



(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) 
1-0021377

(51)⁷ **C10L 1/18**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-01338 | (22) | 25.10.2011 | | |
| (86) | PCT/US2011/057595 | 25.10.2011 | (87) | WO2012/061092 | 10.05.2012 |
| (30) | 61/406,547 | 25.10.2010 | US | | |
| | 61/406,570 | 25.10.2010 | US | | |
| | 61/406,556 | 25.10.2010 | US | | |
| (45) | 25.07.2019 | 376 | (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), ALONSO, Marcos (US), BERNHARDT, Randal, J (US),
BROWN, Aaron (US), BUCHEK, Kelly (US), GANGULY-MINK, Sangeeta (IN),
HOLLAND, Brian (US), MALEC, Andrew, D. (US), MASTERS, Ronald, A. (US),
MURPHY, Dennis, S. (US), SKELTON, Patti (US), SOOK, Brian (US), WIESTER,
Michael (US), WOLFE, Patrick, Shane (US) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.) | | | | |
-

(54) **ESTE BÉO ĐƯỢC ALKOXYL HÓA VÀ DẪN XUẤT THU ĐƯỢC TỪ QUÁ TRÌNH CHUYỂN VỊ DẦU TỰ NHIÊN VÀ CÁC CHẾ PHẨM CHỨA CHÚNG**

(57) Sáng chế đề xuất este béo được alkoxy hóa. Theo một khía cạnh, este béo được alkoxy hóa này chứa sản phẩm phản ứng của axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng với một hoặc nhiều alkylen oxit với sự có mặt của chất xúc tác chèn để tạo ra este béo được alkoxy hóa. Theo khía cạnh khác, axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của nó được cho phản ứng với glycol ete hoặc alkoxyolat của glycol ete, tùy ý với sự có mặt của chất xúc tác este hóa hoặc trao đổi este, để tạo ra este béo được alkoxy hóa. Theo khía cạnh khác, axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị hoặc axit octadecen-1,18-dioic được cho phản ứng với một hoặc nhiều alkylen oxit để tạo ra alkoxyolat của axit béo, sau đó ete hóa alkoxyolat của axit béo.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất mà có nguồn gốc từ nguồn có thể tái tạo, đặc biệt là các dầu tự nhiên và các sản phẩm chuyển vị của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Este béo được alkoxy hóa thường được sản xuất bằng cách chèn một hoặc nhiều đơn vị alkylen oxit, thường là etylen oxit (EO), giữa oxy và phần CH_3 của nhóm metoxy của metyl este bằng cách sử dụng chất xúc tác oxit hỗn hợp, thường là oxit chứa magie (xem, ví dụ patent Mỹ số US 5.817.844, 6.184.400, và 6.504.061). Chúng cũng có thể thu được bằng cách este hóa các axit béo (hoặc trao đổi este các este béo của các rượu bậc thấp) với các rượu được alkoxy hóa. Trong các phương pháp khác, este béo được alkoxy hóa có thể thu được bằng cách alkoxy hóa các axit béo với các alkylen oxit, sau đó este hóa nhóm hydroxyl đầu cuối.

Các đặc tính của este béo được alkoxy hóa sẽ phụ thuộc vào bản chất của metyl este béo ban đầu hoặc axit béo và tỷ lệ, loại, và sự phân bố của các nhóm oxyalkylen. Este béo được alkoxy hóa có giá trị làm các chất hoạt động bề mặt không ion và các chất phụ gia cho nhiều ứng dụng sử dụng cuối, bao gồm, ví dụ các ứng dụng nông nghiệp (xem patent Mỹ số US 6.068.849 và công bố patent đơn Mỹ số US 2007/0032382 và 2008/0175930), các chất làm sạch bề mặt cứng (patent Mỹ số US 7.270.131 và 5.386.045), các chất tăng cường tẩy rửa (patent Mỹ số US 7.098.175), và các ứng dụng tẩy rửa khác (patent Mỹ số US 6.303.564, 6.395.694, và 5.753.606).

Các axit hoặc các este béo được sử dụng để điều chế este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất thường thu được bằng cách thủy phân hoặc trao đổi este các triglycerit, mà thường là các chất béo có nguồn gốc từ động vật hoặc thực vật. Do đó, phần béo của axit hoặc este sẽ thường có từ 6 đến 22 nguyên tử cacbon với hỗn hợp các mạch no hoặc chưa no nội mạch. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, axit hoặc este béo thường có thành phần C_{16} đến C_{22} ưu thế hơn. Ví dụ, metanol hóa của dầu đậu nành tạo ra các metyl este no của axit palmitic (C_{16}) và axit stearic (C_{18}) và các metyl este chưa no của các axit oleic (C_{18} chưa no chứa một nối đôi), linoleic (C_{18} chưa no chứa hai nối đôi),

và axit α -linolenic (C_{18} chưa no chứa ba nối đôi). Mức chưa no trong các axit này có hoặc chỉ có hoặc chủ yếu có cấu hình *cis*.

Với sự phát triển gần đây về các chất xúc tác chuyển vị (xem J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) có thể làm giảm chiều dài mạch, các nguyên liệu chưa no một lần, có giá trị dùng làm chất tẩy rửa và các chất hoạt động bề mặt, từ các dầu tự nhiên giàu C_{16} đến C_{22} như dầu đậu nành hoặc dầu cọ. Dầu đậu nành và dầu cọ có thể kinh tế hơn, ví dụ, dầu dừa, là nguyên liệu ban đầu truyền thống để tạo ra các chất tẩy rửa. Như giáo sư Mol giải thích, quá trình chuyển vị trên cơ sở chuyển hóa olefin thành các sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và biến đổi liên kết đôi cacbon-cacbon bằng phức chất carben kim loại chuyển tiếp. Quá trình tự chuyển vị của este béo chưa no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu ban đầu, hydrocacbon chưa no nội phân tử, và dieste chưa no. Ví dụ, methyl oleat (methyl *cis*-9-octadecenoat) được chuyển hóa một phần thành 9-octadecen và dimethyl 9-octadecen-1,18-dioat, với cả hai sản phẩm gồm chủ yếu là chất đồng phân *trans*. Quá trình chuyển vị 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 hai nguyên liệu ban đầu “chưa được chuyển hóa” và các sản phẩm chuyển vị, với chủ yếu là các chất đồng phân *trans*.

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

nguyên liệu này chưa được biết đến. Hơn nữa, este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất của chúng không thu được từ dieste C_{18} chưa no thì có thể thu được một cách dễ dàng bằng cách tự chuyển vị dầu tự nhiên.

Tóm lại, các nguồn axit và este béo truyền thống được sử dụng để tạo ra este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất của chúng thường chủ yếu là (hoặc chỉ có) chất đồng phân *cis* và không có các phần béo chưa no có mạch tương đối ngắn (ví dụ, C_{10} hoặc C_{12}). Quá trình chuyển vị hóa học cho khả năng tạo ra các tiền chất có mạch ngắn hơn và chủ yếu là các chất đồng phân *trans*, mà có thể tạo ra đặc tính được cải thiện khi các tiền chất được chuyển hóa thành các chất cuối (ví dụ, trong các chất hoạt động bề mặt). Este béo được alkoxy hóa hai chức C_{18} và dẫn xuất là cũng khả năng có sẵn từ tự chuyển vị dầu hoặc axit chưa no C_{10} hoặc este. Ngoài các tiền chất khác nhau, các liên kết chưa no có mặt trong các tiền chất có thể tiếp tục được tạo chức, ví dụ, bằng cách sulfonat hóa hoặc sulfit hoá.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến các este béo được alkoxy hóa. Theo một khía cạnh, este béo được alkoxy hóa này chứa sản phẩm phản ứng của axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng với một hoặc nhiều alkylen oxit với sự có mặt của chất xúc tác chèn để tạo ra este béo được alkoxy hóa. Theo khía cạnh khác, axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của nó được cho phản ứng với glycol ete hoặc alkoxyat của glycol ete, tùy ý với sự có mặt của chất xúc tác este hóa hoặc trao đổi este, để tạo ra este béo được alkoxy hóa. Theo khía cạnh khác, axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị hoặc axit octadecen-1,18-dioic được cho phản ứng với một hoặc nhiều alkylen oxit để tạo ra alkoxyat của axit béo, tiếp đó là ete hóa alkoxyat của axit béo.

Sáng chế còn đề cập đến dẫn xuất thu được bằng cách sulfonat hóa hoặc sulfit hóa este béo được alkoxy hóa. Este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất của chúng có giá trị dùng làm các sản phẩm khác nhau trong các ứng dụng cuối, bao gồm các chất làm sạch, xử lý vải, chất dưỡng tóc, chăm sóc cơ thể (các sản phẩm làm sạch dạng lỏng, sản phẩm dưỡng dạng thanh, sản phẩm chăm sóc miệng), các chế phẩm kháng khuẩn, các ứng dụng nông nghiệp, và các ứng dụng trong lĩnh vực dầu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến các este béo được alkoxyl hóa thu được từ axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng.

Axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của nó được dùng làm chất phản ứng được tạo ra từ quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên. Thông thường, các nguyên liệu này, đặc biệt là các axit mạch ngắn và dẫn xuất (ví dụ, axit 9-dexylenic hoặc axit 9-dodexylenic) khó thu được trừ khi thực hiện việc điều chế trong phòng thí nghiệm với giá thành khá cao. Tuy nhiên, do các cải tiến gần đây trong các chất xúc tác chuyển vị, các axit này và dẫn xuất este của chúng có thể điều chế được ở lượng lớn với giá thành vừa phải. Do vậy, các axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ và các este được tạo ra một cách thuận lợi bằng cách chuyển vị chéo các dầu tự nhiên với các olefin, tốt hơn là các α -olefin, và đặc biệt là etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, và tương tự. Quá trình tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc axit C₁₀ hoặc tiền chất este (ví dụ, metyl 9-dexenoat) tạo ra diacid hoặc dieste C₁₈ với hiệu suất tối ưu khi nó là sản phẩm mong muốn.

Tốt hơn là, ít nhất một phần của axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ có mức chưa no Δ^9 , tức là liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C₁₀-C₁₇ ở vị trí 9 đối với cacbonyl axit. Nói cách khác, tốt hơn là có bảy nguyên tử cacbon giữa nhóm cacbonyl axit và nhóm olefin ở C9 và C10. Đối với axit C₁₁-C₁₇, mạch alkyl có từ 1 đến 7 nguyên tử cacbon, lần lượt được lắp vào C10. Tốt hơn là, mức 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 chưa no có thể là lớn hơn 90 mol %, lớn hơn 95 mol %, hoặc thậm chí 100% trans- Δ^9 . Ngược lại, các axit béo nguồn gốc tự nhiên có mức chưa no Δ^9 , ví dụ, axit oleic, thường có khoảng 100% chất đồng phân *cis*.

Mặc dù tỷ lệ hình học *trans* cao (đặc biệt là hình học trans- Δ^9) có thể là mong muốn trong các este béo có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị và dẫn xuất theo sáng chế, tuy nhiên người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng cấu hình và vị trí chính xác của liên kết đôi cacbon-cacbon sẽ phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng, chất xúc tác được chọn, và các yếu tố khác. Các phản ứng chuyển vị

thường kèm theo sự đồng phân hóa, mà có thể mong muốn hoặc không mong muốn. Xem, ví dụ, G. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal.. A: General 346 (2009) 158, đặc biệt là Fig. 3. Do vậy, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thay đổi các điều kiện phản ứng để kiểm soát mức đồng phân hóa hoặc thay đổi tỷ lệ của các chất đồng phân *cis* và *trans* được tạo ra. Ví dụ, gia nhiệt sản phẩm chuyển vị với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị không hoạt hóa có thể cho phép người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này thúc đẩy sự chuyển vị của liên kết đôi để tạo ra tỷ lệ của sản phẩm có dạng hình học *trans*- Δ^9 thấp.

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

Axit chưa no một lần C_{10} - C_{17} có nguồn gốc 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 axit tương tự, và dẫn xuất este của chúng.

Quá trình chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị của dầu tự nhiên thường được tiếp tục bằng cách tách dòng olefin từ dòng dầu được biến đổi, thường là bằng cách chưng cất olefin dễ bay hơi hơn. Dòng dầu được biến đổi sau đó được cho phản ứng với rượu bậc thấp, thường là metanol, để tạo ra glycerin và hỗn hợp của alkyl este. Hỗn hợp này thường bao gồm C_6 - C_{22} alkyl este no, chủ yếu là C_{16} - C_{18} alkyl este, mà chủ yếu là chất quan sát trong phản ứng chuyển vị. Phần còn lại của hỗn hợp sản phẩm sẽ tùy thuộc vào việc lựa chọn sử dụng chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị và sau đó được trao đổi este, 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 trao đổi este, tạo ra hỗn hợp alkyl este bao gồm C_{10} alkyl este chưa no và một hoặc nhiều

đồng sản phẩm alkyl este chưa no C_{11} đến C_{17} ngoài sản phẩm phụ glyxerin. Sản phẩm C_{10} chưa no cuối cùng được đi kèm với 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 tạo ra C_{12} alkyl este chưa no, 1-hexen tạo ra C_{14} alkyl este chưa no, và tương tự. Như đã được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, C_{10} alkyl este chưa no được tách một cách dễ dàng từ C_{11} - C_{17} alkyl este chưa no và mỗi hợp chất được tinh chế một cách dễ dàng bằng cách chưng cất phân đoạn. Các alkyl este này là các nguyên liệu ban đầu rất tốt để tạo ra este béo được alkoxyl hóa theo sáng chế.

