



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

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

(11)



1-0036340

(51)⁸ C07C 309/17; C07C 313/04; C07C
313/02

(13) B

(21) 1-2019-03000

(22) 12/12/2017

(86) PCT/EP2017/082443 12/12/2017

(87) WO2018/108922 21/06/2018

(30) 16203719.6 13/12/2016 EP

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/11/2019 380A

(73) L. BRÜGGEMANN GMBH & CO. KG (DE)

Salzstr. 131, 74076 Heilbronn, Germany

(72) BERGHOFFER, Josef (DE); MARK, Stefan (DE); BITTLINGMAYER, Tamara
(DE); SCHREIWEIS, Jessica (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) MUỐI HỖN HỢP CỦA AXIT HYDROXYALKAN SULFINIC VÀ CHẾ PHẨM
CHỨA MUỐI NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến muối hỗn hợp của axit hydroxyalkan sulfinic và tùy ý axit hydroxyalkan sulfonic và chế phẩm chứa muối này. Khả năng khử của các muối theo sáng chế là cao hơn đáng kể khả năng khử của muối kẽm tương ứng. Ngoài ra, độ bền bảo quản của các muối này dưới dạng rắn và dung dịch nước là cao hơn đáng kể độ bền bảo quản của muối natri tương ứng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến muối hỗn hợp của axit hydroxyalkan sulfinic và tùy ý axit hydroxyalkan sulfonic, và chế phẩm chứa muối này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Formaldehyt sulfoxylat (hydroxymetan sulfinat), đặc biệt là natri formaldehyt sulfoxylat, đã chứng tỏ là chất khử hiệu quả và có giá trị, đặc biệt là trong quá trình polyme hóa nhũ tương được khơi mào bằng gốc tự do. Tuy nhiên, trong quá trình khử formaldehyt sulfoxylat thải ra formaldehyt độc tính. Các chất dẻo hoặc các dạng phân tán polyme mà không được chứa formaldehyt được polyme hóa bằng cách sử dụng chất khử thay thế, ví dụ, bisulfít, axit ascorbic, axit isoascorbic hoặc natri erythrobat. Vì các chất khử không chứa formaldehyt nêu trên là chất khử yếu, phải chấp nhận nhược điểm là mức độ polyme hóa xảy ra kém hoàn toàn hơn so với khi sử dụng formaldehyt sulfoxylat. Hơn nữa, nhận thấy có sự gia tăng tạo thành khối kết tụ và gây ra màu vàng khi sử dụng các chất khử thay thế này.

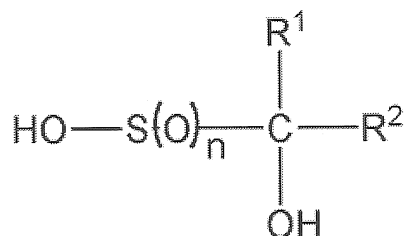
Nhược điểm của việc sử dụng formaldehyt sulfoxylat đã được khắc phục bằng cách sử dụng dẫn xuất của axit sulfinic có thêm nhóm axit carboxylic trong phân tử. Các dẫn xuất này được bộc lộ trong WO 99/18067 và vì chúng có khả năng khử cao và không giải phóng formaldehyt trong quá trình sản xuất hoặc sau khi sử dụng nên được sử dụng rộng rãi làm chất khử, đặc biệt là trong quá trình polyme hóa nhũ tương được khơi mào bằng gốc tự do. Tuy nhiên, các dẫn xuất nêu trên không đủ bền trong dung dịch nước và đặc biệt là trong môi trường axit. Do đó, các chất này đã tạo ra mùi “lưu huỳnh” không dễ chịu và hơn nữa là độc tính trong dung dịch nước hoặc axit cùng với tổn thất đáng kể về khả năng khử. Muối kẽm của các axit sulfinic nêu trên có độ ổn định trong dung dịch nước chấp nhận được nhưng có khả năng khử chưa thỏa đáng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, vấn đề mà sáng chế nhằm giải quyết là tìm ra chất khử có khả năng khử cao, đặc biệt là, có khả năng khử tương đương với khả năng khử của các dẫn xuất axit

sulfinic nêu trên, và đồng thời có độ ổn định cao trong dung dịch nước đặc biệt là có độ ổn định tương đương với độ ổn định của muối kẽm của dẫn xuất axit sulfinic.

Để giải quyết vấn đề này, sáng chế đề cập đến muối magie-kẽm hỗn hợp hoặc muối nhôm-kẽm hỗn hợp hoặc muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic có công thức (I)



trong đó R^1 là H hoặc $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, R^2 là COOH , SO_3H hoặc $\text{CH}(\text{OH})\text{S}(\text{O})_n\text{-OH}$, n bằng 1 và trong đó axit này tạo ra anion và các ion đôi chứa ion magie và ion kẽm hoặc ion nhôm và ion kẽm hoặc ion canxi và ion kẽm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện độ ổn định của các muối theo sáng chế theo thời gian trong dung dịch nước có độ pH bằng 5.

Fig.2 thể hiện phần trăm giảm n-butylacrylat theo thời gian trong quá trình hậu polyme hóa styren acrylat.

Fig.3 thể hiện phần trăm giảm styren theo thời gian trong quá trình hậu polyme hóa styren acrylat.

