



(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)



1-0019838

(51)⁷ **C11D 10/00**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|---------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-01254 | (22) | 25.10.2011 | | |
| (86) | PCT/US2011/057612 | 25.10.2011 | (87) | WO2012/061103 | 10.05.2012 |
| (30) | 61/406,547 | 25.10.2010 US | | | |
| | 61/406,556 | 25.10.2010 US | | | |
| | 61/406,570 | 25.10.2010 US | | | |
| (45) | 25.09.2018 | 366 | (43) | 27.01.2014 | 310 |
| (73) | STEPAN COMPANY (US)
22 W. Frontage Road, Northfield, IL 60093, United States of America | | | | |
| (72) | ALLEN, Dave, R. (US), BERNHARDT, Randal, J. (US), BROWN, Aaron (US),
MASTERS, Ronald, A. (US), WOLFE, Patrick, Shane (US), TITIEVSKY, Lena (US) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.) | | | | |
-

(54) **CHẾ PHẨM LÀM SẠCH BỀ MẶT CỨNG VÀ CHẾ PHẨM TẨY DẦU MỠ CÔNG NGHIỆP CHỨA HỖN HỢP THU ĐƯỢC TỪ QUÁ TRÌNH CHUYỂN VỊ DẦU TỰ NHIÊN**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng thu được từ nguyên liệu dầu tự nhiên được chuyển vị. Theo một khía cạnh, chế phẩm này chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt dạng anion được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị. Các nhóm cụ thể của hợp chất được sulfonat hóa (ví dụ một số amit sulfonat, alkoxylat của este béo được sulfonat hóa, amidoamin sulfonat, amidoamin betain sulfonat, sulfo-estolit) được xác định hữu ích dùng làm chất hoạt động bề mặt dạng anion. Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa nước chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc dạng lưỡng tính được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị. Các nhóm cụ thể trong số các chất hoạt động bề mặt nêu trên (ví dụ một số amit, imidazolin quat sulfonat, alkoxylat của este béo, và amin oxit, betain, amidoamin sulfobetain) cũng được xác định. Chế phẩm làm sạch chứa nước nêu trên là sản phẩm có hiệu quả làm sạch tương đương hoặc tốt hơn các sản phẩm thương mại trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner. Chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp chứa dung môi amit C_{10} hoặc C_{12} và được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị có hiệu quả làm sạch tốt hơn so với tiêu chuẩn thương mại.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng, và cụ thể đến thành phần hữu ích trong chế phẩm làm sạch này làm chất hoạt động bề mặt hoặc dung môi có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng liên tục được phát triển và được cải tiến để phù hợp với nhu cầu của người tiêu dùng thay đổi theo thời gian, các quy định môi trường và sức khỏe ngày càng nghiêm ngặt. Các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng hiệu quả có thể loại bỏ chất bẩn dạng dầu mỡ ra khỏi các bề mặt nhẵn hoặc được đánh bóng ở cấp độ cao và tẩy trùng các bề mặt này mà không để lại các màng hoặc vệt dễ nhận thấy. Các chế phẩm chứa nước mới dùng để làm sạch, được thiết kế chủ yếu để sử dụng trong gia đình hoặc cơ quan, thường bao gồm một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt cùng với nước. Thông thường, chế phẩm làm sạch bao gồm lượng nhỏ của (các) dung môi hữu cơ có độc tính thấp, chất kháng khuẩn, chất đệm, chất càn hóa, hoạt chất tăng cường hiệu quả làm sạch, chất tẩy trắng, chất làm tăng độ tan, và các thành phần khác. Vì các nhà sản xuất cố gắng phát triển các sản phẩm thân thiện hơn với môi trường, nên lượng (các) dung môi sử dụng thường được giảm, độ pH được điều chỉnh gần hơn với độ pH trung tính (5-9), và chọn hoạt chất tăng cường hiệu quả làm sạch/chất đệm như các muối của axit hữu cơ (xitrat) nhìn chung có tính năng thấp hơn so với phosphat hoặc EDTA. Do vậy, điều quan trọng để đạt được tính năng “sạch bong” là phải xác định được các chất hoạt động bề mặt mà tương thích với các thành phần làm sạch khác (kể cả các chất hoạt động bề mặt khác) và hoạt động theo cách hiệp đồng với các thành phần này để tạo ra kết quả tốt. Các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng công nghiệp, mà được sử dụng cùng với việc kiểm tra kỹ thuật thích hợp, thường dựa trên dung môi và có thể xử lý các dầu mỡ khó tẩy hơn.

Trong số hàng nghìn tài liệu viện dẫn liên quan tới chế phẩm làm sạch bề mặt cứng, chỉ một số ít tài liệu ở đây đề cập đến các lĩnh vực đa dạng nêu trên: Patent Mỹ số US 5,770,549 (chế phẩm làm sạch không dung môi sử dụng 3-67% chất hoạt động bề mặt đường và 1-3% etoxylat của rượu C₆-C₁₂); US 5,814,590 (chế phẩm làm sạch không tẩy vết

chứa dianion sulfosuxinamat và chất hoạt động bề mặt là rượu được polyetoxi hóa); US 6,281,178 (chất hoạt động bề mặt có tác dụng tẩy rửa, chất tăng cường hoạt tính tẩy rửa, và chất làm tăng độ tan cho chế phẩm làm sạch không dung môi); US 6,284,723 (chế phẩm kháng khuẩn chứa amin oxit và chất hoạt động bề mặt amoni bậc bốn); US 6,399,553 (hỗn hợp chất hoạt động bề mặt dạng anion chứa alkyl diphenyloxit disulfonat và alkan sulfonat); US 6,511,953 (chất tẩy trắng, chất đệm để duy trì độ pH ít nhất là 11,5, và hỗn hợp chất hoạt động bề mặt chứa chất hoạt động bề mặt không phân ly được etoxylat hóa và chất hoạt động bề mặt dạng anion); và US 6,605,584 (quat được etoxi hóa và chất hoạt động bề mặt là etoxylat của rượu mạch ngắn kết hợp với hợp chất amoni bậc bốn để cho hiệu quả kháng khuẩn) và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2010/0184855 (sulfoestolit dùng làm chất hoạt động bề mặt).

Đôi khi, chế phẩm làm sạch bề mặt cứng được phối chế chứa este hoặc amit béo thu được bằng cách thủy phân hoặc chuyển hóa este các triglyxerit, mà thường là các chất béo động vật hoặc thực vật. Do đó, phần béo của axit hoặc este này thường sẽ có 6-22 nguyên tử cacbon với hỗn hợp của các mạch no hoặc chưa no trong mạch. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, các axit hoặc este béo thường có thành phần C_{16} đến C_{22} chiếm ưu thế hơn. Ví dụ, quá trình metanol phân dầu đậu tương tạo ra metyl este no của axit palmitic (C_{16}) và stearic (C_{18}) và metyl este chưa no của axit oleic (C_{18} chứa một vị trí chưa no), linoleic (C_{18} chứa hai vị trí chưa no), và α -linolenic (C_{18} chứa ba vị trí chưa no). Tuy nhiên, các nguyên liệu này thường có mức độ đáp ứng nhu cầu thấp hơn do các hợp chất có mạch cacbon lớn như vậy có thể lại là vết bẩn trong một số điều kiện làm sạch.

Các cải tiến gần đây trong lĩnh vực chất xúc tác chuyển vị (xem J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) đã đem lại cơ hội tạo ra nguyên liệu ban đầu chứa một vị trí chưa no có chiều dài mạch được giảm bớt, thích hợp để điều chế các chất tẩy rửa và chất hoạt động bề mặt, từ dầu tự nhiên giàu C_{16} đến C_{22} như dầu đậu tương hoặc dầu cọ. Dầu đậu tương và dầu cọ có thể kinh tế hơn, ví dụ, dầu dừa, một nguyên liệu ban đầu truyền thống để điều chế các chất tẩy rửa. Như Giáo sư Mol đã giải thích, sự chuyển vị dựa vào sự chuyển hóa olefin thành sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và biến đổi liên kết đôi cacbon-cacbon do phức chất carben kim loại chuyển tiếp gây ra. Sự tự chuyển vị của este béo chưa no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu ban đầu, hydrocacbon chứa vị trí chưa no trong mạch, 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, trong đó cả hai sản phẩm đều gồm

chủ yếu là chất đồng phân trans. Sự chuyển vị này làm đồng phân hóa một cách hiệu quả liên kết đôi cis của methyl oleat để tạo ra hỗn hợp cân bằng của các chất đồng phân cis và trans trong cả nguyên liệu ban đầu “chưa được chuyển hóa” và các sản phẩm chuyển vị, trong đó chất đồng phân trans chiếm ưu thế.

Sự chuyển vị chéo của este béo chưa no với olefin tạo ra các olefin mới và các este chưa no mới mà có thể có chiều dài mạch ngắn hơn và có thể khó điều chế được theo cách khác. Ví dụ, sự chuyển vị chéo methyl oleat và 3-hexen tạo ra 3-dodexen và methyl 9-dodexenoat (xem patent Mỹ số US 4,545,941). Olefin cuối cùng là đích tổng hợp đặc biệt mong muốn, và Elevance Renewable Sciences, Inc. gần đây đã mô tả cách thức cải tiến để điều chế chúng bằng cách chuyển vị chéo nội olefin và α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác ruteni alkyliden (xem Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2010/0145086). Nhiều phản ứng chuyển vị chéo của α -olefin và este béo chưa no (đóng vai trò là nguồn nguyên liệu nội olefin) đã được mô tả. Do vậy, ví dụ, phản ứng của dầu đậu tương với propylen sau đó là thủy phân tạo ra, cùng với các chất khác, 1-dexen, 2-undexen, axit 9-dexenoic, và axit 9-undexenoic. Mặc dù có sẵn (từ quá trình chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin) este béo chưa no có chiều dài mạch giảm và/hoặc chủ yếu là cấu hình trans của loại chưa no, nhưng chất hoạt động bề mặt nhìn chung không được tạo ra từ các nguyên liệu này.

Các tác giả sáng chế gần đây đã mô tả thành phần mới thu được từ các nguyên liệu dựa trên cơ sở sự tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin. Cụ thể, các tác giả sáng chế đã xác định được esteamin và este quat, amit béo, các amin béo và amidoamin, amin bậc bốn, betain, sulfobetain, alkoxylat, sulfonat, sulfo-estolit, và các thành phần khác thu được bằng cách tạo dẫn xuất nguyên liệu duy nhất (xem các đơn nộp cùng thời điểm PCT/US11/57596, PCT/US11/57597, PCT/US11/57595, PCT/US11/57602, PCT/US11/57605, PCT/US11/57609), tất cả đều được nộp vào ngày 25 tháng 10 năm 2011. Nguyên liệu ban đầu, mà bao gồm axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, và dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị, tốt hơn nếu có ít nhất 1% mol *trans*- $\Delta 9$ chưa no. Vì tính năng của một chất hoạt động bề mặt cụ thể hoặc hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng không được suy ra một cách dễ dàng từ cấu trúc của chất hoạt động bề mặt, nên các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu thử nghiệm kỹ lưỡng để xác định các phân nhóm của chất hoạt động bề mặt có các đặc tính mong muốn để sử dụng trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

Việc tìm ra nhóm chất hoạt động bề mặt mới luôn được các nhà sản xuất chế phẩm làm sạch bề mặt cứng quan tâm. Vẫn có nhu cầu về chất hoạt động bề mặt dựa trên các nguồn có thể tái tạo được để thay thế cho các chất hoạt động bề mặt gốc dầu mỏ. Nguồn nguyên liệu tự nhiên truyền thống là các axit và este béo được sử dụng để tạo ra chất hoạt động bề mặt thường có 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}). Hóa học chuyển vị đem lại khả năng để tạo ra các tiền chất có mạch ngắn hơn và chủ yếu là chất đồng phân trans, mà có thể tạo ra tính năng tốt hơn khi các tiền chất này được chuyển hóa thành các thành phần sau đó (ví dụ, trong chất hoạt động bề mặt). Các nhà sản xuất chế phẩm sẽ thu lợi nếu xác định được các phân nhóm cụ thể đối với chất hoạt động bề mặt thu được từ nguồn nguyên liệu có thể tái tạo được và có đặc tính phù hợp với chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm làm sạch bề mặt cứng, và cụ thể đề xuất đến thành phần hữu ích trong chế phẩm làm sạch này làm chất hoạt động bề mặt hoặc dung môi có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt dạng anion được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị. Chất hoạt động bề mặt dạng anion được chọn từ sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} , amit sulfonat C_{10} , alkoxylat của este C_{10} béo được sulfonat hóa, alkoxylat của este C_{12} béo có mức EO trung bình được sulfonat hóa, amidoamin sulfonat C_{12} , amidoamin betain sulfonat C_{12} hoặc C_{18} , amidoamin oxit sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} , alkoxylat của este C_{18} béo có mức EO thấp được sulfonat hóa, diamidoamin sulfonat C_{18} , amidoamin dibetain sulfonat C_{18} , amidoamin diquat sulfonat C_{18} , sulfo-estolit của axit C_{10} béo chưa no và axit C_{10} hoặc C_{18} béo no, sulfo-estolit của este C_{10} hoặc C_{12} béo chưa no và axit C_{10} hoặc C_{12} béo no, sulfo-estolit của axit C_{12} béo chưa no, sulfo-estolit của axit C_{12} béo chưa no và axit C_{12} hoặc C_{18} béo no, và sulfo-estolit của este diacid C_{18} và axit C_{10} béo. Tốt hơn là, chế phẩm làm sạch này bao gồm một hoặc nhiều thành phần khác, bao gồm nước, dung môi hữu cơ, chất hoạt động bề mặt không phân ly, và các chất tương tự.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17}

chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị. Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được chọn từ amit C_{10} hoặc C_{12} , imidazolin sulfonat quat C_{10} , C_{12} , hoặc C_{18} , alkoxylat của este C_{10} hoặc C_{12} béo có mức EO trung bình hoặc cao, amin oxit C_{10} , betain C_{10} , sulfobetain C_{10} và C_{12} , amidoamin sulfobetain C_{12} , amidoamin sulfonat quat C_{10} hoặc C_{12} , amidoamin C_{16} , amidoamin betain C_{16} , etoxylat C_{18} có mức EO trung bình hoặc cao, amidoamin monobetain C_{18} , amidoamin dibetain C_{18} , amidoamin monobetain oxit C_{18} , amidoamin monobetain quat C_{18} , amidoamin monobetain este C_{18} , amidoamin oxit carboxylat C_{18} , esteamin C_{18} , diamit C_{18} , amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu tương chuyển vị chéo hoặc từ dầu đậu tương tự chuyển vị, amidoamin betain thu được từ dầu đậu tương chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị, và amidoamin oxit thu được từ dầu đậu tương được chuyển vị chéo. Tốt hơn là, chế phẩm làm sạch này bao gồm một hoặc nhiều thành phần khác, bao gồm nước, dung môi hữu cơ, chất hoạt động bề mặt dạng anion, và các chất tương tự.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng chế phẩm làm sạch chứa nước nêu trên đây là sản phẩm tương đương hoặc có đặc tính tốt hơn các chế phẩm thương mại chính trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner chuẩn.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp chứa ít nhất một dung môi được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị và được chọn từ amit C_{10} hoặc C_{12} . Các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng amit C_{10} hoặc C_{12} có đặc tính tốt hơn so với các tiêu chuẩn thương mại, ở dạng nguyên chất hoặc được pha loãng, trong một thử nghiệm được thiết kế để xác định độ thích hợp của dung môi để sử dụng trong chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng theo sáng chế chứa chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên. Trong một số chế phẩm, chất hoạt động bề mặt này phân ly thành anion; trong các chế phẩm khác, chất hoạt động bề mặt này không phân ly hoặc lưỡng tính.

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Chất hoạt động bề mặt dạng anion từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên

Các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng này chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt dạng anion thu được từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên. Tốt hơn là, chế phẩm làm sạch

còn bao gồm một hoặc nhiều thành phần khác, ví dụ nước, dung môi hữu cơ, và chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính.

Khi có mặt, lượng nước được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 50 đến 99% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 70 đến 98% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 80 đến 96% khối lượng. Một cách thuận lợi, chế phẩm làm sạch bề mặt cứng được cung cấp hoặc được bán dưới dạng chế phẩm đậm đặc và chứa lượng nước nhỏ cần thiết để hòa tan các thành phần. Nhà sản xuất hoặc thậm chí người tiêu dùng có thể pha loãng chế phẩm đậm đặc này bằng nước để sử dụng bình thường.

Các dung môi hữu cơ thích hợp được mô tả dưới đây. Các dung môi này thường được sử dụng với lượng trong khoảng từ 0,5 đến 20% khối lượng, tốt hơn là từ 1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 3 đến 8% khối lượng.

Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thông thường có thể được bao gồm. Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và không phân ly thích hợp để sử dụng trong các chế phẩm này sẽ được mô tả vắn tắt dưới đây. Khi được sử dụng, lượng chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thông thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5% khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2% khối lượng. Nếu muốn, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được tạo ra từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên có thể được sử dụng bổ sung hoặc thay thế cho chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thông thường.

Chất hoạt động bề mặt dạng anion được tạo ra từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên cũng có mặt. Tuy nhiên, không phải tất cả thành phần này đều thích hợp cho mục đích sử dụng. Qua tiến hành các thử nghiệm chuyên sâu, các tác giả sáng chế đã xác định được các nhóm thành phần cụ thể cho hiệu quả làm sạch bằng hoặc tốt hơn chất hoạt động bề mặt dạng anion đang bán trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

Do vậy, chất hoạt động bề mặt dạng anion thích hợp thu được từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị và được chọn từ sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} , amit sulfonat C_{10} , alkoxylat của este C_{10} béo được sulfonat hóa, alkoxylat của este C_{12} béo có mức EO trung bình được sulfonat hóa, amidoamin sulfonat C_{12} , amidoamin betain sulfonat C_{12} hoặc C_{18} , amidoamin oxit sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} , alkoxylat của este C_{18} béo có mức EO thấp được sulfonat hóa, diamidoamin sulfonat C_{18} , amidoamin dibetain sulfonat C_{18} , amidoamin

diquat sulfonat C_{18} , sulfo-estolit của axit C_{10} béo chưa no và axit C_{10} hoặc C_{18} béo no, sulfo-estolit của este C_{10} hoặc C_{12} béo chưa no và axit C_{10} hoặc C_{12} béo no, sulfo-estolit của axit C_{12} béo chưa no, sulfo-estolit của axit C_{12} béo chưa no và axit C_{12} hoặc C_{18} béo no, và sulfo-estolit của este diaxit C_{18} và axit C_{10} béo.

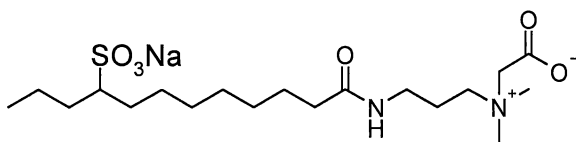
Trong bản mô tả này, alkoxylat “có mức EO thấp” có trung bình từ 0,5 đến 5 đơn vị EO, alkoxylat “có mức EO trung bình” có trung bình từ 5 đến 15 đơn vị EO, và alkoxylat “có mức EO cao” có trung bình từ 15 đến 50 đơn vị EO.

Các lưu ý chung liên quan đến các cấu trúc hóa học:

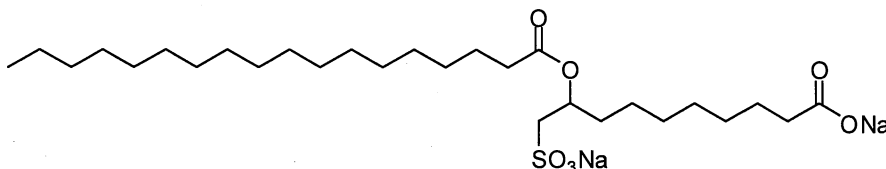
Vì người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ nhận thấy, sản phẩm thu được theo sáng chế thường là hỗn hợp của chất đồng phân cis và trans. Trừ khi được chỉ định theo cách khác, tất cả các cấu trúc được mô tả trong bản mô tả này đều chỉ thể hiện chất đồng phân trans. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng quy ước này chỉ để thuận tiện, và được hiểu đây là hỗn hợp của chất đồng phân cis và trans trừ khi có quy định khác. (Thuật ngữ loạt sản phẩm “ C_{18} ” trong các Ví dụ dưới đây, ví dụ, trên danh nghĩa là 100% chất đồng phân trans trong khi loạt sản phẩm “hỗn hợp” theo danh nghĩa là hỗn hợp chất đồng phân trans/chất đồng phân cis có tỷ lệ 80:20). Các cấu trúc này thường được thể hiện để chỉ sản phẩm chính có thể có tỷ lệ các thành phần hoặc chất đồng phân khác ít hơn. Ví dụ, sản phẩm phản ứng thu được từ triglyxerit đã cải biến là hỗn hợp phức chất. Ví dụ khác là các quy trình sulfonat hóa hoặc sulfit hóa thường tạo ra hỗn hợp của các sulton, các alkansulfonat, và các alkenulfonat, ngoài các sản phẩm là đồng phân của nhau. Do vậy, các cấu trúc đã nêu là sản phẩm ưu thế hoặc chúng có thể chiếm ưu thế. Điện tích có thể được biểu hiện hoặc có thể không nhưng được hiểu như trong trường hợp của cấu trúc amin oxit. Các ion trái dấu, như trong thành phần bậc bốn, thường không có mặt, nhưng chúng được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này từ ngữ cảnh này.

Chất hoạt động bề mặt dạng anion tốt hơn là được chọn từ amidoamin betain sulfonat C_{12} và sulfo-estolit của axit C_{10} béo chưa no và axit C_{18} béo no.

Theo một khía cạnh được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt dạng anion là amidoamin betain sulfonat C_{12} . Các hợp chất này dễ dàng thu được bằng cách cho este metyl C_{12} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị phản ứng với DMAPA, tiếp đó là chuyển hóa thành betain bằng natri monocloaxetat trong các điều kiện bazơ, tiếp đó là sulfit hoá. Amidoamin betain sulfonat C_{12} đặc biệt được ưu tiên có cấu trúc sau đây:



Theo khía cạnh được ưu tiên khác, chất hoạt động bề mặt dạng anion là sulfo-estolit của axit C_{10} béo chưa no và axit C_{18} béo no. Các chất này dễ dàng thu được bằng cách sulfonat hóa hỗn hợp gồm axit C_{10} béo chưa no và axit C_{18} béo no, tiếp đó là trung hoà. Sulfo-estolit có cấu trúc dưới đây được đặc biệt ưu tiên:



Lượng chất hoạt động bề mặt dạng anion được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2% khối lượng.

Như các ví dụ dưới đây cho thấy, chế phẩm làm sạch trên đây là sản phẩm có tính năng tương đương hoặc tốt hơn so với các tiêu chuẩn thương mại cơ bản trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner. Trong thử nghiệm này, chất hoạt động bề mặt dạng anion thu được từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên. Nó được dùng làm chất thay thế cho chất hoạt động bề mặt dạng anion thương mại, Stepanol® WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat) trong một chế phẩm chứa thêm nước, dung môi hữu cơ, và chất hoạt động bề mặt không phân ly. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chỉ một số phân nhóm của chất hoạt động bề mặt dạng anion được kiểm tra cho kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn mẫu đối chứng trong phép kiểm tra khả năng tẩy sạch (xem Bảng 8), trong khi các chất hoạt động bề mặt khác, thường có cấu trúc tương tự, cho kết quả kém trong phép thử này (xem Bảng 9).

Axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng được dùng làm chất phản ứng thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên. Thông thường, các nguyên liệu này, đặc biệt là axit mạch ngắn và các dẫn xuất (ví dụ axit 9-dexylenic hoặc axit 9-dodexylenic) khó thu được ngoại trừ với lượng nhỏ trong phòng thí nghiệm với giá thành khá cao. Tuy nhiên, nhờ các cải tiến gần đây về các chất xúc tác chuyển vị, các axit này và dẫn xuất este của chúng có thể điều chế được với lượng lớn với giá thành hợp lý. Do vậy, axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no và các este của nó dễ dàng thu được bằng cách chuyển vị chéo dầu tự nhiên với olefin, tốt hơn là với α -olefin, và đặc

biệt là etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, và các olefin tương tự. Việc tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc tiền chất este hoặc axit C_{10} (ví dụ metyl 9-dexenoat) tạo ra dieste hoặc diaxit C_{18} với hiệu suất tối ưu khi nó là sản phẩm mong muốn.

Tốt hơn là, ít nhất là một phần của axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no có mức độ chưa no " Δ^9 ", tức là liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C_{10} - C_{17} ở vị trí 9 so với nhóm axit cacbonyl. 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 độ chưa no ít nhất là 1% mol trans- Δ^9 , tốt hơn nữa nếu ít nhất là 25% mol trans- Δ^9 , tốt hơn nữa nếu ít nhất là 50% mol trans- Δ^9 , và thậm chí tốt hơn nữa nếu ít nhất là 80% trans- Δ^9 . Mức độ chưa no có thể lớn hơn 90% mol, lớn hơn 95% mol, hoặc thậm chí 100% trans- Δ^9 . Trái lại, axit béo có nguồn gốc tự nhiên có mức độ 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 yếu tố mong muốn trong các amin béo và các dẫn xuất thu được từ quá trình chuyển vị theo sáng chế, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực 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 kéo theo việc đồng phân hóa, mà có thể mong muốn hoặc không mong muốn. Xem, ví dụ, tài liệu 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 này có thể thay đổi các điều kiện phản ứng để kiểm soát mức đồng phân hóa hoặc làm thay đổi tỷ lệ của chất đồng phân cis và trans được tạo ra. Ví dụ, việc 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 này thúc đẩy sự chuyển vị liên kết đôi để tạo ra sản phẩm có tỷ lệ hình học trans- Δ^9 thấp.

Tỷ lệ hàm lượng cao của chất đồng phân trans (so với tất cả các cấu hình cis thông thường của axit hoặc este chứa một vị trí chưa no có nguồn gốc tự nhiên) thường tạo ra các tính chất vật lý khác nhau cho chất hoạt động bề mặt thu được từ chúng, bao gồm, ví dụ, trạng thái vật lý, khoảng nhiệt độ nóng chảy, khả năng nén, và các tính chất quan trọng khác thay đổi. Các khác biệt này cho phép các nhà sản xuất sử dụng chất hoạt động bề mặt với phạm vi rộng hơn hoặc có nhiều lựa chọn khi chúng được sử dụng trong chế phẩm làm sạch, xử lý vải, chăm sóc cơ thể, sử dụng trong nông nghiệp và các ứng dụng khác, đặc biệt là chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

Axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình 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 các axit tương tự, và dẫn xuất este của chúng.

