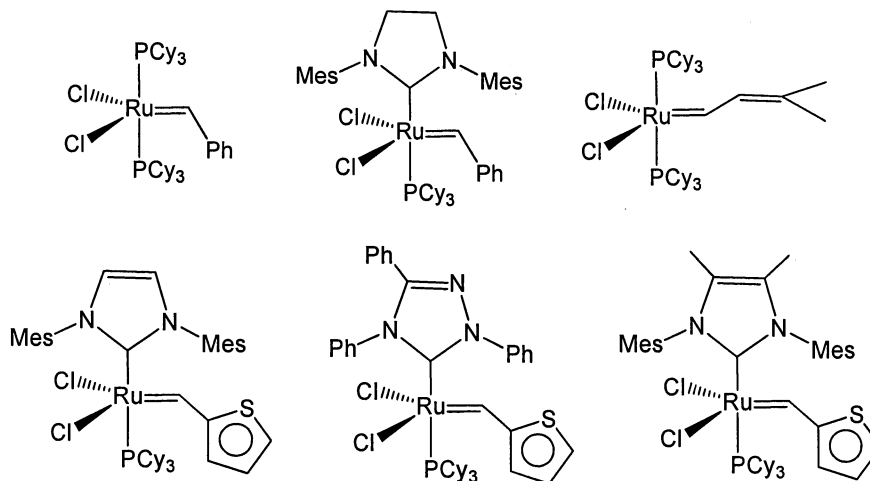
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai cũng có công thức chung được mô tả trên đây, nhưng L^1 là phối tử cacben trong đó cacben cacbon được kết nối bằng nguyên tử N, O, S, hoặc P, tốt hơn nếu là bằng hai nguyên tử N. Thông thường, phối tử cacben là một nhóm của nhóm vòng. Các ví dụ về các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai thích hợp cũng được đề cập trong công bố ‘086.

Trong một nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, L^1 là phân tử cho điện tử trung tính phối hợp mạnh như trong các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất và thế hệ thứ hai, và L^2 và L^3 là các phối tử cho điện tử trung tính phối hợp yếu ở dạng nhóm dị vòng tùy ý được thế. Do vậy, L^2 và L^3 là pyridin, pyrimidin, pyrol, quinolin, thiophen, hoặc dạng tương tự.

Theo một nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, cặp nhóm thế được sử dụng để tạo thành phối tử hai hoặc ba răng, như biphosphin, dialkoxit, hoặc alkylidiketolat. Các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda là tập hợp con của chất xúc tác dạng này trong đó L^2 và R^2 được kết nối với nhau. Thông thường, oxy hoặc nitơ trung tính phối hợp với kim loại trong khi cũng liên kết với cacbon là α , β , hoặc γ đối với cacben

carbon để tạo thành phối tử hai răng. Các ví dụ về các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thích hợp được đề cập trong công bố '086.

Các cấu trúc dưới đây chỉ cung cấp một số minh họa về các chất xúc tác thích hợp có thể được sử dụng:



Các chất xúc tác không đồng nhất thích hợp để sử dụng trong phản ứng tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo bao gồm hợp chất reni và molybden như được mô tả, ví dụ, bởi J.C. Mol trong Green Chem. 4 (2002) 5 ở các trang 11-12. Các ví dụ cụ thể là các hệ xúc tác bao gồm Re_2O_7 trên nhôm oxit được xúc tiến bằng chất đồng xúc tác alkyl hóa như tetraalkyl thiếc chì, germani, hoặc hợp chất silicon. Các hợp chất khác bao gồm MoCl_3 hoặc MoCl_5 trên silica được hoạt hóa bởi tetraalkyl thiếc.

Các ví dụ bổ sung về các chất xúc tác thích hợp để tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo, xem patent Mỹ số 4,545,941, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo, và các tài liệu tham khảo được trích dẫn trong đó.

Axit $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ chưa no một lần thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng được chuyển hóa thành các phân lớp cụ thể của amit, betain, amidoamin, amidoamin sulfonat, este béo alkoxylat, amidoamin oxit, amidoamin sulfobetain, và các thành phần khác hữu ích làm các chế phẩm hoạt động bề mặt đối với chế phẩm tẩy giặt nước lạnh hoặc làm chất tăng cường tính năng đối với chế phẩm tẩy giặt giá rẻ. Các quy trình tổng hợp chung để tạo ra các thành phần này được đưa vào dưới đây (các quy trình chung C-K) và được tóm tắt cho mỗi thành phần cụ thể được điều chế trong bảng 2. Ví dụ, betain C10-41 được tạo ra một cách thuận lợi sử dụng các phương pháp E, C, và J bằng cách cho methyl 9-dexenoat

phản ứng với dimethylamin để tạo ra N,N-dimethylamit, tiếp đó là khử amit thành amin bằng lithi nhôm hydrua, tiếp đó là thế bậc bốn của amin thành betain với natri monocloaxetat. Thành phần này có giá trị để sử dụng trong chế phẩm tẩy giặt gốc MES để làm sạch bằng nước lạnh. Trong ví dụ khác, C12-33, thành phần hữu ích làm chất tăng cường tính năng đối với chế phẩm tẩy giặt giá rẻ, được tạo ra sử dụng các phương pháp F và J bằng cách cho axit béo chưa no phản ứng với rượu etoxylat để tạo ra metyl este của axit béo được etoxylat hóa, tiếp đó là sulfit hoá nhóm olefin.

Chế phẩm tẩy giặt để làm sạch bằng nước lạnh gồm, ngoài chất hoạt động bề mặt dạng anion, chất hoạt động bề mặt không phân ly, và sulfonat alkyl este béo, chế phẩm hoạt động bề mặt thu được từ axit C₁₀-C₁₇ chưa no một lần thu được từ chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Thành phần này được chọn từ C₁₀ betain, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₂ etanolamin amit, C₁₆ amidoamin sulfonat, C₁₈ diamidoamin dioxit, C₁₈ diamidoamin betain bậc bốn, alkoxylat C₁₈ este béo có mức EO thấp đã được sulffonat hóa, C₁₈ amidoamin carboxylat, và amidoamin oxit và sulfobetain thu được từ chuyển vị chéo dầu cọ hoặc dầu đậu nành. Tốt hơn là, thành phần được chọn từ C₁₀ betain, C₁₂ amidoamin, C₁₂ etanolamin amit, và C₁₆ amidoamin sulfonat.

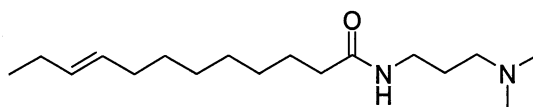
Lưu ý chung liên quan đến các cấu trúc hóa học:

Vì người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận thấy, sản phẩm thu được theo sáng chế thường là hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans*. Trừ khi được chỉ định theo cách khác, tất cả biểu thị cấu trúc được đề xuất trong bản mô tả này chỉ thể hiện chất đồng phân *trans*. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng quy ước này được sử dụng chỉ để thuận tiện, và rằng hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans* được hiểu trừ khi ngữ cảnh này diễn giải theo cách khác. (Chuỗi “C18” của sản phẩm trong các ví dụ dưới đây, ví dụ, thường là 100% chất đồng phân *trans* trong khi chuỗi “hỗn hợp” thường là hỗn hợp chất đồng phân *trans*/chất đồng phân *cis* có tỷ lệ 80:20). Các cấu trúc này được biểu hiện thường chỉ sản phẩm chính có thể kèm theo tỷ lệ các thành phần hoặc chất đồng phân vị trí khác ít hơn. Ví dụ, sản phẩm phản ứng từ triglyxerit được cải biến là các hỗn hợp phức chất. Lấy một ví dụ khác, các quy trình sulfonat hóa hoặc sulfit hóa thường tạo ra hỗn hợp của sulton, alkansulfonat, và alkensulfonat, ngoài sản

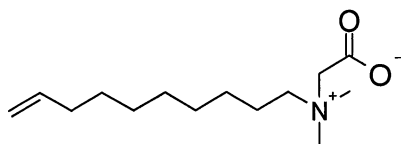
phẩm đã đồng phân hóa. Do vậy, các cấu trúc này tạo ra sản phẩm thể hiện ưu thế hoặc dường như có ưu thế. Điện tích có thể có hoặc có thể không được biểu hiện nhưng được hiểu như trong trường hợp của cấu trúc amin oxit. Các ion trái dấu, như trong các thành phần bậc bốn, là thường không có, nhưng chúng được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ ngữ cảnh này.

Trong bản mô tả này, alkoxylat có mức “EO thấp” có trung bình từ 0,5 đến 5 đơn vị EO, alkoxylat có mức “EO-trung bình” có trung bình từ 5 đến 15 đơn vị EO, và alkoxylat có mức “EO-cao” có trung bình từ 15 đến 50 đơn vị EO.

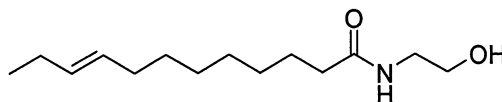
Theo một khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm thu được từ phản ứng trao đổi là C₁₂ amidoamin thu được bằng cách cho axit chưa no một lần C₁₂ hoặc dẫn xuất este phản ứng với dimetylaminopropylamin (DMAPA). Chế phẩm được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:



Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chế phẩm hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh là C₁₀ betain thu được bằng cách cho axit chưa no một lần C₁₀ hoặc dẫn xuất este phản ứng với dimetylamin, tiếp đó là khử amit thu được, tiếp đó là thể bậc bốn để tạo ra betain. Chế phẩm được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:

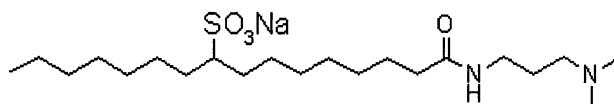


Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chế phẩm hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh là amit gốc C₁₂ etanolamin thu được bằng cách cho axit chưa no một lần C₁₂ hoặc dẫn xuất este phản ứng với monoetanolamin. Chế phẩm được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:

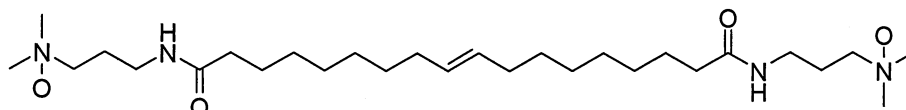


Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chế phẩm hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh là C₁₆ amidoamin sulfonat, thu được một cách thuận lợi bằng cách sulfit hóa

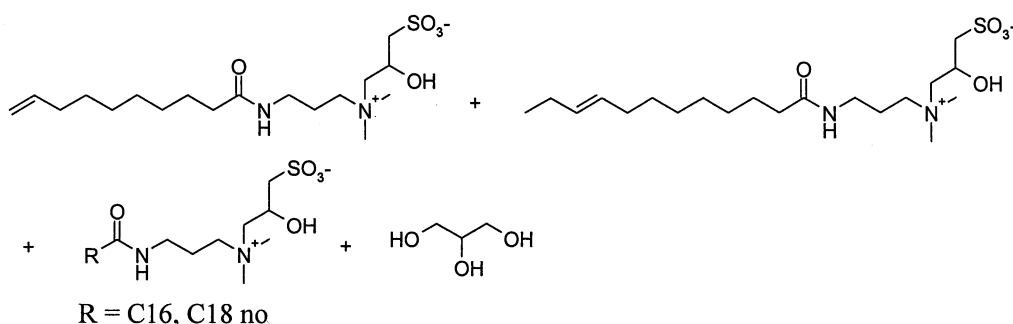
amidoamin tương ứng. Chế phẩm được ưu tiên của dạng này có cấu trúc:



Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chế phẩm hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh là C₁₈ diamidoamin dioxit thu được bằng cách cho axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó phản ứng với dimetylaminopropylamin, tiếp đó là oxy hóa diamin thu được. Chế phẩm được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:

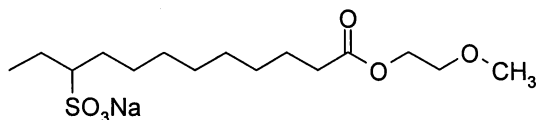


Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chế phẩm hữu dụng để làm sạch bằng nước lạnh là amidoamin oxit hoặc sulfobetain thu được từ phản ứng trao đổi chéo dầu cọ hoặc dầu đậu nành. Các chế phẩm minh họa của dạng này bao gồm sản phẩm sulfobetain thu được bằng cách chuyển vị chéo dầu đậu nành với 1-buten:

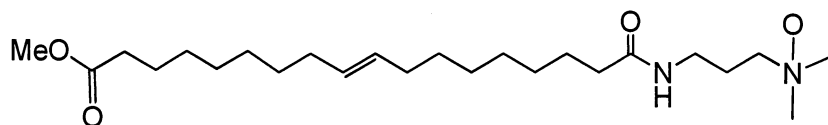


Chế phẩm tẩy giặt giá rẻ của sáng chế gồm, ngoài chất hoạt động bề mặt dạng anion, và chất hoạt động bề mặt không phân ly, chất tăng cường tính năng thu được từ axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ thu được từ phản ứng trao đổi, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng. Chất tăng cường được chọn từ sulfonat alkoxyat C₁₂ este béo có mức EO thấp, C₁₈ amidoamin oxit este, C₁₈ amidoamin oxit carboxylat, và amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị.