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

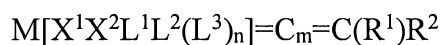
Các dầu biến đổi gen, ví dụ dầu đậu nành chứa nhiều oleat hoặc dầu algal biến đổi gen, cũng có thể được sử dụng. Dầu tự nhiên được ưu tiên về cơ bản là chưa no, do dầu này tạo ra chỗ phản ứng cho quy trình chuyển vị để tạo ra các olefin. Được ưu tiên đặc biệt là dầu tự nhiên có lượng nhóm béo chưa no cao được tạo ra từ axit oleic. Do vậy, dầu tự nhiên đặc biệt ưu tiên bao gồm dầu đậu nành, dầu cọ, dầu tảo, và dầu hạt cải dầu.

Dầu tự nhiên biến đổi gen, như dầu thực vật được hydro hóa một phần, có thể được sử dụng thay thế hoặc kết hợp với dầu tự nhiên. Khi dầu tự nhiên được hydro hóa một phần, vị trí chưa no có thể chuyển vị đến các vị trí khác nhau trên mạch chính hydrocacbon của gốc este béo. Do xu hướng này, khi dầu tự nhiên được biến đổi được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, sản phẩm phản ứng sẽ có sự phân bố, nói chung là rộng hơn và khác nhau so với hỗn hợp sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên chưa được biến đổi. Tuy nhiên, sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên được biến đổi được chuyển hóa tương tự thành các este béo được alkoxyl hóa theo sáng chế.

Cách khác để sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu để tạo ra axit C₁₀-C₁₇ chưa no một lần, 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 chưa no một lần thu được bằng cách thủy phân dầu thực vật hoặc mỡ động vật, hoặc este hoặc muối của axit này thu được bằng cách este hóa axit béo hoặc muối carboxylat, hoặc bằng cách trao đổi este dầu tự nhiên với rượu. Ngoài ra, thành phần hữu dụng bắt đầu khác là este béo đa bất bão hòa, axit, và các muối carboxylat. Các muối 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 đến 15 (ví dụ, B, Al, Sn, Pb, hoặc Sb), hoặc kim loại chuyển tiếp, lantanit, hoặc kim loại actinid. Các chế phẩm ban đầu thích hợp khác được mô tả ở các trang 7 đến 17 trong công bố đơn quốc tế số WO2008/048522, mà nội dung liên quan của nó được kết hợp vào bản mô tả này bằng viện dẫn ở đây.

Chất phản ứng khác trong phản ứng chuyển vị chéo là olefin. Olefin thích hợp là olefin nội phân tử hoặc α -olefin có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon. Hỗn hợp của olefin có thể được sử dụng. Tốt hơn là, olefin là α -olefin C₂-C₁₀ chưa no một lần, tốt hơn nữa là α -olefin C₂-C₈ chưa no một lần. Olefin được ưu tiên cũng bao gồm C₄-C₉ olefin nội phân tử. Do vậy, olefin thích hợp để sử dụng bao gồm, ví dụ, etylen, propylen, 1-buten, *cis*- và *trans*-2-buten, 1-penten, isohexylen, 1-hexen, 3-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen, 1-dexen, và olefin tương tự, và các hỗn hợp của chúng.

Quá trình chuyển vị chéo được tiến hành bằng cách cho phản ứng dầu tự nhiên với olefin với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị đồng thể hoặc dị thể. Olefin không cần phải 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 tổ hợp của halogenua của kim loại chuyển tiếp hoặc oxo-halogenua (ví dụ, WOCl₄ hoặc WCl₆) với chất đồng xúc tác alkyl hóa (ví dụ, Me₄Sn). Các chất xúc tác đồng thể được ưu tiên là các phức chất alkyliden (hoặc carben) đã biết của kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là Ru, Mo, hoặc W. Các chất này bao gồm các chất xúc tác Grubbs, các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thế hệ thứ nhất và thứ hai, và chất tương tự. Các chất xúc tác alkyliden thích hợp có công thức cấu tạo chung:



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

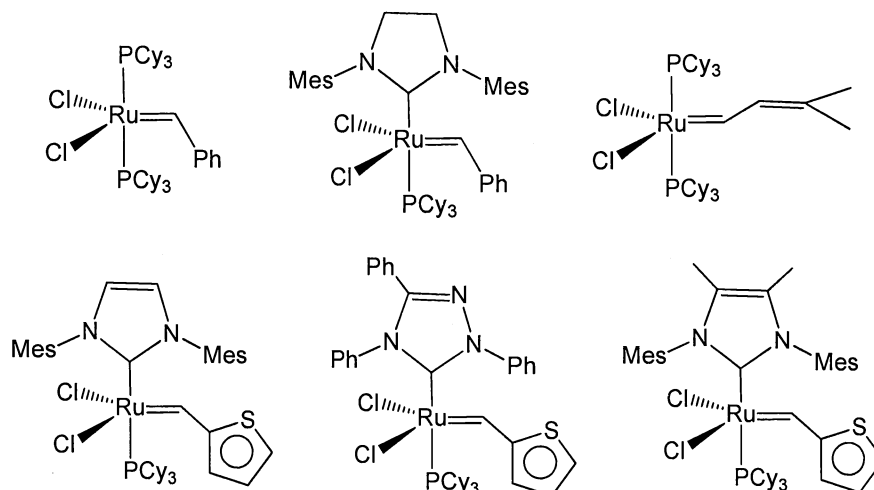
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất thuộc nhóm này trong đó $m=n=0$ và các lựa chọn cụ thể đối với n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 như được mô tả trong công bố patent đơn Mỹ số US 2010/0145086 (“công bố ‘086”), nội dung bộc lộ của đơn này liên quan tới tất cả các chất xúc tác chuyển vị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

Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai cũng có công thức chung được mô tả trên đây, nhưng L^1 là phối tử carben, trong đó cacbon carben được liên kết với nhau bởi nguyên tử N, O, S, hoặc P, tốt hơn là bởi hai nguyên tử N. Phối tử carben thường là một phần của nhóm vòng. Ví dụ về các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai thích hợp cũng được mô tả trong công bố ‘086.

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

Trong một nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, cặp nhóm thế được sử dụng để tạo thành phối tử hai hoặc ba càng, như biphosphin, dialkoxit, hoặc alkylidiketonat. Các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda là tập hợp con của chất xúc tác dạng này, trong đó L^2 và R^2 được liên kết với nhau. Oxy hoặc nitơ trung tính thường phối hợp với kim loại trong khi cũng liên kết với cacbon mà là α -, β -, hoặc γ - đối với cacbon carben để tạo thành phối tử hai càng. Ví dụ về các chất xúc tác Grubbs-Hoveyda thích hợp được mô tả 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 theo sáng chế:



Các chất xúc tác dị thể thích hợp để sử dụng trong phản ứng tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo bao gồm, ví dụ, một số hợp chất reni và molybden như được mô tả, ví dụ, trong tài liệu J.C. Mol trong Green Chem. 4 (2002) 5 ở các trang 11 đến 12. Các ví dụ cụ thể là các hệ xúc tác bao gồm Re_2O_7 trên nhôm oxit được tăng cường hoạt tính xúc tác bởi chất đồng xúc tác alkyl hóa như tetraalkyl thiếc chì, germani, hoặc hợp chất silic. Các chất khác bao gồm MoCl_3 hoặc MoCl_5 trên silic dioxide được hoạt hóa bởi tetraalkyltin.

Các ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp cho quá trình tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo, xem, patent Mỹ số US 4.545.941, mà toàn bộ nội dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn, và các tài liệu được dẫn trong bản mô tả này.

Theo một khía cạnh của sáng chế, este béo được alkoxyl hóa chứa sản phẩm thu được bằng cách cho phản ứng axit chưa no một lần $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng với một hoặc nhiều alkylen oxit với sự có mặt của chất xúc tác chèn.

Dẫn xuất este tốt hơn là alkyl este thấp, đặc biệt là metyl este. Alkyl este thấp tốt hơn được tạo ra bằng cách trao đổi este triglycerit có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị. Ví dụ, chuyển vị chéo dầu tự nhiên với olefin, sau đó tách các sản phẩm chuyển vị hydrocarbon chưa no bằng cách cất phân nhẹ, và sau đó trao đổi este thành phân dầu được biến đổi với alkanol thấp theo các điều kiện cơ bản tạo ra hỗn hợp alkyl este thấp chưa no. Hỗn hợp alkyl este thấp chưa no có thể được sử dụng “ở dạng

nguyên trạng” để điều chế alkoxylat của este béo theo sáng chế hoặc nó có thể được tinh chế để tách alkyl este cụ thể trước khi tạo ra alkoxylat của este béo.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng “dẫn xuất este” trong bản mô tả này bao gồm dạng tương đương axyl khác, như clorua axit, anhydrit axit, hoặc dạng tương tự, ngoài alkyl este thấp được nêu trên đây.

Alkylen oxit thích hợp là C₂-C₄ alkylen oxit, đặc biệt là etylen oxit, propylen oxit, và butylen oxit. Etylen oxit và propylen oxit được ưu tiên. Etylen oxit là được ưu tiên đặc biệt. Các hỗn hợp hoặc tổ hợp của alkylen oxit khác nhau có thể được sử dụng nếu muốn tạo ra sự phân bố ngẫu nhiên hoặc khối của đơn vị alkylen oxit.

Việc lựa chọn (các) alkylen oxit và tỷ lệ được sử dụng đối với lượng axit hoặc este có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị phụ thuộc vào đặc tính mong muốn của sản phẩm và nằm trong hiểu biết của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn nếu, n, là số lượng đơn vị oxyalkylen trung bình trong este béo được alkoxyl hóa, nằm trong khoảng từ 1 đến 100.

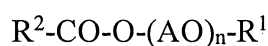
Tốt hơn nếu đơn vị etylen oxit được kết hợp để tăng cường đặc tính ưa nước của este béo được alkoxyl hóa khi được so sánh với axit hoặc este bắt đầu có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị. Khi tính ưa nước khá thấp là mong muốn, n thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5 đơn vị EO. Để sản phẩm trung gian có tính ưa nước, n thường nằm trong khoảng từ 5 đến 15 đơn vị EO, và đối với tính ưa nước cao hơn, n thường nằm trong khoảng từ 15 đến 50 đơn vị EO.

Các chất xúc tác chèn thích hợp là đã biết. Các chất xúc tác này bao gồm, ví dụ, oxit kim loại hỗn hợp hoặc được biến đổi hoặc, như magie oxit được biến đổi với nhôm, gali, zirconi, lantan, hoặc kim loại chuyển tiếp khác, hydrotalxit được nung, nhôm magie hydroxit được nung, và dạng tương tự. Chất xúc tác oxit hỗn hợp chứa magie và nhôm được ưu tiên. Axit hoặc este béo có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị béo thường được phản ứng với sự có mặt của (các) alkylen oxit và chất xúc tác chèn và trong điều kiện nhiệt độ và áp suất định trước, thường là trong môi trường nitơ hoặc khí trơ khác, và sản phẩm alkoxyl hóa sau đó được phân lập và được tinh chế bằng các phương pháp đã biết. Đối với các ví dụ cụ thể về các chất xúc tác chèn thích hợp và phần mô tả chi tiết về quy trình tạo ra este béo được alkoxyl hóa bằng cách chèn alkylen oxit, xem patent Mỹ số US 5.817.844, 6.184.400, và 6.504.061, mà toàn bộ nội

dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Phản ứng được xem là kết thúc khi sản phẩm có thỏa mãn các giá trị phân tích. Ví dụ, trong phổ ^1H NMR, sự dịch chuyển hóa học của nhóm metylen ở vị trí alpha so với cacbonyl có thể được sử dụng để phân biệt với nguyên liệu ban đầu chưa được phản ứng từ sản phẩm alkoxy hóa.

Este béo được alkoxy hóa được tạo ra bằng cách sử dụng quá trình chèn alkylen oxit đã biết là đặc biệt do hỗn hợp ban đầu của axit hoặc dẫn xuất este không thông thường được sản xuất bằng quá trình chuyển vị của dầu tự nhiên.