Thông thường, sự chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị của dầu tự nhiên diễn ra trước khi tách dòng olefin ra khỏi dòng dầu được cải biến, thường là bằng cách chưng cất ra các 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 alkyl este C_6 - C_{22} no, chủ yếu là alkyl este C_{16} - C_{18} , mà chủ yếu là chất không tham gia phản ứng trong phản ứng chuyển vị. Phần cặn của hỗn hợp sản phẩm sẽ tùy thuộc vào việc liệu quá trình chuyển vị chéo hay tự chuyển vị được sử dụng. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị và sau đó được chuyển hóa este, thì hỗn hợp alkyl este sẽ bao gồm dieste C_{18} chưa no. Khi dầu tự nhiên được chuyển vị chéo với α -olefin và hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este, thì hỗn hợp alkyl este thu được bao gồm alkyl este C_{10} chưa no và một hoặc nhiều sản phẩm kết hợp alkyl este C_{11} đến C_{17} chưa no ngoài sản phẩm phụ glycerin. Sản phẩm C_{10} chưa no cuối thường đi kèm với các đồng sản phẩm khác nhau, tùy thuộc vào việc (các) α -olefin nào được dùng làm chất phản ứng chuyển vị chéo. Do vậy, 1-buten sẽ tạo ra este alkyl C_{12} chưa no, 1-hexen sẽ tạo ra este alkyl C_{14} chưa no, và v.v. Như đã được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, alkyl este C_{10} chưa no được tách một cách dễ dàng ra khỏi alkyl este C_{11} đến C_{17} chưa no và mỗi phần tách được được tinh chế dễ dàng bằng chưng cất phân đoạn. Các este alkyl này là các nguyên liệu ban đầu rất tốt dùng để sản xuất chế phẩm làm sạch bề mặt cứng theo sáng chế.

Dầu tự nhiên thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc 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, các dầu tảo, mỡ động vật, dầu nhựa thông, dẫn xuất của các dầu này, và hỗn hợp của chúng. Do vậy, dầu tự nhiên thích hợp bao gồm, ví dụ, dầu đậu tương, dầu cọ, dầu hạt cải, dầu dừa, dầu hạt cọ, dầu hướng dương, dầu rum, dầu vừng, dầu ngô, dầu ô liu, dầu lạc, dầu hạt bông, dầu hạt cải, dầu thầu dầu, mỡ, mỡ lợn, mỡ gia cầm, dầu cá, và các dầu tương tự. Dầu đậu tương, dầu cọ, dầu hạt cải, và các hỗn hợp của chúng là dầu tự nhiên được ưu tiên.

Các dầu thu được từ thực vật cải biến di truyền, ví dụ dầu đậu tương oleat cao hoặc dầu táo được cải biến di truyền, cũng có thể được sử dụng. Dầu tự nhiên được ưu tiên về cơ bản là chưa no, do dầu này tạo ra vị trí phản ứng cho quá trình chuyển vị để tạo ra các olefin. Đặc biệt được ưu tiên là dầu tự nhiên có các nhóm béo chưa no với hàm lượng cao thu được từ axit oleic. Do vậy, dầu tự nhiên đặc biệt được ưu tiên bao gồm dầu đậu tương, dầu cò, dầu táo và dầu hạt cải.

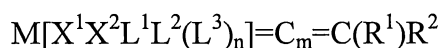
Dầu tự nhiên được cải biến, như dầu thực vật được hydro hóa một phần, có thể được sử dụng thay cho hoặc kết hợp với dầu tự nhiên. Khi dầu tự nhiên được hydro hóa một phần, thì vị trí chưa no có thể dịch chuyển đến các vị trí khác nhau trên mạch chính hydrocacbon của gốc este béo. Do xu hướng này, nên khi dầu tự nhiên đã cải biến được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, sản phẩm phản ứng sẽ có sự phân bố khác nhau, và thường 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 thành phần chất hoạt động bề mặt anion dùng cho chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

Cách khác là sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu ban đầu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng từ quá trình tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là axit béo chứa một vị trí chưa no 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 chuyển hóa este dầu tự nhiên với rượu. Nguyên liệu ban đầu cũng có thể là este béo, axit, và các muối carboxylat chứa nhiều vị trí chưa no trong mạch. 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 lantanoid, hoặc kim loại actinid. Các nguyên liệu ban đầu thích hợp còn được mô tả ở các trang 7-17 trong Công bố đơn quốc tế số WO 2008/048522, nội dung của tài liệu này được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Chất phản ứng khác trong phản ứng chuyển vị chéo là olefin. Olefin thích hợp là nội olefin hoặc α -olefin có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon. Hỗn hợp của olefin có thể được sử dụng. Tốt hơn nếu olefin này là α -olefin C_2 - C_{10} chứa một vị trí chưa no, tốt hơn nữa nếu là α -olefin C_2 - C_8 chứa một vị trí chưa no. Olefin được ưu tiên còn bao gồm nội olefin 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 các olefin tương tự, và các hỗn hợp của chúng.

Quá trình chuyển vị chéo được tiến hành bằng cách cho dầu tự nhiên phản ứng với olefin với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị đồng thể hoặc dị thể. Olefin này không cần sử dụng khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, nhưng chất xúc tác đồng thể thường được sử dụng. Các chất xúc tác chuyển vị đồng thể thích hợp bao gồm hỗn hợp của halogenua hoặc oxo-halogenua của kim loại chuyển tiếp (ví dụ, WOCl_4 hoặc WCl_6) với chất đồng xúc tác alkyl hóa (ví dụ Me_4Sn). Các chất xúc tác đồng thể được ưu tiên là các phức chất alkyliden (hoặc carben) đã biết rõ 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 các chất xúc tác 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. Hai phần tử bất kỳ hoặc nhiều hơn hai phần tử bất kỳ trong số các X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 có thể tạo thành nhóm vòng và nhóm bất kỳ trong số các nhóm này có thể được gắn vào chất mang.

Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất thuộc nhóm này trong đó $m=n=0$ và các lựa chọn cụ thể cho n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 là như được mô tả trong Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2010/0145086 (“công bố ‘086”), phần mô tả của đơn này liên quan tới tất cả các chất xúc tác chuyển vị được kết vào đây bằng cách viện dẫn.

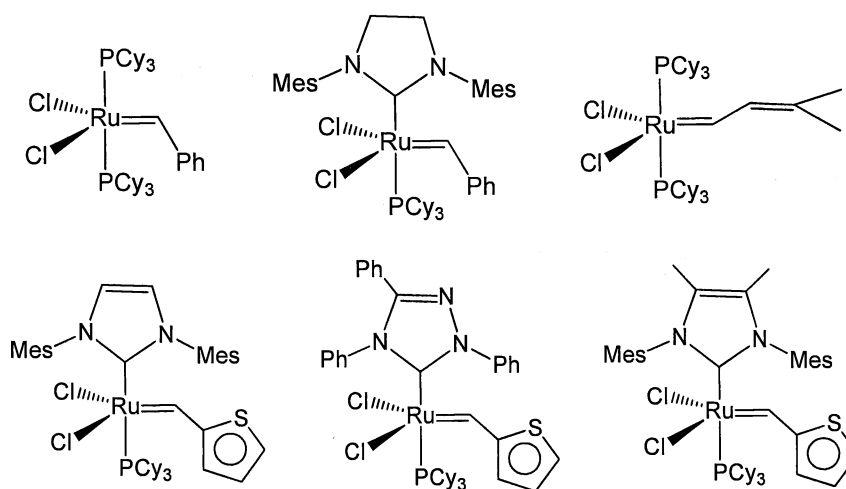
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai cùng có công thức chung được mô tả trên đây, nhưng L^1 là phối tử carben trong đó carben cacbon được kết nối với nhau bởi nguyên tử N, O, S, hoặc P, tốt hơn là bởi hai nguyên tử N. Thường là, phối tử carben là thành phần của nhóm vòng. Ví dụ về các chất xúc tác 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 nhóm cho điện tử trung tính phối trí mạnh như trong các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất và hai, và L^2 và

L^3 là các phối tử cho điện tử trung tính phối trí yếu cho ở dạng nhóm dị vòng được thể tùy ý. Do vậy, L^2 và L^3 là pyridin, pyrimidin, pyrrol, quinolin, thiophen, hoặc nhóm tương tự.

Trong một nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, cặp phân tử thể được sử dụng để tạo thành phối tử bi- hoặc tridentat, như biphosphin, dialkoxit, hoặc alkylidiketonat. Các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda là tập con của chất xúc tác nhóm này trong đó L^2 và R^2 được liên kết với nhau. Thường thì oxy hoặc nitơ trung tính phối trí với kim loại trong khi cũng liên kết với cacbon ở vị trí α -, β -, hoặc γ - so với cacbon của carben để tạo thành phối tử bidentat. Ví dụ về các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thích hợp được đề cập trong công bố '086.

Các cấu trúc dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa một số chất xúc tác thích hợp có thể được sử dụng:



Các chất xúc tác khác loại thích hợp để sử dụng trong phản ứng tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo bao gồm, một số hợp chất nhất định của reni và molybden như được mô tả chẳng hạn bởi J.C. Mol trong tài liệu 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 bởi chất đồng xúc tác alkyl hóa như hợp chất tetraalkyl thiếc chì, germani, hoặc silic. Các chất khác bao gồm $MoCl_3$ hoặc $MoCl_5$ trên silic oxit được hoạt hóa bởi tetraalkyl thiếc.

Các ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp để tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo, xem Patent Mỹ số US 4,545,941, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, và các tài liệu tham khảo được trích dẫn ở đây.

Axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị được chuyển hóa thành các phân nhóm cụ

thể của sulfonat, amit sulfonat, alkoxylat của este béo được sulfonat hóa, amidoamin sulfonat, amidoamin betain sulfonat, amidoamin oxit sulfonat, sulfo-estolit, và thành phần khác thích hợp để sử dụng làm chất hoạt động bề mặt dạng anion trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng. Các phương pháp tổng hợp chung để tổng hợp nên các thành phần này được nêu dưới đây (Các phương pháp chung A-L) và được trình bày tóm tắt cho mỗi thành phần cụ thể được tổng hợp trong các Bảng 2A và 2B. Ví dụ, amidoamin sulfonat C12-42 được tổng hợp dễ dàng bằng cách sử dụng các phương pháp E và J bằng cách cho methyl 9-dodexenoat phản ứng với DMAPA để tạo ra amit DMAPA, tiếp đó là sulfit hoá liên kết đôi bên trong mạch để tạo ra amidoamin sulfonat.

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng có thể bao gồm các thành phần bổ sung thường dùng. Chế phẩm làm sạch thường bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia như chất tăng cường hoạt tính, chất đệm, chất mài mòn, chất điện phân, chất tẩy trắng, chất tạo mùi thơm, các chất tạo màu, chất kiểm soát sự tạo bọt, chất kháng khuẩn, chất làm đặc, chất tạo màu, các chất tăng cường độ bóng, enzym, chất tẩy rửa, chất hoạt động bề mặt, các đồng dung môi, chất phân tán, polyme, silicon, chất làm tăng độ tan, và các chất tương tự.

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên

Các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng này chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được tạo ra từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên. Tốt hơn là, chế phẩm làm sạch bao gồm một hoặc nhiều thành phần khác, bao gồm nước, dung môi hữu cơ, chất hoạt động bề mặt dạng anion, và các chất tương tự.

Khi được sử dụng, lượng nước được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 50 đến 99% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 98% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 80 đến 96% khối lượng.

Dung môi hữu cơ thích hợp được mô tả dưới đây. Chúng thường được sử dụng với lượng trong khoảng từ 0,5 đến 20% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 3 đến 8% khối lượng.

Chất hoạt động bề mặt thông thường dạng anion có thể có mặt. Chất hoạt động bề mặt thích hợp dạng anion để sử dụng trong các chế phẩm sẽ được trình bày tóm tắt dưới đây. Lượng chất hoạt động bề mặt dạng anion được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nếu là từ 0,2 đến 5% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu là từ

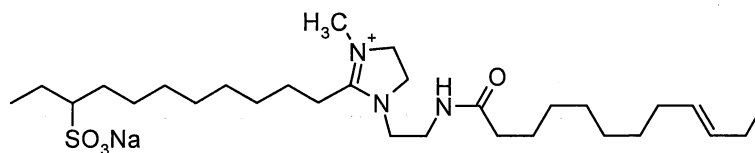
0,3 đến 2% khối lượng. Nếu mong muốn, chất hoạt động bề mặt dạng anion được tạo ra từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên có thể được sử dụng bổ sung hoặc thay cho chất hoạt động bề mặt dạng anion thông thường.

Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được tạo ra từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên được có mặt. Tuy nhiên, không phải tất cả thành phần này đều thích hợp cho mục đích sử dụng. Qua việc tiến hành thử nghiệm chuyên sâu, các tác giả sáng chế đã xác định được các nhóm thành phần cụ thể cho hiệu quả bằng hoặc tốt hơn chất hoạt động bề mặt dạng anion đang bán trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng.

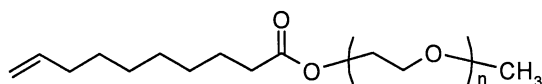
Do vậy, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính khác thu được từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị và được chọn từ amit C₁₀ hoặc C₁₂, imidazolin sulfonat quat C₁₀, C₁₂, hoặc C₁₈, alkoxyat của este C₁₀ hoặc C₁₂ béo có mức EO trung bình hoặc cao, amin oxit C₁₀, betain C₁₀, sulfobetain C₁₀ và C₁₂, amidoamin sulfobetain C₁₂, amidoamin sulfonat quat C₁₀ hoặc C₁₂, amidoamin C₁₆, amidoamin betain C₁₆, etoxyat C₁₈ có mức EO trung bình hoặc cao, amidoamin monobetain C₁₈, amidoamin dibetain C₁₈, amidoamin monobetain oxit C₁₈, amidoamin monobetain quat C₁₈, amidoamin monobetain este C₁₈, carboxylat của amidoamin oxit C₁₈, esteamin C₁₈, diamit C₁₈, amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu tương được chuyển vị chéo hoặc từ dầu đậu tương tự chuyển vị, amidoamin betain thu được từ dầu đậu tương được chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị, và amidoamin oxit thu được từ dầu đậu tương được chuyển vị chéo.

Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính đặc biệt được ưu tiên bao gồm imidazolin sulfonat C₁₂ bậc bốn, alkoxyat của este C₁₀ béo có mức EO cao, amidoamin sulfobetain C₁₂, amidoamin sulfonat C₁₀ bậc bốn, và amidoamin sulfobetain thu được từ dầu đậu tương được chuyển vị chéo.

Theo một khía cạnh được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính là imidazolin sulfonat C₁₂ bậc bốn. Các hợp chất này dễ dàng thu được bằng cách cho methyl este C₁₂ chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị phản ứng với DETA để tạo ra sản phẩm amit trung gian, tiếp đó là phản ứng đóng vòng được xúc tác bởi axit thành imidazolin, sau đó sulfit hoá olefin này. Hợp chất ví dụ đặc biệt được ưu tiên có cấu trúc sau đây:

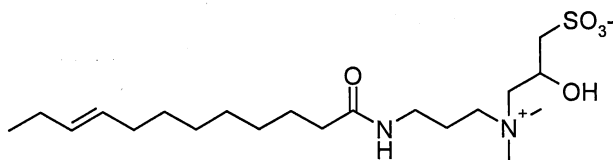


Theo một khía cạnh được ưu tiên khác, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính là alkoxylat của este C_{10} béo có mức EO cao. Phản ứng của metyl este béo thu được từ quá trình chuyển vị với EO với sự có mặt của chất xúc tác cài xen dễ dàng tạo ra alkoxylat. Một hợp chất ví dụ được ưu tiên có cấu trúc sau đây:

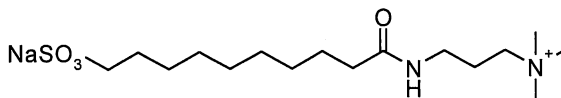


trong đó n là số lượng đơn vị oxyetylen trung bình, có giá trị trong khoảng từ 15 đến 50.

Theo một khía cạnh được ưu tiên khác, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính là amidoamin sulfobetain C_{12} . Các hợp chất này có thể được điều chế bằng cách cho metyl este béo thu được từ quá trình chuyển vị phản ứng với DMAPA, tiếp đó chuyển hóa nhóm amin bậc ba thành sulfobetain. Amin DMAPA béo được phản ứng, ví dụ, với sản phẩm phản ứng của epichlorhydrin và natri metabisulfite. Hợp chất ví dụ được ưu tiên có công thức cấu tạo sau đây:



Theo một khía cạnh được ưu tiên khác, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính là amidoamin sulfonat C_{10} bậc bốn. Thành phần thích hợp thuộc loại này có thể thu được bằng cách cho metyl este C_{10} thu được từ quá trình chuyển vị phản ứng với DMAPA, tiếp đó tạo bậc bốn cho amin bậc ba bằng dimetyl sulfat, sau đó sulfite hoá olefin này. Một hợp chất ví dụ được ưu tiên có cấu trúc sau đây:



Lượng chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5% khối lượng, và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2% khối lượng.

Như các ví dụ dưới đây chỉ ra, chế phẩm làm sạch chứa nước trên đây là sản phẩm có tính năng tương đương hoặc tốt hơn so với các tiêu chuẩn thương mại cơ bản trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner. Trong thử nghiệm này, chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên. Nó được sử dụng trong chế phẩm mà còn bao gồm nước, dung môi hữu cơ, và chất hoạt động bề mặt dạng anion. Mẫu đối chứng không chứa thành phần thử nghiệm. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chỉ một số phân nhóm của chất hoạt động bề mặt dạng anion thử nghiệm này có kết quả bằng hoặc tốt hơn mẫu đối chứng trong thử nghiệm khả năng rửa (xem Bảng 6), trong khi các chất hoạt động bề mặt khác, thường có cấu trúc tương tự, có hiệu quả kém trong thử nghiệm này (xem Bảng 7).

Axit C₁₀-C₁₇ chứa một vị trí chưa no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc các dẫn xuất este của chúng được sử dụng để điều chế chất hoạt động bề mặt dạng anion thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên như được nêu chi tiết trên đây. Nguyên liệu ban đầu được chuyển hóa thành các phân nhóm cụ thể của amit, imidazolin sulfonat bậc bốn, alkoxylat của este béo, amin oxit, betain, amidoamin sulfobetain, amidoamin sulfonat bậc bốn, amidoamin monobetain, amidoamin monobetain oxit, amidoamin sulfobetain thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu tương chuyển vị chéo hoặc từ dầu đậu tương tự chuyển vị, amidoamin betain thu được từ dầu đậu tương được chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị, amidoamin oxit thu được từ dầu đậu tương chuyển vị chéo, và thành phần khác có thể sử dụng làm chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng. Các phương pháp tổng hợp chung để điều chế thành phần này được nêu dưới đây (Các phương pháp chung A-L) và được tóm tắt cho mỗi thành phần cụ thể được chuẩn bị trong Bảng 2. Ví dụ, amin oxit C₁₀-39 được điều chế thuận lợi bằng cách sử dụng các phương pháp E, G, và D bằng cách cho metyl 9-dodexenoat phản ứng với dimetylamin (DMA) để tạo ra amit, tiếp đó là khử amit thành amin này bằng lithi nhôm hydrua, sau đó oxy hóa amin bằng hydro peroxit để tạo ra amin oxit. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng có thể bao gồm các thành phần bổ sung thông thường (hoạt chất tăng cường hiệu quả làm sạch, chất đệm, v.v.) đã được nêu trên.

Bất kỳ trong số các dung dịch chế phẩm làm sạch bề mặt cứng trên đây có thể có chứa các thành phần sau:

Dung môi hữu cơ

Dung môi hữu cơ, tốt hơn là dung môi hữu cơ hòa tan trong nước, có thể được bao gồm trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng. Dung môi được ưu tiên bao gồm các rượu, glycol, glycol ete, este của glycol ete, amit, este, và các chất tương tự. Các ví dụ bao gồm rượu C₁-C₆, diol C₁-C₆, glycol ete C₃-C₂₄, và các hỗn hợp của chúng. Các rượu thích hợp bao gồm, ví dụ, rượu metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, amyl và các hỗn hợp của chúng. Các ete glycol thích hợp bao gồm, ví dụ etylen glycol n-butyl ete, etylen glycol n-propyl ete, propylen glycol metyl ete, propylen glycol n-propyl ete, propylen glycol tert-butyl ete, propylen glycol n-butyl ete, dietylen glycol n-butyl ete, dipropylen glycol metyl ete, và các chất tương tự, và các hỗn hợp của chúng. Các este của ete glycol thích hợp bao gồm, ví dụ, propylen glycol metyl ete axetat, propylen glycol n-butyl ete axetat, và các chất tương tự.

Các dung môi hữu cơ thích hợp khác để sử dụng trong chế phẩm làm sạch bề mặt cứng đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và đã được mô tả ví dụ, trong Patent Mỹ số US 5,814,590, US 6,284,723, US 6,399,553, và US 6,605,584, và trong Công bố đơn yêu cầu cấp Patent Mỹ số US 2010/0184855, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Chất hoạt động bề mặt dạng anion

Chất hoạt động bề mặt dạng anion thường có khối lượng phân tử dưới 10.000 và bao gồm một hoặc nhiều nhóm chức có điện tích anion thực khi ở trong dung dịch nước. Chất hoạt động bề mặt thích hợp dạng anion bao gồm alkyl sulfat béo, alkyl ete sulfat béo, parafin sulfonat, olefin sulfonat, alkyl aryl sulfonat, alkyl este sulfonat, este sulfonat béo, sulfosuxinat este, các phosphat hữu cơ, sulfat được alkoxylat hóa alkyl, và các chất tương tự.

Ví dụ khác về các chất hoạt động bề mặt thích hợp dạng anion được mô tả trong Patent Mỹ số US 3,929,678, US 5,929,022, US 6,399,553, US 6,489,285, US 6,511,953, 6,949,498, và Công bố đơn yêu cầu cấp Patent Mỹ số US 2010/0184855, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính

Chất hoạt động bề mặt không phân ly thường có tác dụng như chất thấm ướt, chất làm tăng độ tan, và/hoặc chất kết hợp. Chất hoạt động bề mặt không phân ly thích hợp bao gồm, ví dụ, các rượu béo, este của rượu béo, etoxylat của rượu béo, alkylphenol etoxylat, copolyme khối alkoxyat, amit béo được alkoxyat hóa, amit béo, oxit amin béo, alkoxyat dầu thầu dầu, polyol este, metyl este béo, glyxerol este, glycol este béo, etoxylat amin mỡ, polyetylen glycol este, và các chất tương tự. Etoxylat rượu béo được ưu tiên.

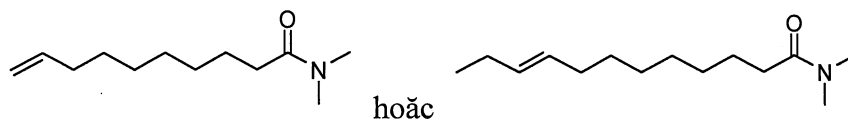
Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thích hợp bao gồm, ví dụ, amin oxit, betain, sulfobetain, và các chất tương tự. Các ví dụ cụ thể bao gồm cacaomidopropylamin oxit, xetamin oxit, lauramin oxit, myristylamin oxit, stearamin oxit, alkyl betain, cocobetain, và amidopropyl betain, (ví dụ lauryl betain, cacaomidopropyl betain, lauramidopropyl betain), và hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt động bề mặt không phân ly và lưỡng tính thích hợp khác được bộc lộ trong Patent Mỹ số US 5,814,590, US 6,281,178, US 6,284,723, US 6,605,584, và US 6,511,953, phần mô tả của các đơn này liên quan tới chất hoạt động bề mặt này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm tẩy dầu mỡ gốc dung môi về nguyên tắc được dự định để sử dụng chủ yếu trong công nghiệp. Chế phẩm tẩy dầu mỡ này chứa dung môi amit C_{10} hoặc C_{12} được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị hoặc các dẫn xuất este của nó. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng dung môi amit nêu trên khi được sử dụng dưới dạng nguyên chất hoặc được pha loãng có hiệu quả loại bỏ chất bẩn dạng dầu mỡ tốt hơn so với tiêu chuẩn thương mại. Trong thử nghiệm so sánh, chất bẩn tiêu chuẩn (Gardner ASTM D4488-95 A5) được đưa lên gạch trắng bằng bàn chải. Giọt dung môi thử nghiệm được đưa lên gạch này, và sau mỗi 10 giây (mẫu nguyên chất), hoặc 30 giây (mẫu pha loãng), giọt thứ hai được đưa lên liền kề với giọt thứ nhất, và tiếp tục như vậy. Sau ít phút, dùng nhíp giọt và gạch được rửa, chụp ảnh, và đánh giá hiệu quả làm sạch so với mẫu đối chứng nguyên chất, và chế phẩm được pha loãng. Các mẫu thử nguyên chất chứa dung môi amit C_{10} hoặc C_{12} được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no hoặc các dẫn xuất este của nó, khi được so sánh với SteposolTM M8-10, hỗn hợp của N,N-dimethylcapramit và N,N-dimethylcaprylamit (sản phẩm của Stepan), có đặc tính tốt hơn so với mẫu đối chứng (xem Bảng 10). Các mẫu được pha loãng chứa amit, amin oxit béo, và nước đã khử ion cũng có hiệu quả làm sạch tốt hơn so

với mẫu đối chứng. Trong khi đó, phần lớn các nguyên liệu thử nghiệm khác có hiệu quả làm sạch không bằng mẫu đối chứng.

Theo khía cạnh được ưu tiên, dung môi amit C_{10} hoặc C_{12} thu được từ axit C_{10} - C_{17} chứa một vị trí chưa no thu được từ quá trình chuyển vị hoặc các dẫn xuất este của nó. Amit thích hợp được điều chế dễ dàng cách bằng cách gia nhiệt methyl este C_{10} hoặc C_{12} béo thu được từ quá trình chuyển vị với dimethylamin. Các hợp chất ví dụ đặc biệt được ưu tiên có cấu trúc sau đây:



Chất tẩy dầu mỡ gốc dung môi có thể được sử dụng dưới dạng nguyên nhất (tức là, ở nồng độ ở mức cao nhất), hoặc nó có thể được pha loãng bằng nước. Chế phẩm đã pha loãng chứa chất tẩy dầu mỡ với lượng ít nhất 2% khối lượng.