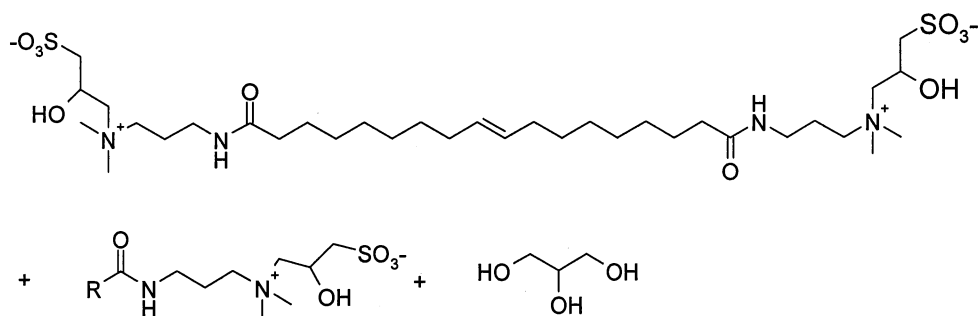
Theo một khía cạnh được ưu tiên, chất tăng cường là este béo etoxyat sulfonat có mức EO thấp C₁₂ thu được, ví dụ, bằng cách cho axit chưa no một lần C₁₂ hoặc dẫn xuất este phản ứng với etylen glycol alkyl ete, tiếp đó là sulfit hoá olefin. Chất tăng cường được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:



Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chất tăng cường là C₁₈ amidoamin oxit este. Chất tăng cường được đặc biệt ưu tiên của dạng này có cấu trúc:



Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chất tăng cường là amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị. Sản phẩm sulfobetain từ quá trình tự chuyển vị của dầu cọ được minh họa:



R=C16, C18 no + chưa no

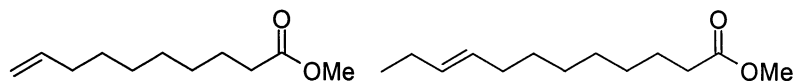
Chế phẩm tẩy giặt có thể bao gồm các thành phần thông thường bổ sung. Ví dụ, chế phẩm có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia như chất kiềm, chất cải thiện tác dụng giặt tẩy (builder), chất đệm, chất mài mòn, chất điện phân, chất tẩy trắng, chất làm sáng, chất thơm, các chất tạo màu, chất kiểm soát tạo bọt, chất chống tĩnh điện, chất làm giảm nhão, chất loại vết bỏ bẩn, chất càn hóa, chất triệt bọt, chất tẩy bẩn, chất chống tái bám dính, chất kháng khuẩn, chất làm đặc, chất tạo màu, chất tăng cường độ bóng, enzym, chế phẩm tẩy giặt, chất hoạt động bề mặt, đồng dung môi, chất phân tán, chất hương nước, chất tẩy đốm bẩn, và chất tương tự. Ví dụ về các thành phần thông thường bổ sung, xem patent Mỹ các số 7,078,373 và 7,820,612, và công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2008/0009430 và 2010/0016198, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo.

Các ví dụ dưới đây chỉ để minh họa sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu các phương án này nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tổng hợp nguyên liệu thô:

Điều chế methyl 9-dexenoat ("C10-0") và methyl 9-dodexenoat ("C12-0")



Các phương pháp trong công bố đơn xin cấp patent Mỹ số 2011/0113679, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo, được sử dụng để tạo ra nguyên liệu thô C10-0 và C12-0 là như sau:

Ví dụ 1A: Chuyển vị chéo dầu đậu nành và 1-buten.

Thiết bị phản ứng thép ống không gỉ, khô và sạch Parr loại 5 galông được trang bị ống đồng, máy khuấy treo, cuộn gia nhiệt và làm nguội trong, dụng cụ thử nhiệt độ, van lấy mẫu, và van xả được sục argon đến 15 psig. Dầu đậu nành (SBO, 2,5 kg, 2,9 mol, Costco, $M_n = 864,4$ g/mol, 85% khối lượng mức chưa no, được sục khí argon trong bình chứa 5-gal trong 1 giờ) được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr. Thiết bị phản ứng được bịt kín, và SBO được sục argon trong 2 giờ trong khi được làm lạnh tới 10°C . Sau 2 giờ, thiết bị phản ứng được thông khí đến 10 psig. Van ống đồng được nối với xy lanh 1-buten (hỗn hợp ga-không khí, cấp độ CP, áp suất khoảng trống trong bình 33 psig, >99% khối lượng) và được tái nén đến 15 psig với 1-buten. Thiết bị phản ứng lại được thông khí đến 10 psig để loại bỏ argon dư thừa. SBO được khuấy ở 350 vòng/phút và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 9°C đến 15°C dưới 18-28 psig 1-buten cho đến khi 3 mol 1-buten cho mỗi liên kết olefin SBO được chuyển vào thiết bị phản ứng (khoảng 2,2 kg 1-buten trong 4-5 giờ).

Dung dịch toluen chứa [1,3-bis-(2,4,6-trimetylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dichloroteni(3-metyl-2-butenyliden)(trixyclohexylphosphin) (C827, Materia) được điều chế trong bình áp lực Fischer-Porter bằng cách hoà tan 130 mg chất xúc tác trong 30 g toluen (10 mol ppm cho mỗi mol liên kết olefin của SBO). Hỗn hợp chất xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng qua ống đồng thiết bị phản ứng bằng cách tạo áp suất khoảng trống phía trên ở bên trong bình Fischer-Porter với argon đến 50-60 psig. Bình Fischer-Porter và ống đồng được rửa bằng toluen bổ sung (30 g). Hỗn hợp phản ứng

được khuấy trong 2,0 giờ ở 60°C và sau đó để nguội đến nhiệt độ môi trường trong khi các chất khí trong khoảng trống phía trên được thông vào.

Sau khi áp suất được giải phóng, hỗn hợp phản ứng được chuyển tới bình cầu đáy tròn chứa đất sét tẩy trắng (đất sét B80 CG Pure-Flo[®], sản phẩm của Oil-Dri Corporation của Mỹ, 2% khối lượng/khối lượng SBO, 58 g) và que khuấy từ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 85°C trong môi trường argon. Sau 2 giờ, trong thời gian này 1-buten còn sót lại bất kỳ được cho thổi đi, hỗn hợp phản ứng được làm nguội xuống 40°C và được lọc qua vật liệu lọc thủy tinh. Phần mẫu của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este bằng 1% khối lượng/khối lượng NaOMe trong metanol ở 60°C. Bằng kỹ thuật kiểm tra sắc ký khí (GC), nó chứa: metyl 9-dexenoat (22% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (16% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (3% khối lượng).

Các kết quả này tốt hơn so với kết quả tính toán được đối với hỗn hợp cân bằng giả thuyết: metyl 9-dexenoat (23,4% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (17,9% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3,7% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (1,8% khối lượng).

Ví dụ 1B. Quy trình ở ví dụ 1A thường được tiếp diễn bằng 1,73kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần mẫu của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng GC) là: metyl 9-dexenoat (24% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (2% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1C. Quy trình ở ví dụ 1A thường được tiếp diễn bằng 1,75 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần mẫu của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng GC) là: metyl 9-dexenoat (24% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (17% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1D. Quy trình ở ví dụ 1A thường được tiếp diễn bằng 2,2kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Ngoài ra, toluen được sử dụng để truyền chất xúc tác (60 g) được thay bằng SBO. Phần mẫu của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng GC) là: metyl 9-

dexenoat (25% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (1% khối lượng).

Ví dụ 1E. Tách olefin từ triglyxerit được cải biến.

Bình cầu đáy tròn 12-L được trang bị que khuấy từ, áo gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp sản phẩm phản ứng được kết hợp từ các ví dụ 1A đến 1D (8,42 kg). Thiết bị ngưng tụ ngược có cửa vào chân không được gắn vào cổ giữa của bình cầu và bình cầu tiếp nhận được nối với thiết bị ngưng tụ. Hydrocacbon bay hơi (olefin) được loại bỏ khỏi sản phẩm phản ứng bằng cách chưng cất chân không. Nhiệt độ bình: 22°C-130°C; nhiệt độ đầu chưng cất: 19°C-70°C; áp suất: 2000-160µtorr. Sau khi loại bỏ hydrocacbon bay hơi, còn lại 5,34 kg cặn không bay hơi. Phần mẫu của hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng GC) là: methyl 9-dexenoat (32% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (23% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (4% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (5% khối lượng). Hỗn hợp này còn được gọi là “UTG-0.” (Sản phẩm tương tự làm từ dầu cọ có tên là “PUTG-0.”)

Ví dụ 1F. Metanol phân triglyxerit được cải biến.

Bình cầu đáy tròn 12-L được lắp khít với que khuấy từ, thiết bị ngưng tụ, áo gia nhiệt, dụng cụ thử nhiệt độ, và thiết bị cấp khí ga được nạp natri metoxit trong metanol (1% khối lượng/khối lượng, 4,0 L) và hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được tạo ra trong ví dụ 1E (5,34 kg). Hỗn hợp không đồng nhất màu vàng nhạt thu được này được khuấy ở 60°C. Sau 1 giờ, hỗn hợp trở nên đồng nhất và có màu da cam (độ pH = 11). Sau 2 giờ phản ứng, hỗn hợp được làm nguội xuống nhiệt độ môi trường và hình thành hai lớp. Pha hữu cơ được rửa bằng nước metanol (50% thể tích/thể tích, 2 x 3 L), được tách riêng, và được trung hoà bằng cách rửa bằng axit axetic băng trong metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) tới độ pH = 6,5. Thu được: 5,03 kg.

Ví dụ 1G. Tách nguyên liệu thô methyl este.

Bình cầu đáy tròn 12-L được lắp khít với que khuấy từ, cột được bọc kín, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp hỗn hợp methyl este được tạo ra trong ví dụ 1F (5,03 kg), và bình cầu đặt trong áo gia nhiệt. Cột thủy tinh là 2” x 36” và chứa vật hình yên bằng thép không gỉ 0,16” Pro-PakTM (Cannon Instrument Co.). Cột này được gắn vào đầu chưng cất phân đoạn có bình cầu 1-L được đo trước được lắp khít vào để thu phân

đoạn. Quá trình chưng cất được thực hiện ở điều kiện chân không (100-120 μ torr). Tỷ lệ hồi lưu 1:3 được sử dụng để tách methyl 9-dexenoat ("C10-0") và methyl 9-dodexenoat ("C12-0"). Các mẫu được thu trong quá trình chưng cất, các điều kiện chưng cất, và chế phẩm của các phân đoạn (bằng GC) được thể hiện trong bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 chỉ cứ một giọt được thu thì đưa 3 giọt ngược trở lại cột chưng cất. Kết hợp các phân đoạn thích hợp thu được methyl 9-dexenoat (1,46 kg, 99,7% tinh khiết) và methyl 9-dodexenoat (0,55 kg, >98% tinh khiết).

Bảng 1. Tách C10-0 và C12-0 bằng cách chưng cất						
Thứ tự chưng cất phân đoạn	Nhiệt độ đầu (°C)	Nhiệt độ bình (°C)	Chân không (μ torr)	Khối lượng (g)	C10-0 (% khối lượng)	C12-0 (% khối lượng)
1	40-47	104-106	110	6,8	80	0
2	45-46	106	110	32,4	99	0
3	47-48	105-110	120	223,6	99	0
4	49-50	110-112	120	283	99	0
5	50	106	110	555	99	0
6	50	108	110	264	99	0
7	50	112	110	171	99	0
8	51	114	110	76	97	1
9	65-70	126-128	110	87	47	23
10	74	130-131	110	64	0	75
11	75	133	110	52,3	0	74
12	76	135-136	110	38	0	79
13	76	136-138	100	52,4	0	90
14	76	138-139	100	25,5	0	85
15	76-77	140	110	123	0	98
16	78	140	100	426	0	100

Điều chế nguyên liệu methyl 9-hexadexenoat ("C16-0")



Các quy trình ở ví dụ 1A được tiếp tục chỉ khác là 1-octen được chuyển vị chéo với dầu đậu nành thay vì 1-buten. Sản phẩm phản ứng kết hợp sau đó được cất phân nhẹ như được mô tả trong ví dụ 1E để loại bỏ phân đoạn hydrocarbon chưa no dễ bay hơi hơn từ phân đoạn dầu được cải biến. Quy trình ở ví dụ 1F được sử dụng để chuyển hóa phân đoạn dầu được cải biến thành hỗn hợp methyl este bao gồm methyl 9-hexadexenoat. Việc chưng cất phân đoạn ở áp suất giảm được sử dụng để tách sản phẩm mong muốn, methyl 9-hexadexenoat từ các methyl este khác.