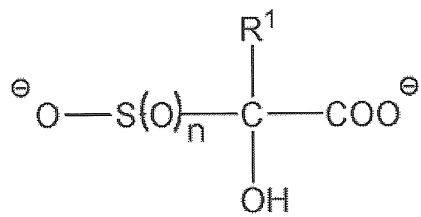
Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “ $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 6 nguyên tử cacbon. Ví dụ về nhóm này bao gồm metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, n-pentyl và n-hexyl.

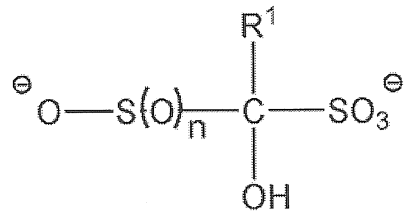
Tốt hơn nếu R^1 là H. Tốt hơn nếu R^2 là $-\text{COOH}$. Tốt hơn nữa nếu các hợp chất có công thức (I) trong đó R^1 là H và R^2 là $-\text{COOH}$.

Muối hỗn hợp theo sáng chế có thể còn chứa muối magie-kẽm hỗn hợp hoặc muối nhôm-kẽm hỗn hợp hoặc muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic có công thức (I) trong đó n bằng 2.

Tốt hơn nếu anion là dianion và có công thức (laa), (lbb) hoặc (lcc)

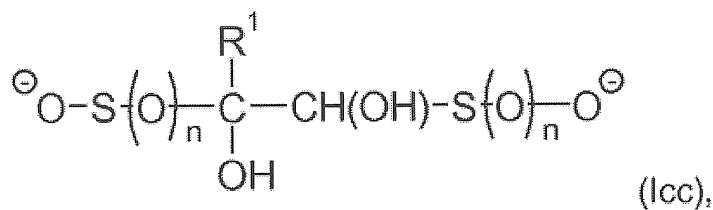


(laa),



(lbb)

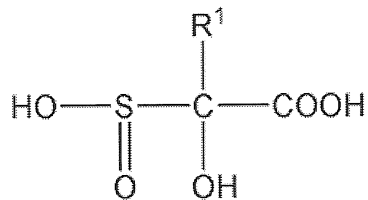
hoặc



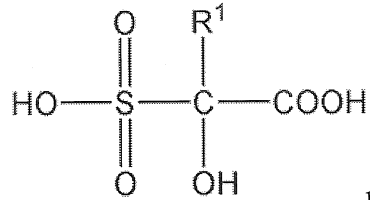
(lcc),

trong đó n được định nghĩa như nêu trên.

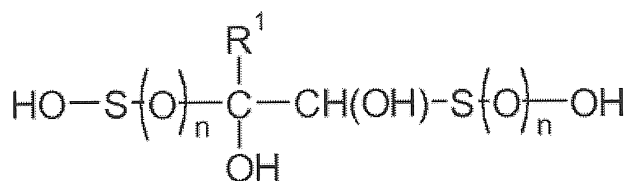
Theo một phương án, muối theo sáng chế là muối magie-kẽm hỗn hợp của hợp chất có công thức (la), (lb) hoặc (lc)



(la),



hoặc r



(lc), trong đó n độc lập bằng 1 hoặc 2,

nhưng ít nhất một n bằng 1.

Theo một phương án khác, muối theo sáng chế là muối nhôm-kẽm hỗn hợp của hợp chất có công thức (la), (lb) hoặc (lc).

Theo một phương án khác, muối theo sáng chế là muối canxi-kẽm hỗn hợp của hợp chất có công thức (la), (lb) hoặc (lc).

Theo một phương án khác, muối này là muối magie-kẽm, trong đó các ion đối là ion magie ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 60% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 60% mol và tốt hơn nếu ion magie ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 45% đến 55% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 45% đến 55% mol .

Theo một phương án khác, muối này là muối nhôm-kẽm, trong đó các ion đối chứa ion nhôm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 25% đến 60% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 75% mol và tốt hơn nếu ion nhôm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 50% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 70% mol .

Theo một phương án khác, muối này là muối canxi-kẽm, trong đó các ion đối là ion canxi ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 60% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 70% mol và tốt hơn nếu ion canxi ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 35 đến 55% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 45 đến 65% mol.

Theo một phương án khác, hỗn hợp này chứa muối của axit sulfinic và muối của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 3:1 đến 1:5.

Theo một phương án khác, hỗn hợp này là muối magie-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic và muối magie-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 2:1 đến 1:3.

Theo một phương án khác, hỗn hợp này là muối nhôm-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic và muối nhôm-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:2.

Theo một phương án khác, hỗn hợp này là muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic và muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 3:1 đến 1:3.