Theo khía cạnh được ưu tiên, chế phẩm tẩy dầu mỡ được pha loãng chứa từ 2 đến 20% khối lượng dung môi amit C_{10} hoặc C_{12} , từ 3 đến 25% khối lượng oxit amin béo, và từ 55 đến 95% khối lượng nước.

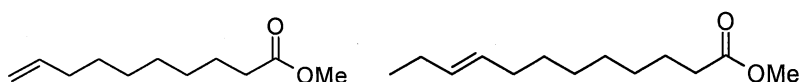
Chế phẩm tẩy dầu mỡ có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia thông thường (hoạt chất tăng cường hiệu quả làm sạch, chất đệm, chất tẩy trắng, chất hoạt động bề mặt, dung môi, v.v.) như được mô tả trên đây cho chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa nước.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây chỉ để minh họa sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ xác định được các cải biến mà vẫn nằm trong ý tưởng của sáng chế và phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

Tổng hợp nguyên liệu ban đầu:

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



Các quy trình được nêu trong Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2011/0113679, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, được sử dụng để tạo ra nguyên liệu C10-0 và C12-0 như sau:

Ví dụ 1A: Chuyển vị chéo dầu đậu tương và 1-Buten.

Thiết bị phản ứng Parr dung tích 5 galông (1 galông Mỹ = 3,78l) vỏ bằng thép không gỉ, khô, sạch được trang bị ống đồng, máy khuấy treo, ống xoắn gia nhiệt/làm nguội bên trong, đầu dò nhiệt độ, van lấy mẫu, và van xả được sục argon đến 15 psig (1 psig = 6,895 kpa). Dầu đậu tương (SBO, 2,5kg, 2,9mol, Costco, Mn = 864,4 g/mol, mức chưa no 85% khối lượng, đã sục argon trong bình chứa 5 galông trong 1 giờ) được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr. Thiết bị phản ứng được đóng kín lại, và SBO được sục argon trong 2 giờ trong khi được làm lạnh xuống nhiệt độ 10°C. Sau 2 giờ, thiết bị phản ứng được xả khí đến 10 psig. Van ống đồng được nối với xylanh chứa 1-buten (Airgas, cấp độ CP, áp suất khoảng trống trong bình 33 psig, >99% khối lượng) và được tạo áp lại đến 15 psig bằng 1-buten. Thiết bị phản ứng lại được xả khí đến 10 psig để loại bỏ argon dư thừa. SBO được khuấy ở tốc độ 350 vòng/phút và nhiệt độ 9-15°C dưới áp suất 18-28 psig của 1-buten cho đến khi 3mol 1-buten cho mỗi liên kết olefin của SBO được chuyển vào thiết bị phản ứng (khoảng 2,2kg 1-buten trong 4-5 giờ).

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

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 nhãn hiệu Pure-Flo®, sản phẩm của Oil-Dri Corporation, America, 2% khối lượng SBO, 58g) và thanh khuấy từ. Hỗn hợp phản ứng này được khuấy ở 85°C trong môi trường argon. Sau 2 giờ, bất kỳ lúc nào trong thời gian này 1-buten bất kỳ còn sót lại được cho xả ra, hỗn hợp phản ứng được làm nguội xuống 40°C và được lọc qua vật liệu lọc thủy tinh. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este với NaOMe 1% khối lượng trong metanol ở 60°C. Bằng cách kiểm tra sắc ký khí (GC), hỗn hợp này bao gồm: 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 thu được tương đương với hiệu suất tính toán cho hỗn hợp cân bằng giả định: 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 trong Ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp với 1,73kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi của SBO. Một phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (được xác định bằng GC) bao gồm: 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 trong Ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp với 1,75kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi của SBO. Một phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (được xác định bằng GC) bao gồm: 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 trong Ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp với 2,2kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi của SBO. Ngoài ra, toluen được sử dụng để chuyển hóa chất xúc tác (60g) được thay bằng SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bởi GC) gồm: metyl 9-dexenoat (25% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (1% khối lượng).

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

Bình cầu đáy tròn 12l được trang bị thanh khuấy từ, vỏ gia nhiệt, và bộ kiểm soát nhiệt độ được nạp sản phẩm phản ứng kết hợp từ các ví dụ 1A-1D (8,42kg). Thiết bị ngưng tụ làm mát có cửa nạp chân không được gắn vào giữa cổ của bình cầu và bình cầu tiếp nhận

được nối với thiết bị ngưng tụ. Hydrocacbon dễ 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: 2000-160 μ torr (1 torr = 0,133322 kpa). Sau khi loại bỏ hydrocacbon dễ bay hơi, còn lại 5,34kg phần cặn không bay hơi. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bởi GC) gồm: metyl 9-dexenoat (32% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (23% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (4% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (5% khối lượng). Hỗn hợp này còn được gọi là “UTG-0”. (Sản phẩm tương tự làm từ dầu cò có tên là “PUTG-0”).

Ví dụ 1F. Quá trình metanol phân của triglyxerit cải biến.

Bình cầu đáy tròn 12l được lắp kín với thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ, vỏ gia nhiệt, đầu dò nhiệt độ, và thiết bị cấp khí ga được nạp natri metoxit trong metanol (1% khối lượng, 4,0l) và hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được tạo ra trong Ví dụ 1E (5,34kg). 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 tạo 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: 5,03kg.

Ví dụ 1G. Tách nguyên liệu ban đầu metyl este.

Bình cầu đáy tròn 12l được lắp kín với thanh khuấy từ, cột nhồi chặt, và bộ kiểm soát nhiệt độ được nạp hỗn hợp metyl este được tạo ra trong Ví dụ 1F (5,03kg), và bình cầu này được đặt trong bếp đun bình cầu. Cột thủy tinh có kích thước 2” x 36” và chứa vật hình yên bằng thép không gỉ 0,16” nhãn hiệu Pro-Pak® (Cannon Instrument Co.). Cột này được gắn vào đầu chưng cất phân đoạn có bình cầu 1L được cân trước được lắp kín vào để thu gom các 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 metyl 9-dexenoat (“C10-0”) và metyl 9-dodexenoat (“C12-0”). Các mẫu được thu trong quá trình chưng cất, các điều kiện chưng cất, và thành phần của các phân đoạn (được xác định bằng GC) được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 dùng để chỉ cứ thu được một giọt thì ba giọt được đưa ngược trở lại cột

chưng cất. Kết hợp các phân đoạn thích hợp thu được metyl 9-dexenoat (1,46kg, độ tinh khiết 99,7%) và metyl 9-dodexenoat (0,55kg, độ tinh khiết >98 %).

Bảng 1. Tách C10-0 và C12-0 bằng cách chưng cất						
Số thứ tự các phân đoạn chưng cất	Nhiệt độ đầu chưng cất (°C)	Nhiệt độ bình (°C)	Áp suất chân không (μtorr)	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 ban đầu Metyl 9-Hexadexenoat (“C16-0”)



Các quy trình theo Ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp chỉ khác là 1-octen được chuyển vị chéo với dầu đậu tương thay vì 1-buten. Các sản phẩm phản ứng sau khi kết hợp sau đó được cất phân nhẹ như được mô tả trong Ví dụ 1E để loại bỏ phân đoạn hydrocacbon chưa no dễ bay hơi hơn ra khỏi phân đoạn dầu được cải biến. Quy trình trong Ví dụ 1F được sử dụng để chuyển hóa phân đoạn dầu cải biến thành hỗn hợp metyl este bao gồm metyl 9-hexadexenoat. Phương pháp chưng cất phân đoạn ở áp suất giảm được sử dụng để tách sản phẩm mong muốn, metyl 9-hexadexenoat ra khỏi các metyl este khác.

Sulfonat hóa metyl este của axit béo chưa no (UFAME): Quy trình chung A

Mẫu este béo chưa no (ví dụ metyl este của axit 9-dexylenic), được bổ sung vào metylen clorua trong thiết bị phản ứng sulfonat hóa theo mẻ trên quy mô nhỏ được lắp kín với thiết bị ngưng tụ đá khô và được giữ ở khoảng 20°C bằng dòng N₂ 2l/m tạo sẵn. Dung môi bổ sung được dùng khi cần để làm giảm độ nhớt của hỗn hợp phản ứng. Trong 30 phút,

lưu huỳnh trioxit được làm bay hơi qua bình gia nhiệt nhanh 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng ở tỷ lệ mol của SO_3 so với nhóm chức alken khoảng 1:1. Tốc độ bổ sung SO_3 được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở hoặc dưới 35°C . Khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút nữa, và dung môi dư được loại bỏ trong chân không. Axit sau đó được tiêu thụ ở 50°C cho đến khi không còn β -sulton nữa. Metanol (5% khối lượng) được bổ sung vào axit, và dung dịch này được gia nhiệt tới 65°C trong 1 giờ. Độ axit tổng được xác định bằng cách chuẩn độ, và axit này được xử lý bằng lượng đẳng mol của dung dịch nước NaOH 50% và được pha loãng bằng nước bổ sung để tạo ra các mức hoạt động mong muốn. Việc thủy phân sulton được thực hiện bằng cách gia nhiệt dung dịch đến 85°C trong khi duy trì độ pH = 6 với việc nạp bổ sung dung dịch natri hydroxit 50% trong nước.

Tổng hợp Esteamin: Quy trình chung B

Alkanolamin bậc ba (ví dụ, trietanolamin, N-metyldietanolamin, N,N-dimetyletanolamin) hoặc các dẫn xuất alkoxylat của chúng được kết hợp trong một bình phản ứng với dẫn xuất este của axit 9-dexylenic, axit 9-do dexylenic, hoặc axit 9-octadexen-1,18-dioic và kali cacbonat. Hỗn hợp này được gia nhiệt trong khi khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 150°C đến 200°C . Các lượng tương đối của amin và este (hoặc axit) được làm cân bằng để đưa ra hệ số tỷ lệ mong muốn có tính đến hàm lượng este/axit được xác định bằng số xà phòng hóa. Phản ứng được thực hiện trong môi trường sục nitơ hoặc ở chân không để loại bỏ rượu đã giải phóng. Khi glyxerit este của axit dexylenic hoặc axit dodexylenic được sử dụng, glyxerin đã giải phóng không được loại bỏ. Phản ứng được xem là hoàn thành khi lượng dư mong muốn của amin ban đầu vẫn còn.

Tạo 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 tạo bậc bốn. Việc tạo bậc bốn được thực hiện ở nhiệt độ trong khoảng từ 65°C đến 100°C . Chất tạo bậc bốn được sử dụng là dimetyl sulfat đối với metyl quat, natri monocloaxetat đối với betain, hoặc epiclohydrin đối với sulfobetain. Lượng chất tạo 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 thành khi giá trị amin tự do nằm trong khoảng mong muốn như được xác định bằng cách chuẩn độ axit percloric.

Amin oxit từ các amin: Quy trình chung D

Amin bậc ba được pha loãng với nước để tạo thành hỗn hợp 10-40% khối lượng, được gia nhiệt tới 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 từng giọt trong khi duy trì nhiệt độ thấp hơn 75°C. Hỗn hợp này được giữ ở nhiệt độ phản ứng trong 4 đến 12 giờ hoặc cho đến khi nồng độ peroxit tự do dưới 0,2% như được xác định bằng giấy tinh bột ioda.

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

Metyl este chưa no (monoeste C₁₀, C₁₂, hoặc C₁₆ hoặc dieste C₁₈) được kết hợp với 1-6 đương lượng mol của 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 này được gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 50°C đến 150°C cho đến khi este ban đầu gần như đã tiêu thụ hết. Sản phẩm amit được tinh chế bằng cách chưng cất, rửa bằng nước, hoặc bằng các cách thông thường khác. Theo cách khác, sản phẩm được sử dụng “nguyên dạng” và được chuyển hóa thành 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 các axit tương tự), và tùy ý dung môi (ví dụ, toluen, xylen, hoặc các hydrocacbon khác có khả năng tạo thành hỗn hợp đồng sôi với nước). Hỗn hợp này được gia nhiệt ở 120°C đến 180°C trong điều kiện chân không, sục nitơ, hoặc lớp cách ly nitơ và nước đã giải phóng ra được thu gom. Phản ứng tiếp tục cho đến khi đạt được giá trị axit mong muốn.

Điều chế 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 dietyl ete, THF, dioxan, diglym) trong lớp cách ly nitơ. Amit béo thích hợp được hòa tan trong cùng dung môi và được bổ sung từng giọt, trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng trong khoảng từ 25°C đến 50°C. Sau khi bổ sung, hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Nước được bổ sung một cách cẩn thận để dừng phản ứng, và dung dịch nước natri hydroxit được bổ sung. Các chất 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, với tỷ lệ mol mong muốn của nhóm este so với nhóm amino bậc một và/hoặc hydroxyl. Thông thường, hai mol este được sử dụng cho mỗi mol DETA. Hỗn hợp được gia nhiệt trong khi khuấy đến nhiệt độ trong khoảng từ 140°C và 200°C trong điều kiện chân không vừa phải để ngăn ngừa hoặc giảm thiểu sự bay hơi của DETA khỏi hỗn hợp phản ứng. Phản ứng diễn ra cho đến khi phân tích (quang phổ IR hoặc ^1H NMR) cho thấy sự chuyển hóa hoàn toàn một cách hợp lý. Các thành phần bên trong sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 175°C đến 300°C với áp suất chân không thấp hơn (5-100 mm Hg) để đóng vòng thành imidazolin. Điểm cuối của phản ứng được xác định bằng cách chuẩn độ.

Sulfit hoá olefin: Quy trình chung J

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

Điều chế estolit: Quy trình chung K

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

Quy trình sulfonat hóa được tiến hành trong thiết bị phản ứng gián đoạn được giữ ở nhiệt độ 20°C trong dòng nitơ (2l/phút). Axit béo chưa no hoặc hỗn hợp của axit béo chưa no và axit béo no được bổ sung vào metylen clorua. Lưu huỳnh trioxit được làm bay hơi trong 30 phút thông qua bình gia nhiệt nhanh 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng dòng nitơ ở tỷ lệ mol của SO_3 so với nhóm chức alken là khoảng 1:1. Tốc độ bổ sung SO_3 được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở 35°C hoặc thấp hơn. Ở giai đoạn cuối của việc bổ sung, hỗn hợp phản ứng được giữ trong 5 phút nữa và hỗn hợp sau đó được cô ở điều kiện chân không. Sản phẩm axit được tiêu thụ trong 1-2 giờ ở nhiệt độ 50-85°C. Tiến hành trung hoà bằng cách sử dụng bazơ thích hợp và quá trình thủy phân diễn ra ở nhiệt độ 85°C với độ pH được duy trì bằng bazơ bổ sung. ^1H NMR được sử dụng để xác định quá trình thủy phân diễn ra hoàn toàn.

Thủy phân este thành axit béo: Quy trình chung L

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

Các Bảng 2A và 2B tóm tắt các quy trình chung được sử dụng để điều chế thành phần sau:

Bảng 2A. Quy trình chung được sử dụng để tổng hợp các thành phần

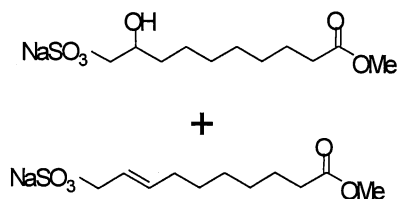
Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp
C10-0	Nguyên liệu	C10-30	F, J	C12-19	E, C, J	C12-42	E, J
C10-1	A	C10-32*	K	C12-20	E, D	C12-43	K
C10-6	B	C10-33*	K	C12-21	E, D, J	C12-44	K
C10-8	F	C10-34	K	C12-22	E, C	C12-46	E, G, C
C10-9	F	C10-35	K	C12-23*	E, C, J	C12-47	F
C10-10	F, J	C10-37	E, J	C12-24*	E, C	C12-48	F
C10-11*	F	C10-38	E, G	C12-25*	E	C12-49	F
C10-14	H, C, J	C10-39	E, G, D	C12-26	E, G	C16-0	Nguyên liệu
C10-17*	E	C10-41	E, G, C	C12-28	E, G, D	C16-1	A
C10-19*	E, C, J	C10-43*	E, G, C	C12-29	E, J	C16-4	B
C10-20	E, D	C12-0	Nguyên liệu	C12-31	E	C16-6	B
C10-21	E, D, J	C12-1	A1	C12-32	F, J	C16-8	F
C10-22	E, C	C12-4	B	C12-33	F, J	C16-9	E
C10-23	E, C, J	C12-6	B	C12-34	K	C16-11	E, J
C10-24*	E, C	C12-8	F	C12-35	K	C16-12	E, D, J
C10-25*	E	C12-9	F	C12-36	K	C16-13	E, C
C10-26	E, J	C12-10	F, J	C12-37	K	C16-15	E, G
C10-27	E	C12-11	F	C12-39	L	C16-16	E, G, C
C10-29	F, J	C12-14*	H, C, J	C12-40	E, G, C		
Phương pháp: A: sulfonat hóa UFAME; B: chuyển hóa este alkanolamin; C: tạo 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 được etoxylat hóa từ axit béo chưa no; G: amin từ amit bằng phản ứng khử; H: điều chế imidazolin từ este chưa no + DETA; J: sulfit hoá olefin; K: điều chế estolit; L: thủy phân este thành axit béo hoặc muối.							

* Quy trình chi tiết để tổng hợp thành phần này được nêu dưới đây.

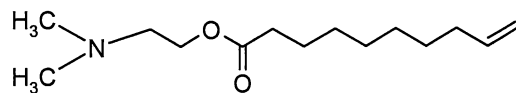
Bảng 2B. Quy trình chung được sử dụng để tổng hợp các thành phần							
Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp	Thành phần	Phương pháp
C18-1	A	C18-31	E, C	Mix-61	F, J	UTG-7	B, C
Mix-2	B	Mix-31	E, C	C18-63	K	UTG-9	B
Mix-3	B	C18-32	E, C	C18-64	K	UTG-11	E, C
Mix-5	B	Mix-32	E, C	C18-68	E, J	UTG-12	E, D
C18-9	B	C18-33	E, C, J	Mix-70	E	UTG-15	E
Mix-9	B	C18-35	E, C, D	Mix-73	E, D	UTG-16	E
Mix-11	B	Mix-35	E, C, D	Mix-78	E		
Mix-13	B	C18-36	E, C	PMTG-6	E, C		
Mix-15	B	Mix-36	E, C	PMTG-11	E, C		
Mix-17	F	C18-37	E, C, D	PMTG-12	E, D		
Mix-18	F	Mix-37	E, C, D	PUTG-6	E, C		
Mix-20	F	C18-38	E, C	PUTG-11	E, C		
Mix-23	H, C, J	Mix-38	E, C	PUTG-12	E, D		
C18-28	E, C, J	Mix-42	E	MTG-6	E, C		
C18-29	E, D	Mix-46	E, D	MTG-11	E, C		
Mix-29	E, D	Mix-48	E, C	MTG-12	E, D		
C18-30	E, D, J	Mix-59	E	UTG-6	E, C		
Phương pháp: A: sulfonat hóa UFAME; B: chuyển hóa este alkanolamin; C: tạo 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 được etoxylat hóa từ axit béo chưa no; G: amin từ amit bằng phản ứng khử; H: điều chế imidazolin từ este chưa no + DETA; J: sulfit hoá olefin; K: điều chế estolit; L: thủy phân este thành axit béo hoặc muối.							

Từng thành phần dưới đây sẽ được thử với vai trò là một thành phần của chế phẩm tẩy dầu mỡ làm sạch bề mặt cứng chứa nước hoặc của chế phẩm tẩy dầu mỡ không chứa nước. Trừ khi có chỉ dẫn khác được nêu dưới đây nếu không các thành phần này được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp chung được trình bày tóm tắt trong các Bảng 2A và 2B:

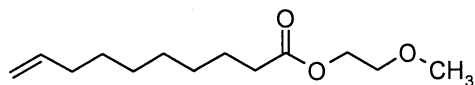
C10-1: Metyl este sulfonat C₁₀ chưa no



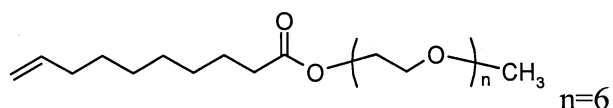
C10-6: C10 DMEA Este



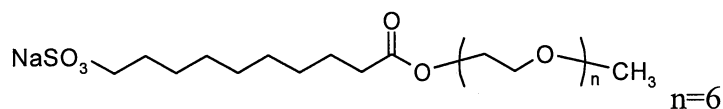
C10-8: Metyl este của axit C₁₀ béo được etoxyl hóa ("eFAME")



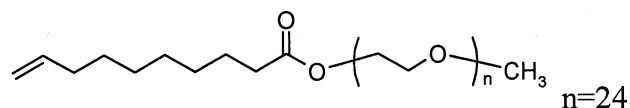
C10-9: C10 6EO eFAME



C10-10: C10 6EO eFAME Sulfonat



C10-11: C10 24EO eFAME

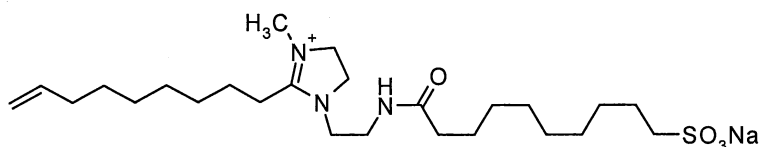


Metyl este C10-0 được chuyển hóa thành axit C10-36 béo tương ứng của nó. Hỗn hợp của kali hydroxit trong glyxerin (16-17% khối lượng) được nạp vào bình cầu được

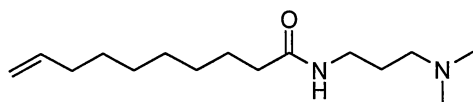
trang bị máy khuấy treo, cặp nhiệt độ, và vòi sục nitơ, và dung dịch này được gia nhiệt tới 100°C. Metyl este này sau đó được bổ sung. Lượng KOH dư (2 mol cho mỗi mol metyl este) được sử dụng. Nhiệt độ được tăng đến 140°C và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi phân tích sắc ký khí cho thấy đã chuyển hóa hoàn toàn. Nước khử ion được bổ sung để tạo ra tỷ lệ khối lượng của hỗn hợp sản phẩm so với nước là khoảng 1,5. Dung dịch này được gia nhiệt tới 90°C để làm tan chảy sản phẩm bất kỳ mà có thể đã hóa rắn. Dung dịch nước axit sulfuric (30%) được bổ sung và được trộn, và các lớp được tách riêng. Lớp nước được tháo ra. Axit béo, C10-36, được rửa bằng nước khử ion cho đến khi dung dịch nước rửa là trung tính.

Axit C10-36 béo (45,0g, 0,256mol) 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, vỏ gia nhiệt, và bộ kiểm soát nhiệt độ. Polyetylen glycol monometyl ete (267,0g, 0,256 mol, có trung bình từ khoảng 24 đơn vị EO cho mỗi phân tử) và toluen (500mL) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt tới 124°C đồng thời axit p-toluensulfonic (3,0g) được bổ sung. Nước của phản ứng bắt đầu được thu gom khi đạt đến nhiệt độ mong muốn. Sau khi gia nhiệt 24 giờ, mức độ chuyển hóa (được xác định bằng GPC) là 97%. Mẫu được cất phần nhẹ để loại bỏ toluen. Toluene dư được loại bỏ bằng cách khuấy ở nhiệt độ 150°C ở điều kiện chân không (1-5 mm Hg) với trong khí sục nitơ ở mức thấp.

C10-14: C10 DETA Quat Sulfonat



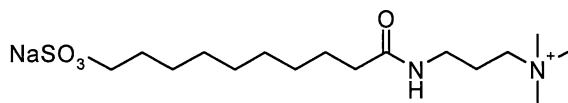
C10-17: C10 DMAPA amit



Bình cầu đáy tròn được nạp metyl este C10-0 (500g), DMAPA (331g), và dung dịch natri metoxit/MeOH (natri metoxit 0,5% khối lượng tính theo lượng metyl este). Thành phần chứa bên trong được gia nhiệt từ từ đến 140°C và được giữ trong 6 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cất phần nhẹ trong chân không (110°C đến 150°C). Sau khi được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng, sản phẩm, C10-17, được phân tích. Giá trị amin: 224,1mg KOH/g; giá

trị iot: 102,6g I₂/100g mẫu; Amin chuẩn độ được: 99,94%. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,75 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,15 (-N(CH₃)₂).

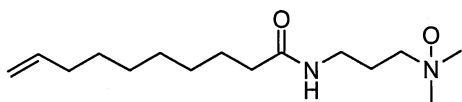
C10-19: C10 DMAPA Quat Sulfonat



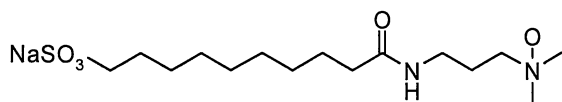
Bình cầu được trang bị thiết bị ngưng tụ và cửa nạp nitơ được nạp amidoamin C10-17 (151,3g). Sau khi gia nhiệt lên tới 80°C, dimetyl sulfat (68,38g) được bổ sung từng giọt. Nhiệt độ được tăng lên 85°C và hỗn hợp được khuấy trong 2 giờ. Rượu isopropylic (23,45g) được bổ sung, và hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ. Sản phẩm, C10-18, được phân tích: IPA: 7,72% khối lượng; độ pH: 8,41 (1% trong 9:1 IPA/nước); giá trị iot: 56,8; Amin bậc ba: 0,020 meq/g; độ ẩm: 1,7% khối lượng; các thành phần hoạt tính bậc bốn: 91,2% khối lượng.