Quy trình thể bậc bốn: Quy trình chung C

Amin bậc ba được chuyển hóa thành metyl quat, betain, hoặc sulfobetain bằng cách cho phản ứng với chất thể bậc bốn. Quy trình thể bậc bốn được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65°C đến 100°C. Chất thể bậc bốn được sử dụng là dimetyl sulfat đối với metyl quat, natri monocloaxetat đối với betain, hoặc epiclohydrin đối với sulfobetain. Lượng chất thể bậc bốn được sử dụng là từ 0,8 đến 1,0 đương lượng mol dựa trên lượng amin bậc ba. Phản ứng được xem là hoàn tất khi giá trị amin tự do nằm trong khoảng mong muốn như được xác định bằng cách chuẩn độ axit perchloric.

Amin oxit từ amin: Quy trình chung D

Amin bậc ba được hòa tan với nước để tạo thành 10–40% khối lượng hỗn hợp, được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 75°C trong môi trường nitơ. Dung dịch hydro peroxit (dung dịch 35%, 1 đến 2,2 đương lượng mol) được bổ sung vào theo từng giọt trong khi duy trì nhiệt độ thấp hơn 75°C. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ phản ứng trong 4 đến 12 giờ hoặc cho đến khi mức peroxit tự do dưới 0,2% như được xác định bằng giấy iodia tinh bột.

Tổng hợp amit (bao gồm amidoamin): Quy trình chung E

Metyl este chưa no (C_{10} , C_{12} , hoặc C_{16} monoeste hoặc C_{18} dieste) được kết hợp với 1-6 đương lượng mol amin bậc một hoặc bậc hai (ví dụ, DMA, DEA, MEA, DMAPA). Chất xúc tác bazơ (ví dụ, NaOMe hoặc alkoxit khác) được bổ sung nếu muốn. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 150°C cho đến khi este ban đầu về cơ bản được dùng hết. Sản phẩm amit được tinh chế bằng cách chưng cất, rửa bằng nước, hoặc bằng các cách thức thông thường khác. Theo cách khác, sản phẩm được sử dụng “nguyên dạng” và được chuyển hóa thành các dẫn xuất khác.

Este hóa để điều chế etoxylat (eFAME): Quy trình chung F

Axit carboxylic thích hợp được kết hợp với poly(etylen glycol) monometyl ete (0,8–2,5 đương lượng), chất xúc tác axit (ví dụ, axit sulfuric, axit metansulfonic, axit p-toluensulfonic, hoặc chất tương tự), và dung môi tùy ý (ví dụ, toluen, xylen, hoặc hydrocacbon khác có khả năng tạo thành hỗn hợp đồng sôi nước). Hỗn hợp được gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 180°C ở điều kiện chân không, phun

nitơ, hoặc đệm khí nitơ và nước giải phóng ra được thu gom. Phản ứng tiếp tục cho đến khi đạt được giá trị axit mong muốn.

Amin bằng cách khử amit: Quy trình chung G

Lithi nhôm hydrua (hoặc chất khử tương tự) được hòa tan trong dung môi (ví dụ, diethyl ete, THF, dioxan, diglym) trong môi trường đệm khí nitơ. Amit béo thích hợp được hòa tan trong cùng dung môi và được bổ sung vào bằng cách nhỏ giọt, trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 25°C đến 50°C. Sau khi bổ sung, hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ phòng. Nước được bổ sung một cách cẩn thận để dừng phản ứng, và dung dịch natri hydroxit được bổ sung. Các phần rắn được lọc ra, và dung môi được loại bỏ. Sản phẩm amin được tinh chế bằng cách chưng cất.

Tổng hợp imidazolin: Quy trình chung H

Metyl 9-dexenoat hoặc metyl 9-dodexenoat được kết hợp với diethylentriamin (DETA), có hoặc không có chất xúc tác, theo tỷ lệ mol mong muốn của các nhóm este so với các nhóm amino và/hoặc hydroxyl bậc một. Thông thường, hai mol của este được sử dụng cho mỗi mol DETA. Hỗn hợp được gia nhiệt cùng với khuấy đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140°C đến 200°C dưới chế độ chân không nhẹ nhằm ngăn cản hoặc làm giảm thiểu bay hơi DETA từ hỗn hợp phản ứng. Phản ứng tiếp diễn cho đến khi phân tích (IR hoặc quang phổ ^1H NMR) cho thấy chuyển đổi hoàn thành một cách hợp lý. Mức chứa bên trong sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 175°C đến 300°C với chân không thấp hơn (5-100 mm Hg) để tạo hiệu quả khép vòng cho imidazolin. Điểm kết của phản ứng được xác định bằng chuẩn độ.

Sulfit hoá olefin: Quy trình chung J

Chất sulfit hóa (natri sulfit, natri bisulfit, natri metabisulfit, hoặc chất tương tự) được hòa tan trong nước và được kết hợp với ít nhất một đương lượng mol olefin. Tùy ý, chất xúc tác (peroxit, sắt, hoặc các chất khơi mào gốc tự do khác) được bao gồm. Hỗn hợp này được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 100°C trong 3 đến 15 giờ cho đến khi việc sulfit hoá hoàn thành một cách thích hợp.

Chế phẩm estolit: Quy trình chung K

Quy trình được sử dụng để chuyển hóa metyl este C10-0 thành axit béo C10-36 tương ứng của nó được tiếp tục như được mô tả dưới đây.

Quá trình sulfonat hóa được tiến hành trong thiết bị phản ứng phân đoạn được duy trì ở nhiệt độ 20°C trong môi trường dòng nitơ (2 L/phút). Hỗn hợp axit béo chưa no hoặc hỗn hợp gồm axit béo chưa no và axit béo no được bổ sung vào metylen clorua. Lưu huỳnh trioxit được làm bay hơi trong suốt 30 phút qua nồi chưng nhanh 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng sử dụng dòng nitơ ở tỷ lệ mol của SO₃ so với nhóm chức alken là khoảng 1:1. Tốc độ bổ sung SO₃ được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng bằng hoặc dưới 35°C. Ở giai đoạn cuối của việc bổ sung, hỗn hợp phản ứng được duy trì thêm 5 phút và sau đó hỗn hợp được cô ở điều kiện chân không. Sản phẩm axit được tiêu biến trong 1 đến 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 85°C. Quá trình trung hoà được tiến hành bằng cách sử dụng bazơ thích hợp và việc thủy phân diễn ra ở nhiệt độ 85°C với độ pH được duy trì với bazơ bổ sung. ¹H NMR được sử dụng để xác định quá trình thủy phân hoàn toàn.

Thủy phân este thành axit béo: Quy trình chung L

Quy trình được sử dụng để điều chế axit béo C10-36 như được nêu chi tiết dưới đây thường được sử dụng.

Bảng 2 sau đây mô tả vắn tắt các quy trình chung được sử dụng để điều chế các chế phẩm sau này:

Bảng 2. Các phương pháp chung được sử dụng để tổng hợp các chế phẩm

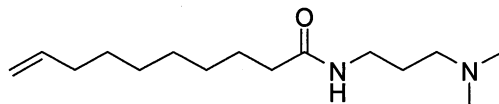
Chế phẩm	Các phương pháp	Chế phẩm	Các phương pháp	Chế phẩm	Các phương pháp	Chế phẩm	Các phương pháp
C10-17	E	C12-17*	E	C18-28	E, C, J	Mix-38*	E, C
C10-18	E, C	C12-19	E, C, J	C18-29*	E, D	Mix-46	E, D
C10-19	E, C, J	C12-20	E, D	C18-30	E, D, J	Mix-61	F, J
C10-20	E, D	C12-24	E, C	C18-32	E, C	C18-68	E, J
C10-21	E, D, J	C12-30*	E	C18-33	E, C, J	Mix-70	E, L
C10-22	E, C	C12-33*	F, J	C18-34	E, C	Mix-73	E, L, D
C10-25	E	C12-34	K	C18-36	E, C	MTG-6	E, C
C10-32*	K	C12-38	E	Mix-36	E, C	PMTG-11	E, C
C10-40	E, G, C	C16-9	E	C18-37	E, C, D	UTG-11	E, C
C10-41*	E, G, C	C16-11	E, J	Mix-37	E, C, D	UTG-12	E, D
C12-14	H, C, J	Mix-26	E	C18-38	E, C		

Các phương pháp: C: Thê bậc bốn thành methyl quat, betain, hoặc sulfobetain; D: oxy hóa amin thành amin oxit; E: amit từ este chưa no và amin bậc một hoặc bậc hai; F: methyl este của axit béo đã etoxylat hóa từ axit béo chưa no; G: amin từ amit bằng cách khử; H: tổng hợp imidazolin từ methyl este chưa no ; J: sulfit hoá olefin; K: điều chế estolit; L: thủy phân este thành carboxylat

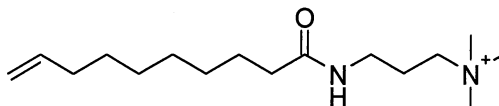
* Quy trình tổng hợp chi tiết cho chế phẩm này được nêu dưới đây.

Mỗi chế phẩm của các chế phẩm dưới đây được thử nghiệm hoặc làm thành phần hoạt động bề mặt của chế phẩm tẩy giặt làm sạch bằng nước lạnh gốc MES hoặc làm chất tăng cường cho chế phẩm tẩy giặt giá rẻ. Trừ khi có quy định khác được chỉ định dưới đây, các chế phẩm được điều chế bằng cách sử dụng các phương pháp chung được tóm tắt trong bảng 2:

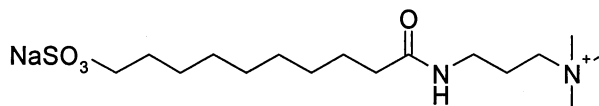
C10-17: C10 DMAPA amit



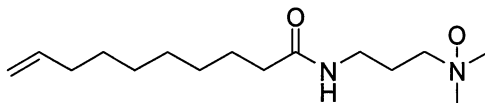
C10-18: C10 DMAPA Quat



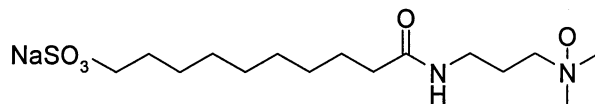
C10-19: C10 DMAPA Quat Sulfonat



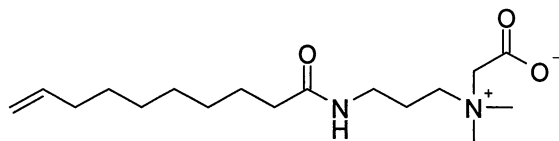
C10-20: C10 DMAPA AO



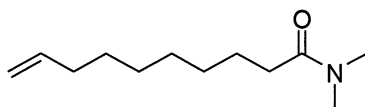
C10-21: C10 DMAPA AO Sulfonat



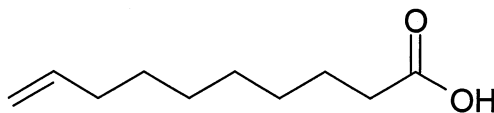
C10-22: C10 DMAPA Betain



C10-25: C10 DMA Amit

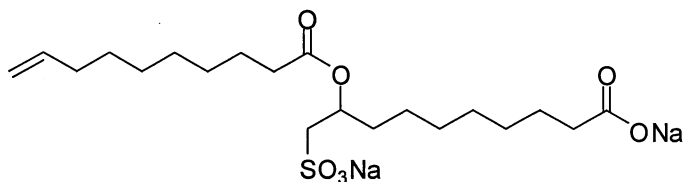


C10-36: Axit béo C10



Metyl este C10-0 (390,2g) được nạp vào bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy treo, và mức chứa bên trong được gia nhiệt tới 70°C. Kali hydroxit (dung dịch 16% trong glyxerin, 523g) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt tới 100°C và viên tròn KOH bổ sung (35,10g) được bổ sung. Sau khi khuấy 17 giờ, sắc ký khí cho thấy khoảng 94% chuyển hóa thành axit béo. KOH (10 g) lại được bổ sung, và khuấy tiếp tục ở 100°C trong 4 giờ. Chuyển hóa bằng GC là >97%. Hỗn hợp được khuấy ở 100°C trong 4 giờ nữa, và sau đó được làm nguội tới 80°C. Nước (400mL) và dung dịch axit sulfuric 30% (500mL) được bổ sung, và hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ. Sau đó, pha nước được loại bỏ. Nước (500mL) được bổ sung, và việc gia nhiệt/khuấy lại được thực hiện (đến 80°C) trong 0,5 giờ. Pha nước lại được loại bỏ. Quy trình rửa bằng nước được lặp lại thêm hai lần nữa (2 x 500mL). Sản phẩm axit béo thô được cất phần nhẹ ở điều kiện chân không ở 80°C trong 2 giờ để loại bỏ nước và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Thu được: 357 g.