Các muối theo sáng chế cũng có thể là muối sulfit, đặc biệt là magie-kẽm-sulfit hoặc nhôm-kẽm-sulfit. Nói chung, muối này chứa magie-kẽm-sulfit hoặc nhôm-kẽm-sulfit nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn nếu nhỏ hơn 1% khối lượng và đặc biệt là nhỏ hơn

0,5% khối lượng. Nếu muối này là muối sulfite thì muối này có mặt ở hàm lượng ít nhất bằng 0,01% khối lượng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế các hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế bao gồm các bước

a) điều chế dung dịch nước chứa axit glyoxylic,

b) điều chỉnh độ pH của dung dịch axit glyoxylic đến trị số nằm trong khoảng từ 2,8 đến 4 bằng cách bổ sung magie hydroxit, trong trường hợp muốn có muối magie-kẽm, hoặc bằng cách bổ sung nhôm hydroxit, trong trường hợp muốn có muối nhôm-kẽm hoặc bằng cách bổ sung canxi hydroxit hoặc canxi oxit, trong trường hợp muốn có muối canxi-kẽm,

c) bổ sung kẽm dithionit (ZnS_2O_4) vào dung dịch thu được ở bước (b),

d) điều chỉnh độ pH của dung dịch thu được ở bước (c) đến trị số nằm trong khoảng từ 4,5 đến 6.

Tốt hơn nếu, các bazơ được sử dụng ở bước (d) để điều chỉnh độ pH là tương tự như bước (b), tức là magie hydroxit được sử dụng cho muối magie-kẽm, nhôm hydroxit được sử dụng cho muối nhôm-kẽm và canxi hydroxit hoặc canxi oxit được sử dụng cho muối canxi-kẽm.

Theo một phương án, độ pH ở bước (b) được điều chỉnh đến trị số nằm trong khoảng từ 2,9 đến 3,8. Theo một phương án khác, độ pH ở bước (d) được điều chỉnh đến trị số nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5.

Theo một phương án khác, kẽm dithionit ở bước (c) được bổ sung vào ở tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:3 (kẽm dithionit : axit glyoxylic).

Theo một phương án khác, muối sulfinate và muối sulfonate được tách riêng bằng cách kết tinh hoặc kết tủa. Để đạt được mục đích này, dung môi trộn lẫn được với nước (metanol, etanol, propanol, isopropanol, axeton, metyl etyl keton v.v..) có thể được bổ sung vào dung dịch thu được ở bước (d) để làm kết tủa các muối này. Các muối này sau đó có thể được tách riêng và làm khô theo cách thông thường, ví dụ bằng cách kết tinh phân đoạn từ nước hoặc hỗn hợp nước và dung môi trộn lẫn được với nước nêu trên. Bước làm khô có thể được thực hiện theo cách thông thường, ví dụ bằng cách làm khô

bằng cách sấy phun dung dịch thu được ở bước (d) hoặc hỗn dịch thu được sau khi kết tinh.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến muối thu được bằng cách điều chỉnh độ pH của dung dịch nước chứa axit glyoxylic đến trị số nằm trong khoảng từ 2,8 đến 4, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 2,9 đến 3,8, bằng cách cho dung dịch này phản ứng với magie hydroxit hoặc nhôm hydroxit hoặc canxi hydroxit, cho muối magie hoặc nhôm hoặc canxi của axit glyoxylic thu được phản ứng với kẽm dithionit và điều chỉnh độ pH đến trị số nằm trong khoảng từ 4,5 đến 6, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,5, và tùy ý phân tách muối này. Tốt hơn nếu bước phân tách muối này được thực hiện như được mô tả trên đây. Theo một phương án khác, kẽm dithionit được bổ sung vào ở tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:3 (kẽm dithionit : axit glyoxylic).

Các muối theo sáng chế có thể được điều chế ở dạng rắn, ví dụ dạng bột hoặc hạt, hoặc dưới dạng dung dịch nước. Các muối dạng rắn và dung dịch nước chứa chúng là bền khi bảo quản trong một thời gian dài. Ngay cả sau khi bảo quản dung dịch trong thời gian 21 ngày ở độ pH 5 thì khả năng khử của dung dịch chỉ giảm rất ít. Hàm lượng nước của các muối theo sáng chế ở dạng rắn, nói chung, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% khối lượng, tính theo chất rắn khô.

Để sử dụng, các muối này có thể được sử dụng ở dạng rắn, dưới dạng dung dịch nước hoặc hỗn dịch nước có thể mới được điều chế. Ví dụ, dung dịch nước hoặc hỗn dịch nước có thể chứa hợp chất hoặc chế phẩm ở hàm lượng 10 đến 50% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch hoặc hỗn dịch.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa muối theo sáng chế và các chất phụ gia và các chất bổ trợ thông thường như các muối kim loại khác như muối kim loại của sulfat.

Theo một phương án, chế phẩm theo sáng chế chứa các chất khử bổ sung như axit ascorbic, axit isoascorbic hoặc muối của các axit này, hoặc bisulfit, v.v..

Lượng các chất khử bổ sung và/hoặc các chất phụ gia và/hoặc các chất bổ trợ thông thường, nói chung, ít hơn 30% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm. Do đó, chế phẩm theo sáng chế chứa muối theo sáng chế ở hàm lượng ít nhất là 70% khối lượng, đặc biệt là ít nhất 80% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp rắn này.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được pha chế bằng cách trộn các thành phần theo tỷ lệ phối trộn mong muốn.