Metyl quat C10-18 (98,30g) và nước (216,3g) được nạp vào bình cầu đáy tròn được trang bị cánh khuấy, thiết bị ngưng tụ, và cặp nhiệt độ. Hỗn hợp này được gia nhiệt ở 80°C cho đến khi đồng nhất. Natri metabisulfite (Na₂S₂O₅; 23,49g, 1,03 đương lượng NaHSO₃) được bổ sung, và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 80°C qua đêm. ¹H NMR (D₂O) cho thấy mức chuyển hóa sản phẩm đã được sulfite hóa khoảng 50%. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 80°C trong 48 giờ và sau đó được phân tích lại; không có sự thay đổi lớn. Lưu huỳnh dioxide được sục qua hỗn hợp, hỗn hợp này sau đó được giữ ở nhiệt độ 80°C qua đêm, nhưng vẫn không có sự thay đổi đáng kể về phổ NMR. Phản ứng khuấy ở nhiệt độ trong phòng qua tuần. Độ pH được điều chỉnh thành 6,6 và hỗn hợp được gia nhiệt ở nhiệt độ 80°C qua đêm. Phân tích NMR cho thấy rằng các đỉnh olefin giảm xuống. Độ pH giảm xuống đến 3 và được điều chỉnh bằng kiềm đến 7. Sau khi gia nhiệt thêm 24 giờ nữa, phân tích NMR cho thấy không có sự thay đổi nữa, với khoảng 4-5% olefin còn lại. Bổ sung natri metabisulfite (0,91g, 0,04 đương lượng NaHSO₃), và hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt qua đêm. Phổ ¹H NMR cho thấy đã chuyển hóa hoàn toàn thành quat sulfonat, C10-19 mong muốn. Phân tích sản phẩm thu được cho thấy: độ ẩm: 60,1%; Na₂SO₄: 1,93%.

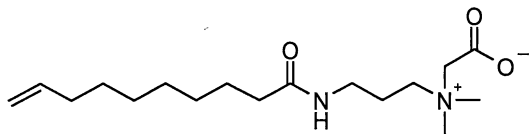
C10-20: C10 DMAPA AO



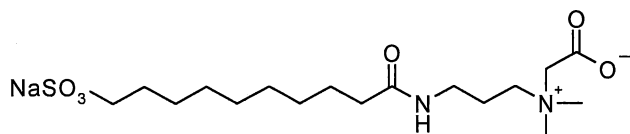
C10-21: C10 DMAPA AO Sulfonat



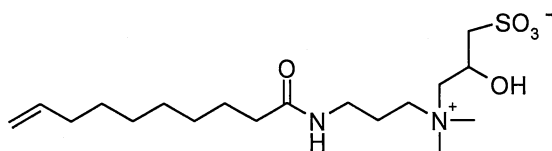
C10-22: C10 DMAPA Betain



C10-23: C10 DMAPA Betain Sulfonat

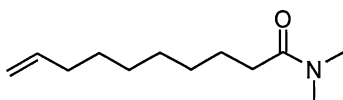


C10-24: C10 DMAPA Sulfobetain



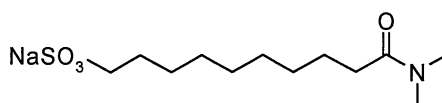
Quy trình được sử dụng để điều chế sulfobetain C10-43 (xem dưới đây) thường được thực hiện tiếp với amidoamin C10-17 (60g), natri metabisulfite (25,6g), nước (114g), dung dịch nước NaOH 50% (hai phần 0,3g), và epichlorhydrin (24,4g). Phản ứng tiếp tục diễn ra ở nhiệt độ 75°C trong 3 giờ, và độ pH (pha loãng bằng dung dịch nước 10%) được duy trì trong khoảng từ 8,2 đến 8,9. Sau 3 giờ, hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại tới 75°C. Sau 1 giờ, độ pH giảm xuống đến 8,1 và được tăng lên bằng NaOH 50% (0,3g). Phản ứng tiếp tục diễn ra trong 1 giờ. Phản ứng được cho là kết thúc khi lượng NaCl ổn định ở mức 6,55%. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng, và độ pH được điều chỉnh thành 6,95 bằng H₂SO₄ 50%. Sản phẩm sulfobetain, C10-24, được phân tích: NaCl: 6,55% khối lượng; các chất rắn: 51,8%; các thành phần hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 45,25%. Phân tích ¹H NMR đối với phần phân ước được làm khô của sản phẩm hỗn hợp xác nhận cấu trúc đề xuất.

C10-25: C10 DMA Amit

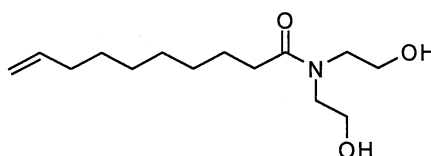


Bình cầu đáy tròn được nạp nguyên liệu ban đầu metyl este C10-0 (235g) và hỗn hợp được loại khí bằng nitơ. Bổ sung natri metoxit (5g dung dịch 30% trong metanol) qua xylanh và khuấy hỗn hợp này trong 5 phút. Bổ sung từ từ dimetylamin (67g) qua lớp dưới bề mặt của ống nhúng. Sau khi bổ sung, gia nhiệt hỗn hợp này đến nhiệt độ 60°C và giữ qua đêm. Amit, C10-25, được thu hồi qua chưng cất chân không (120°C, 20mm Hg). Thu được: 241,2g (96,3%). Giá trị iot = 128,9g I₂/100g 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)-). Hàm lượng este (xác định bằng ¹H NMR): 0,54%.

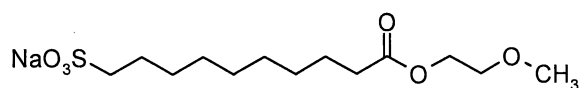
C10-26: C10 DMA Sulfonat



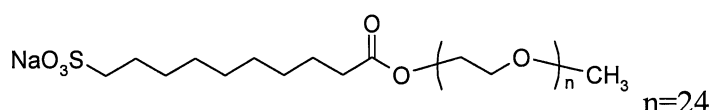
C10-27: C10 DEA Amit



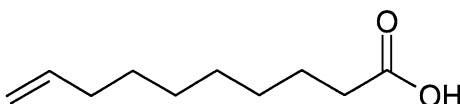
C10-29: C10 eFAME Sulfonat



C10-30: C10 24EO eFAME Sulfonat



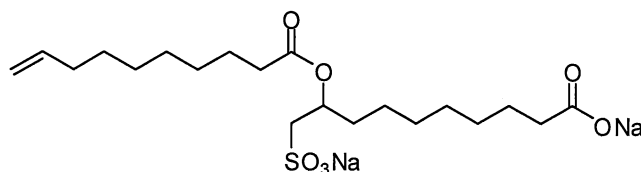
C10-36: Axit C10 béo



Nạp metyl este C10-0 (390,2g) vào bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy treo, và các thành phần chứa bên trong được gia nhiệt tới 70°C. Bổ sung kali hydroxit (dung dịch 16% trong glycerin, 523g). Gia nhiệt hỗn hợp này đến nhiệt độ 100°C và bổ sung thêm viên KOH (35,10g). Sau khi khuấy trong 17 giờ, phân tích sắc ký khí cho thấy mức chuyển hóa

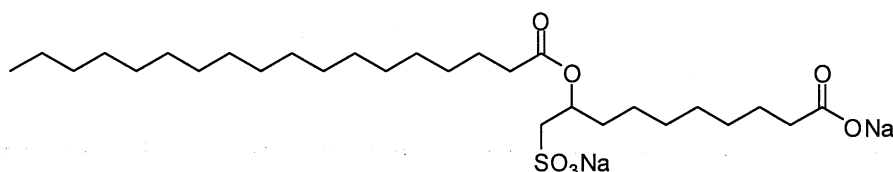
thành axit béo khoảng 94%. Bổ sung thêm KOH (10g), và tiếp tục khuấy ở 100°C trong 4 giờ. Mức chuyển hóa được xác định bằng GC là >97%. Khuấy hỗn hợp này ở 100°C trong 4 giờ nữa, và sau đó được làm nguội tới 80°C. Bổ sung nước (400mL) và dung dịch nước axit sulfuric 30% (500mL), và khuấy hỗn hợp này trong 1 giờ. Sau đó loại bỏ pha nước. Bổ sung nước (500mL), và quy trình gia nhiệt/khuấy lại tiếp tục (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: 357g.

C10-32: C10 UFA SLA



Trong bình phản ứng sulfonat hóa theo mẻ có nhiệt độ được duy trì ở 20°C trong dòng nitơ (2 L/phút), bổ sung C10-36 (109,6g, 0,64 mol) vào metylen clorua (100mL). Lưu huỳnh trioxit (51,6g, 0,64 mol) được làm bay hơi trong 30 phút qua bình gia nhiệt nhanh ở nhiệt độ 140°C và được sục qua bình phản ứng có sử dụng dòng nitơ. Tốc độ bổ sung SO₃ được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở 35°C hoặc thấp hơn. Ở giai đoạn cuối của quá trình bổ sung, duy trì hỗn hợp phản ứng này trong 5 phút nữa và sau đó cô hỗn hợp này trong chân không. Sản phẩm axit sau đó được phân hủy trong 1 giờ ở 50°C. Trung hòa axit bằng nước (151,0g) tiếp đó là dung dịch nước NaOH 50% (41,7g). Tiến hành thủy phân ở nhiệt độ 85°C và độ pH được duy trì bằng cách bổ sung thêm dung dịch nước NaOH 50%. Phân tích ¹H NMR xác nhận thành phần đã dự đoán cho 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; thành phần chưa được sulfonat hóa: 0,79% khối lượng.

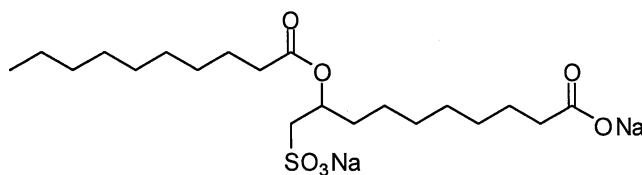
C10-33: C10 UFA C18 FA (80:20) SLA



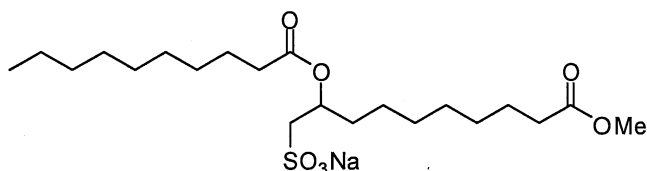
Trong bình phản ứng gián đoạn có nhiệt độ được duy trì ở 15°C trong dòng nitơ (2 L/phút), bổ sung hỗn hợp của methyl 9-dexenoat (C10-0) và axit stearic (115,3g, 0,542 mol

chưa no) theo tỷ lệ 80/20 (khối lượng/khối lượng) vào metylen clorua (300mL). Lưu huỳnh trioxit (45,5g, 0,569 mol) được làm bay hơi trong hơn 30 phút qua bình gia nhiệt nhanh ở nhiệt độ 140°C và được sục qua bình phản ứng sử dụng dòng nitơ. Tốc độ bổ sung SO₃ được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở hoặc dưới nhiệt độ 25°C. Ở giai đoạn cuối của việc bổ sung, giữ hỗn hợp phản ứng này trong 5 phút nữa và sau đó cô hỗn hợp này trong chân không. Sau đó phân hủy sản phẩm axit trong 1,5 giờ ở nhiệt độ 50°C. Trung hòa sản phẩm axit bằng cách sử dụng nước (161,5g) và dung dịch nước NaOH 50% (42,9g). Tiến hành thủy phân ở nhiệt độ 85°C. Trong suốt quá trình thủy phân, hỗn hợp hai pha xuất hiện. Hỗn hợp để được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và mỗi pha được phân tích bằng ¹H NMR. Sản phẩm được cô trong không khí ngoài trời trong 2 ngày. Bột nhão thu được được gia nhiệt tới 75°C, được đồng nhất hóa bằng cách khuấy, và được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng. Phân tích sulfo-estolit thể hiện: độ pH: 7,89 (1% trong IPA/nước có tỷ lệ 9:1); độ ẩm: 23,7% khối lượng; sulfat vô cơ: 0,94% khối lượng; chất chưa sulfonat hóa: 10,5% khối lượng. Phân tích ¹H NMR xác nhận các thành phần đã dự đoán.

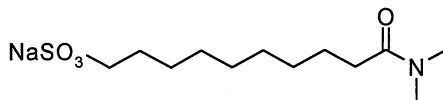
C10-34: C10 UFA C10 FA (80:20) SLA



C10-35: C10 UME C10 FA (60:40) SLA



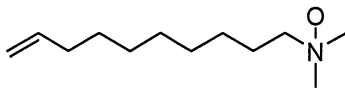
C10-37: C10 DMA Sulfonat (#2)



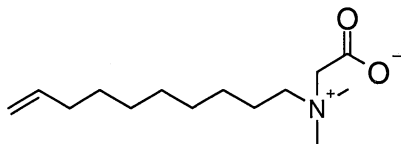
C10-38: C10 Amin



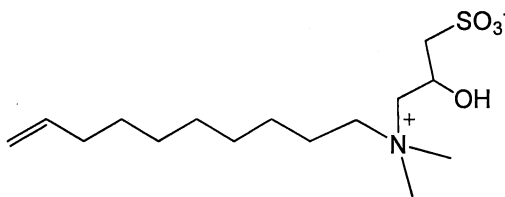
C10-39: C10 Amin Oxit



C10-41: C10 Betain



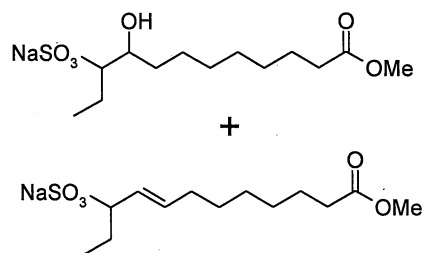
C10-43: C10 Amin Sulfobetain



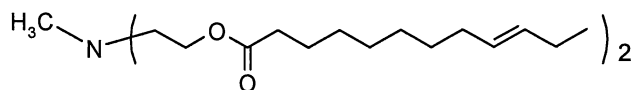
Bình cầu được trang bị cửa nạp nitơ được nạp natri metabisulfít (50g) và nước (197g), và hỗn hợp này được làm ấm tới 40°C. Bổ sung dung dịch natri hydroxit (0,6g dung dịch 50%). Sau khi khuấy hỗn hợp này 5 phút, bổ sung từng giọt epiclohydrin (47,7g) trong hơn 1 giờ, và phản ứng tỏa nhiệt đến 70°C. Khuấy hỗn hợp này ở nhiệt độ 70°C trong 0,5 giờ nữa. Bổ sung thêm dung dịch nước NaOH (0,6g) và khuấy hỗn hợp này thêm một lúc. Bổ sung amin C10-38 (90g), và tăng nhiệt độ lên đến 90°C. Sau 1 giờ, tăng nhiệt độ lên đến 95°C và giữ nhiệt độ này trong khoảng 90-95°C trong 11,5 giờ. Độ pH được duy trì nằm trong khoảng từ 8,3 đến 8,7 bằng cách nạp NaOH 50% (dung dịch nước) (2 x 1g và 1 x 0,75g). Phản ứng được cho là kết thúc khi mức NaCl ổn định ở 7,60%. Làm nguội hỗn hợp này tạo ra C10-43 dưới dạng dung dịch trong suốt (369,7g). Phân tích sản phẩm thể hiện: độ pH: 7,53 (10% nguyên dạng trong nước DI); NaCl: 7,82% khối lượng; độ ẩm: 48,8% khối lượng. Phân tích ¹H NMR xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch bội tại khoảng 4,7 cho proton methin, CH-OH).

C12-1: C12 Sulfonat

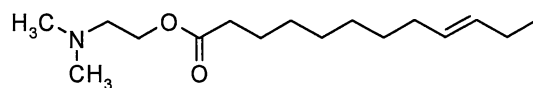
19838



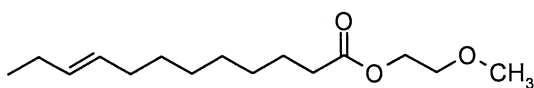
C12-4: C12 MDEA Este



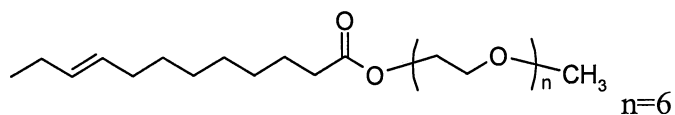
C12-6: C12 DMEA Este



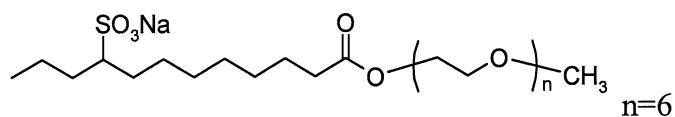
C12-8: C10 eFAME



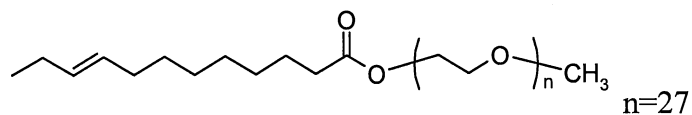
C12-9: C12 6EO eFAME



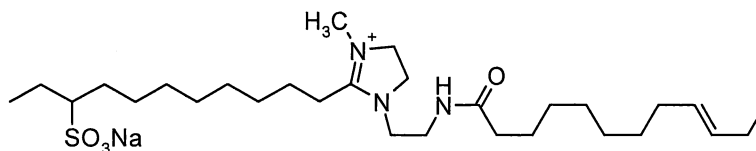
C12-10: C12 6EO eFAME Sulfonat



C12-11: C12 27EO eFAME



C12-14: C12 DETA Quat Sulfonat

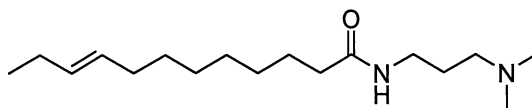


Metyl 9-dodexenoat ("C12-0," 273,3g), DABCO (0,3450g), và DETA (66,48g) được nạp vào bình cầu đáy tròn, và hỗn hợp lỏng này được sục nitơ (175mL/phút). Gia nhiệt hỗn hợp này từ 100°C đến 170°C trong hơn 2 giờ dưới áp suất khí quyển. Sau 4,5 giờ ở 170°C, và được đưa về điều kiện chân không (90 mm Hg), và gia nhiệt hỗn hợp này thêm 6 giờ nữa. Phần cất thu được (44,3g) bao gồm khoảng 2g DETA. Bổ sung thêm DETA (2g) vào thiết bị phản ứng, và tiếp tục gia nhiệt ở 170°C trong 5 giờ ở 400mm Hg. Tăng nhiệt độ lên đến 200°C ở điều kiện chân không tăng (50mm Hg). Sau 4 giờ, không thấy còn phần cất. Bổ sung axit p-toluensulfonic (để đóng vòng thành imidazolin, C12-12), và gia nhiệt lại hỗn hợp (200°C, 50mm Hg) trong 22 giờ. Phân tích bằng cách chuẩn độ cho thấy mức đóng vòng là 81%.

Bình cầu được trang bị thiết bị ngưng tụ, cửa nạp nitơ, cặp nhiệt độ, và cổng gắn bình cầu bổ sung được nạp imidazolin C12-12 (212,1g). Các thành phần được chứa bên trong được gia nhiệt tới 80°C, và bổ sung DMS (59,3g) qua bình cầu bổ sung với giá trị chuẩn độ axit perchloric mong muốn (Pat) là 0,065. Tăng nhiệt độ lên đến 85°C, và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Mẫu được lấy ra và được chuẩn độ PAT (phát hiện: 0,045). Bổ sung rượu isopropylic (30,4 g), và khuấy hỗn hợp này trong 1 giờ. Sản phẩm là DETA quat C12-13.

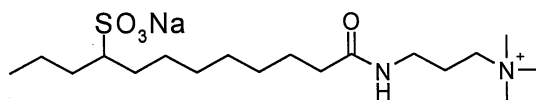
Nạp C12 DETA quat (C12-13, 126,1g), IPA (126,1g), và t-butylperoxybenzoat (2,5g) vào bình cầu đáy tròn. Gia nhiệt hỗn hợp này đến nhiệt độ 75°C. Nạp dung dịch natri metabisulfit (37,5g), natri sulfit (7,2g), nước khử ion (190,0g), và t-butylperoxybenzoat (1,2g) vào phễu nạp, và sau đó bổ sung từng giọt vào hỗn hợp phản ứng này, hỗn hợp này được giữ ở nhiệt độ 75°C trong 16 giờ. Loại bỏ IPA bằng cách cô quay. Phổ ^1H NMR cho thấy hiệu suất chuyển hóa 75%. Lượng ẩm được điều chỉnh đến khoảng 50% bằng cách bổ sung nước. (Lưu ý: cấu trúc được mô tả trên đây cho thấy sự sulfonat hóa diễn ra ở một vị trí, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể nhận thấy rằng ít nhất một số sản phẩm sẽ là sản phẩm của quá trình sulfonat hóa ở cả hai liên kết đôi cacbon-cacbon.)

C12-17: C12 DMAPA Amit

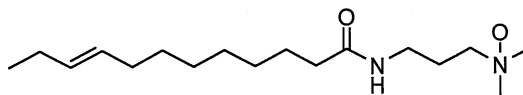


Bình cầu đáy tròn được nạp methyl 9-dodexenoat ("C12-0," 670g). Hỗn hợp này được khuấy cơ học, và bổ sung DMAPA (387g). Lắp van điều tiết Dean-Stark vào bình phản ứng, và bổ sung natri metoxit (dung dịch 30% khối lượng, 11,2g). Tăng nhiệt độ lên đến 130°C trong 1,5 giờ, và thu gom metanol. Sau khi thu hồi 100g sản phẩm chưng cất, tăng nhiệt độ lên đến 140°C và giữ ở nhiệt độ này trong 3 giờ. ^1H NMR cho thấy phản ứng đã hoàn tất. Làm nguội hỗn hợp này đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Sau đó gia nhiệt hỗn hợp này đến 110°C và thu hồi DMAPA trong chân không. Tăng nhiệt độ từ từ đến 150°C trong hơn 1,5 giờ và giữ ở 150°C trong 1 giờ. Sản phẩm, amidoamin C12-17, được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Giá trị amin: 202,1mg KOH/g; giá trị iot: 89,5g I_2 /100g mẫu; DMAPA tự do: 0,43%; amin có thể chuẩn độ; 100,3%. ^1H NMR (CDCl_3), δ 5,4 (-CH=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,2 (-N(CH₃)₂).

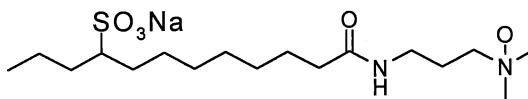
C12-19: C12 DMAPA Quat Sulfonat



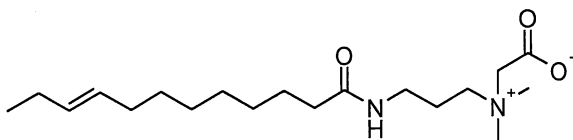
C12-20: C12 DMAPA AO



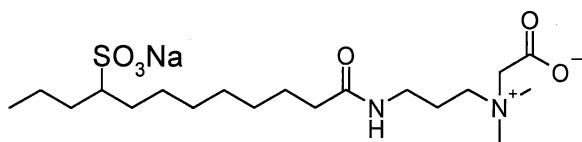
C12-21: C12 DMAPA AO Sulfonat



C12-22: C12 DMAPA Betain



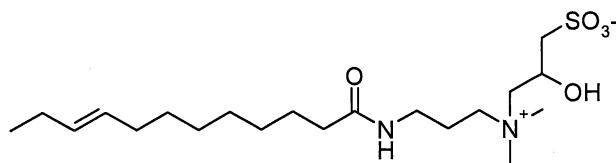
C12-23: C12 DMAPA Betain Sulfonat



Bình cầu đáy tròn được nạp amidoamin C12-17 (210g) và nước (400g). Bổ sung natri monocloaxetat (89g), và gia nhiệt hỗn hợp này đến nhiệt độ 80°C. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8 đến 10 bằng dung dịch nước NaOH 50% (đo độ pH dưới dạng dung dịch nước 10% bằng cách sử dụng các que thử độ pH). Tăng nhiệt độ lên đến 100°C và giữ trong 4 giờ. Làm nguội hỗn hợp này xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Bổ sung nước (100g) để pha loãng hỗn hợp, hỗn hợp này được gia nhiệt lại tới 100°C trong 4 giờ. Chuẩn độ clorua cho thấy lượng NaCl là 5,55% (mong muốn là 5,62%). Sản phẩm, betain C12-22, được làm nguội và được phân tích: độ ẩm: 62,13%; NaCl: 5,66%; amin tự do: 2,28%. ^1H NMR (d_4 -MeOH), δ : 5,4(-CH=CH-); 3,8 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,2 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

Kết hợp betain C12-22 (284,6g) với nước và natri sulfite (33mg). Không khí được sục qua dung dịch này ở nồng độ 0,5mL/phút. Trong khi khuấy ở nhiệt độ trong phòng, bổ sung các phần natri metabisulfite (5,99g) cứ một giờ một lần trong 4 giờ, và khuấy dung dịch thu được qua đêm. ^1H NMR cho thấy hiệu suất chuyển hóa là 74%. Bổ sung thêm natri metabisulfite (2,39g), và phản ứng được khuấy qua đêm. ^1H NMR cho thấy hiệu suất chuyển hóa là 77%. Sản phẩm, sulfonat C12-23, được phân tích: độ ẩm: 77,2%; Na₂SO₄: 1,6%; bisulfite tự do: 10mg/L.

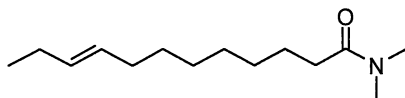
C12-24: C12 DMAPA Sulfobetain



Quy trình được sử dụng để điều chế sulfobetain C10-24 thường được thực hiện tiếp với amidoamin C12-17 (105g), natri metabisulfite (39,6g), nước (190g), dung dịch nước NaOH 50% (hai phần 0,6g), và epichlorhydrin (37,8g). Phản ứng tiếp tục diễn ra ở 80°C trong 3,5 giờ, và độ pH (dung dịch nước 10%) được duy trì trong khoảng từ 8,2 đến 8,6. Sau 3,5 giờ, hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Gia nhiệt hỗn hợp này lại đến 80°C. Sau 2 giờ, độ pH bằng 8,5 và lượng NaCl là 6,36%. Phản ứng được cho là kết thúc. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng, và độ pH được điều chỉnh đến

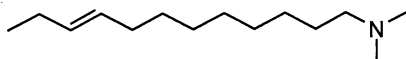
7,6 bằng H_2SO_4 50%. Sản phẩm sulfobetain, C12-24, được phân tích: NaCl: 6,34% khối lượng; độ ẩm: 49,7%; các chất rắn: 50,4%; các chất hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 44,0%. Phân tích ^1H NMR đối với phần phân ước đã khô của hỗn hợp sản phẩm đã xác nhận cấu trúc dự đoán.