Một số este béo được alkoxy hóa theo sáng chế có công thức:



trong đó:

R^1 là $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; AO là $\text{C}_2\text{-C}_4$ oxyalkylen; R^2 là $\text{R}^3\text{-C}_9\text{H}_{16}\text{-}$ hoặc $\text{R}^1(\text{AO})_n\text{-CO-C}_{16}\text{H}_{30}\text{-}$; R^3 là hydro hoặc $\text{C}_1\text{-C}_7$ alkyl; và n , mà là số lượng đơn vị oxyalkylen trung bình, có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 100. Tốt hơn là, R^1 là metyl. Tốt hơn là, AO là oxyetylen, oxypropylen, hoặc tổ hợp của chúng, tốt hơn nữa là oxyetylen. Tốt hơn là, R^2 là $\text{R}^3\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-}$ hoặc $\text{R}^4\text{O-CO-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-}$.

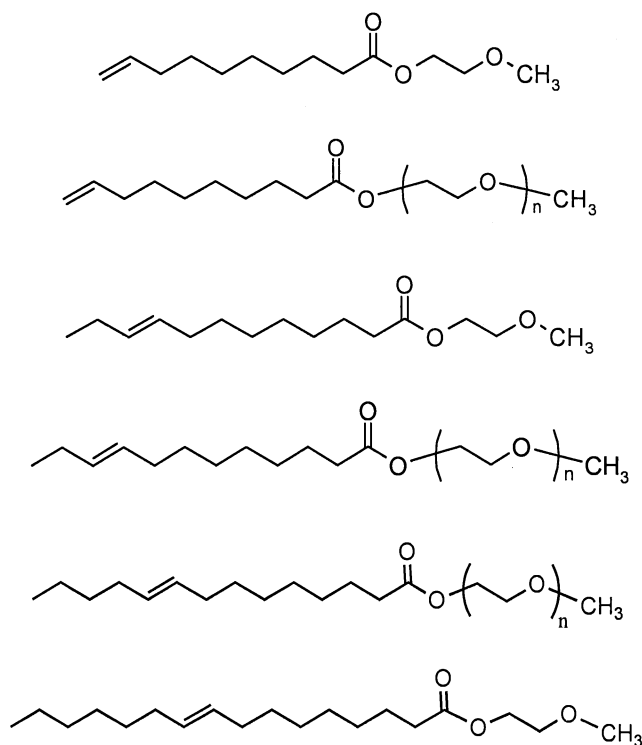
Trong một số este béo được alkoxy hóa được ưu tiên, n có giá trị nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 (gọi là các este béo được alkoxy hóa “EO thấp”). Trong các este béo được alkoxy hóa được ưu tiên khác, n có giá trị nằm trong khoảng từ 5 đến 15 (gọi là các este béo được alkoxy hóa “EO trung bình”). Trong các este béo được alkoxy hóa được ưu tiên khác, n có giá trị nằm trong khoảng từ 15 đến 50 (gọi là các este béo được alkoxy hóa “EO cao”).

Lưu ý chung liên quan đến các cấu trúc hóa học

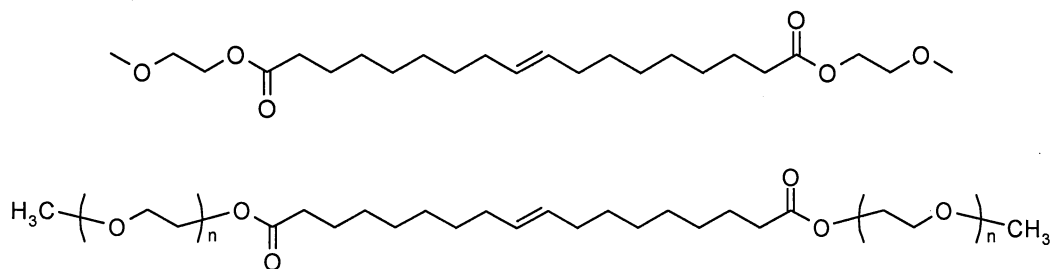
Vì người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận thấy, sản phẩm thu được theo sáng chế thường là hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans*. Trừ khi được chỉ định theo cách khác, tất cả biểu thị cấu trúc được đề xuất trong bản mô tả này chỉ thể hiện chất đồng phân *trans*. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng quy ước này được sử dụng chỉ để thuận tiện, và rằng hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và chất đồng phân *trans* được hiểu trừ khi ngữ cảnh này diễn giải theo cách khác. (Các sản phẩm “C18” trong các ví dụ dưới đây, ví

dụ, là thường 100% chất đồng phân *trans* trong khi các “hỗn hợp” (hoặc “Mix”) thường là hỗn hợp chất đồng phân *trans*/chất đồng phân *cis* với tỷ lệ 80:20). Các cấu trúc này thường được biểu hiện chỉ đối với sản phẩm nguyên tắc có thể có tỷ lệ các thành phần hoặc chất đồng phân khác ít hơn. Ví dụ, sản phẩm phản ứng từ triglycerit được biến đổi là các hỗn hợp phức chất. Đối với ví dụ khác, các quy trình sulfonat hóa hoặc sulfit hóa thường tạo ra hỗn hợp của sulton, các alkansulfonat, và các alkensulfonat, ngoài sản phẩm chất đồng phân. Do vậy, các cấu trúc này tạo ra sản phẩm thể hiện ưu thế hoặc dường như có ưu thế. Điện tích có thể hoặc có thể không được biểu hiện nhưng được hiểu như trong trường hợp của cấu trúc amin oxit. Các ion trái dấu, như trong este béo được alkoxy hóa bậc bốn, là thường không có, nhưng chúng được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ ngữ cảnh này.

Một số ví dụ cụ thể về este béo C_{10} , C_{12} , C_{14} , và C_{16} được alkoxy hóa được thể hiện dưới đây (trong đó n thường có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 100):



Một số ví dụ cụ thể về este béo C_{18} được alkoxy hóa (trong đó n thường có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 100):



Theo khía cạnh khác của sáng chế, các este béo được alkoxy hóa bao gồm sản phẩm phản ứng của axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng với glycol ete hoặc alkoxylation của glycol ete, tùy ý với sự có mặt của chất xúc tác este hóa hoặc trao đổi este, để tạo ra este béo được alkoxy hóa.

Các ete glycol thích hợp có một nhóm hydroxyl đầu cuối bậc nhất hoặc bậc hai và một hoặc nhiều nhóm chức ete. các ete glycol là đã biết và có trên thị trường từ LyondellBasell Industries, Dow Chemical và các nhà cung cấp khác. Các ete glycol này bao gồm, ví dụ, etylen glycol monometyl ete, etylen glycol monobutyl ete, dietylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monoetyl ete, propylen glycol monometyl ete, propylen glycol monopropyl ete, đipropylen glycol monoetyl ete, và tương tự, và tổ hợp của chúng. Đặc biệt các ete glycol được ưu tiên là etylen glycol monometyl ete và dietylen glycol monometyl ete.

Alkoxylation của glycol ete là sản phẩm phản ứng của các ete glycol và 1 đến 100 đương lượng cho mỗi nhóm hydroxyl của alkylen oxit, tốt hơn là etylen oxit, propylen oxit, hoặc tổ hợp của chúng. Etylen oxit (và được glycol ete etoxylation tạo ra) được ưu tiên đặc biệt. Khi tính ưa nước khá thấp là mong muốn, số lượng đơn vị oxyetylen trung bình, n, thường nằm trong khoảng từ 1 đến 5 đơn vị EO. Để sản phẩm trung gian có tính ưa nước, n thường nằm trong khoảng từ 5 đến 15 đơn vị EO, và đối với tính ưa nước cao hơn, n thường nằm trong khoảng từ 15 đến 50 đơn vị EO. Độ và dạng alkoxy hóa được kiểm soát một cách dễ dàng để tạo thành mức độ ưa nước trong đoạn oxyalkylen mong muốn. Các chất phản ứng có thể được gia nhiệt, có hoặc không có chất xúc tác trong các điều kiện hữu hiệu để este hóa hoặc trao đổi este axit ban đầu hoặc este với glycol ete hoặc alkoxylation của glycol ete. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 80°C đến 300°C, tốt hơn là từ 100°C đến 150°C, và tốt hơn nữa là từ 110°C đến 135°C.

Các lượng tương đối của glycol ete hoặc alkoxyrat của glycol ete và các chất phản ứng este hoặc axit được sử dụng phụ thuộc vào hóa học lượng pháp mong muốn và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể tự quyết định. Thường là, lượng đủ của glycol ete hoặc alkoxyrat của glycol ete được sử dụng để tạo phản ứng với hầu hết hoặc tất cả nhóm este hoặc axit có sẵn trong chất phản ứng khác. Phạm vi được ưu tiên là từ 0,8 đến 2,0, tốt hơn nữa là từ 0,8 đến 1,2, đương lượng glycol ete hoặc alkoxyrat của glycol ete cho mỗi axit hoặc este đương lượng trong axit C₁₀-C₁₇ chưa no một lần, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng. Phản ứng để tạo thành este béo được alkoxyrat hóa có thể được tạo thành trong môi trường phun nitơ hoặc ở điều kiện chân không để loại bỏ rượu được giải phóng hoặc nước. Phản ứng được xem là kết thúc khi sản phẩm cho phân tích thỏa mãn bằng kỹ thuật phổ ¹H NMR hoặc kỹ thuật thích hợp khác.

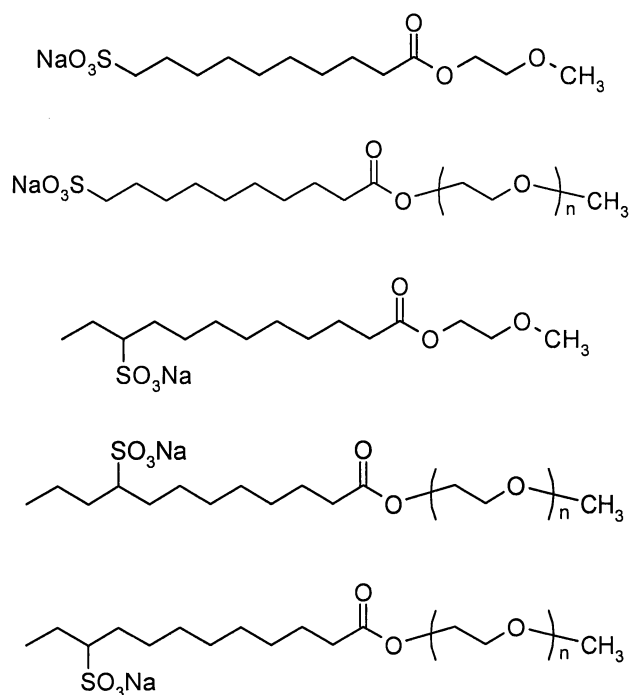
Theo khía cạnh khác, các este béo được alkoxyrat hóa bao gồm sản phẩm phản ứng của axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị hoặc axit octadecen-1,18-dioic với một hoặc nhiều alkylen oxit để tạo ra alkoxyrat của axit béo, tiếp đó là ete hóa của alkoxyrat của axit béo. Khi axit béo được dùng làm chất phản ứng, phản ứng alkoxyrat hóa có thể là chưa được xúc tác hoặc được xúc tác là đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ete hóa alkoxyrat của axit béo cũng được thực hiện sử dụng các chất xúc tác và các quy trình đã biết. Đầu cuối nhóm hydroxyl của alkoxyrat của axit béo thường được cho phản ứng với alkyl halogenua (ví dụ, metyl clorua, metyl iodua) hoặc dialkyl sulfat (ví dụ, dimetyl sulfat) với sự có mặt của bazơ mạnh (ví dụ, natri, natri hydrit, kali hydroxit).