Các muối theo sáng chế là chất khử mà bền hơn muối natri tương ứng và không gây ra mùi lưu huỳnh và còn có khả năng khử tương đương. Tuy nhiên, khả năng khử của các muối này là cao hơn khả năng khử của muối kẽm tương ứng. Do vậy, các muối theo sáng chế được ưu tiên sử dụng làm chất khử trong các lĩnh vực cần khả năng khử cao và độ ổn định theo thời gian cao. Ví dụ, các muối này có thể được sử dụng làm chất khử trong công nghệ in dệt, đặc biệt là trong in phá màu vải, trong tẩy trắng vải hoặc nhuộm hoàn nguyên, hoặc làm chất khử để tẩy trắng các khoáng chất, như kaolin v.v., và xơ sợi, ví dụ xơ xenluloza. Tuy nhiên, tốt hơn nếu chúng được sử dụng làm chất khơi mào trong polyme hóa nhũ tương cùng với các chất khơi mào peroxit để cho phép quá trình polyme hóa được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn. Để đạt được mục đích này, các muối theo sáng chế, nếu muốn, còn có thể được sử dụng cùng với các ion kim loại có thể oxy hóa, như Fe^{2+} , Mn^{2+} v.v.. Tốt hơn nếu, các muối theo sáng chế được sử dụng làm chất khử trong quá trình polyme hóa chính và/hoặc hậu polyme hóa của polyme nhũ tương để khử hàm lượng monome dư đến mức chấp nhận được.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng muối nêu trên làm chất khử, đặc biệt là làm chất khử trong công nghệ in dệt, đặc biệt là trong in phá màu vải, trong tẩy trắng vải hoặc nhuộm hoàn nguyên, hoặc làm chất khử để tẩy trắng các khoáng chất, như kaolin v.v., và xơ sợi, ví dụ xơ xenluloza.. Tốt hơn nếu, sáng chế đề cập đến việc sử dụng các muối này trong polyme hóa nhũ tương. Được ưu tiên đặc biệt là việc sử dụng các muối này trong quá trình polyme hóa chính và/hoặc hậu polyme hóa của polyme nhũ tương.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau chỉ nhằm mục đích minh họa chứ không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ điều chế

Ví dụ 1

Điều chế muối magie-kẽm hỗn hợp của axit 2-hydroxy-2-sulfinato/sulfonato axetic

59,23g dung dịch nước axit glyoxylic 50% khối lượng được trung hòa một phần bằng 11,67g $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Để đạt được mục đích này, axit glyoxylic được nạp vào bình ba cổ và được pha loãng bằng 150mL nước. Sau đó, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung vào ở dạng rắn. Độ pH đã tăng lên đến 3,5. Mg glyoxylat thu được này sau đó được cho phản ứng với kẽm dithionit ở tỷ lệ mol 1:1. Kẽm dithionit thu được được bổ sung vào dưới dạng dung dịch nước (32% trong nước) qua phễu nhỏ giọt. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong thời gian 60 phút. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được bổ sung từ từ vào để chỉnh độ pH đến 5 và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 60 phút ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng này được lọc để thu được dung dịch trong không màu.

Dung dịch này được phân tích bằng chuẩn độ iot. Dung dịch Mg-Zn-sulfinat/sulfonat chứa 1,9% khối lượng magie và 5,5% khối lượng kẽm, 7,9% khối lượng sulfinat, 10,6% khối lượng sulfonat, và 0,1% khối lượng sulfit.

Phổ IR trong nước cho các pic ở các số sóng sau:

3290cm^{-1} (74,7%T), 1733cm^{-1} (47,3%T), 1630cm^{-1} (75,6%T), 1545cm^{-1} (75,3%T), 1502cm^{-1} (83,7%T), 1381cm^{-1} (81,5%T), 1334cm^{-1} (81,3%T), 1174cm^{-1} (61,9%T), 1083cm^{-1} (78,2%T), 1034cm^{-1} (76,3%T).

Để thu được chất ở dạng rắn, dung dịch có thể được làm khô bằng cách sử dụng máy sấy phun thế hệ cải tiến B-290 quy mô phòng thí nghiệm từ Buchi, Switzerland.

Ví dụ 2

Điều chế muối kẽm của axit 2-hydroxy-2-sulfinato/sulfonato axetic

59,23g dung dịch nước axit glyoxylic 50% khối lượng được trung hòa một phần bằng 16,28g ZnO. Để đạt được mục đích này, axit glyoxylic được nạp vào bình ba cổ và được pha loãng bằng 150mL nước. Sau đó, ZnO được bổ sung vào ở dạng rắn. Độ pH đã tăng lên đến 3,5. Zn glyoxylat thu được sau đó được cho phản ứng với kẽm dithionit ở tỷ lệ mol 1:1. Kẽm dithionit được bổ sung vào dưới dạng dung dịch nước (32% trong nước) qua phễu nhỏ giọt. Hỗn hợp phản ứng này được khuấy trong thời gian 60 phút. ZnO được bổ sung từ từ vào để điều chỉnh độ pH đến 5 và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 60 phút ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng này được lọc để thu được dung dịch trong không màu.

Dung dịch này được phân tích bằng chuẩn độ iot. Dung dịch Zn-sulfinat/sulfonat chứa 11,9% khối lượng kẽm, 8,6% khối lượng sulfinat, 11,9% khối lượng sulfonat, và 0,2% khối lượng sulfit.