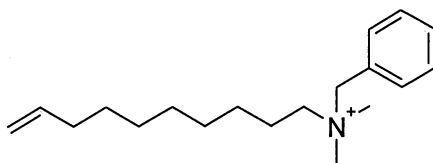
C10-32: C10 UFA SLA



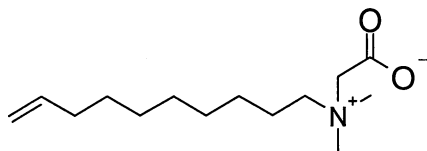
Trong thiết bị phản ứng phân đoạn sulfonat hóa được duy trì ở nhiệt độ 20°C trong môi trường dòng nitơ (2L/phút), C10-36 (109,6 g, 0,64 mol) được bổ sung vào metylen clorua (100mL). Lưu huỳnh trioxit (51,6 g, 0,64 mol) được làm bay hơi trong suốt 30 phút qua nồi chưng nhanh 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng sử dụng dòng nitơ. Tốc độ bổ sung SO₃ được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng bằng hoặc dưới 35°C. Ở

giai đoạn cuối của việc bổ sung, hỗn hợp phản ứng được duy trì thêm 5 phút và sau đó hỗn hợp được cô ở điều kiện chân không. Sau đó, sản phẩm axit được tiêu biến trong 1 giờ ở 50°C. Axit được trung hoà bằng cách sử dụng nước (151,0 g) tiếp đó là dung dịch nước NaOH 50% (41,7 g). Quá trình thủy phân được tiến hành ở 85°C và độ pH được duy trì bằng cách bổ sung dung dịch nước NaOH 50%. Phân tích ^1H NMR xác nhận chế phẩm được đề xuất đối với sulfo-estolit C10-32. Các kết quả phân tích: độ pH: 5,25 (nguyên dạng); độ ẩm: 51,6% khối lượng; natri sulfat: 0,51% khối lượng; các chất chưa được sulfonat hóa: 0,79% khối lượng.

C10-40: C10 benzyl quat



C10-41: C10 Betain



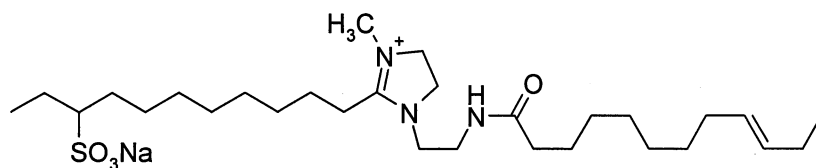
Bình cầu đáy tròn được nạp methyl este C10-0 (235 g) và nguyên liệu được loại khí bằng nitơ. Natri metoxit (5 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung qua bơm tiêm trong 5 phút và chân không toàn phần được áp dụng. Dimetylamin (67 g) được bổ sung từ từ qua ống đong dưới bề mặt. Sau khi bổ sung, hỗn hợp được gia nhiệt tới 60°C và giữ qua đêm. Amit, C10-25, được thu hồi qua quá trình chưng cất chân không (120°C, 20 mm Hg). Giá trị iot: 128,9 g I₂/100 g mẫu. ^1H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-).

Amit C10-25 (475 g) được bổ sung từ từ trong 3 giờ vào huyền phù đặc THF đang khuấy chứa LiAlH₄ (59,4 g) trong môi trường nitơ trong khi duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 11°C đến 15°C. Hỗn hợp ấm lên đến nhiệt độ phòng và khuấy qua đêm. Hỗn hợp được làm lạnh trong bể đá, và nước (60 g) được bổ sung một cách cẩn thận, tiếp đó là dung dịch nước NaOH 15% (60g). Hỗn hợp ấm lên đến nhiệt độ phòng và được khuấy

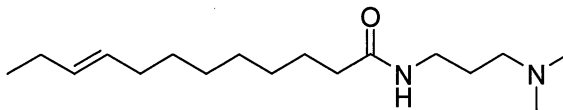
trong 1 giờ. Hỗn hợp được lọc, và bánh lọc được rửa bằng THF. Các phần lọc được kết hợp và được cô. Phtalic anhydrit (57,5 g) được bổ sung từng phần một, và hỗn hợp được chưng cất chân không để tách C10-38. Giá trị amin: 298,0 mg KOH/g; giá trị iot: 143,15 g I₂/100 g mẫu; % độ ẩm: 0,02%. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,7 (-CH₂-N(CH₃)₂).

Bình cầu được nạp C10-38 (114 g), nước (180mL), và natri monocloaxetat (74,6 g). Hỗn hợp được gia nhiệt tới 100°C và độ pH được duy trì nằm trong khoảng từ 7 đến 9 bằng cách bổ sung NaOH 50%. Sau 6 giờ, độ chuẩn chỉ 9,7% clorua (lý thuyết: 10%). Khi nguội, C10-41 được phân tích: độ ẩm: 49,58%; NaCl = 9,95%. ¹H NMR (D₂O), δ 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,7 (-CH₂-N⁺(CH₃)₂); 3,1 (-CH₂-N⁺(CH₃)₂).

C12-14: Quat DETA C12 Sulfonat



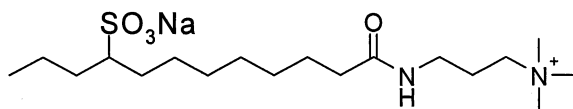
C12-17: C12 DMAPA amit



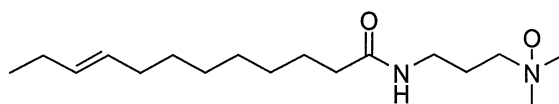
Bình cầu đáy tròn được trang bị ống phun nitơ, máy khuấy cơ học, và ống chữ u Dean-Stark được nạp metyl este C12-0 (670g), 3-(dimetyl-amino)propylamin (“DMAPA,” 387g), và natri metoxit (11,2g dung dịch 30% trong metanol). Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt tới 100°C và metanol được thu. Nhiệt độ phản ứng được tăng lên theo bước nhiệt 5°C cho đến khi nhiệt độ đạt 130°C. Hỗn hợp được giữ ở 130°C trong 1 giờ, và sau đó phun nitơ dưới bề mặt được áp dụng trong 2,5 giờ. Nhiệt độ được gia tăng đến 140°C thêm 3,5 giờ. Phần chưng cất được thu bao gồm metanol và một số DMAPA. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội tới 110°C, phun nitơ được dừng lại, và chân không được áp dụng. Hỗn hợp được cất phần nhẹ DMAPA dư thừa (150°C, 20 mm Hg, 30 phút). Sản

phẩm, amidoamin C12-17, có giá trị amin là 196,39 (khối lượng đương lượng: 281,3). ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận sự tạo thành của amit, dựa trên sự biến mất của đỉnh metyl este ở 3,61ppm và sự xuất hiện của tín hiệu DMAPA CH_2 ở 3,30, 2,11, và 1,62ppm và $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ở 2,20ppm.

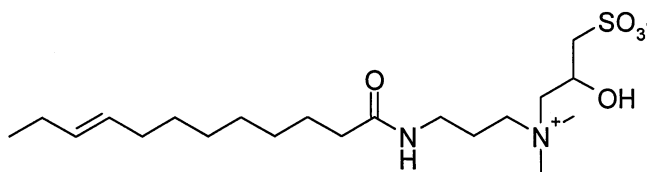
C12-19: C12 DMAPA Quat Sulfonat



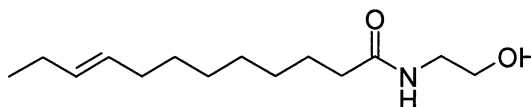
C12-20: C12 DMAPA AO



C12-24: C12 DMAPA Sulfobetain



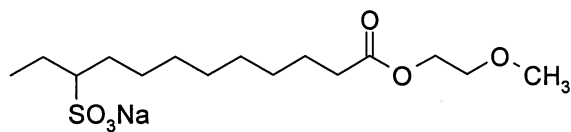
C12-30: C12 MEA amit



Bình cầu đáy tròn được trang bị ống phun nitơ, cặp nhiệt điện, áo gia nhiệt, máy khuấy, và ống chữ u Dean-Stark được nạp nguyên liệu metyl este C12-0 (125,1g, 0,596 mol) và monoetanolamin (37,2g, 0,608 mol). Hỗn hợp được gia nhiệt tới 60°C . Natri metoxit (2,14ml 30% khối lượng dung dịch trong metanol, 0,012 mol) được bổ sung vào bình cầu, và phản ứng tỏa nhiệt đến khoảng 80°C . Hỗn hợp sau đó được gia nhiệt tới 100°C và giữ trong 2,5 giờ. Thiết bị phản ứng được làm nguội tới 90°C và ống chữ u Dean-Stark được loại bỏ. Chân không được áp dụng theo cách gia lượng liệu đến 20mm Hg trong 0,5 giờ. Chân không được giữ ở 20mm Hg trong 0,5 giờ, sau đó ở 1,4mm Hg

trong 1,0 giờ để loại bỏ metanol dư. ^1H NMR quang phổ cho thấy chuyển hóa hoàn toàn một cách hợp lý thành C12-30. MEA tự do, được xác định bằng chuẩn độ, là 0,71%.

C12-33: C12 eFAME Sulfonat

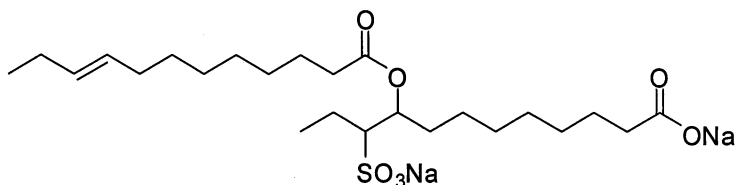


Axit béo C12-39 (208,0 g, 1,022 mol) được nạp vào bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy treo, ống chữ u Dean-Stark, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, cặp nhiệt điện, áo gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ. 2-metoxietanol (162,0 g) và toluen (500mL) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt tới 124°C trong khi axit p-toluensulfonic (1,7 g) được bổ sung. Nước của phản ứng bắt đầu được thu gom khi đạt được nhiệt độ đích. Tiếp tục gia nhiệt trong 3 giờ, và chuyển hóa thành eFAME (bằng phổ ^1H NMR) là 98%. (Tín hiệu đối với hydro alpha đến cacbonyl được sử dụng để xác định mức độ chuyển hóa.) Mẫu được cất phần nhẹ để loại bỏ toluen và 2-metoxietanol dư thừa. Toluene dư được loại bỏ bằng cách khuấy ở 150°C ở điều kiện chân không (1-5 mm Hg) với phun nitơ thấp để tạo ra methyl este của axit béo C12-8 được etoxylat hóa.

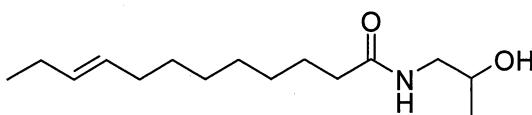
Bình cầu đáy tròn được trang bị que khuấy, cặp nhiệt điện, áo gia nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, và que thử pH được nạp C12-8 (109,7g) và rượu isopropylic (110,0 g). Độ pH ban đầu là 6. Hàm lượng chứa bên trong được gia nhiệt tới 45°C , và t-butylperoxybenzoat (2,0mL) được bổ sung. Một cách riêng biệt, natri bisulfite (là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 41,5g) và natri sulfite (8,0g) được hòa tan trong nước đã được khử ion (137,5 g). Dung dịch này được bổ sung bằng cách nhỏ giọt vào hỗn hợp olefin. Kết tủa được tạo thành vào lúc đầu, nhưng sau đó được hòa tan. Độ pH được điều chỉnh thành 7 bằng cách bổ sung natri hydroxit và hỗn hợp được khuấy qua đêm ở 25°C . ^1H NMR cho thấy không có phản ứng sau ba đêm. Hỗn hợp được chuyển tới bình khác với nước đã được khử ion (362,5g, natri sulfite (2,7g), và TBB (2,0mL), và hỗn hợp được gia nhiệt tới 75°C trong 3 giờ, sau đó được làm nguội tới nhiệt độ phòng và được khuấy trong 2 ngày. ^1H NMR thể hiện mức chuyển hóa 80%. Hỗn hợp được gia nhiệt lại tới 75°C trong 5 giờ, sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ phòng và được khuấy qua đêm. Không xảy ra quá trình chuyển hóa bổ

sung. Rượu isopropylic được cất phần nhẹ và clorofom được bổ sung vào để tách C12-8 chưa được phản ứng (pha nước) từ sản phẩm đã được sulfonat hóa, C12-33 (pha clorofom).