Este béo được alkoxyrat hóa và dẫn xuất của chúng có mức chưa no có thể là đã được sulfonat hóa hoặc được sulfit hóa nếu muốn. Sulfonat hóa được tạo thành sử dụng các phương pháp đã biết, bao gồm cho phản ứng olefin với lưu huỳnh trioxit. Sulfonat hóa có thể tùy ý được tiến hành bằng cách sử dụng dung môi trơ. Các ví dụ không hạn chế về các dung môi thích hợp bao gồm SO₂ lỏng, hydrocacbon, và hydrocacbon được halogen hóa. Theo một khía cạnh thương mại, thiết bị phản ứng màng rơi được sử dụng để sulfonat hóa liên tục olefin bằng cách sử dụng lưu huỳnh trioxit. Các chất sulfonat hóa khác có thể được sử dụng hoặc không sử dụng dung môi (ví dụ, axit closulfonic, axit sulfuric bốc khói), nhưng lưu huỳnh trioxit thường kinh tế

nhất. Các sulton là sản phẩm trung gian của phản ứng olefin với SO_3 , axit closulfonic, và dạng tương tự có thể được tiếp tục đưa vào phản ứng thủy phân bằng dung dịch kiềm để tạo ra hỗn hợp của alken sulfonat và hydroxyalkan sulfonat. Các phương pháp thích hợp để sulfonat hóa olefin được mô tả trong patent Mỹ số US 3.169.142; 4.148.821; và công bố patent đơn Mỹ số US 2010/0282467, mà toàn bộ nội dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Sulfít hoá được tiến hành bằng cách kết hợp olefin trong nước (và thường là đồng dung môi như isopropanol) với ít nhất đương lượng mol của chất sulfít hóa bằng cách sử dụng phương pháp đã biết. Chất sulfít hóa thích hợp bao gồm, ví dụ, natri sulfít, natri bisulfít, natri metabisulfít, hoặc chất tương tự. Tùy ý, chất xúc tác hoặc chất khơi mào bao gồm, như peroxit, sắt, hoặc các chất khơi mào gốc tự do khác. Thường là, hỗn hợp phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 100°C cho đến khi phản ứng hoàn thành một cách thích hợp. Các phương pháp thích hợp để sulfít hóa olefin được đề cập trong patent Mỹ số US 2.653.970; 4.087.457; 4.275.013, mà toàn bộ nội dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Ví dụ về các sản phẩm được sulfonat hóa hoặc sản phẩm được sulfít hóa (trong đó n thường có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 100) là:



Este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất của chúng đã được sulfonat hóa hoặc đã được sulfit hóa có thể được kết hợp vào nhiều chế phẩm để sử dụng làm, ví dụ, chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hoá, chất cảm nhận da, chất tạo màng mỏng, chất cải biến lưu biến, thuốc diệt sinh vật, chất có khả năng diệt sinh vật, dung môi, chất giải phóng, và chất điều hòa. Các chế phẩm có giá trị cao trong các thành phẩm đa dạng, như chăm sóc cơ thể (sản phẩm làm sạch dạng lỏng, sản phẩm dưỡng dạng thanh, sản phẩm chăm sóc miệng), sản phẩm dùng trong gia đình (các chất tẩy rửa dạng lỏng và dạng bột, các chất làm mềm vải dạng lỏng và dạng tấm, chất làm sạch bề mặt mềm và cứng, các chất vệ sinh và các chất diệt khuẩn), và các chất làm sạch công nghiệp và công sở.

Este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất có thể được sử dụng trong quy trình polyme hóa nhũ tương, bao gồm các quy trình để bào chế latex. Chúng có thể được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt, chất thấm ướt, chất phân tán, hoặc dung môi trong các ứng dụng nông nghiệp, làm thành phần trợ trong thuốc trừ sâu, hoặc làm tá dược để phân phối thuốc trừ sâu để bảo vệ mùa màng, nhà cửa và vườn tược, và các ứng dụng chuyên dụng. Este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất cũng có thể được sử dụng trong các ứng dụng trong mỏ dầu, bao gồm vận chuyển, sản xuất, kích thích dầu và khí và hóa chất khoan, các sử dụng tăng cường và phù hợp bể chứa, và chất tạo bọt đặc biệt. Các chế phẩm cũng có giá trị làm tác nhân điều tiết bọt hoặc chất phân tán để sản xuất thạch cao, bảng tường bằng xi-măng, các chất phụ gia bê tông và bọt dập lửa. Các chế phẩm được sử dụng làm chất kết tụ dùng cho sơn và sơn phủ, và làm chất kết dính gốc polyuretan.

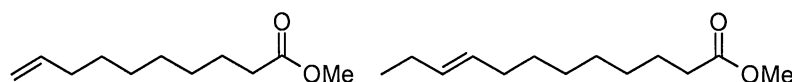
Trong chế biến thực phẩm và đồ uống, este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất có thể được sử dụng để bôi trơn hệ thống băng tải vận chuyển công-ten-nơ. Khi kết hợp với hydro peroxit, este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất có thể có tác dụng như chất tẩy uế và chất diệt vật hại dạng bột mức độ thấp, chất khử mùi, và làm chất kháng khuẩn để làm sạch và bảo vệ thiết bị chế biến thực phẩm hoặc đồ uống. Trong các ứng dụng công nghiệp, công sở và giặt là, este béo được alkoxy hóa và dẫn xuất, hoặc tổ hợp của chúng với hydro peroxit, có thể được sử dụng để loại bỏ đất bẩn và vệ sinh và tẩy uế vải và làm các chế phẩm tạo màng kháng khuẩn trên bề mặt cứng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu các phương án này nằm trong mục đích và phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định trong yêu cầu bảo hộ.

Tổng hợp nguyên liệu sản xuất:

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



Các phương pháp trong công bố đơn patent Mỹ số US 2011/0113679, mà toàn bộ nội dung của nó được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn, được sử dụng để tạo ra nguyên liệu C10-0 và C12-0 là như sau:

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

Thiết bị phản ứng thép ống không gỉ, khô và sạch Parr loại 5 galông được lắp đặt ống đông, máy khuấy treo, ống xoắn ruột gà gia nhiệt/làm nguội bên trong, dụng cụ thử nhiệt độ, van lấy mẫu, và van xả được sục argon đến 15 psig (1 psig = 0,006895 Mpa). Dầu đậu nành (SBO, 2,5 kg, 2,9 mol, Costco, Mn = 864,4 g/mol, 85% trọng lượng mức chưa no, được sục khí với argon trong bình chứa 5 galông trong thời gian 1 giờ) được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr. Thiết bị phản ứng được bịt kín, và SBO được sục argon trong thời gian 2 giờ trong khi được làm lạnh đến nhiệt độ 10°C. Sau 2 giờ, thiết bị phản ứng được thổi khí đến 10 psig. Van ống đông được nối với xy lanh chứa 1-buten (Airgas, cấp độ CP, áp suất khoảng trống trong bình 33 psig, >99% trọng lượng) và được nén lại đến 15 psig với 1-buten. Thiết bị phản ứng lại được thổi khí đến 10 psig để loại bỏ argon dư thừa. SBO được khuấy ở 350 vòng/phút và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 9°C đến 15°C trong 18 đến 28 psig 1-buten cho đến khi 3 mol 1-buten cho mỗi liên kết olefin SBO được chuyển vào thiết bị phản ứng (~ 2,2 kg 1-buten trong thời gian từ 4 đến 5 giờ).

Dung dịch toluen chứa [1,3-bis-(2,4,6-trimetylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dicloruteni (3-metyl-2-butenyliden) (trixyclohexylphosphin) (C827, Materia) được chuẩn bị trong bình cao áp Fischer-Porter bằng cách hoà tan 130 mg chất xúc tác trong 30g toluen (10 mol ppm cho mỗi mol liên kết olefin của SBO). Hỗn hợp chất xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng thông qua ống đông thiết bị phản ứng bằng cách

tạo áp suất khoảng trống phía trên ở bên trong bình Fischer-Porter với argon đến khoảng từ 50 đến 60 psig. Bình Fischer-Porter và ống đồng được rửa bằng toluen bổ sung (30g). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong thời gian 2,0 giờ ở nhiệt độ 60°C và sau đó để nguội đến nhiệt độ môi trường trong khi các chất khí trong khoảng trống phía trên được thổi vào.

Sau khi áp suất được giải phóng, hỗn hợp phản ứng được chuyển tới bình thót cổ đáy tròn chứa đất sét tẩy trắng (đất sét B80 CG nhãn hiệu Pure-Flo®, sản phẩm của Oil-Dri Corporation of America, 2% trọng lượng/trọng lượng SBO, 58g) và thanh khuấy từ tính. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ 85°C trong môi trường argon. Sau 2 giờ, bất kỳ lúc nào trong thời gian này, 1-buten còn sót lại được thổi đi, hỗn hợp phản ứng được làm lạnh đến nhiệt độ 40°C và được lọc qua vật liệu lọc thủy tinh. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với 1% trọng lượng/trọng lượng NaOMe trong metanol ở nhiệt độ 60°C. Bằng kỹ thuật sắc ký khí (GC), nó chứa: metyl 9-dexenoat (22% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (16% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (3% trọng lượng).

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

Ví dụ 1B

Quy trình của ví dụ 1A thường được tiếp tục thực hiện với 1,73 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bởi GC) gồm: metyl 9-dexenoat (24% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (18% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (2% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (2% trọng lượng).

Ví dụ 1C

Quy trình của ví dụ 1A thường được tiếp tục thực hiện với 1,75 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bởi GC)

gồm: metyl 9-dexenoat (24% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (17% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (2% trọng lượng).

Ví dụ 1D

Quy trình của ví dụ 1A thường được tiếp tục thực hiện với 2,2 kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi SBO. Ngoài ra, toluen được sử dụng để truyền chất xúc tác (60g) được thay thế bằng SBO. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được trao đổi este với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bởi GC) gồm: metyl 9-dexenoat (25% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (18% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (1% trọng lượng).

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

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

Ví dụ 1F. Metanol phân của triglyxerit được biến đổi.

Bình thót cổ đáy tròn 12-L được lắp khít với thanh khuấy từ tính, thiết bị ngưng tụ, vỏ bọc gia nhiệt, dụng cụ thử nhiệt độ, và thiết bị điều chỉnh khí được nạp natri metoxit trong metanol (1% trọng lượng/trọng lượng, 4,0L) và hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được tạo ra trong ví dụ 1E (5,34 kg). Hỗn hợp không đồng nhất màu vàng nhạt thu được này được khuấy ở nhiệt độ 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 tới nhiệt độ môi trường và hình thành hai lớp. Pha hữu cơ được rửa bằng nước metanol (50% thể tích/thể tích, 2 x 3 L), tách riêng, và trung hoà bằng cách rửa bằng axit axetic trong metanol (1 mol HOAc/mol NaOMe) đến độ pH = 6,5 thu được 5,03 kg.

Ví dụ 1G. Phân lập nguyên liệu methyl este.

Bình thót cổ đáy tròn 12L được lắp khí với thanh khuấy từ tính, cột nhồi, và bộ điều khiển nhiệt độ được lắp có hỗn hợp methyl este được tạo ra trong ví dụ 1F (5,03 kg), và bình thót cổ được đặt trong vỏ bọc gia nhiệt. Cột thủy tinh là 2" x 36" và chứa vật hình yên bằng thép không gỉ 0,16" nhãn hiệu Pro-Pak (Cannon Instrument Co.). Cột này được lắp vào đầu chưng cất phân đoạn có bình thót cổ 1-L được đo trước được lắp khí vào để thu phân đoạn. Chưng cất được thực hiện ở điều kiện chân không (100-120 μ torr). Tỷ lệ hồi lưu 1:3 được sử dụng để phân lập methyl 9-dexenoat ("C10-0") và methyl 9-dodexenoat ("C12-0"). Các mẫu được thu trong quá trình chưng cất, các điều kiện chưng cất, và thành phần của phân đoạn (bởi GC) được thể hiện trong bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 để chỉ cứ một giọt được thu hồi thì đưa 3 giọt ngược trở lại cột chưng cất. Kết hợp phân đoạn thích hợp thu được methyl 9-dexenoat (1,46 kg, 99,7% tinh khiết) và methyl 9-dodexenoat (0,55 kg, >98% tinh khiết).

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

Điều chế nguyên liệu methyl 9-hexadecenoat (“C16-0”)



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

Chuyển hóa methyl este thành axit béo

Methyl este C10-0, C12-0, C16-0, và Mix-0 được chuyển hóa thành axit béo C10-36, C12-39, C16-3, và Mix-67 tương ứng của chúng. Hỗn hợp của kali hydroxit trong glycerin (16 đến 17% trọng lượng) được nạp vào bình thót cổ được lắp đặt máy khuấy treo, cặp nhiệt điện, và đầu phun nitơ, và dung dịch được gia nhiệt đến nhiệt độ 100°C. Methyl este sau đó được bổ sung. Lượng dư KOH (2-4 mol cho mỗi mol của methyl este) được sử dụng. Với monoeste, tỷ lệ mol gần bằng 2, và đối với dieste, tỷ lệ này là khoảng 4. Nhiệt độ được gia tăng đến nhiệt độ 140°C và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi phân tích sắc ký khí cho thấy chuyển đổi hoàn toàn. Nước được khử ion được bổ sung để thu được tỷ lệ trọng lượng của hỗn hợp sản phẩm vào nước bằng khoảng 1,5. Dung dịch này được gia nhiệt đến 90°C để làm nóng chảy bằng sản phẩm mà có thể có đóng rắn. Dung dịch axit sulfuric (30%) được bổ sung và được trộn, và các lớp được tách. Lớp nước được rút ra. Lớp axit béo được rửa bằng nước đã được khử ion cho đến khi nước rửa là trung tính. Hàm lượng nước và giá trị axit thường được đo.