C12-25: C12 DMA Amit

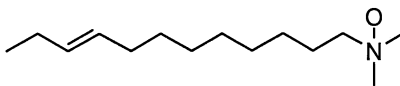


Bình cầu đáy tròn được nạp nguyên liệu ban đầu methyl este C12-0 (900,0g, 4,22mol) và nguyên liệu này được gia nhiệt tới 60°C . Bình phản ứng được đóng kín và chuyển sang điều kiện chân không trong 0,5 giờ để làm khô/khử khí của nguyên liệu ban đầu. Bình phản ứng lại được nạp đầy nitơ, và sau đó bổ sung natri metoxit (30g dung dịch metanol 30%) qua xy lanh. Chân không tĩnh ($-30''$ Hg) được tạo ra, và sau đó bổ sung từ từ dimethylamin ("DMA," 190,3g, 4,22 mol) qua lớp dưới bề mặt của ống nhúng. Khi áp suất cân bằng, mở bình phản ứng để nitơ bay lên đầu và tăng nhiệt độ lên đến 70°C trong 1,0 giờ. Bình phản ứng sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng và dừng bổ sung DMA. Quá trình gia nhiệt lại bắt đầu ở khoảng 80°C và DMA được đưa vào từ từ thông qua sục dưới bề mặt và giữ trong 2,0 giờ. Sau đó nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và giữ trong 1,0 giờ. Quang phổ ^1H NMR cho thấy hiệu suất chuyển hóa $> 98\%$. Làm nguội hỗn hợp này xuống 75°C và điều kiện chân không toàn phần được sử dụng để cất phần nhẹ metanol và DMA dư. Chất xúc tác được làm ngừng bằng cách bổ sung dung dịch nước axit sulfuric 50% (16,3g) và khuấy mạnh hỗn hợp này trong 10 phút. Bổ sung nước khử ion (200mL) và tất cả các thành phần chứa bên trong được chuyển tới bình tháo đáy. Lớp nước được loại bỏ. Việc rửa được lặp lại với 300mL và sau đó là 150ml nước khử ion. Bổ sung khoảng 50ml dung dịch NaCl 20% và hỗn hợp được để lắng qua đêm. Lớp bên dưới được loại bỏ và sản phẩm được chuyển ngược lại vào bình phản ứng. Sản phẩm được gia nhiệt tới 75°C và sử dụng chân không để loại bỏ nước dư. Thu hồi amit bằng cách chưng cất chân không ở 120°C . Đặt phân đoạn amit trong điều kiện chân không toàn phần ở nhiệt độ 135°C cho đến khi hàm lượng este dưới 1%. Hàm lượng este cuối cùng: 0,7%. Thu được: 875g (91,9%).

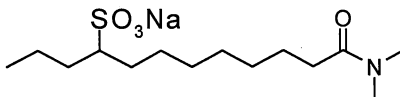
C12-26: C12 Amin



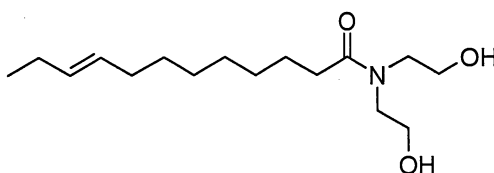
C12-28: C12 Amin Oxit



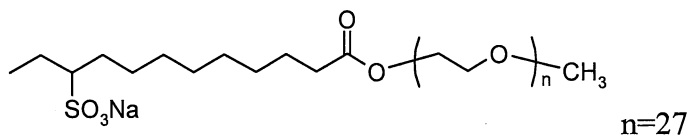
C12-29: C12 DMA Amit Sulfonat



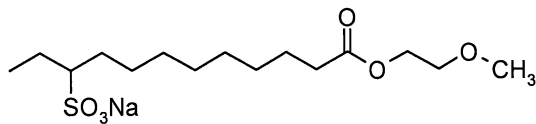
C12-31: C12 DEA Amit



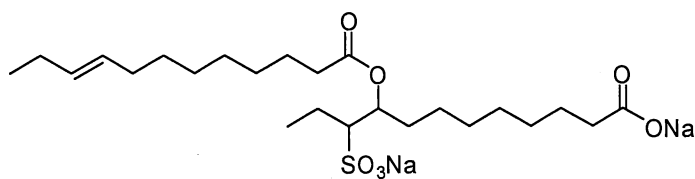
C12-32: C12 27EO eFAME Sulfonat



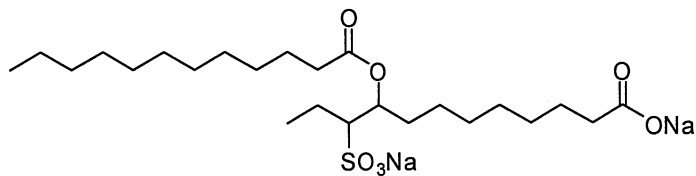
C12-33: C12 eFAME Sulfonat



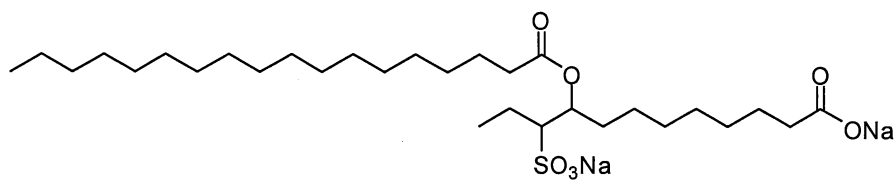
C12-34: C12 UFA SLA



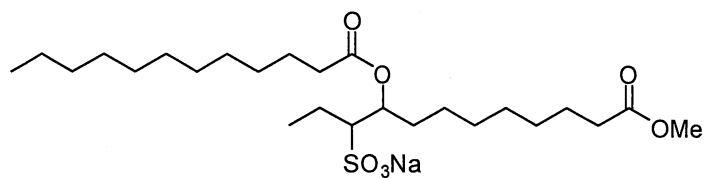
C12-35: C12 UFA C12 FA (80:20) SLA



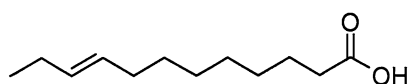
C12-36: C12 UFA C18 FA (80:20) SLA



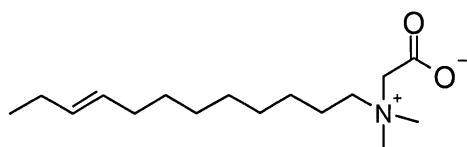
C12-37: C12 UME C12 FA (60:40) SLA



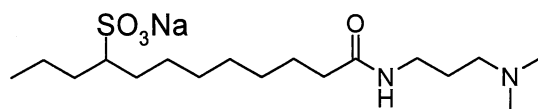
C12-39: Axit C12 béo



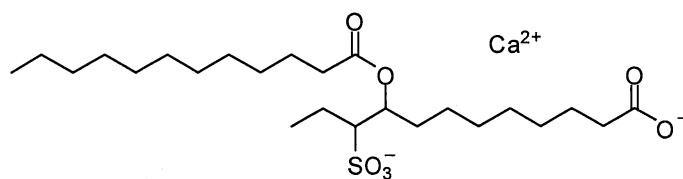
C12-40: C12 Betain



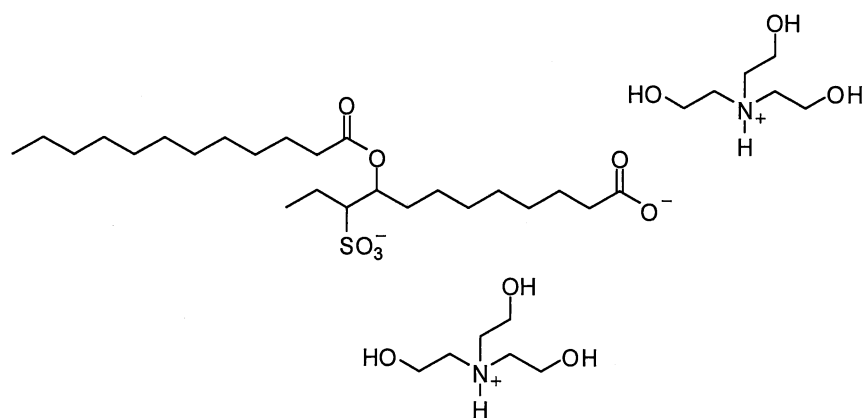
C12-42: C12 DMAPA Sulfonat



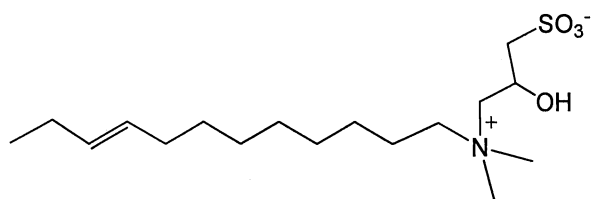
C12-43: C12 UFA C12 FA (80:20) SLA, muối Ca



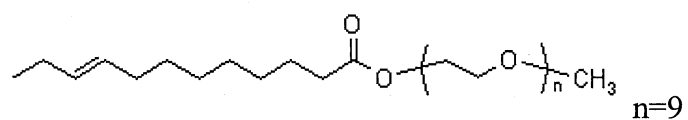
C12-44: C12 UFA C12 FA (80:20) SLA, muối TEA



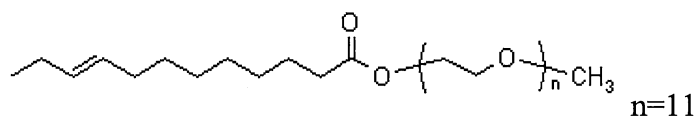
C12-46: C12 Sulfobetain



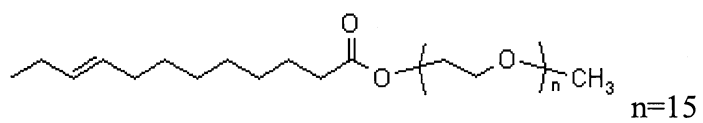
C12-47: C12 9EO eFAME



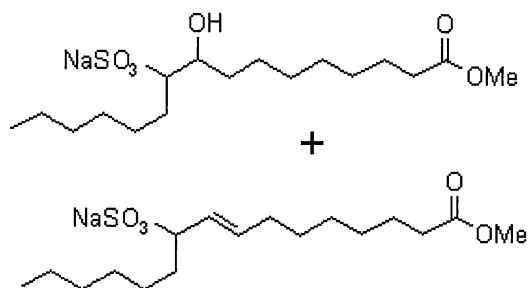
C12-48: C12 11EO eFAME



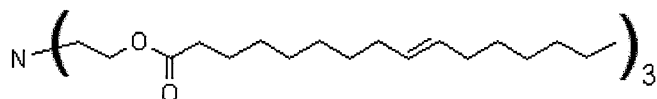
C12-49: C12 15EO eFAME



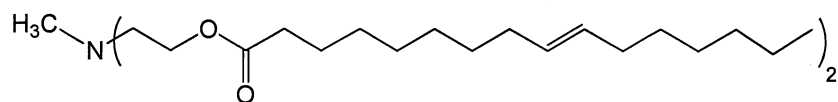
C16-1: C16 Sulfonat



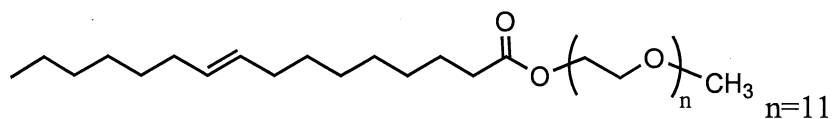
C16-4: C16 TEA Este



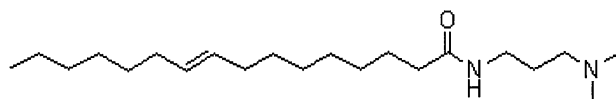
C16-6: C16 MDEA Este



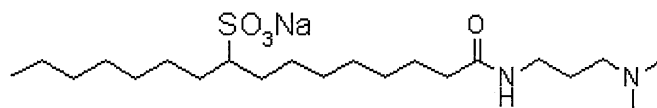
C16-8: C16 11EO eFAME



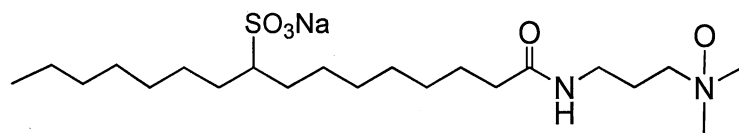
C16-9: C16 DMAPA Amit



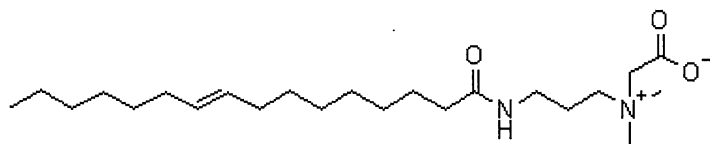
C16-11: C16 DMAPA Sulfonat



C16-12: C16 DMAPA Sulfonat AO



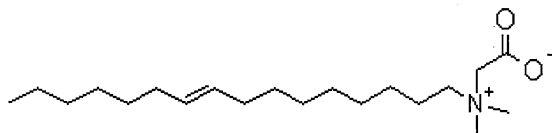
C16-13: C16 DMAPA Betain



C16-15: C16 Amin

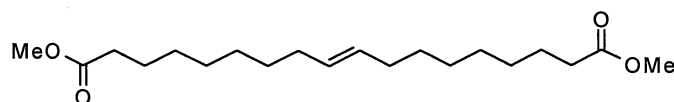


C16-16: C16 Betain



Tổng hợp nguyên liệu ban đầu:

Điều chế dimetyl 9-Octadecen-1,18-dioat (“Mix-0” hoặc “C18-0”)



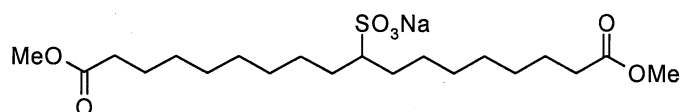
Tám mẫu methyl 9-dodecanoat (mỗi mẫu 10,6 g, xem Bảng 3) được làm ấm tới nhiệt độ 50°C và được khử khí bằng argon trong 30 phút. Bổ sung chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden) (trixyclohexylphosphin), sản phẩm của Materia) vào methyl 9-dodecanoat (với lượng được nêu trong bảng 3) và tạo môi trường chân không áp suất <1 mm Hg. Hỗn hợp phản ứng được cho tự chuyển vị trong thời gian đã thông báo. Phân tích bằng sắc ký khí chỉ ra rằng dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat được tạo ra với hiệu suất được nêu trong bảng 3. “Mix-0” là hỗn hợp chất đồng phân trans-/cis- theo tỷ lệ 80:20 thu được từ hỗn hợp phản ứng. Việc kết tinh tạo ra nguyên liệu ban đầu đều là chất đồng phân trans, “C18-0”.

Bảng 3. Quá trình tự chuyển vị của Metyl 9-Dodecanoat			
Mẫu	Lượng chất xúc tác nạp vào (ppm mol/mol)*	Thời gian phản ứng (giờ)	C18-0 (% diện tích vùng GC)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0

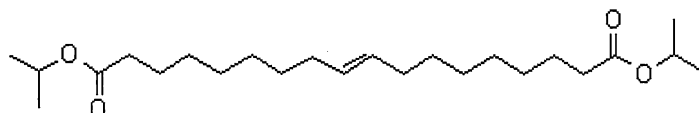
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9
*ppm mol chất xúc tác/mol metyl 9-dodexenoat			

Hợp chất thử nghiệm dựa trên nguyên liệu ban đầu C₁₈ có công thức cấu tạo sau:

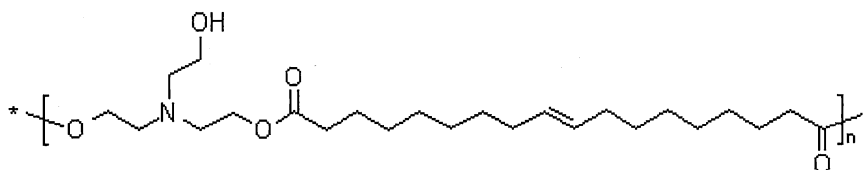
C18-1: C18 Sulfonat



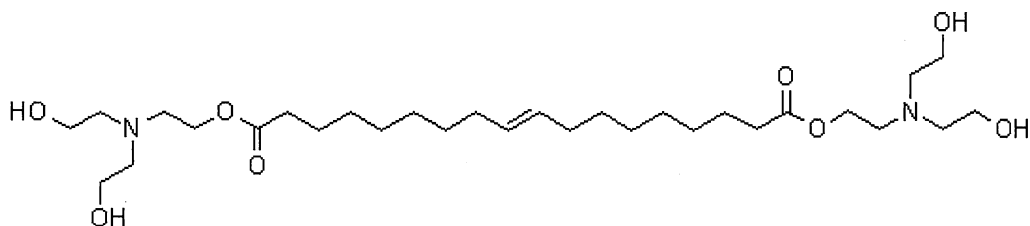
MIX-2: C18 diIPA Este (80:20 trans-/cis-)



MIX-3: Hỗn hợp C18 TEA Este (2:1) (80:20 trans-/cis-)

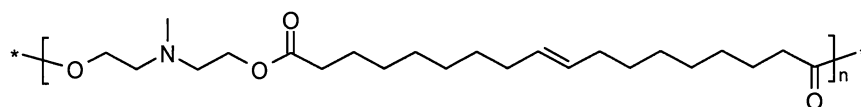


MIX-5: Hỗn hợp C18 TEA Este (1:1) (80:20 trans-/cis-)

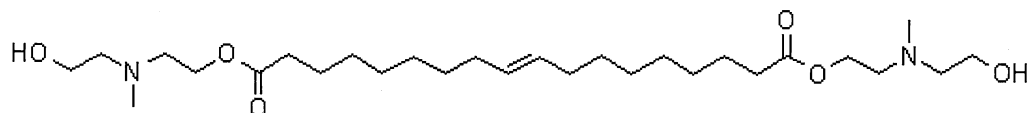


C18-9: Hỗn hợp C18 MDEA Este (2:1) (100% trans-)

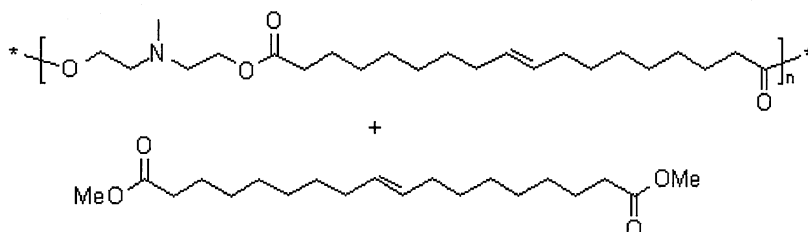
MIX-9: Hỗn hợp C18 MDEA Este (2:1) (80:20 trans-/cis-)



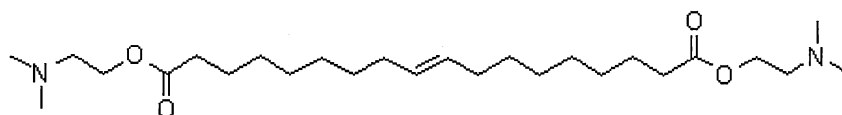
MIX-11: Hỗn hợp C18 MDEA Este (1:1) (80:20 trans-/cis-)



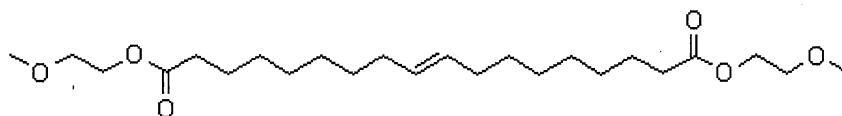
MIX-13: Hỗn hợp C18 MDEA Este (3:1) (80:20 trans-/cis-)



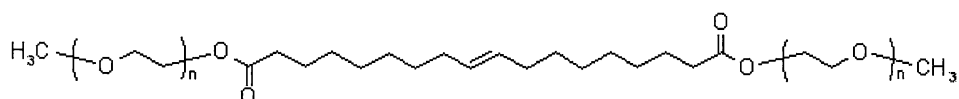
MIX-15: Este C18 diDMEA (80:20 trans-/cis-)



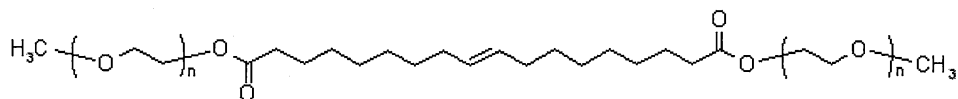
MIX-17: C18 eFAME (80:20 trans-/cis-)



MIX-18: C18 eFAME (80:20 trans-/cis-)

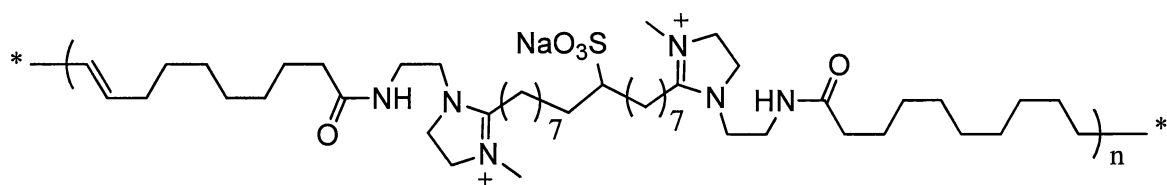


MIX-20: C18 eFAME (80:20 trans-/cis-)

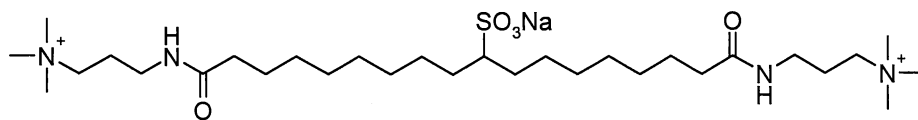


n=24

MIX-23: C18 diDETA diquat Sulfonat

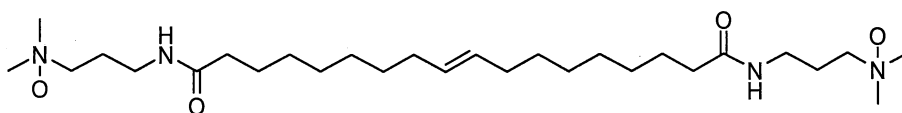


C18-28: C18 DiDMAPA diquat Sulfonat

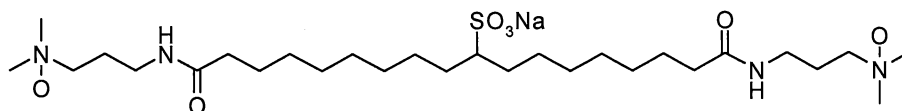


C18-29: C18 DiDMAPA DiAO (100% trans-)

MIX-29: C18 DiDMAPA DiAO (80:20 trans-/cis-)

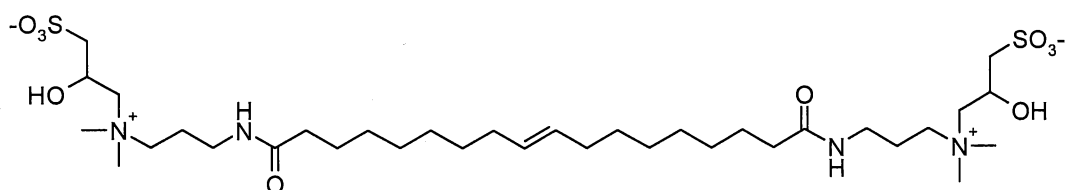


C18-30: C18 DiDMAPA DiAO Sulfonat



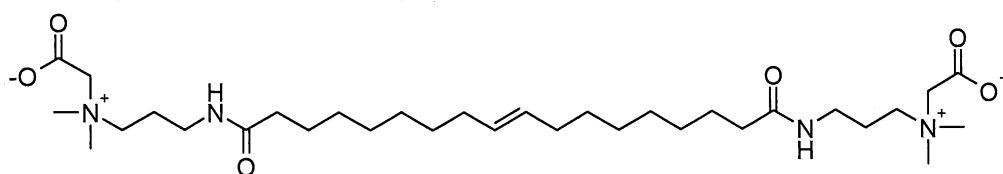
C18-31: C18 DiDMAPA DiSulfobetain (100% trans-)

MIX-31: C18 DiDMAPA DiSulfobetain (80:20 trans-/cis-)

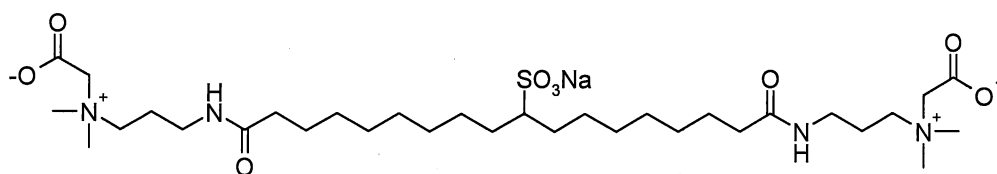


C18-32: C18 DiDMAPA DiBetain (100% trans-)

MIX-32: C18 DiDMAPA DiBetain (80:20 trans-/cis-)

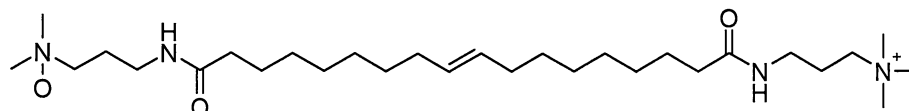


C18-33: C18 DiDMAPA DiBetain Sulfonat



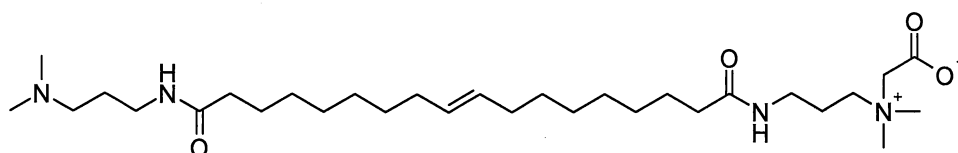
C18-35: C18 DiDMPA Quat AO (100% trans-)

MIX-35: C18 DiDMPA Quat AO (80:20 trans-/cis-)



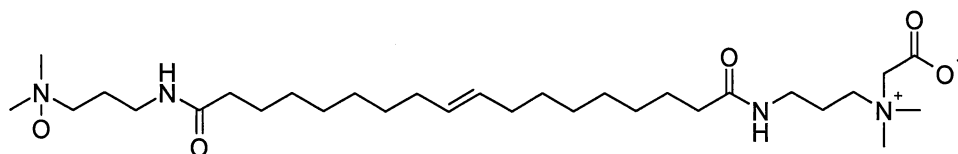
C18-36: C18 DiDMPA Monobetain (100% trans-)