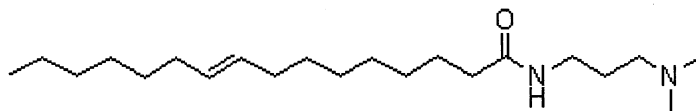
C12-34: C12 UFA SLA



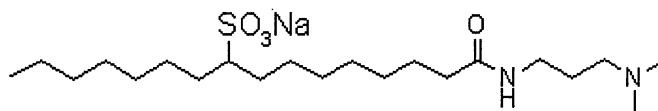
C12-38: C12 MIPAmitt



C16-9: C16 DMAPA amit

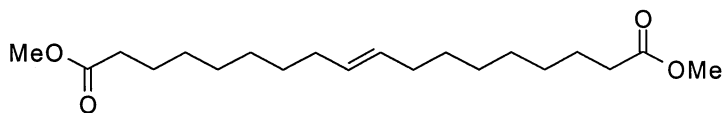


C16-11: C16 DMAPA Sulfonat



Tổng hợp nguyên liệu:

Điều chế dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat ("Mix-0" hoặc "C18-0")



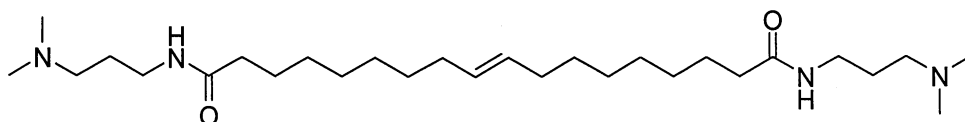
Tám mẫu methyl 9-dodexenoat (10,6 g mỗi mẫu, xem bảng 3) được gia nhiệt tới 50°C và được loại khí với argon trong 30 phút. Chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]đicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)-(trixyclohexyl phosphin), sản phẩm của Materia) được bổ sung vào methyl 9-dodexenoat (lượng được chỉ

định trong bảng 3) và chân không được áp dụng để tạo thành áp suất <1 mm Hg. Hỗn hợp phản ứng cho phép tự chuyển vị trong thời gian báo cáo. Phân tích bằng kỹ thuật kiểm tra sắc ký khí chỉ ra rằng dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat được tạo ra với các kết quả được báo cáo trong bảng 3. “Mix-0” là hỗn hợp chất đồng phân 80:20 *trans/cis* thu được từ hỗn hợp phản ứng. Sự kết tinh tạo ra tất cả nguyên liệu là chất đồng phân *trans*, “C18-0.”

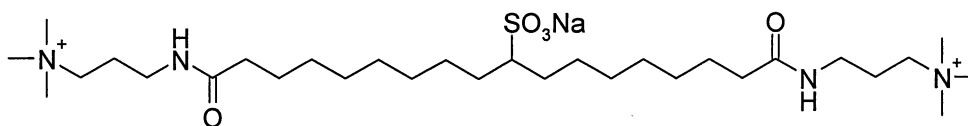
Bảng 3. Quá trình tự chuyển vị của metyl 9-dodecanoat			
Mẫu	Lượng nạp chất xúc tác (ppm mol/mol)*	Thời gian phản ứng (giờ)	C18-0 (vùng GC %)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9
*ppm mol chất xúc tác/mol metyl 9-dodexenoat			

Hợp chất được thử nghiệm dựa trên cơ sở nguyên liệu C₁₈ có các cấu trúc sau đây:

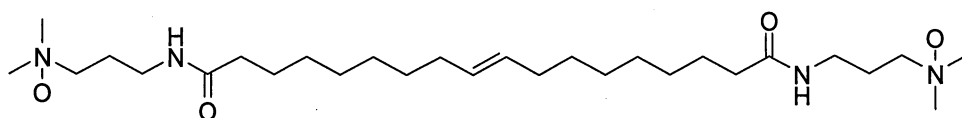
Mix-26: C18 DiDMPA Amit (80:20 *trans/cis*)



C18-28: C18 DiMIPA điquat Sulfonat



C18-29: C18 DiDMPA DiAO (100% *trans*)

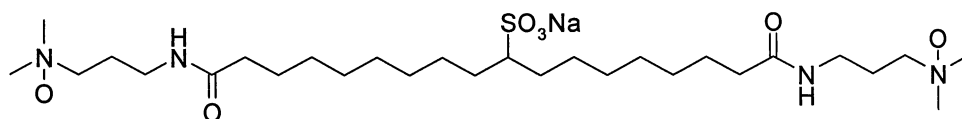


Bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy cơ học được nạp dieste C18-0 (545,6g) và DMPA (343,3 g). Ống chữ u Dean-Stark được gắn vào, và natri metoxit (20g 30%

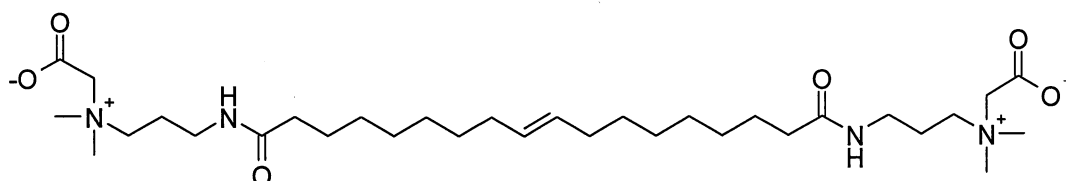
khối lượng dung dịch trong MeOH) được bổ sung. Nhiệt độ được gia tăng đến 110°C trong suốt 1,5 giờ, và metanol được thu. Nhiệt độ được tăng lên đến 150°C trong gia lượng liệu do chưng cất chậm. Hỗn hợp được giữ ở 150°C trong 6,5 giờ và sau đó được làm nguội tới nhiệt độ phòng. Phân tích ^1H NMR cho thấy một lượng nhỏ methyl este chưa được phản ứng. Hỗn hợp được gia nhiệt tới 180°C trong vài giờ và DMAPA bổ sung và natri metoxit được bổ sung. Hỗn hợp được làm nguội và trung hòa bằng axit hydrochloric đậm đặc. Khi hỗn hợp được làm nguội xuống 90°C, nước đã được khử ion được bổ sung, dẫn đến kết tủa amit tạo ra huyền phù đặc. Các thành phần rắn được tách bằng cách lọc chân không và được rửa bằng nước. Phần sản phẩm rắn, tất cả amit *trans* C18-26, được làm khô ở điều kiện chân không. Thu được: 92,2%. ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận sự tạo thành của amit, dựa trên sự biến mất của đỉnh methyl este ở 3,65ppm và sự xuất hiện của tín hiệu DMAPA CH_2 ở 3,31, 2,12, và 1,62ppm và $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ở 2,20ppm.

Bình cầu đáy tròn được nạp amin C18-26 (141,0 g), nước (231,2 g), và Hamp-Ex 80 (0,4 g). Hỗn hợp được gia nhiệt tới 50°C và đá khô được bổ sung tới độ pH = 8,8. Khi độ pH ổn định, H_2O_2 nước (35%, 57,8 g) được bổ sung vào bằng cách nhỏ giọt không cần gia nhiệt, trong khi duy trì nhiệt độ thấp hơn 75°C. Sau khi việc bổ sung peroxit kết thúc, hỗn hợp được gia nhiệt ở 85°C trong 18 giờ. Hỗn hợp được làm nguội tới nhiệt độ phòng để tạo ra di-AO C18-29. Chuẩn độ bọc lộ: amin oxit: 1,32 meq/g; amin tự do: 0,027 meq/g; peroxit tự do: 0,0019%; nước: 66,4%.

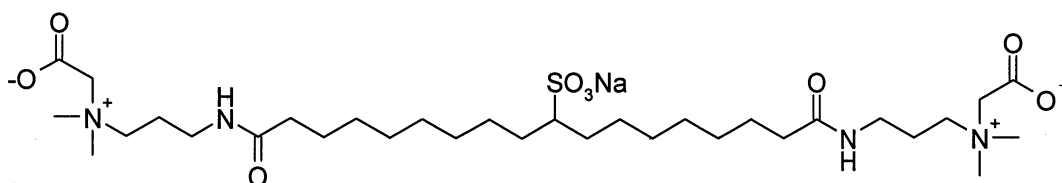
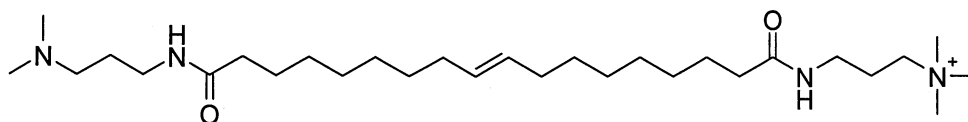
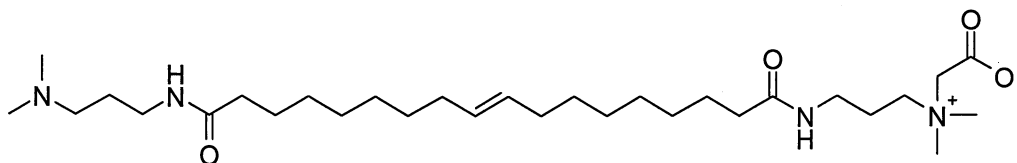
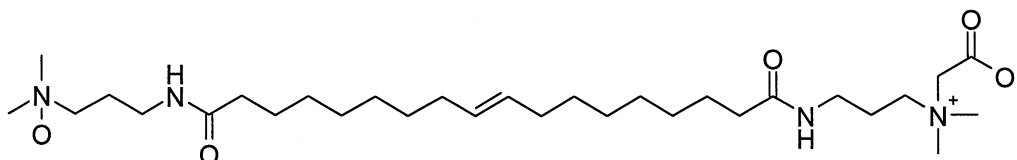
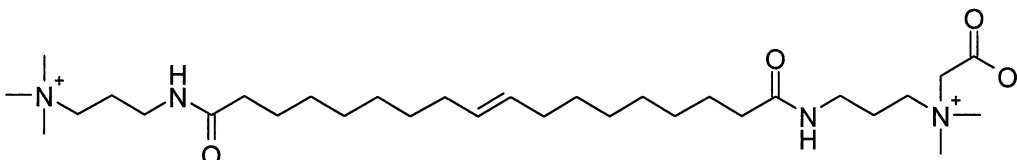
C18-30: C18 DiDMAPA DiAO Sulfonat



C18-32: C18 DiBetain (100% *trans*)



C18-33: C18 DiBetain Sulfonat

C18-34: C18 DiDMAPA MonoQuat (100% *trans*)C18-36: C18 DiDMAPA Monobetain (100% *trans*)MIX-36: C18 DiDMAPA Monobetain (80:20 *trans/cis*)C18-37: C18 DiDMAPA Betain AO (100% *trans*)MIX-37: C18 DiDMAPA Betain AO (80:20 *trans/cis*)C18-38: C18 DiDMAPA Betain Quat (100% *trans*)MIX-38: C18 DiDMAPA Betain Quat (80:20 *trans/cis*)

Dimetyl este C18-0 (824,3 g), DMAPA (519,5 g), và dung dịch natri metoxit (2,4% khối lượng NaOMe dựa trên metyl este) được gia nhiệt từ từ đến 140°C và giữ trong vài giờ. Phun nitơ bề mặt dưới được sử dụng ở cuối để tạo điều kiện thuận lợi loại bỏ metanol. Nhiệt độ được giảm xuống 100°C, và mức chứa bên trong được rút chân

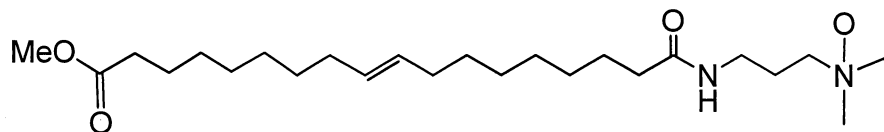
không. Dung dịch thu được từ nước đã được khử ion (1,0 L) và 50% H₂SO₄ (11 g) được bổ sung từ từ vào sản phẩm phản ứng đã tan chảy. Hỗn hợp làm nguội, và các thành phần rắn nhão được tách bằng cách lọc. Các thành phần rắn được rửa bằng nước đã được khử ion, và phần dịch lọc được chiết bằng clorofom (2 X 250mL). Các phần chiết clorofom được cô, và dầu màu vàng thu được được nhận diện là sản phẩm được làm giàu *cis* bằng ¹H NMR. Dầu màu vàng được tái hòa tan trong CHCl₃, được lọc qua silic dioxit, và kết hợp với các thành phần rắn nhão. CHCl₃ bổ sung (100mL) được bổ sung vào mức chứa bên trong, và hỗn hợp được tạo xoáy trên thiết bị làm bay hơi quay ở 70°C cho đến khi đồng nhất. Chân không được áp dụng, và CHCl₃ được loại bỏ, tiếp đó là nước. Làm bay hơi được dừng khi sản phẩm duy trì rắn ở 98°C. Sản phẩm được làm lạnh, Mix-26, được phân tích: giá trị amin: 229,1 mg KOH/g mẫu; DMAPA tự do: 0,08%; độ ẩm: 0,09%; tổng độ kiềm: 4,08 meq/g. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 5,3 (-CH=CH-); 3,25 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,2 (-N(CH₃)₂). ¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 130 (*trans* -CH=CH-); 129,5 (*cis*, -CH=CH-). Tỷ lệ sản phẩm: 79,3% *trans*, 20,7% *cis*.