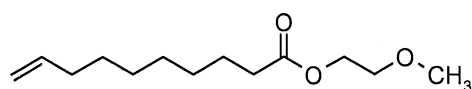
Poly(etylen glycol) monomethyl ete

Dietylen glycol monomethyl ete (2522g) và kali hydroxit (21,0g) được nạp vào thiết bị phản ứng cao áp làm bằng thép không gỉ 316. Thiết bị phản ứng được bịt kín và được gia nhiệt đến nhiệt độ 90°C. Hỗn hợp được rút chân không ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C đến nhỏ hơn 500ppm nước (bằng chuẩn độ Karl Fischer). Thiết bị phản ứng được sục nitơ trước khi bổ sung etylen oxit (EO). Lượng đủ EO để tạo ra phạm vi trọng lượng phân tử mong muốn được bổ sung ở nhiệt độ

nằm trong khoảng từ 145°C đến 160°C trong khi duy trì thiết bị phản ứng ở áp suất nhỏ hơn 80 psi. Sau khi kết thúc việc bổ sung EO, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ khoảng 150°C trong thời gian 1 giờ hoặc cho đến khi áp suất ngang bằng. Sản phẩm được làm nguội và giá trị hydroxyl của nó được xác định. Sản phẩm được điều chế sử dụng quy trình chung này có trung bình từ 6, 8, 11, 15, 24, hoặc 27 mol của etylen oxit cho mỗi mol của glycol ete ban đầu.

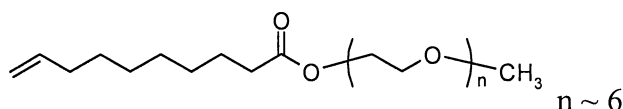
Este hóa axit béo để điều chế sản phẩm eFAME

C10-8: Metyl este của axit béo được etoxylat hóa C10 (“eFAME”)



Axit béo C10-36 (196,7g, 1,117 mol) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn được lắp đặt máy khuấy treo, ống chữ u Dean-Stark, hồi lưu thiết bị ngưng tụ, cặp nhiệt điện, vỏ bọc gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ. 2-metoxyetanol (170,0g) và toluen (500mL) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 124°C trong khi axit p-toluensulfonic (1,7g) được bổ sung. Nước của phản ứng bắt đầu được thu gom khi nhiệt độ đích đạt được. Tiếp tục gia nhiệt trong thời gian 4,5 giờ, và quá trình chuyển hóa thành eFAME (bằng ^1H NMR) là 96%. (tín hiệu đối với hydro alpha đối với cacbonyl được sử dụng để xác định mức độ chuyển hóa.) Mẫu được cất phần nhẹ để loại bỏ toluen và 2-metoxyetanol còn dư. Toluene dư được loại bỏ bằng cách khuấy ở nhiệt độ 150°C ở điều kiện chân không (1-5 mmHg) với tốc độ phun hơi nhỏ.

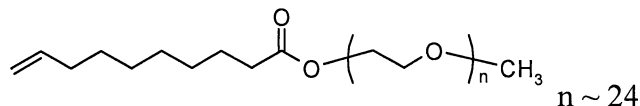
C10-9: C10 6EO eFAME



Quy trình được sử dụng để điều chế C10-8 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C10-36 (111,2g, 0,631 mol), polyetylen glycol monometyl ete (188,5g, 0,631 mol, có trung bình khoảng 6 đơn vị EO), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (3,0g). Tiếp tục gia nhiệt trong thời gian 10 giờ, và chuyển hóa thành eFAME là 96% (bằng sắc ký thẩm thấu gel, “GPC”). Sự tiêu thụ axit béo C10-36 được sử dụng để đo độ chuyển hóa. Mẫu được cất phần nhẹ, và lượng nhỏ toluen được loại bỏ bằng cách

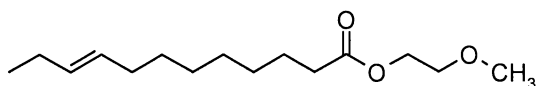
khuấy ở nhiệt độ 150°C trong thời gian từ 3 đến 6 giờ ở điều kiện chân không (1-5 mmHg) với tốc độ phun nitơ nhỏ.

C10-11: C10 24EO eFAME



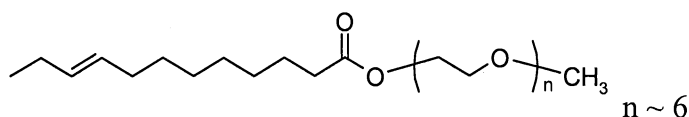
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-9 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C10-36 (45,0g, 0,256 mol), polyetylen glycol monometyl ete (267,0 g, 0,256 mol, có trung bình khoảng 24 Đơn vị EO), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (3,0g). Sau gia nhiệt 24 giờ, độ chuyển hóa (bằng GPC) là 97%. Sản phẩm được cất phần nhẹ và tinh chế như được mô tả trước đó.

C12-8: C10 eFAME



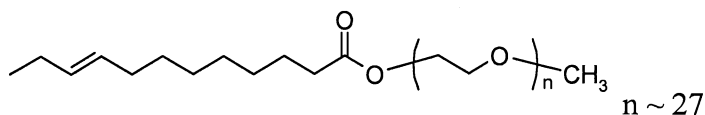
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-8 được tiếp tục sử dụng axit béo C12-39 (208,0g, 1,022 mol), 2-metoxyetanol (162,0g), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (1,7g). Sau 3 giờ, độ chuyển hóa là 98% bằng ^1H NMR. Sản phẩm được cất phần nhẹ và tinh chế như được mô tả ở trên.

C12-9: C12 6EO eFAME



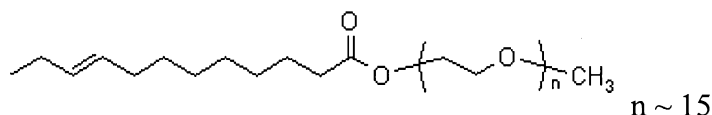
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-9 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C12-39 (128,5g, 0,631 mol), polyetylen glycol monometyl ete (191,0 g, có trung bình khoảng 6 đơn vị EO), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (1,5g). Tiếp tục gia nhiệt trong thời gian 12 giờ, và chuyển hóa thành eFAME là 94% (bằng GPC). Mẫu được cất phần nhẹ và tinh chế như được mô tả trước đó.

C12-11: C12 27EO eFAME



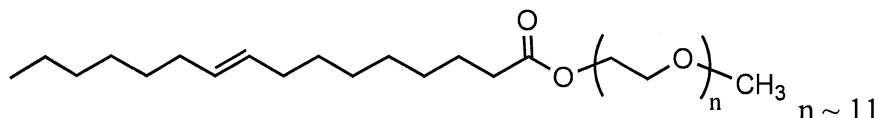
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-11 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C12-39 (51,9 g, 0,255 mol), polyetylen glycol monometyl ete (297,0g, 0,254 mol, có trung bình khoảng 27 đơn vị EO), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (3,0g, được bổ sung trong hai phần). Sau khi gia nhiệt 72 giờ, độ chuyển hóa (bằng GPC) là 95%. Sản phẩm được cất phần nhẹ và tinh chế như được mô tả trước đó.

C12-49: C12 15EO eFAME



Quy trình được sử dụng để điều chế C10-11 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C12-39 (34,5g, 0,179 mol), polyetylen glycol monometyl ete (127,8 g, 0,182 mol, có trung bình khoảng 15 đơn vị EO), các xylen (500mL), và axit p-toluensulfonic (2,67 g, được bổ sung thành hai phần). Sau khi gia nhiệt 16 giờ, chất xúc tác được trung hòa bằng natri metoxit, và hỗn hợp phản ứng được lọc qua đất tảo silic. Phần lọc được cất phần nhẹ, và sản phẩm được tinh chế như được mô tả trước đó.

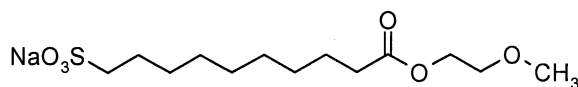
C16-8: C16 11EO eFAME



Quy trình được sử dụng để điều chế C10-11 thường được tiếp tục thực hiện với axit béo C16-3 (50,0g, 0,196 mol), polyetylen glycol monometyl ete (106,0g, 0,199 mol, có trung bình khoảng 11 đơn vị EO), toluen (500mL), và axit p-toluensulfonic (3,0g). Sau khi gia nhiệt 7 giờ, phản ứng được cho là kết thúc trên cơ sở quang phổ ^1H NMR. Chất xúc tác được trung hòa bằng natri metoxit, và hỗn hợp phản ứng được lọc qua đất tảo silic. Phần lọc được cất phần nhẹ, và sản phẩm được tinh chế như được mô tả trước đó.

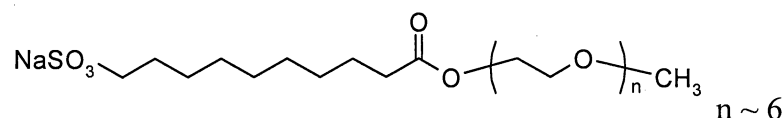
Sulfit hoá olefin:

C10-29: Sulfonat của C10 eFAME



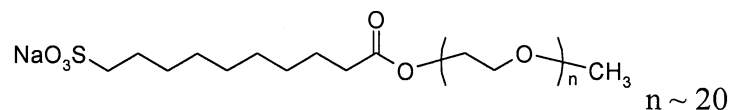
Bình thót cổ đáy tròn được lắp đặt thanh khuấy, cặp nhiệt điện, vỏ bọc gia nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, và que thử pH được nạp natri bisulfite (ở dạng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 27,5g) và nước đã được khử ion (120,0g). Độ pH được điều chỉnh thành 6,6 bằng cách bổ sung natri hydroxit (11,6g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C . Rượu isopropyllic (20,0g) được bổ sung, tiếp đó là t-butylperoxybenzoat ("TBB," 50 μL , được bổ sung bằng ống tiêm). Sau 0,5 giờ, olefin C10-8 (64,3g) được bổ sung từ từ, tiếp đó là TBB còn lại (225 μL). Độ pH được giữ ở $7,0 \pm 0,1$ với tốc độ phun SO_2 nhỏ. Sau 16 giờ, ^1H NMR trong D_2O thể hiện đỉnh olefin. Sự biến đổi độ pH đến 8,8 và được điều chỉnh xuống 6,8 bằng cách phun SO_2 ở tốc độ thấp, và thêm rượu isopropyllic (40mL) được bổ sung để trợ tan. Sau 5 giờ nữa, độ pH một lần nữa được nâng lên và được điều chỉnh đến 6,8 bằng cách phun SO_2 ở tốc độ thấp. Sau 1,5 giờ nữa, ^1H NMR cho thấy phản ứng đã hoàn tất.

C10-10: Sulfonat của C10 6EO eFAME



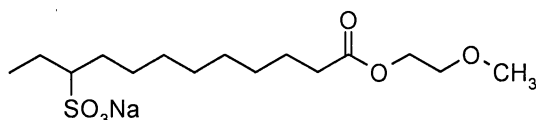
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-29 thường được tiếp tục thực hiện với natri bisulfite (26,9g, là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), nước đã được khử ion (240,0g), natri hydroxit (11,3g), rượu isopropyllic (40,0g), C10-9 (121,8g, có trung bình khoảng 6 đơn vị EO), và t-butylperoxybenzoat (tổng 269 μL). Độ pH được giữ ở $7,0 \pm 0,1$ bằng cách phun SO_2 ở tốc độ thấp. Sau 16 giờ, ^1H NMR trong D_2O thể hiện phản ứng đã hoàn tất.

C10-30: Sulfonat của C10 24EO eFAME



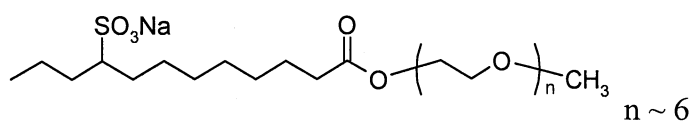
Quy trình được sử dụng để điều chế C10-29 thường được tiếp tục thực hiện với natri bisulfite (11,5 g, là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), nước đã được khử ion (290,0g), natri hydroxit (4,4g), C10-11 (145,0 g, có trung bình khoảng 24 đơn vị EO), và t-butylperoxybenzoat (tổng 215 μL). Độ pH được giữ ở $7,0 \pm 0,1$ bằng cách phun SO_2 ở tốc độ thấp. Sau 18 giờ ở nhiệt độ 75°C , ^1H NMR trong D_2O thể hiện độ chuyển hóa là 93%.

C12-33: Sulfonat của C12 eFAME



Bình thót cổ đáy tròn được lắp đặt thanh khuấy, cặp nhiệt điện, vỏ bọc gia nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, và que thử pH được nạp C12-8 (109,7g) và rượu isopropylic (110,0g). Độ pH ban đầu là 6. Thành phần bên trong được gia nhiệt đến nhiệt độ 45°C, và t-butylperoxybenzoat (2,0mL) được bổ sung. Một cách riêng biệt, natri bisulfite (là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 41,5g) và natri sulfite (8,0g) được hòa tan trong nước đã được khử ion (137,5g). Dung dịch này được bổ sung từng giọt vào hỗn hợp olefin. Chất kết tủa được tạo thành vào lúc đầu, nhưng sau đó được hòa tan. Độ pH được điều chỉnh đến 7 bằng cách bổ sung natri hydroxit và hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. ^1H NMR cho thấy không có phản ứng xảy ra sau ba đêm. Hỗn hợp được chuyển tới bình khác với nước đã được khử ion (362,5 g, natri sulfite (2,7g), và TBB (2,0mL), và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C trong thời gian 3 giờ, sau đó được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng và được khuấy trong 2 ngày. ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa là 80%. Hỗn hợp được gia nhiệt lại tới nhiệt độ 75°C trong thời gian 5 giờ, sau đó được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng và được khuấy qua đêm. Không diễn ra sự chuyển hóa khác. Rượu isopropylic được cất loại và clorofom được bổ sung để phân lập phân lập C12-8 chưa phản ứng (pha nước) từ sản phẩm đã được sulfonat hóa, C12-33 (pha clorofom).