MIX-36: C18 DiDMPA Monobetain (80:20 trans-/cis-)



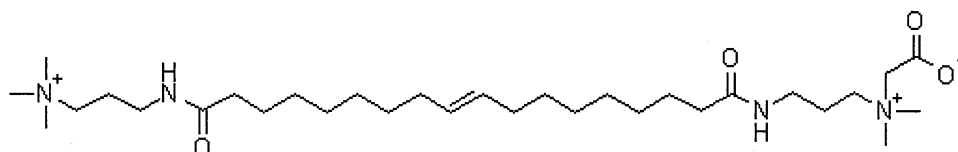
C18-37: C18 DiDMPA Betain AO (100% trans-)

MIX-37: C18 DiDMPA Betain AO (80:20 trans-/cis-)

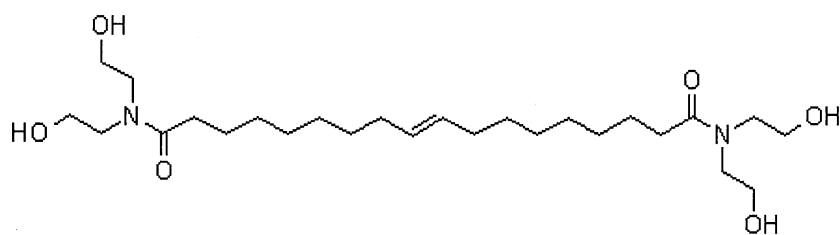


C18-38: C18 DiDMPA Betain Quat (100% trans-)

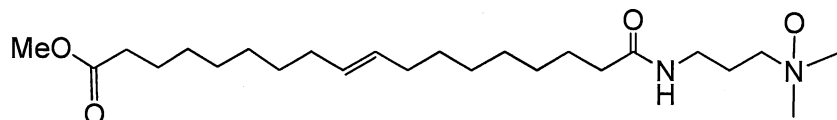
MIX-38: C18 DiDMPA Betain Quat (80:20 trans-/cis-)



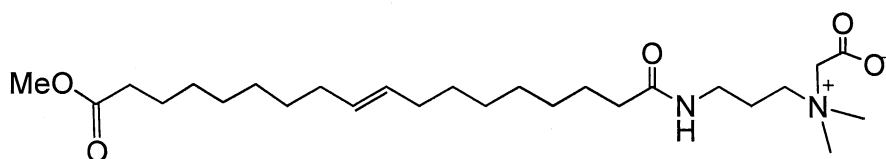
MIX-42: C18 DiDEA Amit (80:20 trans-/cis-)



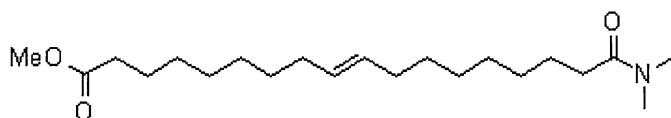
MIX-46: C18 Este DMAPA AO (80:20 trans-/cis-)



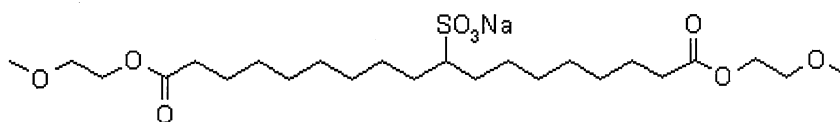
MIX-48: C18 Este DMAPA Betain (80:20 trans-/cis-)



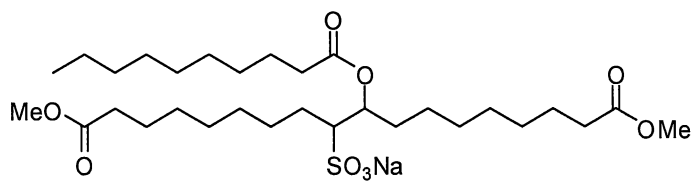
MIX-59: C18 Este DMA (80:20 trans-/cis-)



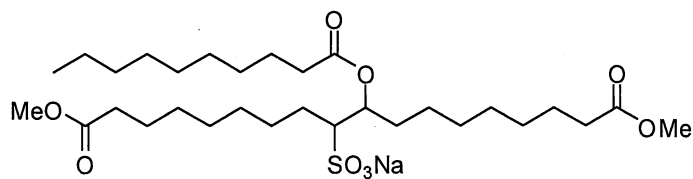
MIX-61: C18 eFAME Sulfonat



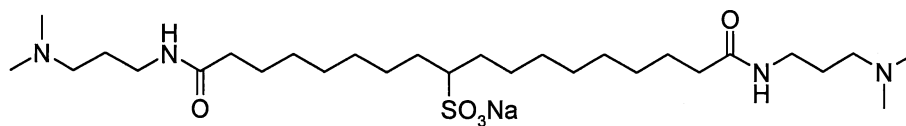
C18-63: DBE C10 FA (60:40) SLA



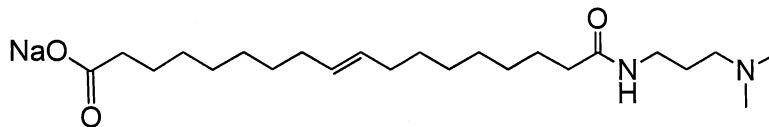
C18-64: DBE C10 FA (75:25) SLA



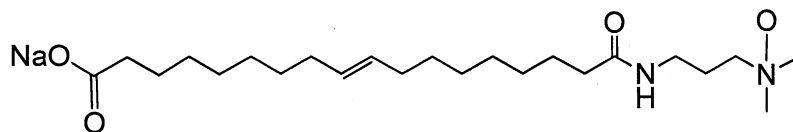
C18-68: C18 DiDMAPA Amit Sulfonat



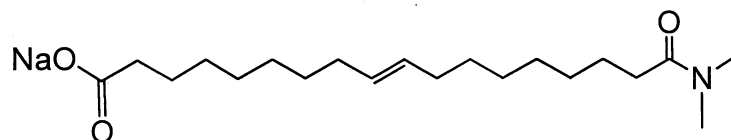
MIX-70: C18 DMAPA Carboxylat (80:20 trans-/cis-)



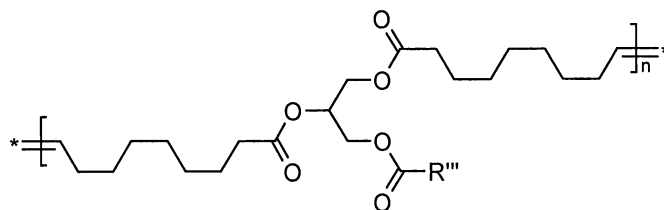
MIX-73: C18 Carboxylat DMAPA AO (80:20 trans-/cis-)



MIX-78: C18 Carboxylat DMA Amit (80:20 trans-/cis-)

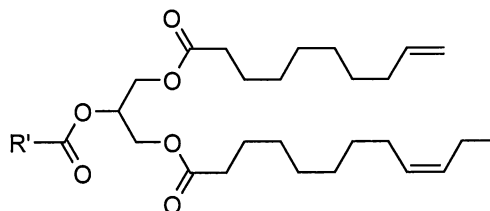


Triglyxerit được cải biến trên cơ sở dầu đậu tương ("MTG-0")



Các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E thường được thực hiện tiếp chỉ khác là loại bỏ 1-buten.

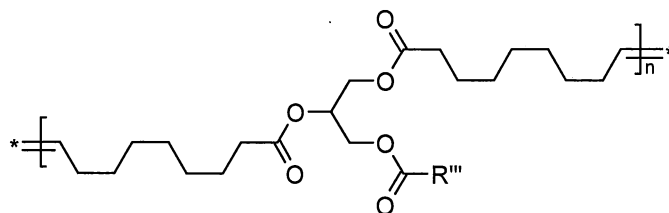
Triglyxerit cải biến thu được từ quá trình chuyển vị chéo dầu đậu tương và 1-Buten ("UTG-0")



Triglyxerit chưa no
(được làm giàu C10 và C12, còn bao gồm
các chất no C16 và C18)

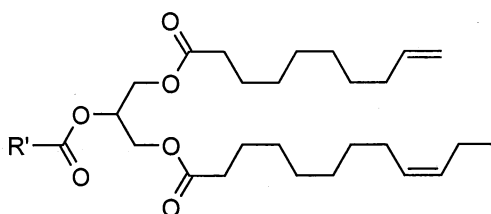
Các phương pháp theo Các ví dụ 1A và 1E thường được thực hiện tiếp để tạo ra UTG-0 từ dầu đậu tương và 1-buten.

Triglyxerit cải biến trên cơ sở dầu cọ (“PMTG-0”)



Quy trình được sử dụng để điều chế MTG-0 được thực hiện tiếp, chỉ khác là dầu cọ được sử dụng thay cho dầu đậu tương.

Triglyxerit được cải biến từ quá trình chuyển vị chéo dầu cọ và 1-Buten (“PUTG-0”)

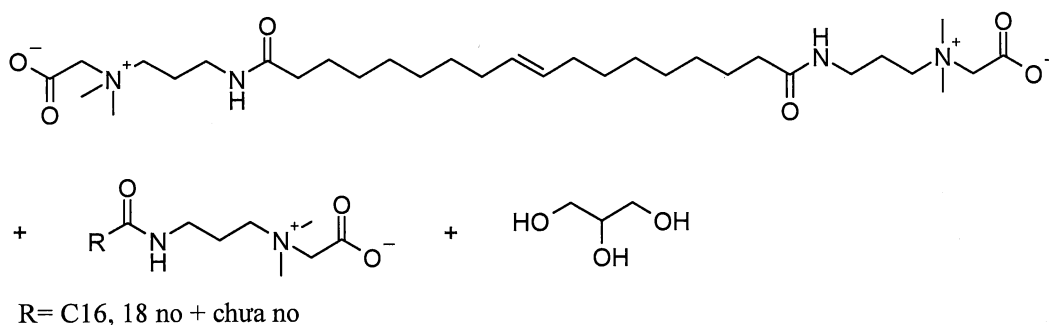


Triglyxerit chưa no
(được làm giàu C10 và C12, còn bao gồm các
chất no C16 và C18)

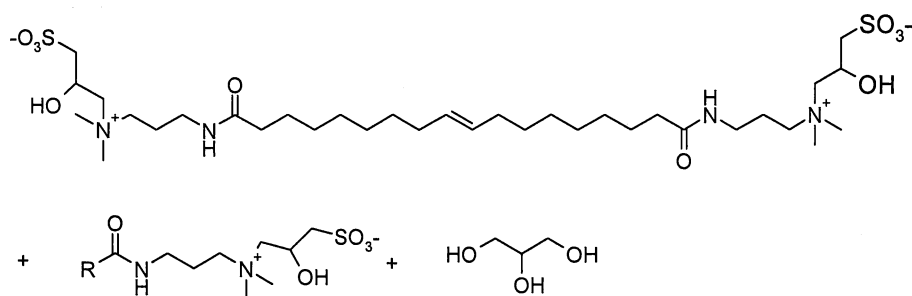
Quy trình được sử dụng để điều chế UTG-0 được tiếp tục thực hiện, chỉ khác là dầu cọ được sử dụng thay cho dầu đậu tương.

Các dẫn xuất của nguyên liệu ban đầu MTG-0

MTG-6: Hỗn hợp MTG DMAPA Betain

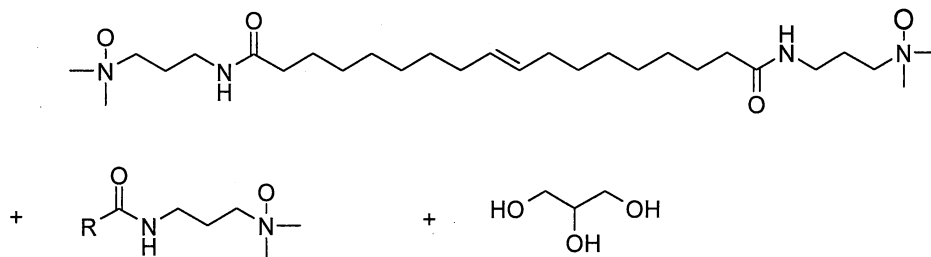


MTG-11: MTG DMAPA Sulfobetain



R= C16, C18 no + chưa no

MTG-12: MTG DMAPA AO

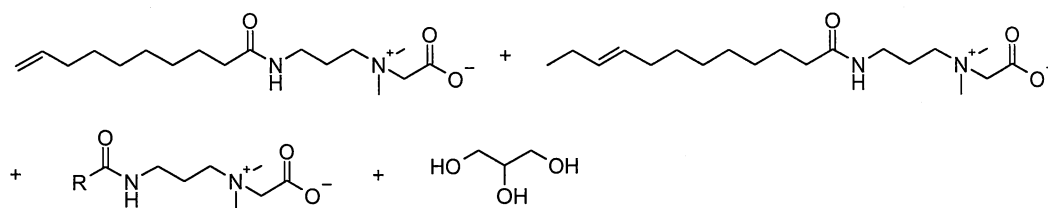


R= C16, C18 no + chưa no

Sử dụng các quy trình tương tự để điều chế các sản phẩm tương ứng bắt đầu từ PMTG-0, UTG-0, và PUTG-0. Sản phẩm từ các triglyxerit cải biến được trình bày tóm tắt trong Bảng 4 dưới đây.

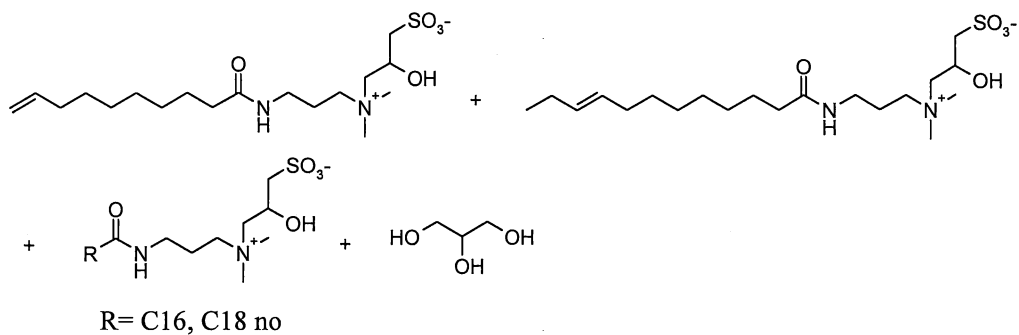
Sản phẩm PMTG này có công thức cấu tạo tương tự với sản phẩm MTG. Sản phẩm PUTG có các cấu trúc như được thể hiện dưới đây, với các sản phẩm UTG có công thức cấu tạo tương tự với các sản phẩm PUTG.

PUTG-6: Hỗn hợp PUTG DMAPA Betain

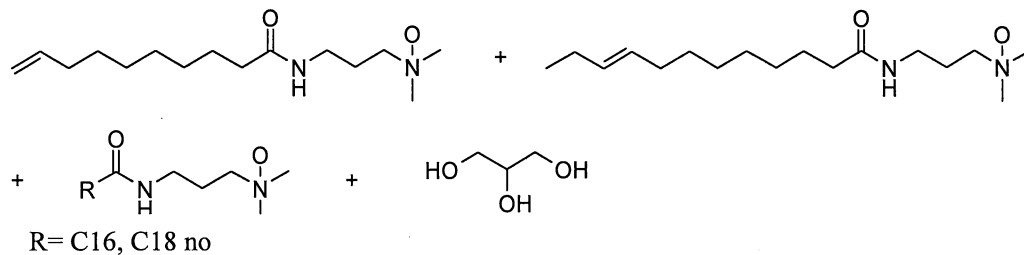


R= C16, C18 no

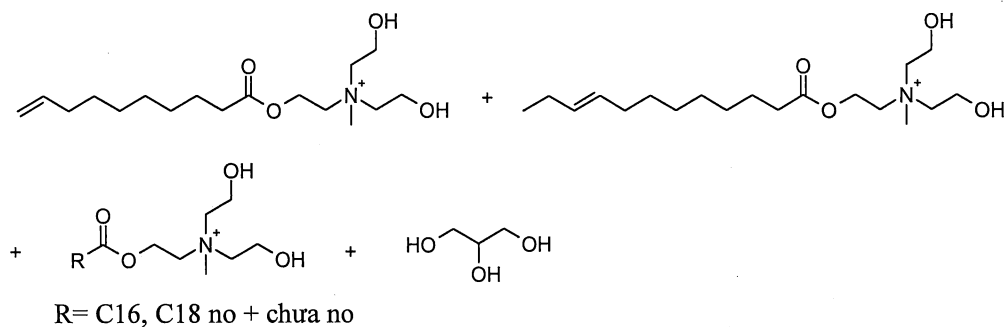
PUTG-11: PUTG DMAPA Sulfobetain



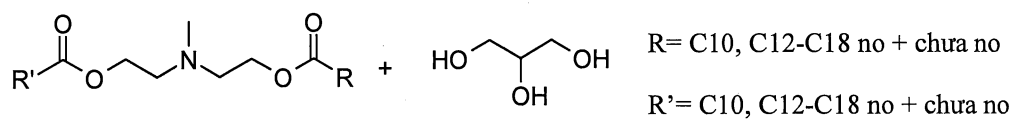
PUTG-12: PUTG DMAPA AO



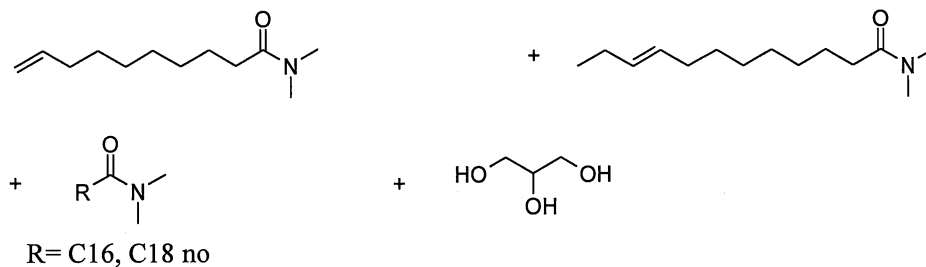
UTG-7: UTG TEA Este (1:1) Quat



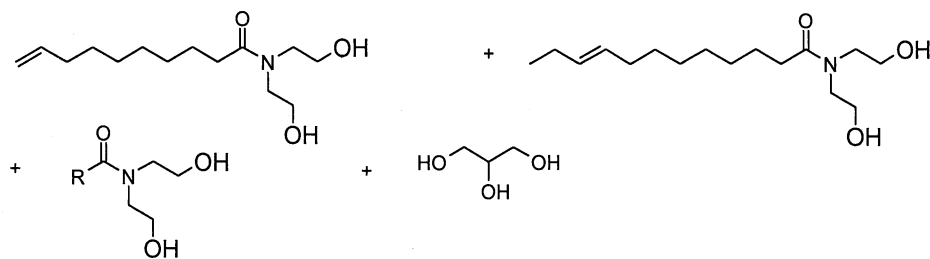
UTG-9: UTG MDEA Este (2:1)



UTG-15: UTG Amit DMA



UTG-16: UTG DEA Amit



Quy trình được sử dụng để điều chế UTG-15 thường được thực hiện tiếp chỉ khác là dietanolamin được sử dụng thay cho dimetylamin.

Bảng 4. Tóm tắt sản phẩm triglyxerit cải biến

	Dầu đậu tương		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	UTG-6	PMTG-6	PUTG-6
DMAPA Sulfobetain	MTG-11	UTG-11	PMTG-11	PUTG-11
DMAPA AO	MTG-12	UTG-12	PMTG-12	PUTG-12
UTG MDEA este (2:1)		UTG-9		
UTG Amit DMA		UTG-15		
UTG DEA amit		UTG-16		
UTG TEA este quat		UTG-7		

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Chế phẩm tẩy dầu mỡ chứa nước

Thử nghiệm này dùng để đánh giá khả năng loại bỏ dầu mỡ bám bẩn khỏi gạch vinyl trắng của sản phẩm làm sạch. Thử nghiệm này được thực hiện tự động và sử dụng thiết bị đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner tiêu chuẩn. Máy quay và đèn kiểm tra được sử dụng để thu hình ảnh sống động của quá trình làm sạch. Máy này sử dụng bọt biển được làm ướt bằng một lượng đã biết của sản phẩm thử nghiệm. Khi máy dùng tấm bọt biển lau tấm gạch bẩn, video ghi nhận kết quả, từ đó có thể được xác định tỷ lệ phần trăm hiệu quả làm sạch. Tổng số 10 lần lau được thực hiện có sử dụng chế phẩm thử nghiệm được pha loãng bằng nước theo tỷ lệ 1:32, và hiệu quả làm sạch được tính toán cho mỗi lần lau từ 1 đến 10 để thu được dữ liệu hiệu quả làm sạch của sản phẩm. Mẫu thử nghiệm này được dùng làm thành phần của các chế phẩm đối chứng khác nhau tùy thuộc vào nó là dạng anion, dạng lưỡng tính, hay dạng không phân ly.

Các mẫu thử nghiệm dạng anion:

Chế phẩm làm sạch đa năng trung tính có thể pha loãng được pha chế từ propylen glycol n-propyl ete (4,0g), butyl carbitol (4,0g), natri xitrat (4,0g), Bio-Soft® EC-690 rượu được etoxy hóa (1,0g, sản phẩm của Stepan), mẫu thử (0,29g nếu nguyên liệu có 100% hoạt tính), và nước đã khử ion (tạo thành 100,0g dung dịch). Mẫu đối chứng của mẫu thử nghiệm anion được thay thế mẫu thử bằng Stepanol WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat, Stepan, 1,0g, độ hoạt động trên danh nghĩa là 30%).

Các mẫu thử nghiệm dạng không phân ly và dạng lưỡng tính:

Chế phẩm làm sạch đa năng trung tính có thể pha loãng được pha chế từ propylen glycol n-propyl ete (4,0g), butyl carbitol (4,0g), natri xitrat (4,0g), Stepanol WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat, 1,0g), mẫu thử nghiệm (0,90g nếu nguyên liệu có 100% hoạt tính), và nước đã khử ion (tạo thành 100,0g dung dịch). Mẫu đối chứng của mẫu thử nghiệm không phân ly/lưỡng tính được thay thế mẫu thử nghiệm bằng Bio-Soft EC690 (rượu được etoxyl hóa, 1,0 g, nguyên liệu có độ hoạt động trên danh nghĩa là 90%).

Thành phần chất bẩn (từ phương pháp Gardner ASTM D4488-95):

Gạch được làm bẩn bằng môi trường hạt (50 mg) và môi trường dầu (5 giọt). Môi trường hạt này bao gồm (theo phần khối lượng) hyperhumus (39), dầu parafin (1), dầu động cơ đã sử dụng (1,5), xi măng Portland (17,7), silic oxit 1 (8), bồ hóng molacca (1,5), sắt oxit (0,3), đất sét đen bandy (18), axit stearic (2), và axit oleic (2). Môi trường dầu bao gồm kerosen (12), dung môi Stoddard (12), dầu parafin (1), dầu động cơ SAE-10 (1), mỡ làm bánh ngọt Crisco®, sản phẩm của J.M. Smucker Co. (1), dầu oliu (3), axit linoleic (3), và squalen (3).