Diamit Mix-26 (224,5 g) được nạp vào bình cầu với nước (322 g) và axit xitric (1,5 g), và mức chứa bên trong được gia nhiệt tới 80°C. Natri monocloaxetat (57 g) trong nước (200mL) được bổ sung từ từ để tránh tỏa nhiệt. Khi việc bổ sung kết thúc, hỗn hợp được gia nhiệt tới 90°C và giữ trong 6,5 giờ. Natri monocloaxetat bổ sung (3,5 g) được bổ sung, và phản ứng tiếp tục ở 90°C trong 2 giờ. Độ chuẩn chỉ 3,82% NaCl tự do. Hỗn hợp được làm nguội, và sản phẩm được chuyển tới bình cầu đáy tròn với metanol. Sản phẩm monobetain, Mix-36, được làm khô thành phần rắn bằng cách bổ sung lặp lại MeOH và làm bay hơi trên thiết bị làm bay hơi quay. ¹H NMR (*d*₃-MeOD), δ (ppm) = 5,35 (-CH=CH-); 3,8 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,2 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

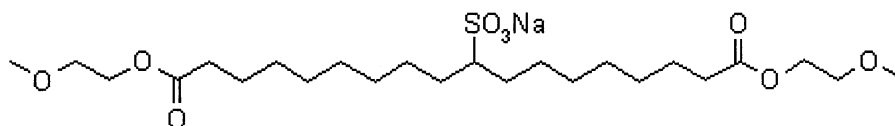
Bình cầu được thổi sạch bằng nitơ được nạp monobetain Mix-36 (113,9 g), rượu isopropylic (66 g), và etanol (30 g). Hỗn hợp được gia nhiệt tới 70°C và dimetyl sulfat (15,65 g) được bổ sung bằng cách nhỏ giọt. Hỗn hợp được làm nguội để duy trì nhiệt độ khoảng 70°C. Hỗn hợp được giữ ở 70°C trong 3 giờ. Dimetyl sulfat bổ sung (0,96 g) được bổ sung, và tiếp tục gia nhiệt ở 70°C trong 3 giờ, sau đó ở 85°C trong 2 giờ. Hỗn hợp được để nguội và được cô. Nước (195 g) được bổ sung vào khoảng 40% khối lượng phần

rắn. Phân tích sản phẩm betain quat, Mix-38, thể hiện: độ pH: 8,35 (1% trong nước); độ ẩm: 47,7% khối lượng; NaCl: 4,74% khối lượng; natri sulfat: 0,3% khối lượng. Dữ liệu ^1H NMR khẳng định cấu trúc đề xuất.

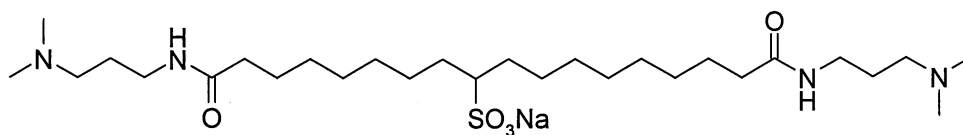
MIX-46: C18 Este DMAPA AO (80:20 *trans/cis*)



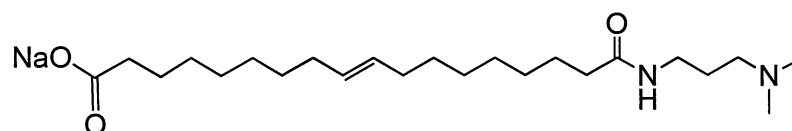
MIX-61: C18 eFAME Sulfonat (80:20 *trans/cis*)



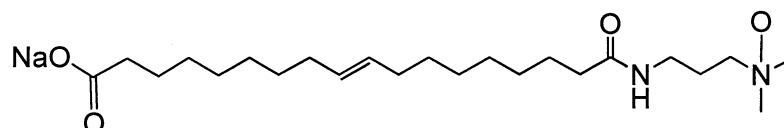
C18-68: C18 DiDMAPA amit Sulfonat (100% *trans*)



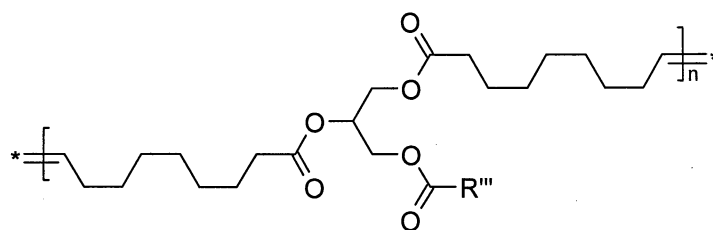
MIX-70: C18 DMAPA Carboxylat (80:20 *trans/cis*)



MIX-73: C18 Carboxylat DMAPA AO (80:20 *trans/cis*)

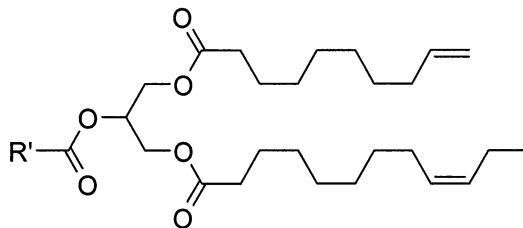


Triglyxerit được cải biến dựa trên dầu đậu nành (“MTG-0”)



Các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E được tiếp tục chỉ khác là không có 1-buten.

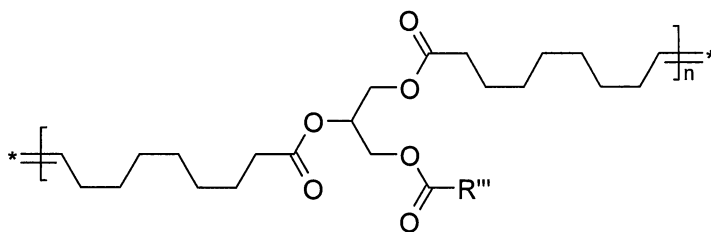
Triglyxerit được cải biến từ phản ứng trao đổi chéo dầu đậu nành và 1-buten (“UTG-0”)



Triglyxerit chưa no (C_{10} và C_{12} được làm giàu cũng chứa C_{16} và C_{18} no)

Các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E được tiếp tục để tạo ra UTG-0 từ dầu đậu nành và 1-buten.

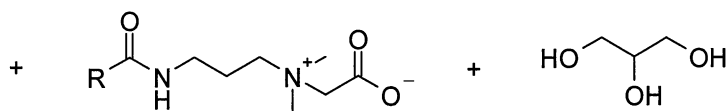
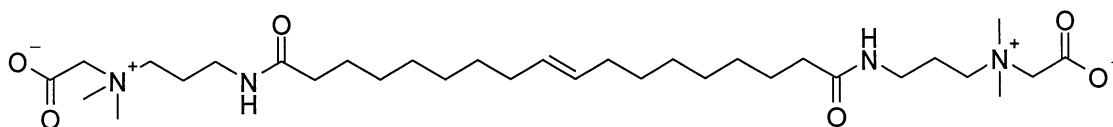
Triglyxerit được cải biến dựa trên dầu cọ (“PMTG-0”)



Quy trình được sử dụng để điều chế MTG-0 được tiếp theo, chỉ khác là dầu cọ được sử dụng thay vì dầu đậu nành.

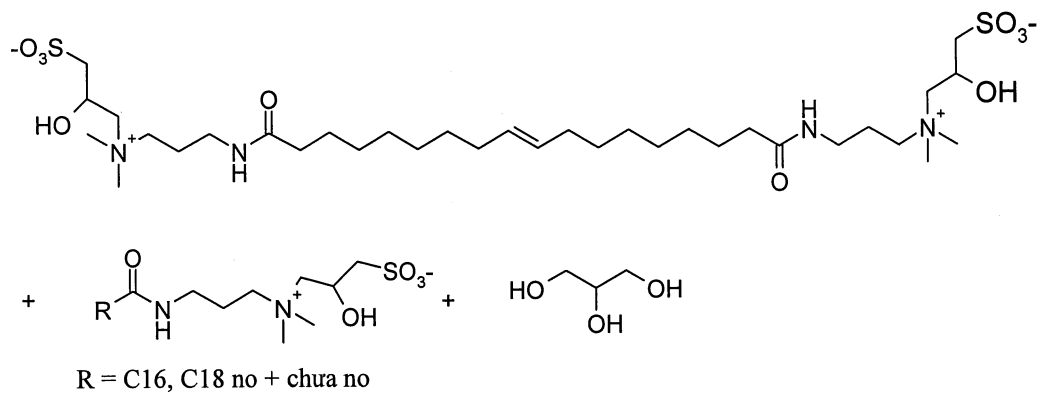
Các dẫn xuất nguyên liệu MTG-0

MTG-6: Hỗn hợp MTG DMAPA Betain

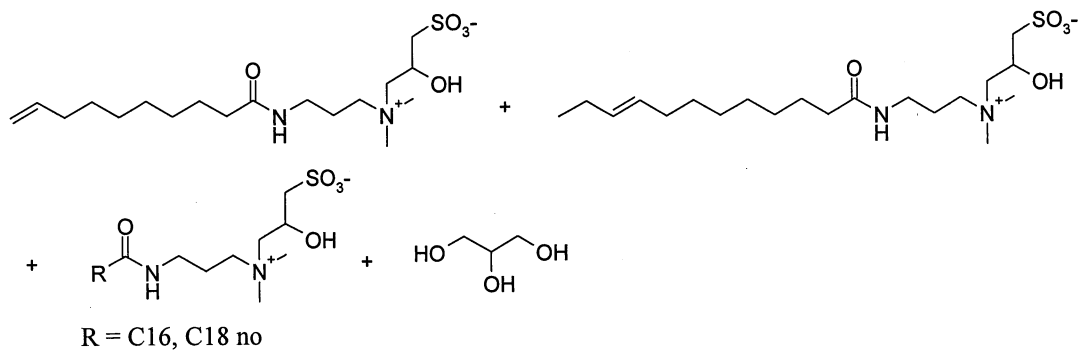


R = C_{16} , C_{18} no + chưa no

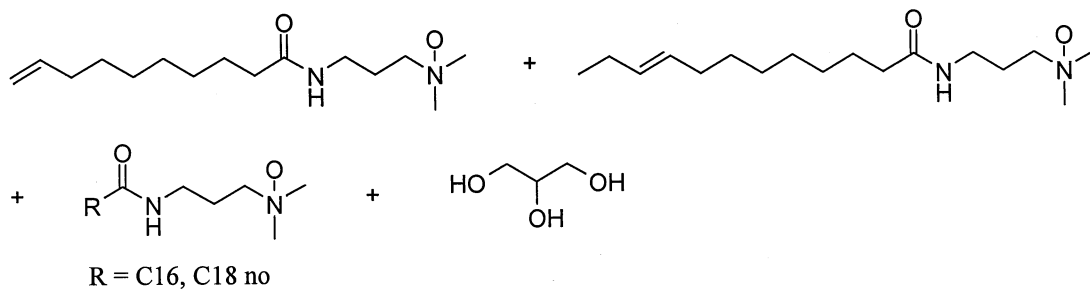
PMTG-11: PMTG DMAPA Sulfobetain



UTG-11: UTG DMAPA Sulfobetain



UTG-12: UTG DMAPA AO



Bảng 4. Tóm tắt sản phẩm triglyxerit được cải biến				
	Dầu đậu nành		Dầu cọ	
	MTG-0 tự chuyển vị	UTG-0 chuyển vị chéo	PMTG-0 tự chuyển vị	PUTG-0 chuyển vị chéo
Hỗn hợp DMAPA Betain	MTG-6	--	--	--
DMAPA Sulfobetain	--	UTG-11	PMTG-11	--
DMAPA AO	--	UTG-12	--	--

Phần A. Đánh giá độ tan của cô thể C₁₆ MES

Phương pháp này đánh giá khả năng của mẫu thử nghiệm để ngăn ngừa sự kết tủa

của metyl este sulfonat gốc C_{16} (“ C_{16} MES”) trong chế phẩm tẩy giặt cao cấp ở nhiệt độ bảo quản 5°C và 25°C . Mặc dù C_{16} MES tạo ra khả năng làm sạch tốt trong phạm vi rộng các bám bẩn, khó để kết hợp nó vào chế phẩm tẩy giặt vì độ tan trong nước của nó tương đối kém và trong chất hoạt động bề mặt thông thường.