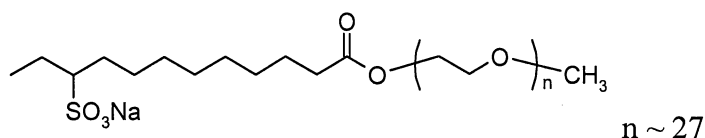
C12-10: Sulfonat của C12 6EO eFAME



Quy trình được sử dụng để điều chế C12-33 được tiếp tục, bắt đầu với C12-9 (126,0g, có trung bình khoảng 6 đơn vị EO) và rượu isopropylic (125,0g). Sau khi gia nhiệt đến 45°C, TBB (1,2mL) được bổ sung. Dung dịch thu được bằng cách hoà tan natri bisulfit (25,2g, là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) và natri sulfit (3,3g) trong nước đã được khử ion (150,0g) được bổ sung từng giọt vào C12-09. Độ pH được giữ ở khoảng 7 với NaOH, và hỗn hợp được khuấy qua đêm trong 3 đêm với một ít thay đổi bằng ^1H NMR. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C trong thời gian 3 giờ, sau đó ở 45°C cùng với khuấy trong 2 ngày. ^1H NMR cho thấy độ chuyển hóa là 60%. TBB (1,0mL) được bổ

sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C trong thời gian 5 giờ, sau đó khuấy ở nhiệt độ trong phòng qua đêm. ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa là 70%. Rượu isopropylic được loại bỏ và clorofom được bổ sung để phục hồi C12-9 chưa được phản ứng (lớp nước) và sản phẩm đã được sulfonat hóa, C12-10 (clorofom).

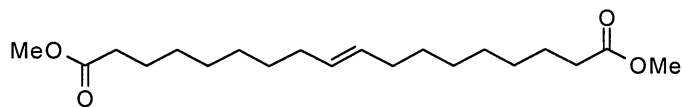
C12-32: Sulfonat của C12 27EO eFAME



Thiết bị thông thường được nạp bằng C12-11 (142,8 g, có trung bình khoảng 27 đơn vị EO), rượu isopropylic (89,3g), và nước đã được khử ion (89,3g). Độ pH được điều chỉnh đến khoảng 7 bằng xút ăn da, và TBB (1,0g) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 45°C. Dung dịch chứa natri metabisulfite (10,2g), natri sulfite (2,1g), và nước đã được khử ion (142,8g) được bổ sung vào theo từng giọt. Độ pH được điều chỉnh với kiềm nếu cần. Nhiệt độ được giữ ở 45°C qua đêm. ^1H NMR thể hiện không có phản ứng. TBB bổ sung thêm (1,0g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C trong thời gian 2 giờ. Độ pH rơi xuống 6,8, và ^1H NMR thể hiện sự tạo thành sulfonat. Nhiệt độ được giảm đến nhiệt độ 45°C và giữ qua đêm. ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa khoảng 20%. TBB (1,0g) được bổ sung. Độ pH được điều chỉnh đến 6,2 bằng khí SO_2 . Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C và được kiểm tra. Sau 3 giờ, độ pH là 5,7 và ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa là 75%. Sau 5 giờ, độ pH là 5,0 và ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa là 91%. Độ pH được điều chỉnh bằng NaOH đến 6,2 mỗi lần. Hỗn hợp được gia nhiệt thêm một giờ, sau đó được làm lạnh qua tuần. Rượu isopropylic được loại bỏ thông qua việc làm bay hơi kiểu quay. ^1H NMR thể hiện độ chuyển hóa là 98%. Hỗn hợp được hòa tan bằng nước DI để tạo ra khoảng 50% các thành phần rắn.

Tổng hợp nguyên liệu sản xuất:

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

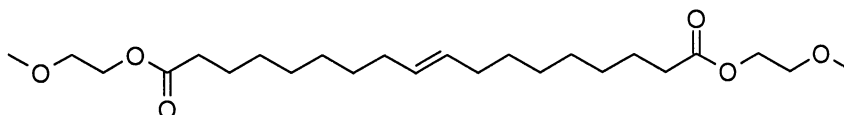


Tám mẫu methyl 9-dodexenoat (10,6g mỗi mẫu, xem bảng 2) được gia nhiệt đến nhiệt độ 50°C và được loại khí bằng argon trong thời gian 30 phút. Chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dicloruteni(3-methyl-2-butenyliden)-(trixyclohexylphosphin), sản phẩm của Materia) được bổ sung vào methyl 9-dodexenoat (lượng được chỉ định trong bảng 2) và chân không được tạo ra để tạo thành áp suất <1mmHg. Hỗn hợp phản ứng được cho tự chuyển vị trong thời gian báo cáo. Phân tích bằng kỹ thuật sắc ký khí chỉ ra rằng dimethyl 9-octadecen-1,18-dioat được tạo ra được thông báo trong bảng 2. “Mix-0” là hỗn hợp chất đồng phân *trans/cis* 80:20 thu được từ hỗn hợp phản ứng. Sự kết tinh tạo ra tất cả nguyên liệu là chất đồng phân *trans*, “C18-0.”

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

Sản phẩm eFAME từ este diaxit C18

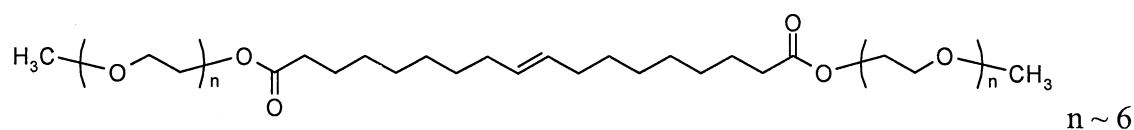
MIX-17: C18 eFAME (80:20 *trans/cis*)



2-metoxietanol (109,7g) và toluen (250mL) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn được lắp đặt máy khuấy cơ học, ống chữ u Dean-Stark, thiết bị ngưng tụ, cửa vào nitơ, cặp nhiệt điện, vỏ bọc gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ. Mix-67 (195,8g) và axit p-toluensulfonic (1,2g) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 115°C với

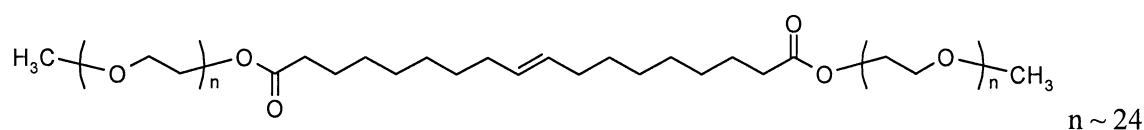
việc phun nitơ nhỏ và tiến hành chưng cất. Sau 1 giờ, nhiệt độ phản ứng đạt 115°C, và chưng cất từ từ. Ống chữ u được rút ra, và hỗn hợp được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng. Sau khi để yên qua đêm, hỗn hợp được gia nhiệt lại tới nhiệt độ 120°C và giữ trong thời gian 6 giờ. Sắc ký khí thể hiện không có sự xuất hiện của diaxit. Hỗn hợp được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng và để qua đêm dưới điều kiện phun nitơ nhỏ. Toluene và 2-metoxietanol được cất phần nhẹ bằng cách làm bay hơi kiểu quay và sau đó ở điều kiện chân không (1-5mmHg) ở nhiệt độ 150°C cùng với khuấy và tốc độ phun N₂ nhỏ. ¹H NMR cho thấy chuyển hóa hoàn toàn thành Mix-17.

MIX-18: C18 6EO eFAME (80:20 *trans*-/*cis*-)



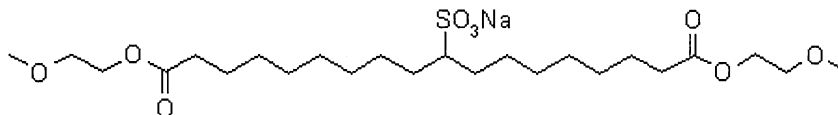
Thiết bị thông thường được nạp Mix-67 (101,0g), poly(etylen glycol) monometyl ete (192,2g, 0,644 mol, có trung bình khoảng 6 đơn vị EO ở mỗi điểm cuối), và toluene (500mL). Axit p-toluensulfonic (1,5g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến hồi lưu. Sau 12,5 giờ, ¹H NMR chỉ ra rằng phản ứng kết thúc. Dung dịch này được làm nguội và trung hòa bằng natri metoxit (30% trong MeOH, khoảng 1mL). Toluene được loại bỏ bằng cách làm bay hơi kiểu quay và sau đó cất phần nhẹ trong chân không (80°C, chân không toàn phần, 3 giờ).

MIX-20: C18 24EO eFAME (80:20 *trans*/*cis*)



Thiết bị thông thường được nạp axit béo Mix-67 (39,0 g, 0,124 mol), poly(etylen glycol) monometyl ete (259,0 g, 0,248 mol, có trung bình khoảng 24 đơn vị EO ở mỗi điểm cuối), và toluene (500mL). Axit p-toluensulfonic (2,0g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến hồi lưu. Sau 10 giờ, ¹H NMR cho thấy độ chuyển hóa là >95%. Toluene được loại bỏ bằng cách làm bay hơi kiểu quay và sau đó cất phần nhẹ trong chân không (150°C, 1-5 mmHg) với tốc độ phun nitơ nhỏ.

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



Bình thót cổ 1-L được lắp đặt máy khuấy cơ học bên trên, cặp nhiệt điện, vỏ bọc gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ được lắp Mix-17 (106g) và rượu isopropylic (300g). t-butylperoxybenzoat (2,0mL) được bổ sung. Một cách riêng rẽ, natri bisulfite (ở dạng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 17,39g) và natri sulfite (0,58g) được hòa tan trong nước đã được khử ion (300g). Dung dịch này được bổ sung từng giọt vào hỗn hợp olefin. Độ pH được điều chỉnh đến 6,8 bằng cách bổ sung natri hydroxit và hỗn hợp được khuấy trong 2 ngày ở nhiệt độ 75°C , điều chỉnh độ pH qua đêm đầu tiên cho từ khoảng 3,8 đến 6,5. Hỗn hợp phản ứng được cất phần nhẹ của rượu isopropylic bằng cách nâng nhiệt độ hỗn hợp đến 80°C và phun bằng không khí. Hỗn hợp tách thành hai lớp. Lớp trên là olefin chưa được phản ứng. Lớp này được thu gom và được cho tham gia phản ứng sulfite hoá thứ hai tương tự như phản ứng sulfite hóa thứ nhất. Olefin chưa được phản ứng được thu từ phản ứng sulfite hoá thứ hai được cho tham gia phản ứng sulfite hoá thứ ba. Sản phẩm nước từ tất cả ba phản ứng sulfite hoá được kết hợp và được cô để tạo ra Mix-61 ở dạng sản phẩm chứa nước (199g). Độ ẩm: 56,5%; Na_2SO_4 : 5,0%. Phân tích ^1H NMR thể hiện sản phẩm này không có olefin.

Thử nghiệm chế phẩm diệt cỏ hòa tan trong nước

Các chất hoạt động bề mặt tiềm năng dùng cho các ứng dụng làm chất diệt cỏ hòa tan trong nước được đánh giá thay cho phần hỗn hợp anion, không ion, hoặc anion/không ion và được so sánh với tiêu chuẩn công nghiệp đã biết để sử dụng trong thuốc diệt cỏ mạnh, chế phẩm đặc diệt cỏ tan trong nước. Thử nghiệm độ tan của nhũ tương được tiến hành bằng cách hòa tan sản phẩm đặc trong nước để xác định liệu đã tan hoàn toàn hay chưa.

Đối chứng: Thuốc diệt cỏ mạnh (9,1g của hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh nhỏ 20mL. Các chất phụ trợ thuốc diệt cỏ mạnh đã biết trong công nghiệp (2,8g) được bổ sung và được khuấy trộn mạnh trong thời gian 30 giây. Nước được khử ion (8,07g) được bổ sung, và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Nước tiêu chuẩn 342ppm (47,5mL) được bổ sung vào bình hình trụ Nessler 50mL, bình được nút chặt và làm cân bằng trong bể nước 30°C . Ngay khi nước thử nghiệm cân bằng, thuốc diệt

cỏ mạnh được tạo ra (2,5mL) được bổ sung bằng pipet vào bình hình trụ này. Bình hình trụ được nút chặt và dốc ngược mười lần. Độ tan được ghi nhận là hoàn toàn hay không hoàn toàn. Các bình hình trụ được để yên và lượng (theo mL) và dạng tách được ghi nhận sau 30 phút, 1 giờ, 2 giờ, và 24 giờ. Các kết quả thử nghiệm về độ tan được mô tả trong bảng 3 dưới đây.