Phổ IR trong nước cho các pic ở các số sóng sau:

3284cm^{-1} (75,8%T), 1732cm^{-1} (47,0%T), 1630cm^{-1} (76,3%T), 1545cm^{-1} (75,8%T), 1501cm^{-1} (83,8%T), 1381cm^{-1} (82,1%T), 1334cm^{-1} (81,6%T), 1173cm^{-1} (62,7%T), 1082cm^{-1} (78,6%T), 1035cm^{-1} (78,1%T)

Để thu được chất ở dạng rắn, dung dịch có thể được làm khô bằng cách sử dụng máy sấy phun thể hệ cải tiến B-290 quy mô phòng thí nghiệm từ Buchi, Switzerland.

Ví dụ 3

Điều chế muối nhôm-kẽm hỗn hợp của axit 2-hydroxy-2-sulfinato/sulfonato axetic

59,23 g dung dịch nước axit glyoxylic 50% khối lượng được trung hòa một phần bằng 20,80g $\text{Al}(\text{OH})_3$. Để đạt được mục đích này, axit glyoxylic được nạp vào bình ba cổ và được pha loãng bằng 150mL nước. Sau đó, $\text{Al}(\text{OH})_3$ được bổ sung vào ở dạng rắn. Độ pH đã tăng lên đến 3,0. Al glyoxylat thu được sau đó được cho phản ứng với kẽm dithionit ở tỷ lệ mol 2:3. Kẽm dithionit này được bổ sung vào dưới dạng dung dịch nước (32% trong nước) qua phễu nhỏ giọt. Hỗn hợp phản ứng này được khuấy trong thời gian 60 phút. Cho thêm từ từ $\text{Al}(\text{OH})_3$ vào để điều chỉnh độ pH đến 4,5 và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 60 phút ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp phản ứng này được lọc để thu được dung dịch trong không màu.

Dung dịch này được phân tích bằng chuẩn độ iot. Dung dịch Al-Zn-sulfinat/sulfonat thu được chứa 3,9% khối lượng sulfinat, 6,2% khối lượng sulfonat, và 0,1% khối lượng sulfit.

Các giá trị cho Zn và Al được xác định bằng phép đo phổ huỳnh quang tia X bằng cách sử dụng thiết bị S2 Ranger từ Bruker dưới khí heli: Zn: 2,6% khối lượng, Al: 0,7% khối lượng.

Phổ IR trong nước cho các pic ở các số sóng sau:

3294cm^{-1} (47,8%T), 2158cm^{-1} (94,7%T), 1635cm^{-1} (63,8%T), 1383cm^{-1} (85,6%T), 1171cm^{-1} (81,3%T), 1027cm^{-1} (78,5%T), 459cm^{-1} (24,3%T)

Để thu được chất ở dạng rắn, dung dịch có thể được làm khô bằng cách sử dụng máy sấy phun thể hệ cải tiến B-290 quy mô phòng thí nghiệm từ Buchi, Switzerland.

Ví dụ 4

Độ ổn định của các dung dịch muối

Hàm lượng sulfinat theo thời gian của các dung dịch 10% khối lượng chứa các muối sau

a) muối dinatri của axit 2-hydroxy-2-sulfinato axetic (47% khối lượng), muối dinatri của axit 2-hydroxy-2-sulfonato axetic (18% khối lượng), và natri sulfit (33% khối lượng),

b) muối dinatri của axit 2-hydroxy-2-sulfinato axetic (38% khối lượng), muối dinatri của axit 2-hydroxy-2-sulfonato axetic (57% khối lượng), natri sulfit (1% khối lượng),

c) Zn-Mg-sulfinat, Zn-Mg-sulfonat, và Zn-Mg-sulfit của ví dụ 1,

d) Zn-sulfinat, Zn-sulfonat và Zn-sulfit của ví dụ 2,

e) Zn-Al-sulfinat, Zn-Al-sulfonat và Zn-Al-sulfit của ví dụ 3

được xác định bằng chuẩn độ iot. Cho mục đích so sánh, các giá trị cho các dung dịch a) và b) cũng được xác định ở độ pH 9 mà tạo ra khi hòa tan muối natri trong nước. Độ pH của các dung dịch a) và b) được điều chỉnh đến 5 bằng axit sulfuric loãng. Các kết quả này được thể hiện trên Fig.1. Như có thể được nhận thấy, muối Zn-Mg và muối Zn-Al thể hiện độ ổn định cải thiện so với muối natri tương ứng. Độ ổn định được cải thiện này là ưu điểm đáng kể cho người sử dụng vì dung dịch duy trì được khả năng khử của nó trong thời gian lâu hơn nên dung dịch có thể được giữ và sử dụng trong thời gian lâu hơn mà không gây ra tổn thất hoạt tính đáng kể.

Ví dụ 5

Nhiệt độ chất màu hoàn nguyên (Vat dye)

Phương pháp này được biết đến từ công nghiệp dệt và sử dụng phản ứng của chất màu hoàn nguyên (ở đây là indanthren) với các chất khử. Nhiệt độ mà ở đó sự khử màu của que thử nghiệm xảy ra càng cao, thì chất khử càng ổn định ở độ pH thử nghiệm. Các

nhiệt độ chất màu hoàn nguyên sau đây được xác định ở độ pH 5 trong các dung dịch trong nước 2% khối lượng.