Trước tiên, hỗn hợp được cô chứa hầu hết của các thành phần chế phẩm tẩy giặt được điều chế. Hỗn hợp này sau đó được kết hợp với C_{16} MES, nước, và mẫu thử nghiệm được thử nghiệm. Tính năng của mẫu thử nghiệm được so sánh với Ninol[®] 40-CO, cocamit DEA thương mại (sản phẩm của Stepan Company).

Điều chế hỗn hợp được cô:

Trước tiên, nước được khử ion (90% của tổng lượng yêu cầu) được kết hợp và được trộn ở 50°C với Bio-Soft[®] S-101 (axit dodecylbenzen sulfonic, 3,27% khối lượng, sản phẩm của Stepan). Natri hydroxit (dung dịch nước 50%) được bổ sung tới độ pH = 11 (khoảng 24% tổng mức của 4% khối lượng được yêu cầu). Axit xitric (dung dịch nước 50%, 6,2% khối lượng) được bổ sung, tiếp đó là trietanolamin (3,45% khối lượng). Bio-Soft[®] EC-690 (laureth-7, 90% hoạt chất, 27,8% khối lượng, sản phẩm của Stepan) được bổ sung từ từ. Độ pH được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 7,8 đến 8,4, đạt đích 8,1 với dung dịch nước natri hydroxit còn lại. Natri xylen sulfonat (40% hoạt chất, 4,30% khối lượng) được bổ sung, tiếp đó là chất bảo quản và nước đã khử ion còn lại (với lượng đến 100% khối lượng).

Điều chế chế phẩm tẩy giặt cao cấp với C_{16} MES và hỗn hợp:

Nước được khử ion (với lượng đến 100% khối lượng) được nạp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 55°C đến 60°C . Hỗn hợp được cô được điều chế ở trên (58,0% khối lượng) được bổ sung trong khi duy trì nhiệt độ giữa 50°C và 60°C . C_{16} MES (87% hoạt chất, 10,34% khối lượng) được bổ sung từ từ và được cho hòa tan. Hỗn hợp sau đó để nguội đến 35°C . Mẫu thử nghiệm hoặc cocamit DEA theo tiêu chuẩn (5,0% khối lượng) sau đó được bổ sung từ từ và tiếp tục trộn cho đến khi mẻ trộn này đồng nhất.

Đánh giá độ ổn định:

Các mẫu chế phẩm tẩy giặt cao cấp (khoảng 100 g) được giữ ở 25°C hoặc 5°C trong 4 tuần. Các mẫu được kiểm tra đối với các thay đổi vật lý, bao gồm tách pha, gel hóa, chuyển đục, kết tủa, hoặc dạng tương tự, và các thay đổi được ghi nhận. Các kết quả của đánh giá được đề cập trong bảng 5. Các mẫu tạo ra ít nhất tính năng ngang bằng trong thử nghiệm này là cũng được đánh giá đối với tính năng làm sạch bằng nước lạnh (xem phần B).

Như các kết quả thể hiện, không dễ dàng để đoán trước được các thành phần nào sẽ có đặc tính tan tốt bằng hoặc tốt hơn cocamit DEA. Ví dụ, C12-17 tạo ra dung dịch trong suốt thậm chí ở 5°C, trong khi C10-17, amit DMAPA khác, tạo ra dung dịch trong suốt chỉ ở nhiệt độ phòng, tương tự với cocamit DEA.

Rõ ràng rằng chế phẩm tẩy giặt lý tưởng sẽ có độ ổn định bảo quản sao cho nó thể hiện pha chuyển tiếp dưới 5°C và sẽ duy trì độ trong suốt ở 5°C trong thời gian dài. Trong số các mẫu được thử nghiệm, C12-17 đáp ứng tiêu chuẩn này, nhưng các mẫu đối chứng cũng như các mẫu khác không đáp ứng được tiêu chuẩn này.

Bảng 5: Độ ổn định bảo quản (4 tuần) của chế phẩm tẩy giặt cao cấp Chế phẩm C ₁₆ MES; Cocamit DEA theo tiêu chuẩn			
Mẫu	Hình thức, 25°C	Hình thức, 5°C	Đánh giá
Đối chứng	trong suốt	vẩn đục	--
C12-17	trong suốt	trong suốt	tốt hơn
C10-17	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C10-41	trong suốt	vẩn đục, đặc	ngang bằng
C10-32	trong suốt	đục	ngang bằng
C10-40	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C12-30	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C12-34	trong suốt	đục, lỏng	ngang bằng
C12-38	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C16-9	trong suốt	dạng bột nhão	ngang bằng
C16-11	trong suốt	dạng bột nhão	ngang bằng
C18-28	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng

C18-29	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C18-30	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
C18-32	trong suốt	đục, gel	ngang bằng
C18-33	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
Mix-37	trong suốt	đục, dạng bột nhão	ngang bằng
C18-38	trong suốt	đục, gel	ngang bằng
Mix-38	trong suốt	đục, dạng bột nhão	ngang bằng
Mix-46	trong suốt	đục, dạng bột nhão	ngang bằng
Mix-61	trong suốt	đục	ngang bằng
C18-68	trong suốt	vẩn đục	ngang bằng
Mix-70	trong suốt	đục, gel	ngang bằng
UTG-11	trong suốt	đục	ngang bằng
UTG-12	trong suốt	đục	ngang bằng
C10-20	vẩn đục	không được thử nghiệm	thấp hơn
C10-22	vẩn đục, gel	vẩn đục, gel	thấp hơn
C12-14	trong suốt	đục, gel rắn	thấp hơn
C12-20	vẩn đục, gel	không được thử nghiệm	thấp hơn
C18-36	vẩn đục	không được thử nghiệm	thấp hơn
C18-37	vẩn đục, gel	không được thử nghiệm	thấp hơn

Phần B. Tính năng làm sạch bằng nước lạnh của chế phẩm tẩy giặt đậm đặc

Phương pháp này đánh giá tính năng tổng thể làm sạch bằng nước lạnh (55°F) của chế phẩm tẩy giặt gồm hỗn hợp đậm đặc của các chất hoạt động bề mặt dạng anion và không phân ly, chất cải thiện tác dụng giặt tẩy (builder), C₁₆ MES, và mẫu thử nghiệm. Các chế phẩm được điều chế như được mô tả trong phần A, trên đây. Mẫu thử nghiệm được thử nghiệm để đánh giá khả năng cải thiện tính năng làm sạch chung đối với cocamit DEA.

Chế phẩm tẩy giặt (30 g, xem phần A) được nạp vào máy giặt, tiếp đó là các mẫu vải dính đất/có vết bẩn ở vỏ gối. Nhiệt độ giặt: 55°F. Xả nước: 55°F. Các miếng vải được tháo ra từ vỏ gối, được làm khô, và được là. Các miếng vải được là để đo các giá trị L* a* b*, mà được sử dụng để tính toán chỉ số loại bỏ đất bẩn (SRI) cho từng loại vải. Cuối cùng, ΔSRI được tính toán, bằng mẫu thử nghiệm SRI trừ đi SRI của chế phẩm tẩy giặt tiêu chuẩn định trước (hoặc mẫu đối chứng). Khi $|\Delta SRI| \geq 1$, các khác biệt có thể nhận

biết được bằng mắt thường. Nếu giá trị của ΔSRI lớn hơn hoặc bằng 1, mẫu là tốt hơn. Nếu ΔSRI nhỏ hơn hoặc bằng -1, thì mẫu được xếp bậc thấp hơn. Nếu ΔSRI lớn hơn -1 và nhỏ hơn 1, mẫu được xem là ngang bằng với tiêu chuẩn.

Các mẫu vải dính đất/có vết bẩn theo tiêu chuẩn dưới đây được sử dụng: chất tiết nhờn bắn trên vải bông (DSC); mỡ bò (BT); đất sét cao lanh và mỡ cừu trên vải polyeste (WFK 30C), cỏ trên vải bông (GC); vết quả việt quất trên vải bông (BC); cacao trên vải bông (EMPA 112); và máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116). Ít nhất ba miếng vải của mỗi loại vải này được sử dụng cho mỗi lần giặt. Các miếng vải được kẹp vào vỏ gối để giặt, và cho thêm các vỏ gối khác cho đủ tải trọng sáu pao.

Cùng trình tự được sử dụng để giặt tất cả vỏ gối/miếng vải, với lưu ý cẩn thận để đảm bảo rằng nhiệt độ nước, thời gian giặt, cách thức bổ sung, v.v., được giữ không đổi đối với quy trình giặt bằng nước lạnh. Khi chu trình kết thúc, miếng vải được tháo ra khỏi vỏ gối, được làm khô ở nhiệt độ thấp trên giá phơi, và được là nhanh bằng bàn là khô.

Phổ quang kế Hunter LabScan® XE được sử dụng để xác định các giá trị L^* a^* b^* để tính toán SRI cho mỗi loại vải miếng này, và chỉ số loại bỏ vết bẩn (SRI) được tính toán như sau:

$$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{sạch} - L^*_{đã\ giặt})^2 + (a^*_{sạch} - a^*_{đã\ giặt})^2 + (b^*_{sạch} - b^*_{đã\ giặt})^2}$$

$$\Delta SRI = SRI_{mẫu} - SRI_{tiêu\ chuẩn}$$

Như được thể hiện trong bảng 6, năm mẫu thử thể hiện tốt hơn cocamid DEA, sáu mẫu thực hiện ngang bằng với mẫu đối chứng, và sáu mẫu là thấp hơn khi được đánh giá đối với tính năng làm sạch bằng nước lạnh.

Các kết quả cho thấy rằng không dễ dàng đoán trước được nhóm hợp chất nào sẽ tạo ra tính năng ít nhất là ngang bằng mẫu đối chứng. Ví dụ, mặc dù C12-17 và C10-17 cả hai đều là amit DMAPA, C12-17 tạo ra tính năng tốt hơn, trong khi C10-17 được đánh giá là kém hơn. Trong ví dụ khác, mặc dù cả hai C12-30 và C12-38 đều là amit từ alkanolamin, amit C12-30 gốc etanolamin tạo ra tính năng tốt hơn trong khi amit C12-38 gốc isopropanolamin được đánh giá là kém hơn.

Bảng 6. Tính năng trong việc làm sạch bằng nước lạnh: Các giá trị $ \Delta\text{SRI} $ với Cocamit DEA trong chế phẩm C ₁₆ metyl este sulfonat (MES) *Chế phẩm lỏng*							
	DSC	BT	WFK	GC	BC	112	116
Các loại thực hiện tốt hơn:							
C10-41	-0,6	2,5	-0,3	-0,6	1,6	1,2	0,3
C12-17	-0,8	5,4	-0,3	0,8	1,4	1,2	0,8
C12-30	-0,6	1,9	0,0	-0,5	2,5	0,3	-0,5
C16-11	0,4	1,1	0,5	-0,6	0,3	2,0	1,6
C18-29	-0,6	1,9	-0,5	0,1	2,3	1,3	-0,4
Tính năng ngang bằng với mẫu đối chứng:							
C16-9	-0,1	1,7	0,7	-1,2	-0,4	1,0	0,7
Mix-38	--	-0,2	-0,7	-1,2	-0,2	1,5	0,9
Mix-61	0,7	0,5	0,3	0,1	0,7	0,4	-0,4
Mix-70	0,3	0,5	-0,5	-0,7	0,3	0,0	0,4
UTG-11	-0,9	3,6	-1,7	-1,3	0,6	-0,3	-0,4
UTG-12	-0,6	-0,3	0,2	-0,5	-0,2	0,0	-0,7
Các loại thực hiện kém:							
C10-17	-0,7	-1,8	-0,5	-0,1	1,5	1,6	-0,5
C12-34	-0,4	-3,3	0,1	0,2	0,4	-0,2	-0,7
C12-38	-0,5	-1,8	0,4	1,1	0,8	-0,5	0,0
C18-30	-0,7	0,0	-0,9	-1,2	1,6	0,7	-0,2
C18-32	-0,3	-0,1	-1,1	0,2	2,1	1,1	-1,3
C18-38	-0,8	2,0	-2,0	-2,0	1,6	0,1	-1,1

Phân C. Chất tăng cường đối với chế phẩm tẩy giặt giá rẻ

Phương pháp này đánh giá khả năng tăng cường làm sạch của mẫu thử nghiệm khi được sử dụng làm chất phụ gia trong thương phẩm giặt chứa axit dodexylbenzen sulfonic được trung hoà, chất hoạt động bề mặt không phân ly như rượu C12-C15 tổng hợp được etoxylat hóa (7 EO), axit xitric, monoetanolamin, trietanolamin, và chất bảo quản. Mẫu thử nghiệm được thử nghiệm để đánh giá khả năng cải thiện tính năng làm sạch chung ở mức 1% các thành phần rắn đối với Ammonyx[®] LO (lauramin oxit, chất tăng cường theo tiêu chuẩn, sản phẩm của Stepan). Chế phẩm tẩy giặt (46 g) được nạp vào máy giặt, tiếp đó là các mẫu vải dính đất/có vết bẩn ở vỏ gói. Nhiệt độ giặt: 90°F. Xả nước: 70°F. Các miếng vải được tháo ra từ vỏ gói, được làm khô, và được là.