Mẫu thử anion: Thuốc diệt cỏ mạnh (4,57g của hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh nhỏ 20mL. Từ 8-10 mol chất hoạt động bề mặt alkyl phenol etoxylat (0,7g) được bổ sung và được khuấy trộn mạnh trong thời gian 30 giây. Mẫu thử (0,7g) được bổ sung và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Nước được khử ion (4,03g) được bổ sung, và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Mẫu 2,5mL của thuốc diệt cỏ mạnh tạo ra được bổ sung vào 47,5ml nước có độ cứng 342ppm, và thử nghiệm tiếp tục như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng.

Mẫu thử không ion: Thuốc diệt cỏ mạnh (4,57g của hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh nhỏ 20mL. Mẫu thử (0,7g) được bổ sung và khuấy trộn mạnh trong thời gian 30 giây. Natri alkylbenzen sulfonat mạch thẳng ("NaLAS", 0,7g) được bổ sung và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Nước được khử ion (4,03g) được bổ sung, và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Mẫu 2,5mL của thuốc diệt cỏ mạnh được tạo ra được bổ sung vào 47,5ml nước có độ cứng 342 ppm, và thử nghiệm tiếp tục như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng.

Mẫu thử chất phụ trợ (anion/không ion): Thuốc diệt cỏ mạnh (4,57g của hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh nhỏ 20mL. Mẫu thử (1,4g) được bổ sung và được khuấy trộn mạnh trong thời gian 30 giây. Nước được khử ion (4,03g) được bổ sung, và tiếp tục trộn lại trong thời gian 30 giây. Mẫu 2,5mL của thuốc diệt cỏ mạnh được tạo ra được bổ sung vào 47,5ml nước có độ cứng 342 ppm, và thử nghiệm tiếp tục như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng.

Tiêu chí đối với độ tan nhũ tương: các mẫu thử nghiệm cần phải tốt như hoặc tốt hơn mẫu đối chứng mà không bị phân tách sau một giờ. Bốn mẫu thử nghiệm được thực hiện có kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn mẫu đối chứng trong thử nghiệm độ ổn định nhũ tương. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Chế phẩm thuốc diệt cỏ tan trong nước: Độ ổn định nhũ tương, phân tách theo mL										
	Anion			Không ion			Chất phụ trợ			Đánh giá
Mẫu thử nghiệm	sol	1 giờ	24 giờ	sol	1 giờ	24 giờ	sol	1 giờ	24 giờ	
C10-30	S	0	0	D	0,25	0,25	S	0	0	tốt
C12-10	S	0	0	D	Tr	0,25	S	0	0	tốt
C12-32	S	0	0	I	0,5	0,5	S	0	0	tốt
C12-33	S	0	0	I	0,25	0,25	S	0	0	tốt
D=phân tán; S=hoà tan; I=không hòa tan; Tr=lượng nhỏ. Kết quả kiểm tra: độ tan: D; 1 giờ: 0mL; 24 giờ: Tr.										

Sản phẩm nông nghiệp: Chất nhũ hoá dạng anion

Các mẫu chất hoạt động bề mặt dạng anion có chứa lượng nước tương đối cao (>20%) và được điều chế ở dạng sản phẩm đặc dầu trong nước (EW). Các mẫu này được thử nghiệm đối với các chất đối chứng chứa chất hoạt động bề mặt tiêu chuẩn hoặc trống. Lượng đủ được bào chế để thử nghiệm hai độ cứng của nước (34ppm và 1000ppm) cho từng mẫu của ba mẫu này.

Điều chế mẫu: Pyraflufen (0,30g hoạt hóa 97,8%) được kết hợp với Stepan® C-25 (metyl caprylat/caprat, 7,20g), và N-metyl-2-pyrrolidon (1,20g), và hỗn hợp được khuấy từ tính cho đến khi được hòa tan. Trong một bình riêng khác, Toximul® 8242 (etoxylat dầu thầu dầu, POE 40, sản phẩm của Stepan) 0,96g), Ninex® MT-630F (etoxylat axit béo, POE 30, Stepan, 0,19g), Ninex® MT-615 (etoxylat axit béo, POE 15, Stepan, 0,17g), dung môi Aromatic 150 (ExxonMobil, 0,37g), và mẫu anion được thử nghiệm (0,71g) được trộn. Nếu cần, mẫu anion được làm tan trong lò ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C trước khi kết hợp với chất hoạt động bề mặt khác. Khi pyraflufen đã được hòa tan, toàn bộ hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được bổ sung và được khuấy bằng từ tính cho đến khi đồng nhất. Nước được khử ion (0,90g) được bổ sung từ từ cùng với việc trộn để ngăn ngừa tạo gel. Các thay đổi về độ đục được lưu ý và được ghi nhận.

Mẫu đối chứng 1: Quy trình tương tự được thực hiện chỉ khác là mẫu anion được thay bằng Ninate® 60L (canxi alkylbenzensulfonat, Stepan, 0,71g).

Mẫu đối chứng 2: Không có Ninate 60L (hoặc mẫu anion), và lượng dung môi Aromatic 150 được tăng lên đến 1,08 g.

Thử nghiệm độ ổn định nhũ tương

ASTM E1116-98 (2008) được biến đổi như sau. Bình hình trụ đáy phẳng có chia độ 100mL được nạp nước 34ppm hoặc 1000ppm (95mL). Pipet Mohr được sử dụng để nạp chất cô EW vào mỗi bình hình trụ này. Các bình hình trụ được nút chặt và dốc ngược mười lần, sau đó để yên trong thời gian 0,5, 1, và 24 giờ trong khi ghi nhận độ ổn định tại mỗi lần cũng như dạng và % tách.

Sự tự hình thành được ghi nhận theo các tiêu chí dưới đây: (1) kém: nhũ tương vẫn đục rất mỏng có nhiều sự phân tách của các giọt dầu nhỏ; (2) trung bình: nhũ tương vẫn đục mỏng có ít sự phân tách của các giọt dầu nhỏ; (3) tốt: nhũ tương vẫn đục mỏng nằm ở đáy của bình hình trụ mà không có bất kỳ dạng phân tách nào; (4) rất tốt: nhũ tương vẫn đục dày nằm ở đáy của bình hình trụ mà không có bất kỳ dạng phân tách nào.

Kết quả được mô tả trong bảng 4. Mỗi một trong số các mẫu được thông báo trong bảng được phân loại là “tốt” khi làm chất hoạt động bề mặt dạng anion.

Bảng 4. Đặc tính làm chất nhũ hoá dạng anion: % tách						
	nước 34ppm			nước 1000ppm		
	Spont.	1 giờ	24 giờ	Spont.	1 giờ	24 giờ
Đối chứng 1	G	<0,2 C	1,3 C	G	<0,2 C	1,3 C
Đối chứng 2	F	4 C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C10-30	F	3,8 C	4 C	F	2,8 C	3 C
C12-10	F+	4 C	4,1 C	F+	3,8 C	4 C
C12-32	F+	3 C	3,2 C	F+	2,9 C	3,2 C
C12-33	F+	3,2 C	4 C	F+	3,9 C	4,1 C
Mix-61	F	3,8 C	4 C	F	3,7 C	3,9 C
“C” các biểu thị phân tách dưới dạng kem, không phải dạng kem dầu hoặc dạng dầu. “Spon.” = sự tự hình thành hoặc trương, được phân loại là E (rất tốt), G (tốt), F (trung bình), P (kém). Đối chứng 1= anion tự nhiên; đối chứng 2= không có chất nhũ hoá dạng anion.						

Sản phẩm nông nghiệp: Chất nhũ hoá không ion

Các mẫu không ion có chứa lượng nước thấp (<1%) và được điều chế làm chất cô có thể nhũ hóa (EC) với ba thuốc trừ sâu sử dụng hai hệ dung môi khác nhau. Trong

chuỗi dung môi thơm, mẫu không ion thay thế Toximul® 8240 (etoxylat dầu thầu dầu, 36 POE, Stepan), và trong chuỗi dung môi Hallcomid™ (N,N-dimethylcaprylamit/N,N-dimethylcapramit, Stepan), mẫu không ion thay thế Ninex® MT-630F. Lượng được điều chế là đủ để thử nghiệm hai độ cứng nước (34ppm và 1000ppm) cho từng mẫu của ba mẫu này.

Chuỗi dung môi thơm.

Điều chế mẫu: Ninate® 60E (canxi alkylbenzensulfonat, Stepan) và mẫu thử được khuấy cho đến khi đồng nhất. Nếu cần, chất hoạt động bề mặt không ion được làm tan chảy trong lò ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C trước khi kết hợp với Ninate 60E. Các đối chứng từ 1 đến 3 thu được bằng cách sử dụng Toximul 8240 với lượng được chỉ định thay vì mẫu không ion.

Chế phẩm:

1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99g), Aromatic 100 (ExxonMobil, 8,05g), Ninate 60E (0,38g), và mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,58g).

2. 2,4-D este, 480 g/L (8,90g), Exxsol® D-110 (ExxonMobil, 2,50g), Ninate 60E (0,36g), và mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,24g).

3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45g), N-metyl-2-pyrrolidon (6,35g), Ninate 60E (0,48g), mẫu không ion hoặc Toximul 8240 (0,72g).

Chuỗi dung môi Hallcomid.

Điều chế mẫu: Chất hoạt động bề mặt được kết hợp và được khuấy cho đến khi đồng nhất, với mẫu không ion được làm tan nếu cần trước khi kết hợp. Các đối chứng từ 1 đến 3 thu được bằng cách sử dụng Ninex MT-630F với lượng được chỉ định thay vì mẫu không ion.

Chế phẩm:

1. Bifenthrin, 240 g/L (2,99g), hallcomid M-8-10 (8,29g), Ninate 60E (0,09g), Toximul 8320 (0,22g), Toximul 8242 (0,29g), và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13g).

2. 2,4-D dieste, 480 g/L (8,90g), hallcomid M-8-10 (2,38g), Ninat 60E (0,09g), Toximul 8320 (0,22g), Toximul 8242 (0,29g), và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13g).

3. Tebuconazol, 360 g/L (4,45g), hallcomid M-8-10 (6,83g), Ninat 60E (0,09g), Toximul 8320 (0,22g), Toximul 8242 (0,29g), và mẫu không ion hoặc Ninex MT-630F (0,13g).

Thử nghiệm độ ổn định nhũ tương

ASTM E1116-98 (2008) được biến đổi như sau. Bình hình trụ đáy phẳng có chia độ 100mL được nạp nước 34ppm hoặc 1000ppm (95mL). Pipet Mohr được sử dụng để nạp chất cô EW vào mỗi bình hình trụ này. Các bình hình trụ được nút chặt và dốc ngược mười lần, sau đó để yên trong thời gian 0,5, 1, và 24 giờ trong khi ghi nhận độ ổn định tại mỗi lần cũng như dạng và % tách. Sự tự hình thành được đánh giá như được mô tả để thử nghiệm chất nhũ hoá dạng anion.

Các kết quả với cả hai hệ dung môi được mô tả trong các bảng 5A, 5B, và 6. Mỗi mẫu được thông báo trong các bảng được phân loại là “tốt” khi làm chất hoạt động bề mặt không ion.

Bảng 5A. Đặc tính làm chất hoạt động bề mặt không ion: Dung môi thơm							
	Thuốc trừ sâu	nước 34ppm			nước 1000ppm		
		Spon.	1 giờ	24 giờ	Spon.	1 giờ	24 giờ
Đối chứng 1	Bifenthrin	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
C10-8	Bifenthrin	P	6,5 CO	3 C, 3 O	P	6,5 CO	2 C, 4 O
	2,4-D	P	3,5 CO	4 CO	P	4 CO	5 CO
	Tebucon.	P	2 C	2 C	P	2 C	2 C
C10-9	Bifenthrin	P	2 O	5 O	P	6 O	6 O
	2,4-D	P	4 O	5 O	P	4 O	5 O
	Tebucon.	P	2 C	2 C	P	2 C	3 C
C10-11	Bifenthrin	F-	5,2 C	5 C, 1 O	F-	6 C	4,5 C, 0,5 O
	2,4-D	F-	4 C	6 C	F-	3 C	4,8 C
	Tebucon.	P	2 S	3,5 S, 0,5 C	P	2 S	3 S
	Bifenthrin	P	4,5 CO	4 CO, 1 O	P	4 CO	4 CO, 1 O

C12-8	2,4-D	P	3,5 O	4 CO	P	5 O	5 CO
	Tebucon.	P	3 FS	4 FS	P	2,8 FS	3 FS
C12-9	Bifenthrin	F	3 O, 2 C	5 O	F	5 O, 1 C	5 O
	2,4-D	P	2 O	4 O	P	4,8 O	5 O
	Tebucon.	P	2 OS	3,5 OS	P	3 OS	3,8 OS
C12-11	Bifenthrin	F-	5,1 C	6,2 C	F-	6,5 C	6 C
	2,4-D	F-	4,9 C	6,5 C	F-	4,5 C	5 C
	Tebucon.	P+	1,2 OS	2 OS, 1 C	P+	2,1 OS	3 CO

Sự tự hình thành: G=tốt; F=trung bình; P=kém. Về bề ngoài: C=dạng kem; CO=dạng dầu kem; O=dầu; OC=kem dầu; S=cặn; FS=cặn vảy; OS=cặn dầu. Các số là lượng theo mL. Đối chứng 1 thay thế mẫu thử nghiệm bằng Toximul 8240 (Etoxylat dầu thầu dầu).