Bảng 1 : nhiệt độ chất màu hoàn nguyên ở pH=5

Chất khử	Nhiệt độ chất màu hoàn nguyên
Dung dịch a)	Nhiệt độ phòng
Dung dịch b)	Nhiệt độ phòng
Dung dịch c)	72°C
Dung dịch d)	85°C
Dung dịch e)	55°C

Các dữ liệu này khẳng định các kết quả được thể hiện trong Fig.1 .

Ví dụ 6

Khả năng khử

Để chứng tỏ khả năng khử của các hợp chất và chế phẩm theo sáng chế trong việc khử hàm lượng monome dư trong quá trình polyme hóa nhũ tương sử dụng latec styren-n-butylacrylat (Liocryl XAS 4727 thu được Synthopol Chemie GmbH & Co. KG).

Các monome styren và n-butylacrylat được bổ sung vào latec này đến hàm lượng cuối mỗi loại 5000 ppm và được đồng nhất hóa. 350g latec được nạp vào bình và nhiệt độ của bình được điều chỉnh đến 60°C bằng cách sử dụng bộ ổn nhiệt. Chất khử và tác nhân oxy hóa, tert.-butylhydroperoxit (tBHP: tert.-butylhydroperoxide), được cho đồng thời vào latec ở nhiệt độ 60°C ở hàm lượng 0,1% khối lượng mỗi loại, tính theo tổng khối lượng của latec. Mức bổ sung và nồng độ tương ứng của các hỗn hợp chất khử và chất oxy hóa được đưa ra trong bảng 2 sau đây. Các dung dịch chất khử a) đến e) được nêu trong ví dụ 4 được sử dụng. Nồng độ của các muối sulfinat như là chất xác định hoạt tính trong các hỗn hợp chất khử trong mỗi trường hợp được điều chỉnh đến 4% khối lượng để thực hiện thử nghiệm so sánh.

Bảng 2: Liều lượng của chất oxy hóa và chất khử

	Lượng dung dịch được bổ sung	Mức bổ sung
Dung dịch sulfinat 4% khối lượng (10g trong 250mL H ₂ O)	8,75mL (4 x 2,19mL mỗi lần)	0,146mL/phút
Dung dịch t-BHP 2,2% khối lượng (5,5g t-BHP (70% khối lượng))	22,72mL (4 x 5,68mL mỗi lần)	0,378mL/phút

lượng) trong 250mL H ₂ O)		
--------------------------------------	--	--

Các mẫu được lấy ra khỏi bình theo lịch trình được đưa ra trong bảng 3:

Bảng 3

Mẫu	
P0	Ban đầu, nhiệt độ chưa được điều chỉnh
P1	Ban đầu, nhiệt độ đã được điều chỉnh
P2	Mẫu sau thời gian phản ứng 15 phút
P3	Mẫu sau thời gian phản ứng 30 phút
P4	Mẫu sau thời gian phản ứng 45 phút
P5	Mẫu sau thời gian phản ứng 60 phút

Hàm lượng monome dư được xác định như sau:

Headspace-GC-MS của Perkin Elmer có bộ phận hóa hơi Headspace-bộ Bơm mẫu tự động (Headspace-Autosampler) và phương pháp đa chiết Headspace (Multiple Headspace Extraction method) được sử dụng để xác định hàm lượng monome dư. Các kết quả cho n-butylacrylat dư được thể hiện trong bảng 4 và Fig.2 và các kết quả này cho styren dư được thể hiện trong bảng 5 và Fig.3.

Bảng 4: phần trăm giảm hàm lượng n-butylacrylat (BA) dư

		P1	P2	P3	P4	P5
Dung dịch a)	BA theo %	100	64,0	34,0	21,0	11,0
Dung dịch b)	BA theo %	100	55,4	31,3	15,2	3,5
Dung dịch c)	BA theo %	100	63,2	36,1	21,0	11,3
Dung dịch d)	BA theo %	100	67,6	52,8	34,5	20,6
Dung dịch e)	BA theo %	100	54,2	25,5	16,1	9,3

Bảng 5: phần trăm giảm hàm lượng styren (St) dư

		P1	P2	P3	P4	P5
Dung dịch a)	St theo %	100	77,3	17,0	7,6	2,8
Dung dịch b)	St theo %	100	45,0	17,4	3,9	0,0
Dung dịch c)	St theo %	100	48,9	20,7	8,3	2,9
Dung dịch d)	St theo %	100	58,4	43,2	24,1	10,6
Dung dịch e)	St theo %	100	43,0	6,7	7,2	2,3

Các Bảng 4 và 5 và các Fig.2 và 3 cho thấy là khả năng khử của các dung dịch c) và e) theo sáng chế là tốt hơn đáng kể khả năng khử của dung dịch d).

Ví dụ 7

Xác định mùi lưu huỳnh

Các chất khử được cấp dưới dạng rắn và dung dịch hoặc hỗn dịch 20% khối lượng. Mùi được xác định bởi Ban đánh giá gồm 5 người và được đánh giá theo phân loại ở bảng 6. Chất khử là các muối được đưa ra trong ví dụ 4. Các kết quả này được đưa ra ở bảng 7.