Bảng 5. Chạy kiểm tra đối với thử nghiệm khả năng rửa theo đường thẳng Gardner					
	% hiệu quả làm sạch trung bình sau 2, 4, 6, 8, hoặc 10 lần lau				
	2	4	6	8	10
Đối chứng 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
Đối chứng 2	47,0	57,3	61,0	63,7	65,2
Đối chứng 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Đối chứng 4	52,5	58,2	59,5	60,9	63,3
Đối chứng 5	50,8	59,2	63,9	65,3	67,1
Đối chứng 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0

Đối chứng 7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Đối chứng 8	49,6	55,9	56,8	62,8	64,1
Đối chứng 9	55,5	61,5	66,0	65,9	68,4
Đối chứng 10	60,3	63,5	66,2	65,8	68,7
Đối chứng 11	53,0	61,0	63,6	64,6	66,2
Đối chứng 12	65,6	71,4	75,0	75,3	72,6
Đối chứng 13	67,6	72,6	76,0	76,3	76,5
Đối chứng 14	61,2	65,5	67,7	69,1	69,7
Đối chứng 15	59,7	63,6	64,5	69,5	69,5
Đối chứng 16	50,9	61,5	63,1	64,0	67,7
Đối chứng 17	54,7	63,7	64,6	66,1	69,6
Đối chứng 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Đối chứng 19	60,8	68,0	70,6	71,4	71,5
Đối chứng 20	65,0	70,7	72,2	73,7	74,0
Đối chứng 21	64,6	68,8	70,5	71,2	72,0
Đối chứng 22	51,3	57,7	61,5	64,1	68,0
Đối chứng 23	60,2	64,7	66,7	68,3	68,7
Đối chứng 24	52,8	61,6	63,3	64,9	65,7

Bảng 6. Các mẫu thử nghiệm dạng không phân ly/dạng lưỡng tính: Các ví dụ theo sáng chế								
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	% hiệu quả làm sạch trung bình					Mức độ đánh giá
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	etoxylat có mức EO cao	57,7	64,8	70,2	70,5	71,9	tốt hơn
C10-19	2	DMAPA quat sulfonat	55,2	62,0	65,5	66,9	67,8	tốt hơn
C12-14	1	DETA quat sulfonat	58,0	65,7	68,5	69,0	69,4	tốt hơn
C12-24	3	DMAPA sulfobetain	64,2	70,6	72,3	76,6	80,2	tốt hơn
UTG-11	4	DMAPA sulfobetain	63,3	65,3	69,1	69,9	70,5	tốt hơn
C10-9	5	etoxylat có mức EO trung bình	52,2	55,1	60,9	64,7	64,3	bằng
C10-14	6	DETA quat sulfonat	59,0	65,2	65,6	67,7	67,4	bằng
C10-27	7	DEA amit	53,9	56,0	58,4	62,0	65,2	bằng
C10-39	6	amin oxit	47,4	56,8	60,4	59,8	61,9	bằng
C10-41	6	betain	56,2	63,0	63,1	63,7	64,2	bằng
C10-43	23	sulfobetain	55,5	63,2	66,0	66,5	67,2	bằng
C12-9	8	etoxylat có mức EO	48,8	54,8	59,4	59,8	61,4	bằng

		trung bình						
C12-11	9	etoxylat có mức EO cao	62,5	67,2	70,7	70,1	69,6	bằng
C12-19	9	DMAPA quat sulfonat	55,5	61,7	64,5	66,1	66,6	bằng
C12-31	5	DEA amit	57,3	64,2	67,1	69,0	69,6	bằng
C12-46	23	sulfobetain	56,6	61,2	63,5	64,6	65,3	bằng
C12-49	4	etoxylat có mức EO trung bình	53,1	57,3	59,3	59,4	61,2	bằng
C16-9	11	DMAPA amit	48,0	53,9	60,1	62,2	64,7	bằng
C16-13	19	DMAPA betain	50,7	62,5	63,4	65,3	66,2	bằng
Mix-3	19	TEA este	55,0	61,6	63,3	65,6	66,7	bằng
Mix-5	4	TEA este	60,1	62,0	64,7	66,3	67,1	bằng
Mix-15	18	DMEA este	47,0	60,9	62,8	64,3	65,5	bằng
Mix-18	18	etoxylat có mức EO trung bình	57,8	61,8	62,3	63,4	66,2	bằng
Mix-20	18	etoxylat có mức EOB cao	59,4	63,2	67,3	67,4	69,2	bằng
Mix-23	20	diDETA diquat sulfonat	58,9	68,2	69,0	71,0	71,2	bằng
Mix-32	11	diDMAPA dibetain	49,6	58,1	59,4	62,1	65,5	bằng
C18-36	8	diDMAPA monobetain	50,2	57,3	59,9	65,5	67,8	bằng
Mix-36	11	diDMAPA monobetain	40,1	53,7	58,4	60,4	63,6	bằng
C18-37	8	diDMAPA betain/AO	54,2	60,1	62,4	63,9	66,6	bằng
Mix-37	4	diDMAPA betain/AO	57,4	61,6	62,9	64,6	65,5	bằng
Mix-38	18	diDMAPA betain quat	44,5	57,1	62,4	66,0	67,8	bằng
Mix-42	18	diDEA amit	65,6	66,6	70,8	71,5	73,3	bằng
Mix-48	21	DMAPA betain este	55,3	62,6	63,9	65,7	65,9	bằng
Mix-73	21	DMAPA AO carboxylat	55,6	60,6	61,8	62,9	64,2	bằng
PUTG-11	7	DMAPA sulfobetain	53,9	60,5	62,2	66,4	67,1	bằng
MTG-6	10	DMAPA betain	62,8	66,7	68,7	70,2	72,7	bằng
MTG-11	7	DMAPA sulfobetain	49,9	54,5	54,7	58,8	61,2	bằng
UTG-6	11	DMAPA betain	51,9	60,1	61,9	62,8	63,3	bằng
UTG-7	4	TEA este quat	59,5	62,7	63,7	66,0	66,4	bằng
UTG-12	4	DMAPA amin oxit	43,3	51,2	54,3	55,0	57,4	bằng

Bảng 7. Các mẫu thử dạng không phân ly/dạng lưỡng tính: Các ví dụ so sánh								
			% hiệu quả làm sạch trung bình					
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	2	4	6	8	10	Mức độ đánh giá
C10-20	10	DMAPA amin oxit	59,0	61,7	62,2	61,8	63,9	thấp hơn
C10-22	12	DMAPA betain	57,3	63,9	66,6	68,8	72,2	thấp hơn
C10-24	13	DMAPA sulfobetain	53,7	56,0	63,2	65,3	64,4	thấp hơn
C12-20	3	DMAPA amin oxit	30,2	35,9	39,1	42,7	46,1	thấp hơn

C12-22	13	DMAPA betain	47,5	55,2	58,1	61,6	66,4	thấp hơn
C12-28	14	amin oxit	27,7	38,6	42,7	46,7	47,9	thấp hơn
C12-40	14	betain	36,9	43,8	49,9	50,6	52,9	thấp hơn
C12-47	4	etoxylat có mức EO trung bình	40,5	44,7	45,2	46,0	46,2	thấp hơn
C12-48	4	etoxylat có mức EO trung bình	38,7	47,0	48,1	48,1	48,3	thấp hơn
C16-8	11	etoxylat có mức EO trung bình	34,9	40,3	42,0	42,8	43,3	thấp hơn
C16-16	20	betain	58,1	60,4	62,2	62,9	63,4	thấp hơn
C18-29	15	diMAPA amin oxit	38,5	42,8	49,9	51,0	51,4	thấp hơn
Mix-29	22	diMAPA amin oxit	41,6	49,7	51,6	53,5	56,6	thấp hơn
C18-31	15	diMAPA disulfobetain	45,2	50,1	52,3	53,3	53,3	thấp hơn
Mix-31	22	diMAPA disulfobetain	45,6	53,8	57,5	59,2	59,6	thấp hơn
C18-32	15	diMAPA dibetain	48,9	56,9	58,9	60,3	61,9	thấp hơn
C18-35	15	diMAPA quat AO	39,0	48,4	52,4	55,2	57,4	thấp hơn
Mix-35	11	diMAPA quat AO	36,0	43,0	49,2	52,0	56,2	thấp hơn
C18-38	17	diMAPA quat betain	34,4	46,4	52,5	57,7	59,4	thấp hơn
Mix-46	21	este DMAPA AO	38,0	49,9	53,0	54,2	57,0	thấp hơn
Mix-70	21	MAPA carboxylat	42,2	53,4	55,8	56,2	57,6	thấp hơn
Mix-78	20	DMA Amit carboxylat	58,4	60,4	60,7	62,0	61,6	thấp hơn
PMTG-6	3	MAPA betain	51,7	55,8	56,6	57,6	60,0	thấp hơn
PMTG-11	3	MAPA sulfobetain	49,0	52,1	55,4	61,7	62,1	thấp hơn
PMTG-12	3	MAPA amin oxit	34,8	40,3	44,4	48,0	49,8	thấp hơn
PUTG-6	3	MAPA betain	44,4	50,5	52,9	55,9	57,0	thấp hơn
PUTG-12	7	MAPA amin oxit	42,7	46,4	48,0	53,0	56,0	thấp hơn
MTG-12	7	MAPA amin oxit	42,7	47,6	51,9	54,5	56,1	thấp hơn

Như kết quả được thể hiện trong các bảng 6 và 7, rõ ràng là không dễ dàng để dự đoán các nhóm hợp chất nào mà ít nhất là sẽ tạo ra hiệu quả làm sạch tốt khi được thử nghiệm dưới dung môi dạng không phân ly hoặc dạng lưỡng tính trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner. Ví dụ, C12-24, MAPA sulfobetain có hiệu quả làm sạch tốt hơn, nhưng các sulfobetain MAPA khác (C10-24 và PMTG-11) có hiệu quả làm sạch kém hơn trong thử nghiệm này. C10-22, mặc dù có hiệu quả làm sạch bằng với đối

chứng trong bước cuối cùng, nhưng có hiệu quả làm sạch thấp hơn qua 6 lần lau đầu tiên, chính vì thế được xem là có hiệu quả làm sạch thấp hơn.

Bảng 8. Các mẫu thử nghiệm dạng anion: Các ví dụ của sáng chế								
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	% hiệu quả làm sạch trung bình					Mức độ đánh giá
			2	4	6	8	10	
C10-33	1	sulfo-estolit	52,6	58,8	67,6	69,2	69,9	tốt hơn
C12-23	2	DMAPA betain sulfonat	55,7	61,5	64,8	67,4	70,1	tốt hơn
C10-1	10	sulfonat	61,8	65,6	68,0	68,7	70,5	bằng
C10-10	16	etox sulfonat có mức EO trung bình	49,9	57,5	59,7	61,0	62,6	bằng
C10-21	3	DMAPA AO sulfonat	51,1	56,4	57,4	63,3	65,9	bằng
C10-26	3	Amit DMA sulfonat	53,2	57,0	61,7	65,4	66,9	bằng
C10-29	16	etox sulfonat có mức EO thấp	54,4	61,6	63,1	65,6	67,9	bằng
C10-30	6	etox sulfonat có mức EO cao	58,8	63,6	68,3	68,8	70,6	bằng
C10-34	3	sulfo-estolit	50,9	54,0	58,5	60,5	64,6	bằng
C10-35	5	sulfo-estolit	56,0	63,1	66,5	68,0	71,0	bằng
C10-37	16	DMA Amit sulfonat	56,1	59,6	66,0	67,9	69,1	bằng
C12-1	16	sulfonat	52,6	60,9	62,6	65,5	68,0	bằng
C12-10	6	etox sulfonat có mức EO trung bình	57,1	61,2	66,6	66,0	66,8	bằng
C12-21	11	DMAPA AO sulfonat	58,2	63,9	63,7	64,2	65,3	bằng
C12-34	8	sulfo-estolit	52,2	59,4	61,3	63,8	65,3	bằng
C12-35	9	sulfo-estolit	57,1	64,8	68,2	70,5	72,5	bằng
C12-36	9	sulfo-estolit	58,2	62,0	68,0	70,9	72,2	bằng
C12-37	9	sulfo-estolit	56,3	65,8	68,3	71,1	72,3	bằng
C12-42	11	DMAPA sulfonat	54,5	60,2	61,5	63,5	65,3	bằng
C12-43	24	sulfo-estolit	57,8	62,6	64,3	64,9	66,2	bằng
C12-44	24	sulfo-estolit	58,6	62,9	64,4	65,6	67,0	bằng
C16-1	20	sulfonat	62,7	69,2	69,4	70,2	70,2	bằng
C16-12	20	DMAPA AO sulfonat	65,7	69,7	70,3	71,0	71,0	bằng
C18-1	15	sulfonat	52,7	59,2	59,6	62,1	64,0	bằng
C18-28	17	DMAPA diquat sulfonat	52,2	61,1	64,3	67,6	69,2	bằng
C18-30	17	diMAPA AO sulfonat	55,3	59,2	64,1	65,9	66,2	bằng
C18-33	17	DMAPA dibetain sulfonat	58,7	63,3	66,2	67,6	68,1	bằng
Mix-61	21	etox sulfonat có mức EO thấp	58,8	62,5	64,8	65,0	65,5	bằng
C18-63	17	sulfo-estolit	52,4	55,3	64,2	66,0	66,9	bằng
C18-64	17	sulfo-estolit	52,2	62,0	64,6	65,6	67,0	bằng
C18-68	17	diMAPA sulfonat	53,9	63,3	66,8	67,6	70,0	bằng

Bảng 9. Các mẫu thử nghiệm dạng anion: Các ví dụ so sánh								
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	% hiệu quả làm sạch trung bình					Mức độ đánh giá
			2	4	6	8	10	
C10-23	13	DMAPA betain sulfonat	56,1	59,7	61,3	64,8	68,0	thấp hơn
C10-32	13	sulfo-estolit	54,2	60,4	63,5	67,0	67,2	thấp hơn
C12-29	14	DMA Amit sulfonat	50,0	53,4	56,2	58,5	59,4	thấp hơn
C12-32	14	etox sulfonat có mức EO cao	42,3	49,9	51,5	53,2	53,5	thấp hơn
C12-33	14	etox sulfonat có mức EO	46,9	55,3	57,1	58,4	59,5	thấp hơn

		thấp						
C16-11	11	DMAPA sulfonat	28,8	32,7	34,9	37,1	37,2	thấp hơn

Theo các kết quả được nêu trong các bảng 8 và 9, rõ ràng là không dễ dàng dự đoán các nhóm hợp chất sẽ tạo ra ít nhất là hiệu quả làm sạch tốt khi được thử nghiệm làm dung môi dạng anion trong thử nghiệm đánh giá khả năng rửa theo đường thẳng Gardner. Ví dụ, C10-30, etoxylat sulfonat có mức EO cao được đánh giá là có hiệu quả làm sạch tốt, nhưng C12-32, etoxylat sulfonat có mức EO cao khác lại thể hiện là có hiệu quả làm sạch kém trong thử nghiệm này. Tương tự, amit sulfonat DMA C10-37 được đánh giá là có hiệu quả làm sạch tốt, nhưng amit sulfonat DMA C12-29 lại có hiệu quả làm sạch thấp hơn.

Chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp

Thử nghiệm này xác định khả năng làm sạch dầu mỡ bám bản khỏi gạch vinyl trắng của dung môi. Chất bản được sử dụng giống như chất bản được sử dụng trong phương pháp Gardner ASTM D4488-95 A5, chỉ được đưa lên gạch bằng bàn chải. Thử nghiệm này bao gồm bước nhỏ giọt dung môi thử nghiệm lên gạch bản, đợi 10 giây (các mẫu nguyên chất), hoặc 30 giây (mẫu pha loãng), sau đó bổ sung giọt thứ hai liền kề với giọt thứ nhất, đợi trong thời gian quy định, bổ sung giọt thứ ba, v.v.. Sau ít phút, dùng nhỏ giọt và gạch được rửa, được chụp ảnh, và đánh giá hiệu quả làm sạch so với mẫu đối chứng nguyên chất, và trong chế phẩm được pha loãng.

Các mẫu nguyên chất được thử nghiệm so với Steposol[®] M8-10, hỗn hợp của N,N-dimethylcapramit và N,N-dimethylcaprylamit, sản phẩm của Stepan.

Các mẫu pha loãng được pha chế từ các thành phần hoạt tính cần thử (5,0g), Ammonyx[®] LMDO (lauramidopropylamin oxit, sản phẩm của Stepan, 10,0g), và nước đã khử ion (tạo thành lượng đến 100g). Mẫu đối chứng của mẫu được pha loãng thay thế các thành phần hoạt tính thử nghiệm bằng Steposol M8-10 (5,0g).

Kết quả được thể hiện trong Bảng 10. Amit C10-C12 được tạo ra từ quá trình chuyển vị đầu đầu tương có hiệu quả làm sạch tốt hơn tất cả các nguyên liệu thử nghiệm khác khi được sử dụng làm dung môi tẩy dầu mỡ.

Theo các kết quả trong Bảng 10, rõ ràng là không dễ dự đoán các nhóm hợp chất sẽ tạo ra hiệu quả làm sạch tốt hơn khi được thử nghiệm làm chế phẩm tẩy dầu mỡ gốc dung môi. Ví dụ, C10-25, DMA amit được đánh giá là có hiệu quả làm sạch tốt hơn, nhưng amit

DMAPA C10-17 và C12-17 và amit DEA hoặc amit gốc DMA khác, bao gồm UTG-15 và UTG-16, có hiệu quả làm sạch kém hơn trong thử nghiệm này.

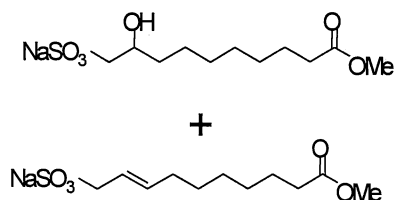
Bảng 10. Hiệu quả làm dung môi trong chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp			
Mẫu	Nhóm thành phần	Nguyên chất	Pha loãng
Các ví dụ của sáng chế			
C10-25	Amit DMA	tốt hơn	tốt hơn
C12-25	Amit DMA	bằng	tốt hơn
Các ví dụ so sánh			
C10-0	metyl este chưa no	thấp hơn	thấp hơn
C10-6	DMEA este	thấp hơn	thấp hơn
C10-8	etoxylat có mức EO thấp	thấp hơn	thấp hơn
C10-17	DMAPA Amit	thấp hơn	thấp hơn
C10-38	amin	thấp hơn	thấp hơn
C12-0	metyl este chưa no	thấp hơn	thấp hơn
C12-4	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
C12-6	DMEA este	thấp hơn	thấp hơn
C12-8	Etoxylat có mức EO thấp	thấp hơn	thấp hơn
C12-17	DMAPA amit	thấp hơn	thấp hơn
C12-26	amin	thấp hơn	thấp hơn
C12-39	axit béo	thấp hơn	thấp hơn
C16-0	metyl este chưa no	thấp hơn	thấp hơn
C16-4	TEA este	thấp hơn	thấp hơn
C16-6	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
C16-14	DMA amit	thấp hơn	thấp hơn
C16-15	amin	thấp hơn	thấp hơn
Mix-2	IPA este	thấp hơn	thấp hơn
C18-9	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
Mix-9	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
Mix-11	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
Mix-13	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
Mix-17	etoxylat có mức EO thấp	thấp hơn	thấp hơn
Mix-59	DMA este	thấp hơn	thấp hơn
UTG-9	MDEA este	thấp hơn	thấp hơn
UTG-15	DMA amit	thấp hơn	thấp hơn
UTG-16	DEA amit	thấp hơn	thấp hơn

Các ví dụ trên đây chỉ có ý nghĩa minh họa. Yêu cầu bảo hộ dưới đây sẽ xác định phạm vi bảo hộ của sáng chế.

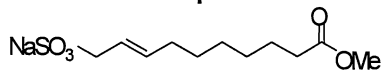
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa 0,1 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất hoạt động bề mặt anion thu được từ quá trình chuyển vị được chọn từ nhóm bao gồm:

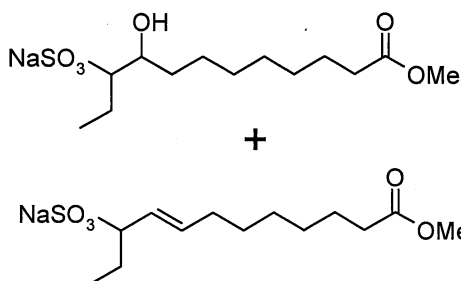
(a) sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



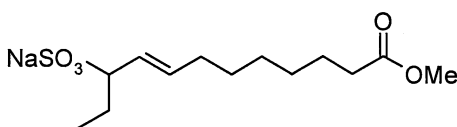
+



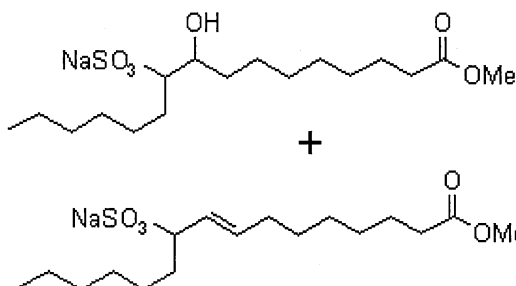
hoặc



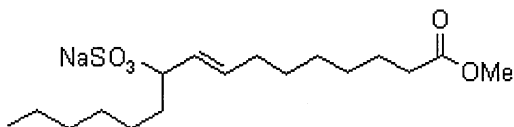
+



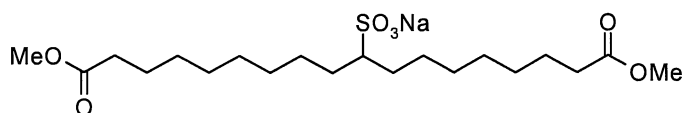
hoặc



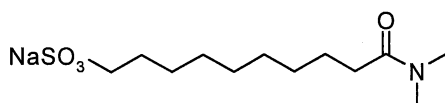
+



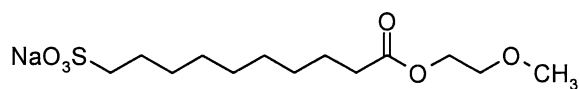
hoặc



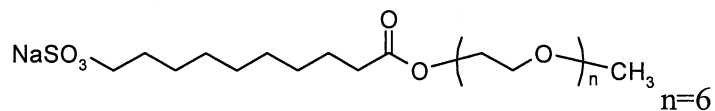
(b) amit sulfonat C_{10} có công thức cấu tạo sau đây:



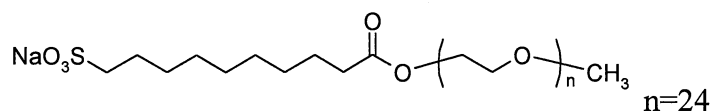
(c) alkoxyfat của este C_{10} béo được sulfonat hóa có công thức cấu tạo sau đây:



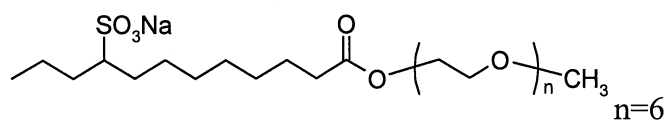
hoặc



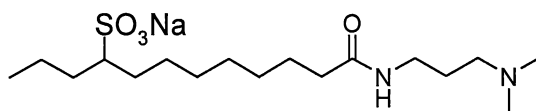
hoặc



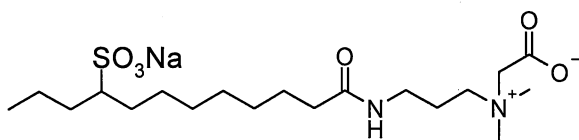
(d) alkoxyfat của este C_{12} béo có mức EO trung bình được sulfonat hóa có công thức cấu tạo sau đây:



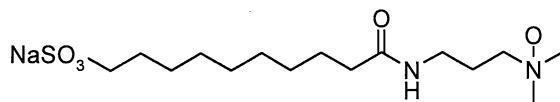
(e) amidoamin sulfonat C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



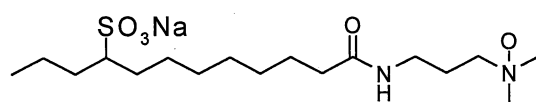
(f) amidoamin betain sulfonat C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



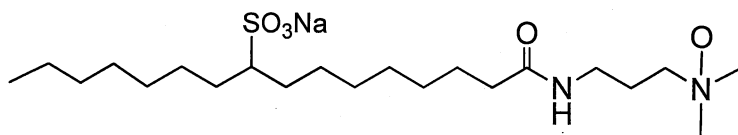
(g) amidoamin oxit sulfonat C_{10} , C_{12} , C_{16} , hoặc C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



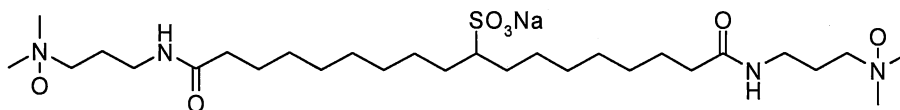
hoặc



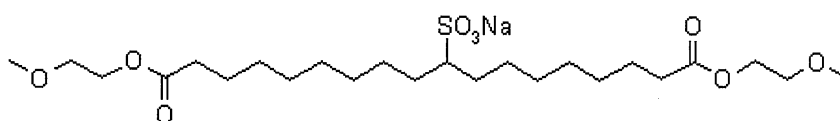
hoặc



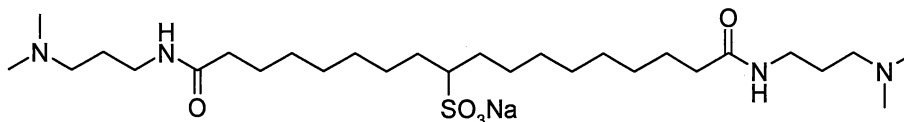
hoặc



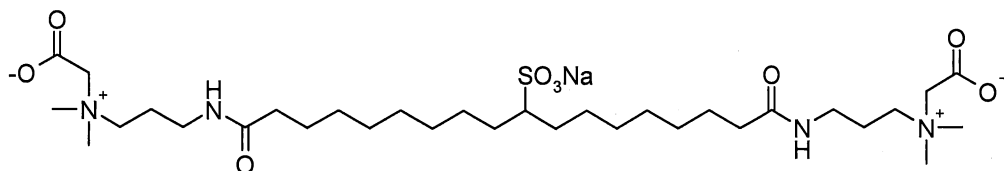
(h) alkoxyat của este C_{18} béo có mức EO thấp được sulfonat hóa có công thức cấu tạo sau đây:



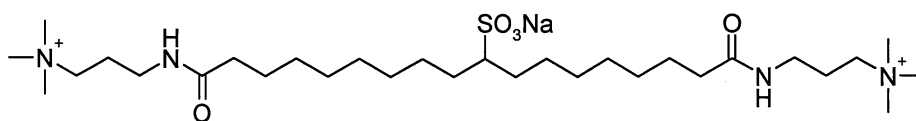
(i) diamidoamin sulfonat C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



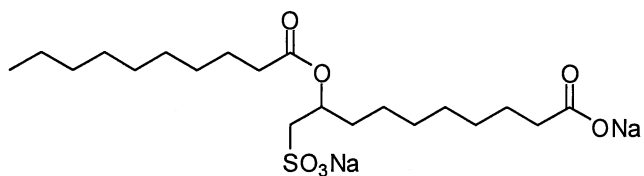
(j) amidoamin dibetain sulfonat C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



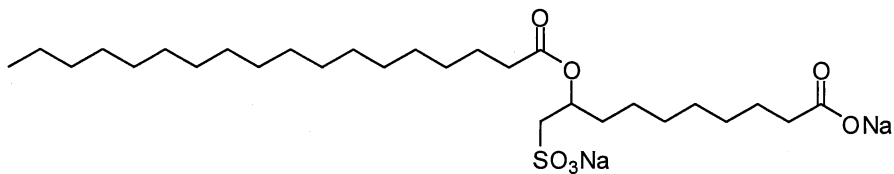
(k) amidoamin diquat sulfonat C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



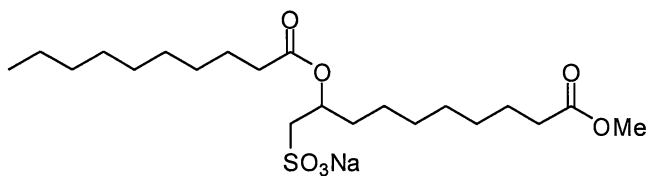
(l) sulfo-estolit của axit C_{10} béo không no và axit C_{10} hoặc C_{18} béo no có công thức cấu tạo sau đây:



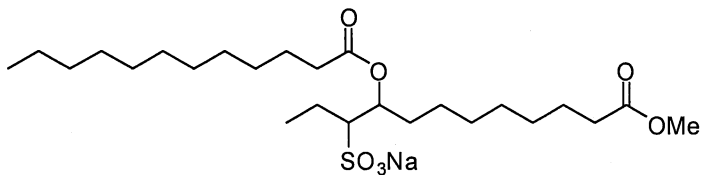
hoặc



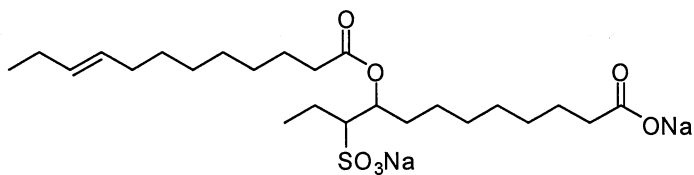
(m) sulfo-estolit của este C_{10} hoặc C_{12} béo không no và axit C_{10} hoặc C_{12} béo no có công thức cấu tạo sau đây:



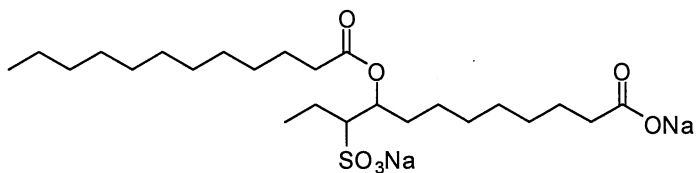
hoặc



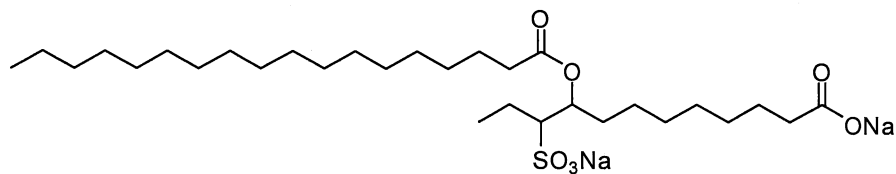
(n) sulfo-estolit của axit C_{12} béo không no có công thức cấu tạo sau đây:



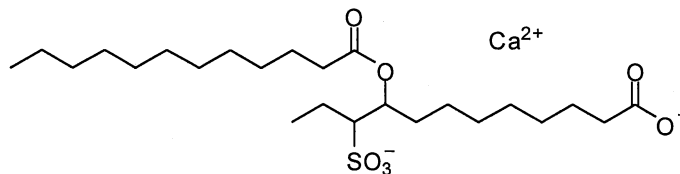
(o) sulfo-estolit của axit C_{12} béo không no và axit C_{12} hoặc C_{18} béo no có công thức cấu tạo sau đây:



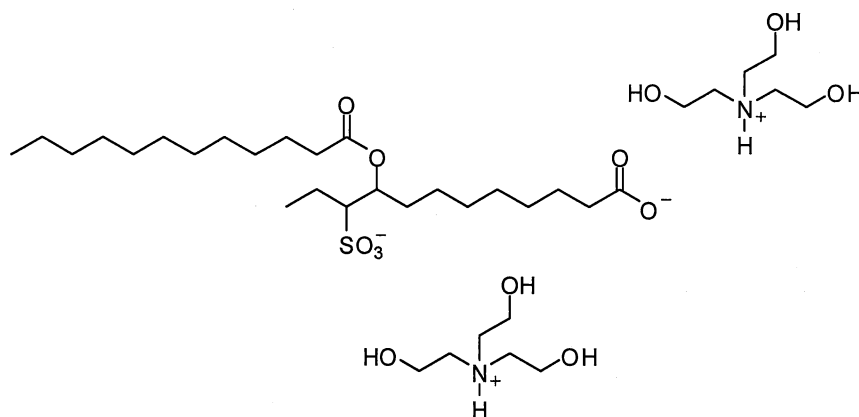
hoặc



hoặc

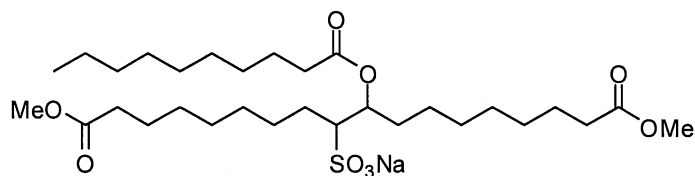


hoặc



và

(p) sulfo-estolit của este diaxit C_{18} và axit C_{10} béo có công thức cấu tạo sau đây:



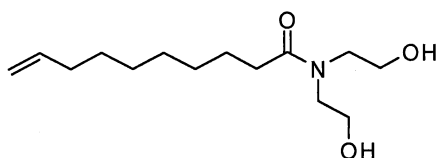
2. Chế phẩm làm sạch theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa 0,1 đến 10% khối lượng chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính.
3. Chế phẩm làm sạch theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được tạo ra từ chất phản ứng este hoặc axit có ít nhất 1 mol% *trans*- Δ^9 không no.
4. Chế phẩm làm sạch theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa 50 đến 99% khối lượng nước.