Thương phẩm giặt với chất tăng cường được chuẩn bị từ axit dodexylbenzen sulfonic được trung hoà bởi natri hydroxit (Bio-Soft® S-101, 33,9% hoạt chất, 41,3% khối lượng), Bio-Soft® N25-7 (rượu béo etoxylat, sản phẩm của Stepan, 5,00% khối lượng), chất tăng cường (mẫu thử nghiệm hoặc Ammonyx LO, chứa 30% hoạt chất, 3,33% khối lượng, axit xitric (dung dịch nước 50%, 1,00% khối lượng), monoetanolamin (1,00% khối lượng), trietanolamin (1,00% khối lượng), và nước đã được khử ion cộng với chất bảo quản (tổng lượng là 100% khối lượng).

Chế phẩm thu được bằng cách nạp 90% của tổng lượng nước ở 50°C, sau đó bổ sung theo trình tự, bằng cách trộn, dung dịch axit xitric, monoetanolamin, trietanolamin, axit sulfonic được trung hoà, Bio-Soft N25-7, và chất tăng cường. Độ pH được điều chỉnh thành 9,5 với dung dịch nước NaOH 25%, và sau đó chất bảo quản và phần còn lại là nước được bổ sung.

Các mẫu vải dính đất/có vết bẩn theo tiêu chuẩn dưới đây được sử dụng: chất tiết nhờn bẩn trên vải bông (DSC); chất tiết nhờn bẩn trên vải bông/polyeste (DSCP); mỡ bò (BT); đất sét trên vải bông (CC); đất sét trên vải bông/polyeste (CCP); cỏ trên vải bông (GC); rượu vang đỏ trên vải bông (RWC); vết quả việt quất trên vải bông (BC); cà phê trên vải bông (COFC); cacao trên vải bông (EMPA 112); máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116); và mỹ phẩm trang điểm trên vải bông (EMPA 143). Ít nhất ba miếng vải của mỗi loại vải này được sử dụng cho mỗi lần giặt. Các miếng vải được kẹp vào vỏ gói để giặt, và cho thêm các vỏ gói khác cho đủ tải trọng sáu pao.

Cùng trình tự được sử dụng để giặt tất cả vỏ gói/miếng vải, với lưu ý cẩn thận để đảm bảo rằng nhiệt độ nước, thời gian giặt, cách thức bổ sung, v.v., được giữ không đổi đối với quy trình giặt bằng nước lạnh. Khi chu trình kết thúc, miếng vải được tháo ra khỏi vỏ gói, được làm khô ở nhiệt độ thấp trên giá phơi, và được là nhanh bằng bàn là khô.

Phổ quang kế Hunter LabScan® XE được sử dụng để xác định các giá trị L^* a^* b^* để tính toán SRI cho mỗi loại vải miếng này, và chỉ số loại bỏ vết bẩn (SRI) được tính toán như được mô tả trong phần B.

Như được thể hiện trong bảng 7, ba trong số các mẫu thử được thực hiện tốt như

mẫu đối chứng, một mẫu là tốt hơn, và mười bảy mẫu là thấp hơn khi được đánh giá làm chất tăng cường đối với thương phẩm giặt. Các kết quả cho thấy rằng không dễ dàng đoán trước được nhóm hợp chất nào sẽ tạo ra tính năng ít nhất là ngang bằng mẫu đối chứng.

Bảng 7. Tính năng làm chất tăng cường cho thương phẩm tẩy rửa: ΔSRI Các giá trị so với Ammonyx LO (Lauramin Oxit)												
	DSC	DSC P	BT	CC	CCP	GC	RW C	BC	COF C	112	116	143
Tính năng rất tốt so với mẫu đối chứng:												
Mix-46	0,9	1,4	-0,3	0,7	0,4	1,0	1,6	0,1	-0,4	-0,5	0,7	-0,2
Tính năng ngang bằng với mẫu đối chứng:												
C12-33	0,7	0,9	-0,7	0,8	-0,3	-1,6	-0,3	-0,9	-0,5	0,5	0,3	0,2
Mix-73	1,0	0,3	-2,9	0,0	1,0	1,0	1,0	0,2	-0,2	0,1	1,2	1,2
PMTG-11	0,5	0,9	-0,7	-0,2	-0,4	-0,6	-0,1	-0,9	-0,6	0,5	0,1	0,0
Các loại thực hiện kém:												
C10-18	-1,1	0,7	--	-1,1	-0,8	--	0,8	--	--	1,6	--	--
C10-19	-2,2	1,1	--	-1,7	0,9	--	0,7	--	--	0,2	--	--
C10-20	-1,0	-1,1	--	0,4	-0,2	--	0,5	--	--	0,4	--	--
C10-21	-1,1	-1,0	--	-1,0	-0,3	--	1,0	--	--	0,1	--	--
C10-22	-3,0	0,8	--	-1,0	0,8	--	-0,2	--	--	0,5	--	--
C12-24	-0,2	-0,8	--	-1,0	-0,3	--	1,1	--	--	-1,5	--	--
C10-25	-1,7	1,4	--	0,5	1,1	--	0,6	--	--	-0,1	--	--
C12-14	0,6	0,7	-1,6	-0,2	-0,3	-0,7	0,1	-1,2	-0,8	0,5	0,2	-0,1
C12-19	1,0	1,5	-9,9	0,1	0,1	0,4	0,0	0,0	0,3	1,6	0,0	0,2
C12-20	-0,6	-1,1	--	-2,3	-0,7	--	0,7	--	--	-1,5	--	--
C18-28	0,6	1,4	-11	-0,3	-0,8	1,8	-0,5	-0,7	-1,2	0,8	-0,3	-0,5
C18-33	-0,5	0,1	-19	-0,7	-1,6	0,3	-3,4	-5,4	-1,9	-1,8	0,2	-0,4

C18-34	0,6	1,6	-8,5	-0,2	-0,4	1,3	-0,8	0,5	-0,8	0,3	0,9	-0,1
C18-36	-0,2	2,1	-12	-0,3	-0,3	-0,3	0,4	-0,2	-0,5	1,3	-0,1	0,0
C18-37	0,5	2,1	-11	0,0	-0,2	0,3	0,0	-0,2	-0,6	0,1	1,4	-0,1
C18-68	0,2	0,9	-11	-0,2	-0,4	1,0	-0,5	-1,5	-1,2	0,0	-0,3	0,0
MTG-6	-2,1	0,3	--	-1,4	0,4	--	-0,8	--	--	-0,4	--	--

Phần D. Tính năng làm sạch bằng nước lạnh của chế phẩm tẩy giặt dạng bột

Amidoamin C12-17 được thử nghiệm làm chất phụ gia trong chế phẩm tẩy giặt dạng bột gốc C₁₆ MES để đánh giá tính năng làm sạch bằng nước lạnh đối với cocamit DEA, một loại tiêu chuẩn công nghiệp.

Chế phẩm:

Các thành phần pha rắn: C₁₆ MES (10,34g, 87% hoạt chất); natri clorua (38,6g), natri silicat (19,3g), natri cacbonat (9,60g).

Các thành phần pha lỏng: alkylbenzen mạch thẳng sulfonat (NaLAS, 2,95g, 33,9% hoạt chất); Bio-Soft® N25-7 (17,5g), amidoamin C12-17 (5,00g, 100% hoạt chất).

Các thành phần pha rắn được trộn trước tiên, và các thành phần pha lỏng sau đó được kết hợp với các phần rắn và được trộn bằng tay cho đến khi đồng nhất.

Liều lượng chế phẩm tẩy giặt được xác định bằng lượng C₁₆ MES được định liều trước đó với chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng đậm đặc. Đối với chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng, 30 g 9% hoạt chất MES được sử dụng để tạo ra 2,7 g trong rượu rửa. Do đó, liều lượng của bột công thức cần thiết là $2,7 \times 100/8,71 = 31$ g.

Chế phẩm tẩy giặt dạng bột được sử dụng để giặt miếng vải bẩn/dính bẩn tiêu chuẩn ở 55°F như được mô tả trên đây trong phần làm sạch bằng nước lạnh (phần B). Kết quả được thể hiện trong bảng 8. Như các kết quả thể hiện, C12-17 tạo ra tính năng tốt hơn so với cocamit DEA khi được dùng ở dạng bột.

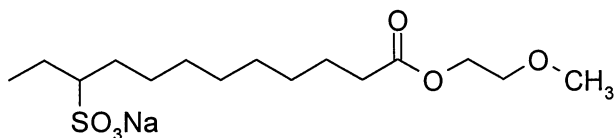
Bảng 8. Tính năng trong việc làm sạch bằng nước lạnh: Các giá trị $ \Delta SRI $ so với cocamit DEA trong chế phẩm C ₁₆ methyl este sulfonat (MES) *Chế phẩm dạng bột*							
	DSC	BT	WFK	GC	BC	112	116
Các loại thực hiện tốt hơn:							
C12-17	1,00	2,12	0,56	1,55	0,41	-0,32	-0,36

Các ví dụ trên đây chỉ có ý nghĩa minh họa. Yêu cầu bảo hộ dưới đây xác định sáng chế được yêu cầu bảo hộ.

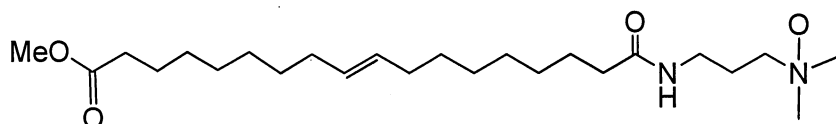
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm tẩy giặt bao gồm 1 đến 70 % khối lượng chất hoạt động bề mặt anion, 5 đến 70 % khối lượng chất hoạt động bề mặt không ion, và 0,1 đến 5 % khối lượng chất tăng cường tính năng dựa trên sự chuyển vị được chọn từ nhóm bao gồm:

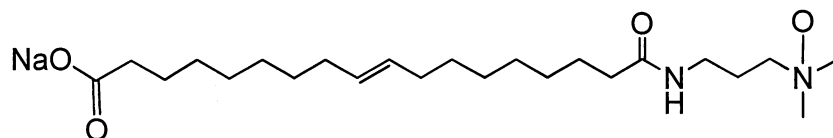
(a) sulfonat alkoxyfat của este béo EO thấp C_{12} có cấu trúc:



(b) C_{18} amidoamin oxit este có cấu trúc:

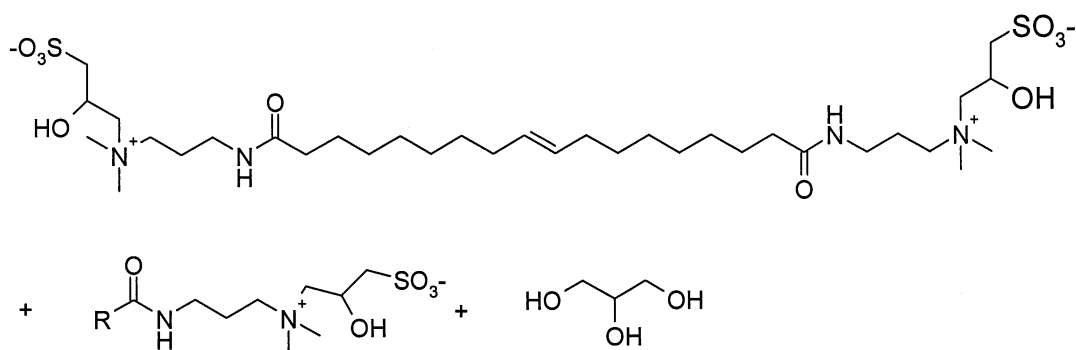


(c) C_{18} amidoamin oxit carboxylat có cấu trúc:



và

(d) amidoamin sulfobetain được tạo ra từ dầu cọ hoặc dầu đậu tương tự chuyển vị có cấu trúc:



R = C_{16} , C_{18} no + chưa no

2. Chế phẩm tẩy giặt theo điểm 1, trong đó chất tăng cường tính năng dựa trên sự chuyển vị có ít nhất 1 % mol *trans*- Δ^9 chưa no.

3. Chế phẩm tẩy giặt theo điểm 1, trong đó chế phẩm tẩy giặt này còn bao gồm nước.
4. Chế phẩm dạng lỏng, bột, bột nhão, hạt, viên nén, chất rắn được tạo khuôn, tẩm hòa tan trong nước, hoặc gói nhỏ hòa tan trong nước chứa chế phẩm tẩy giặt theo điểm 1.