Bảng 6: Phân loại mùi

Mức đánh giá	Phân loại
0	Không có mùi lưu huỳnh
1	Hơi có mùi lưu huỳnh
2	Có mùi lưu huỳnh đáng kể
3	Có mùi lưu huỳnh rõ
4	Có mùi lưu huỳnh rất rõ

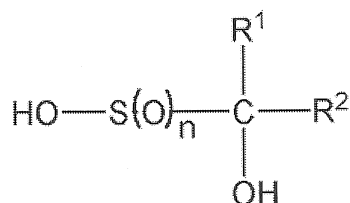
Bảng 7: Mức đánh giá phân loại

Chất khử	Mức đánh giá				
	0	1	2	3	4
Muối a), rắn			x		
Muối a), dung dịch				x	
Muối b), rắn				x	
Muối b), dung dịch					x
Muối c), rắn	X				
Muối c), dung dịch	X				
Muối d), rắn	X				
Muối d), dung dịch	X				
Muối e), rắn	X				
Muối e), dung dịch	X				

Các muối theo sáng chế không hình thành mùi lưu huỳnh trong khi đó các muối natri ít ra có mùi lưu huỳnh đáng kể. Điều này khẳng định các kết quả được đưa ra trong ví dụ 4.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Muối magie-kẽm hỗn hợp hoặc muối nhôm-kẽm hỗn hợp hoặc muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic có công thức (I)



trong đó R^1 là H hoặc $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, R^2 là COOH , SO_3H hoặc $\text{CH}(\text{OH})\text{S}(\text{O})_n\text{-OH}$, n bằng 1 và trong đó axit này tạo ra anion và các ion đối chứa ion magie và ion kẽm hoặc ion nhôm và ion kẽm hoặc ion canxi và ion kẽm.

2. Muối magie-kẽm theo điểm 1, trong đó các ion đối chứa ion magie ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 60% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 60% mol hoặc ion magie ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 45% đến 55% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 45% đến 55% mol.

3. Muối nhôm-kẽm theo điểm 1, trong đó các ion đối chứa ion nhôm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 25% đến 60% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 75% mol hoặc ion nhôm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 50% mol và ion kẽm ở hàm lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 70% mol.

4. Muối theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R^1 là H.

5. Muối theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R^2 là COOH .

6. Muối theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó muối này còn chứa muối magie-kẽm hỗn hợp hoặc muối nhôm-kẽm hỗn hợp hoặc muối canxi-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic có công thức (I) trong đó n bằng 2.

7. Muối theo điểm 6, trong đó muối này chứa muối của axit sulfinic và muối của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 3:1 đến 1:5.

8. Muối theo điểm 7, trong đó muối này chứa muối magie-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic và muối magie-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 2:1 đến 1:3.

9. Muối theo điểm 7, trong đó muối này chứa muối nhôm-kẽm hỗn hợp của axit sulfinic và muối nhôm-kẽm hỗn hợp của axit sulfonic ở tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:2.
10. Muối theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó muối này chứa magie-kẽm-sulfit hoặc nhôm-kẽm-sulfit ở hàm lượng nhỏ hơn 2% khối lượng.
11. Muối như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 10 được điều chế bằng cách điều chỉnh độ pH của dung dịch nước chứa axit glyoxylic đến trị số nằm trong khoảng từ 3 đến 4, bằng cách cho dung dịch này phản ứng với magie hydroxit hoặc nhôm hydroxit hoặc canxi hydroxit, cho muối magie hoặc nhôm hoặc canxi của axit glyoxylic thu được phản ứng với kẽm dithionit và điều chỉnh độ pH đến trị số nằm trong khoảng từ 4,5 đến 6.
12. Chế phẩm chứa muối theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11 và các chất khử bổ sung, các chất phụ gia và/hoặc các chất bổ trợ thông thường.