5. Chế phẩm làm sạch theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa 0,5 đến 20% khối lượng dung môi hữu cơ.

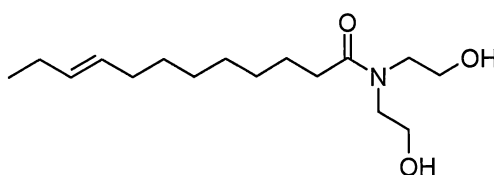
6. Chế phẩm làm sạch theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất tăng cường hiệu quả làm sạch, chất đệm, chất mài mòn, chất điện ly, chất tẩy trắng, hương liệu, chất nhuộm màu, chất kiểm soát việc tạo bọt, chất chống vi sinh vật, chất làm đặc, chất màu, chất tăng độ bóng, enzym, chất tẩy rửa, chất hoạt động bề mặt, đồng dung môi, chất phân tán, polyme, silicon, và chất làm tăng độ tan.

7. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa 0,1 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất hoạt động bề mặt không phân ly hoặc lưỡng tính thu được từ quá trình chuyển vị được chọn từ nhóm bao gồm:

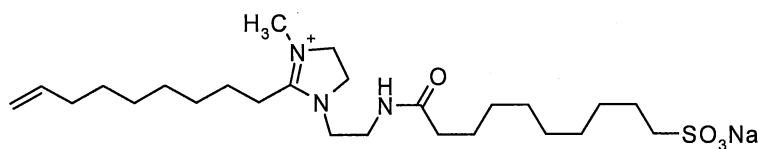
(a) amit C_{10} hoặc C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



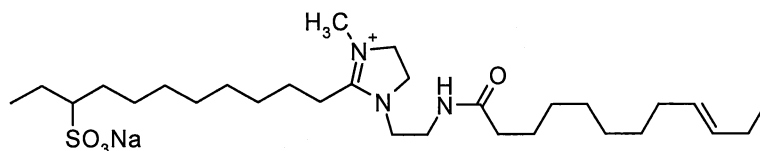
hoặc



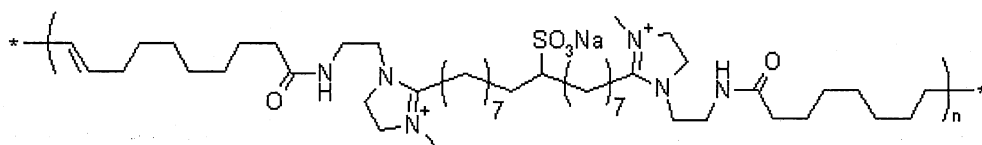
(b) imidazolin quat sulfonat C_{10} , C_{12} , hoặc C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



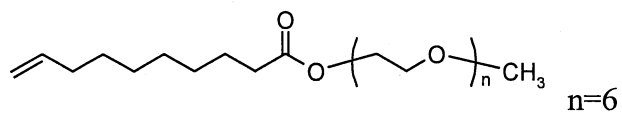
hoặc



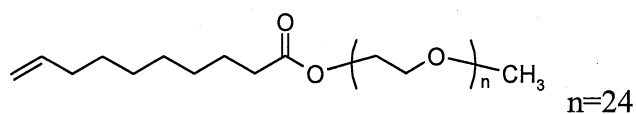
hoặc



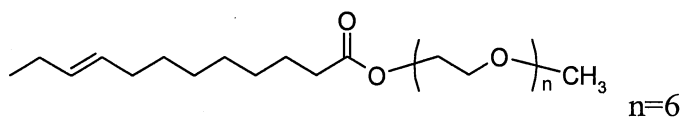
(c) alkoxyfat của este C_{10} hoặc C_{12} béo có mức EO trung bình hoặc cao có công thức cấu tạo sau đây:



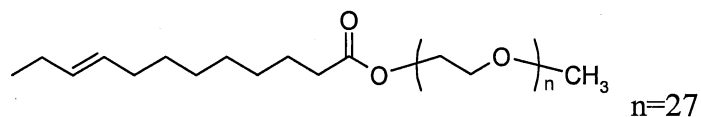
hoặc



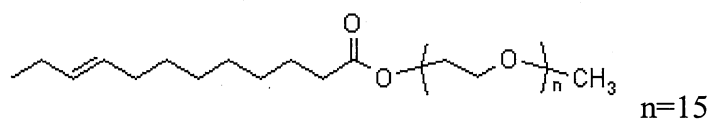
hoặc



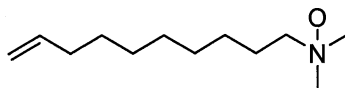
hoặc



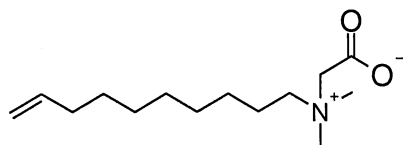
hoặc



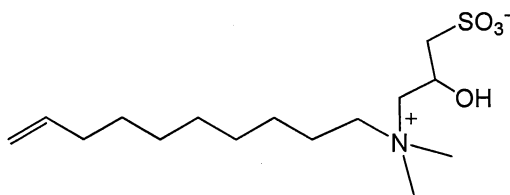
(d) amin oxit C_{10} có công thức cấu tạo sau đây:



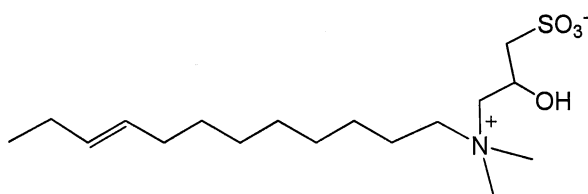
(e) betain C_{10} có công thức cấu tạo sau đây:



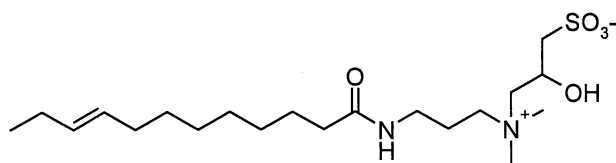
(f) sulfobetain C_{10} và C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



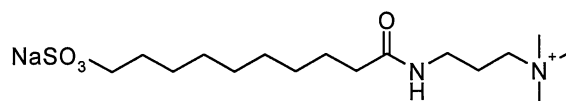
hoặc



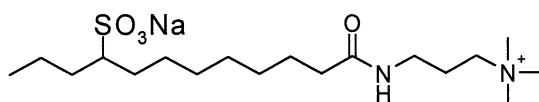
(g) amidoamin sulfobetain C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



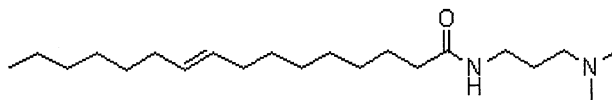
(h) amidoamin quat sulfonat C_{10} hoặc C_{12} có công thức cấu tạo sau đây:



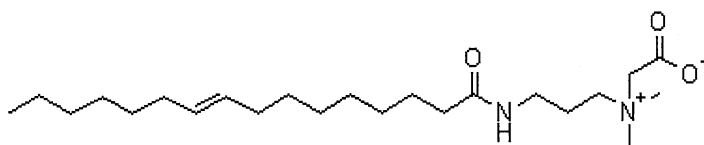
hoặc



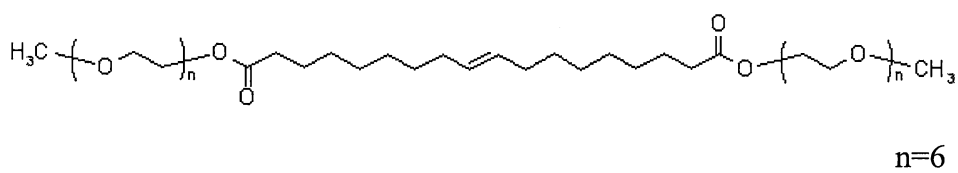
(i) amidoamin C_{16} có công thức cấu tạo sau đây:



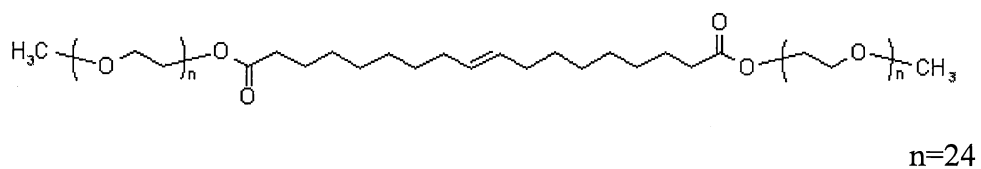
(j) amidoamin betain C_{16} có công thức cấu tạo sau đây:



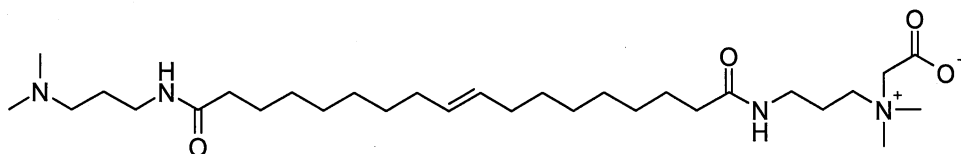
(k) etoxylat C₁₈ có mức EO trung bình hoặc cao có công thức cấu tạo sau đây:



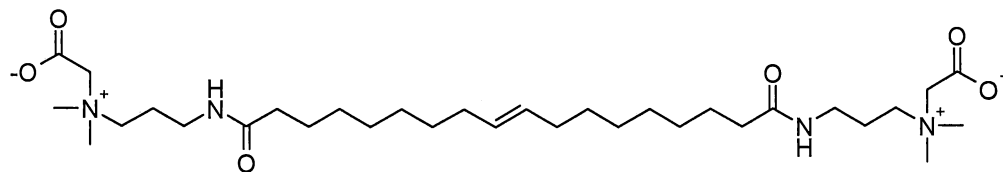
hoặc



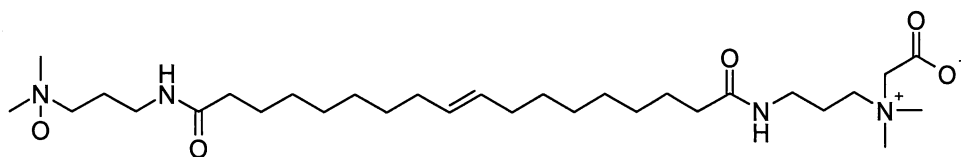
(l) amidoamin monobetain C₁₈ có công thức cấu tạo sau đây:



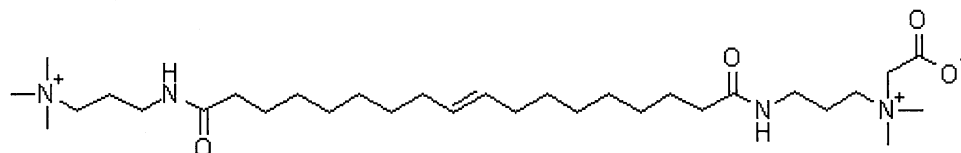
(m) amidoamin dibetain C₁₈ có công thức cấu tạo sau đây:



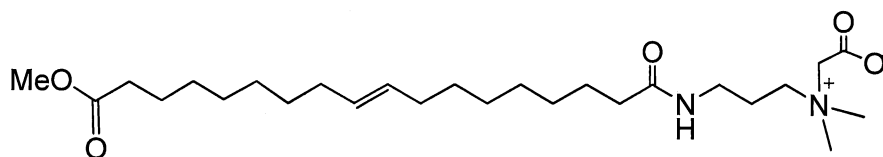
(n) amidoamin monobetain oxit C₁₈ có công thức cấu tạo sau đây:



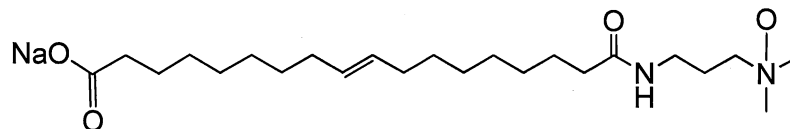
(o) amidoamin monobetain quat C₁₈ có công thức cấu tạo sau đây:



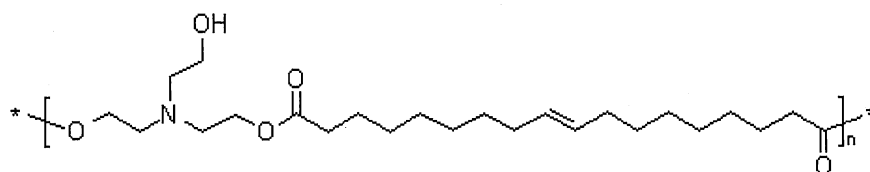
(p) amidoamin monobetain este C₁₈ có công thức cấu tạo sau đây:



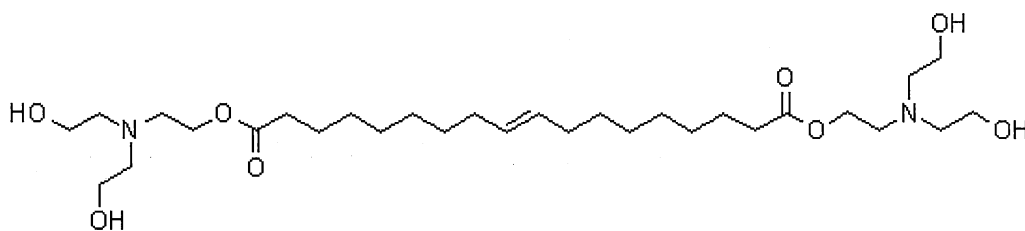
(q) amidoamin oxit carboxylat C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



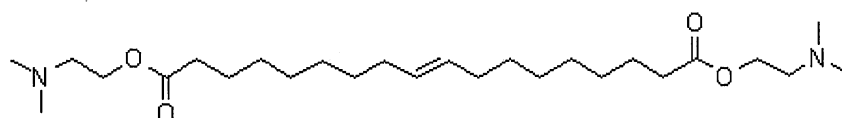
(r) esteamin C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



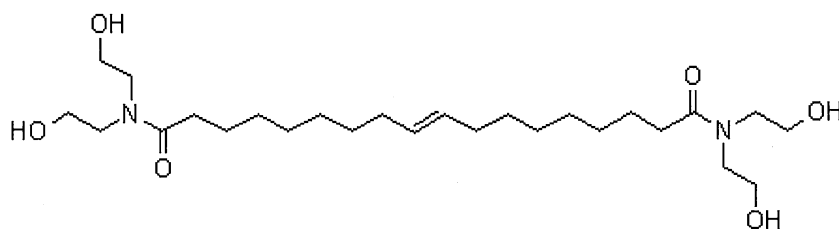
hoặc



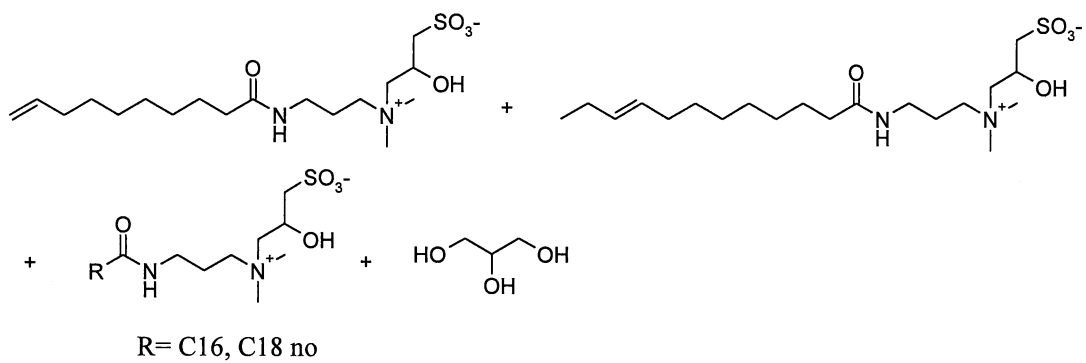
hoặc



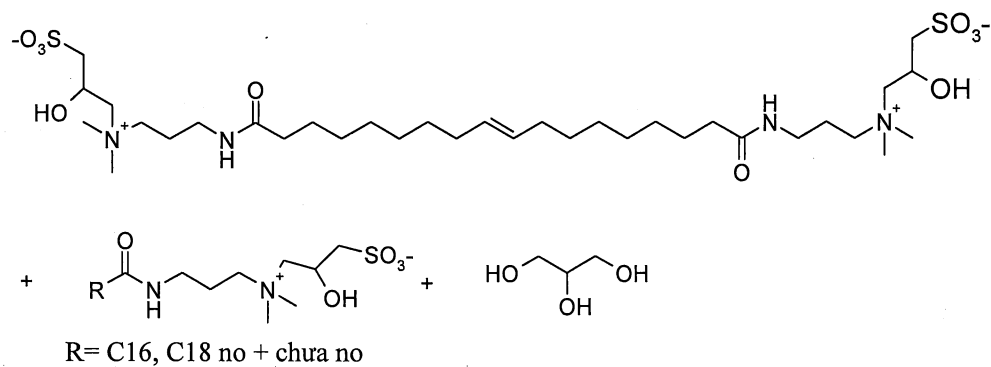
(s) diamit C_{18} có công thức cấu tạo sau đây:



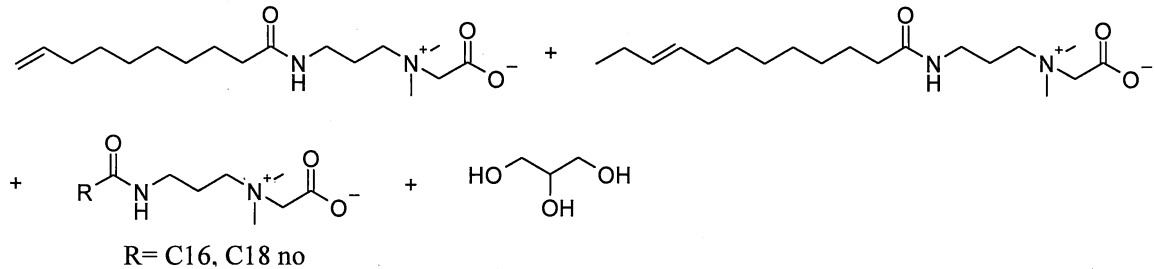
(t) amidoamin sulfobetain được tạo ra từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo hoặc từ dầu đậu nành tự chuyển vị có công thức cấu tạo sau đây:



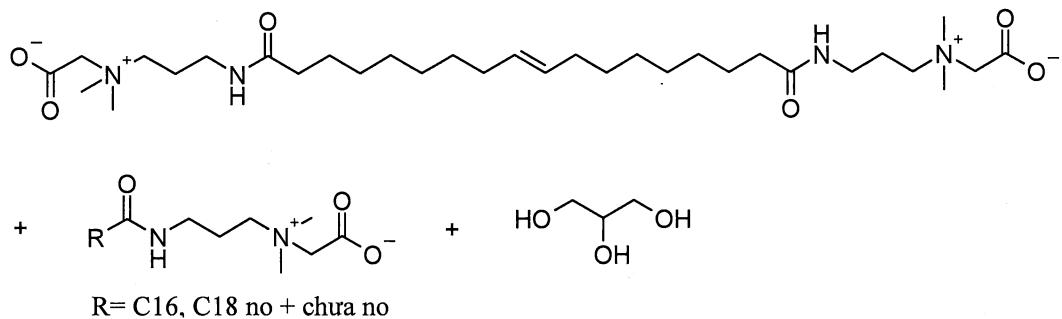
hoặc



(u) amidoamin betain được tạo ra từ dầu đậu nành chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị có công thức cấu tạo sau đây:

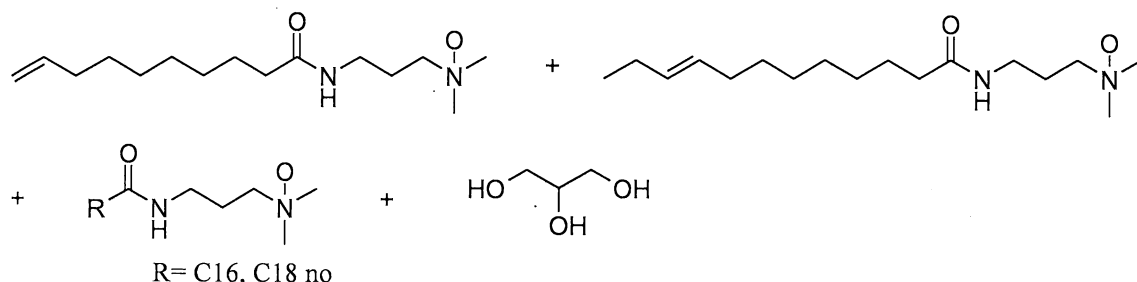


hoặc

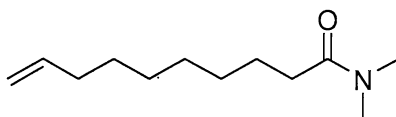


và

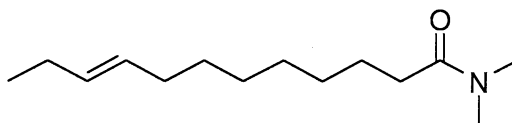
(v) amidoamin oxit được tạo ra từ dầu đậu nành chuyển vị chéo có công thức cấu tạo sau đây:



8. Chế phẩm làm sạch theo điểm 7, trong đó chế phẩm này còn chứa chất hoạt động bề mặt anion với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng.
9. Chế phẩm làm sạch theo điểm 7, trong đó chế phẩm này còn chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 99% khối lượng.
10. Chế phẩm làm sạch theo điểm 7, trong đó chế phẩm này còn chứa dung môi hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20% khối lượng.
11. Chế phẩm tẩy dầu mỡ công nghiệp chứa ít nhất một dung môi thu được từ quá trình chuyển vị được chọn từ nhóm bao gồm amit C₁₀ hoặc C₁₂ có công thức cấu tạo sau đây:



hoặc



12. Chế phẩm tẩy dầu mỡ theo điểm 11, trong đó chế phẩm này chứa amit C₁₀ hoặc C₁₂ với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 20% khối lượng, oxit của amin béo với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 25% khối lượng, và nước với lượng nằm trong khoảng từ 55 đến 95% khối lượng.
13. Chế phẩm tẩy dầu mỡ theo điểm 11, trong đó chế phẩm này còn chứa một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất tăng cường hiệu quả làm sạch, chất đệm, chất

mòn, chất điện ly, chất tẩy trắng, hương liệu, chất nhuộm màu, chất kiểm soát việc tạo bọt, chất chống vi sinh vật, chất làm đặc, chất màu, chất tăng độ bóng, enzym, chất tẩy rửa, chất hoạt động bề mặt, đồng dung môi, chất phân tán, polyme, silicon, và chất làm tăng độ tan.