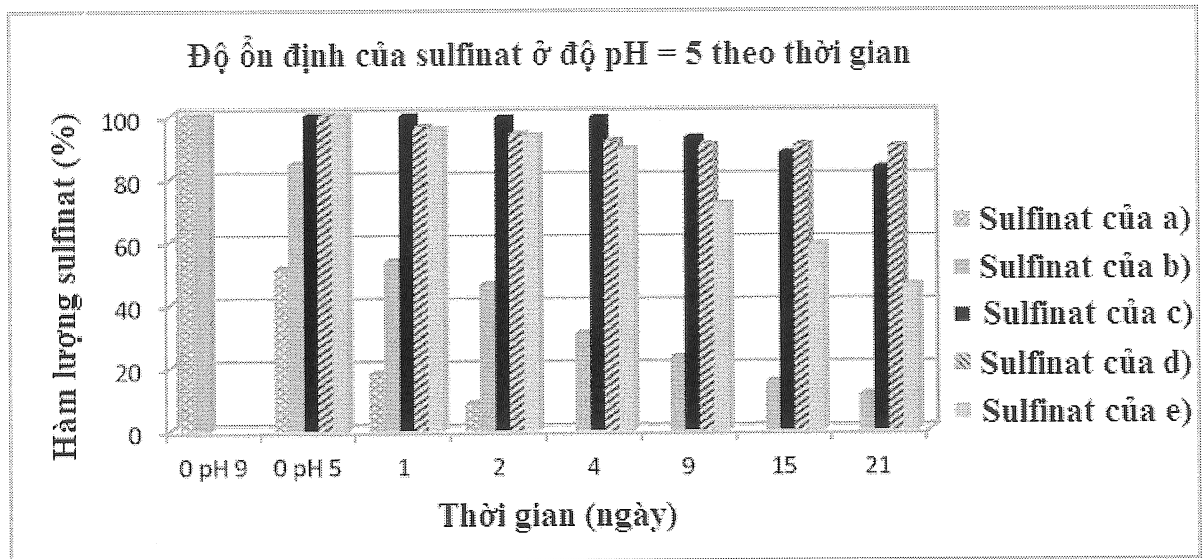


Fig.1

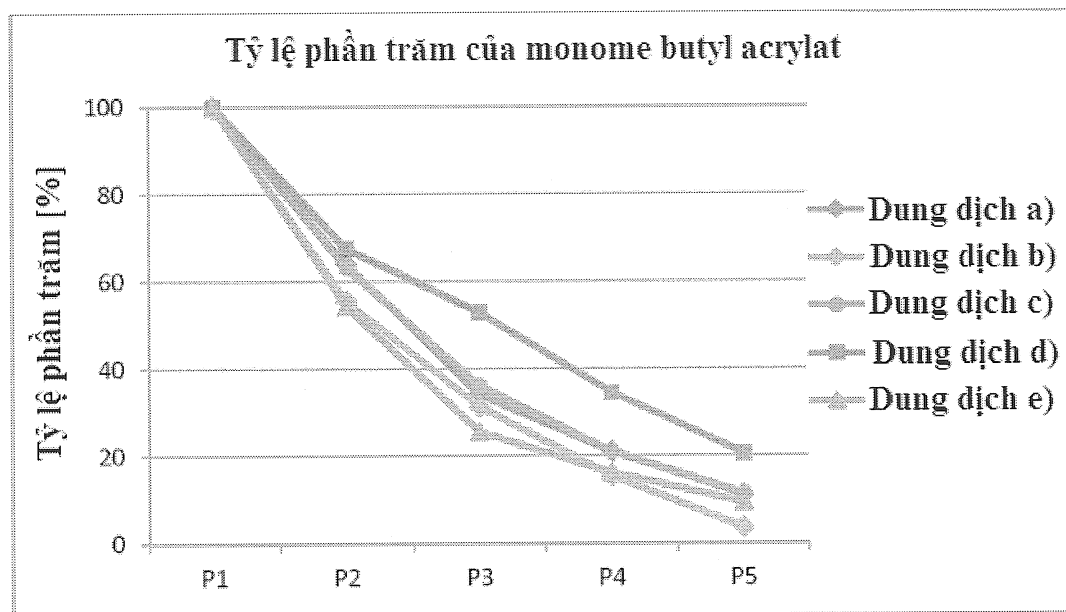
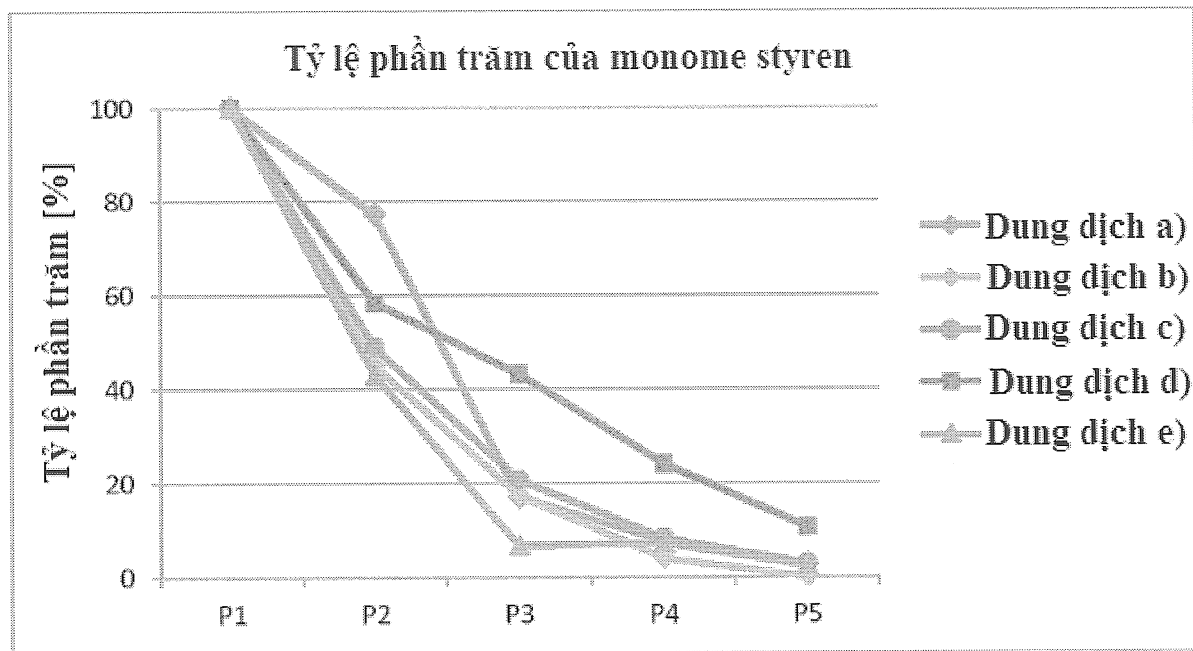


Fig.2

**Fig.3**