Bảng 5B. Đặc tính làm chất hoạt động bề mặt không ion: Dung môi thơm (tiếp)							
	thuốc trừ sâu	nước 34ppm			nước 1000ppm		
		Spon.	1 giờ	24 giờ	Spon.	1 giờ	24 giờ
Đối chứng 1	Bifenthrin	G	2,5 C	3 C, 1 CO, 1 O	G	2 C	2 C, 1 CO, 1 O
	2,4-D	F	2,5 O	5 O	F	4,8 O	5 O
	Tebucon.	F	1,6 C	3 C, 2 OC	G	1,8 C	1,5 C, 2,5 OC
C16-8	Bifenthrin	G	Không tách	2,5 C	G	5,6 CO	6,5 CO
	2,4-D	G	1 C	4 C	F	3,7 CO	5 O
	Tebucon.	P	2 CO	2,5 O, 2,5 CO	P	2 C	3 CO
Mix-17	Bifenthrin	VP	5,5 CO	1 O, 5 CO	VP	4,5 CO	4 O, 1 CO
	2,4-D	VP	6 C	6 C	VP	4,2 CO	4 CO
	Tebucon.	P	2 GC	3 GC	P	2,1 GC	3 GC
Mix-18	Bifenthrin	P	3,4 CO	6,5 C	P	5 CO	5 O
	2,4-D	P	6,5 C	8 C	P	4 CO	4 CO
	Tebucon.	P	2 C	2 CO, 3 C	P	2,2 C	3,5 CO
Mix-20	Bifenthrin	P	6,8 C	6,9 C	P	7 C	5,2 C
	2,4-D	P	4,5 C	3 CO, 4 C	P	5 C	1 CO, 4 C
	Tebucon.	P	2 O	3 CO, 4 C	P	2 O	2 O, 1 FC

Sự tự hình thành: G=tốt; F=trung bình; P=kém, VP=rất kém. Về bề ngoài: C=dạng kem; CO=dạng dầu kem; O=dầu; OC=kem dầu; FC= kem bông; GC= kem sạn; S=cặn; FS=cặn vảy; OS=cặn dầu. Các số là lượng theo mL. Đối chứng 1 thay thế mẫu thử nghiệm bằng Toximul 8240 (Etoxylat dầu thầu dầu).

Bảng 6. Đặc tính làm chất hoạt động bề mặt không ion: Dung môi Hallcomid			
		nước 34ppm	nước 1000ppm

	thuốc trừ sâu	Spon.	1 giờ	24 giờ	Spon.	1 giờ	24 giờ
Đối chứng 2	Bifenthrin	G	6 OC	6 O	G	6 OC	6 O
	2,4-D	F	5 C	9,8 C	F	5,5 C	9,5 C
	Tebucon.	G	1 C	4 C	G	1 C	4 C, 4 CO
C10-8	Bifenthrin	P	15 C	2 OC, 4 O	P	15 C	2 OC, 5 O
	2,4-D	G	7 C	10 C	G	8 C	10 C
	Tebucon.	F	3 C	7 C	F	3 C	7 C
C10-9	Bifenthrin	F	10 C	2 OC, 5 O	F	9 C	7 O
	2,4-D	G	7 C	9 C	G	7 C	9 C
	Tebucon.	F	2 C	6 C	F	2 C	9 C
C12-8	Bifenthrin	F	11 C	6 O	F	9 CO	6 O
	2,4-D	F+	6 C	8,2 C	F+	6 C	7,5 C
	Tebucon.	G-	2 C	3,5 C, 2 O	G-	2 C	4 C, 2 O
C12-9	Bifenthrin	F	8 C	6 O	F	7,5 C	6 O
	2,4-D	F+	7 C	8,8 C	F+	6 C	8 C
	Tebucon.	F+	3 C	5,5 CO	F+	2 C	6 CO
Mix-17	Bifenthrin	E	không tách	không tách	F	11,8 C	3 O, 3 HO
	2,4-D	F	6 C	9,5 C	G	6,5 C	7,5 C
	Tebucon.	G	2,5 C	6 C	G	2,5 C	6 C
Mix-18	Bifenthrin	G	không tách	không tách	P	10 C	3 O, 3 CO
	2,4-D	F	6 C	9 C	F	6,5 C	8 C
	Tebucon.	F	3,2 C	2 O, 3,5 C	F	3,9 C	2 O, 4 C
Mix-20	Bifenthrin	G	không tách	không tách	G	5 CO	1 O, 5 CO
	2,4-D	F	5 C	10,5 C	F	5,2 C	9 C
	Tebucon.	F	3 C	2,5 C	F	2 C	1,2 CO

Sự tự hình thành: E=rất tốt; G=tốt; F=trung bình; P=kém. Về bề ngoài: C=dạng kem; CO=dạng dầu kem; O=dầu; HO=dầu mờ; OC=kem dầu; S=cặn; FS=cặn vảy; OS=cặn dầu. Các số là lượng theo mL. Đối chứng 2 thay thế mẫu thử nghiệm bằng Ninex MT-630F (etoxylat của axit béo).

Phân tích dung môi hóa nông: Độ tan hoạt hóa

Độ mạnh dung môi của dung môi hóa nông triển vọng được đánh giá bằng mức độ tan của bốn thuốc trừ sâu tiêu chuẩn trong dung môi theo phần trăm khối lượng: axit 2,4-D, imidacloprit, trifluralin và tebuconazol. Thử nghiệm được tạo thành sử dụng lọ nhỏ 4-mL bằng máy khuấy từ tính và mẫu dung môi được cân một cách chính

xác từ 2 đến 2,2g. Hoạt chất cũng được cân một cách chính xác trước khi bổ sung. Các lượng ban đầu của hoạt chất là xấp xỉ: 2,4-D: 0,3g; imidacloprid: 0,02g; trifluralin: 0,5g; tebuconazol: 0,3g. Dung môi và thuốc trừ sâu hoạt hóa được kết hợp, được cho trộn trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ trong phòng, và sau đó theo dõi sự có mặt của hoạt chất chưa được hòa tan. Hoạt chất được bổ sung trong gia lượng nhỏ thích hợp cho đến khi nó hoàn toàn không hòa tan thêm nữa. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ trong phòng, và nếu chất hoạt hóa được hòa tan hoàn toàn, thành phần hoạt hóa lại được bổ sung và hỗn hợp được khuấy thêm 24 giờ nữa ở nhiệt độ trong phòng. Phần trăm độ tan được ghi nhận, và đặc tính được so sánh với dung môi nông nghiệp tiêu chuẩn.

Khi phương pháp nêu trên được tuân theo, một mẫu, C12-8, được thực hiện tốt như mẫu đối chứng trong thử nghiệm này. Kết quả chi tiết được thể hiện trong bảng 7, dưới đây:

Bảng 7. Dung môi thử nghiệm nông nghiệp				
Dung môi	Axit 2,4-D	Imidacloprid	Trifluralin	Tebuconazol
C12-8	9,2	0,2	56,7	< 0,4
Metyl laurat	11,2	0,6	58,8	5,9
Dimethylamit C12-C14	38,2	1,9	64,0	32,2
Hydrocacbon thơm	0,6	1,0	78,9	4,2
N-metyl-2-pyrrolidon	39,5	29,3	78	62,2

Sản phẩm kháng khuẩn: Các hoạt tính diệt sinh vật

Hiệu quả diệt sinh vật được đánh giá bằng cách sử dụng phân tích sàng lọc nhanh, phương pháp dựa trên ATP để đo % diệt vi khuẩn tương đối trong thời gian 5 phút. Mẫu đối chứng được sử dụng là ADBAC BTC 835 (benzyl dimethylamoni clorua) thể hệ thứ nhất. Các sinh vật thử nghiệm:

Pseudomonas aeruginosa và *Staphylococcus aureas*.

Các môi trường nuôi cấy sinh vật thử nghiệm có tuổi hai mươi bốn giờ được chuẩn bị trong nước thịt Mueller Hinton và được ủ. Các mẫu được cân một cách chính xác trong nước đã được khử ion hoặc nước 400ppm để điều chế dung dịch 1000ppm để xác định mức độ hoạt hóa của mẫu. Môi trường nuôi cấy 24 giờ được pha loãng đến 10% trọng lượng để thu được nồng độ tế bào khoảng 10^7 cfu/mL (các đơn vị tạo thành cụm cho mỗi mL). Chất phản ứng được chuẩn bị bằng cách sử dụng theo chỉ dẫn của

nhà cung cấp trong kit thử nghiệm khả năng sống được của tế bào vi sinh vật BacTiter-Glo™ (BacTiter-Glo™ Microbial Cell Viability Assay) (sản phẩm của Promega) và được đặt chế độ ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian 15 phút. Mỗi dạng chế phẩm được phân tán (90 µL ở 1000ppm) thành mỗi hàng của đĩa 96 lỗ. Môi trường trồng, tức là nước thịt Mueller Hinton (10µL) được phân tán trong ba giếng giống nhau (1 đến 3) để xác định đường cơ sở, trong khi sinh vật được thử nghiệm (10µL) được phân tán trong chín lỗ thử nghiệm giống nhau (4 đến 12). Đặt đồng hồ đếm, và đĩa thử (đường cơ sở và thử nghiệm) được lắc trong thời gian 30 giây. Vào cuối thời gian thích hợp (ví dụ 5 phút hoặc 10 phút), lượng tương đương của hỗn hợp chất phản ứng BacTiter-Glo được bổ sung vào mỗi hỗn hợp phản ứng, bắt đầu với các mẫu thử nghiệm và kết thúc với các mẫu đường cơ sở. Sau khi lắc để đảm bảo trộn đều, các đơn vị phát quang tương đối (RLU) của mỗi lỗ được đo và được ghi nhận. % diệt khuẩn của 10^7 cfu/mL sau thời gian 5 phút tiếp xúc đối với mỗi sinh vật trong DI hoặc nước cứng được tính toán từ công thức:

$$\% \text{ Diệt khuẩn} = [1 - (\text{RLU trung bình của giếng thử nghiệm} - \text{RLU trung bình của giếng đối chứng đường cơ sở})] / 80000$$

Như được thể hiện trong bảng 8, bốn trong số các sản phẩm được thử nghiệm này được thực hiện có kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn mẫu đối chứng khi được thử nghiệm làm các thành phần hoạt tính kháng khuẩn.

Bảng 8. Đặc tính làm hoạt tính kháng khuẩn % diệt khuẩn trong thời gian 5 phút tiếp xúc, 10 ⁷ cfu/mL, 1000ppm					
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		Đánh giá chung
	Nước DI	400ppm	Nước DI	400ppm	
Đối chứng	29,0	20,1	48,2	41,7	
C10-9	37,2	29,1	38,4	23,4	tốt
C10-11	28,9	21,3	42,5	30,9	tốt
Đối chứng	25,5	18,3	50,2	46,6	
C12-9	32,6	23,2	36,2	3,2	tốt
C12-11	34,9	30,1	42,7	36,2	tốt
Đối chứng= dimetylbenzylamoni clorua					

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Dung dịch tẩy dầu mỡ

Thử nghiệm này để đo khả năng của sản phẩm làm sạch để loại bỏ dầu mỡ bám bẩn khỏi gạch vinyl trắng. Thử nghiệm này được tự động và sử dụng thiết bị kiểm tra khả năng rửa mặt thẳng Gardner (Gardner Straight Line Washability) chuẩn. Camera và đèn kiểm tra được sử dụng để thu hình ảnh sống động của quy trình làm sạch. Máy này sử dụng bột biển được tẩm một lượng đã biết sản phẩm thử nghiệm. Khi máy lau tẩm bột biển trên tấm gạch bẩn, video ghi nhận kết quả, từ đó có thể xác định được tỷ lệ phần trăm làm sạch. Tổng số 10 lần thử nghiệm được thực hiện có sử dụng chế phẩm thử nghiệm được hòa tan 1:32 với nước, và hiệu quả làm sạch được tính toán cho mỗi lần thử nghiệm 1-10 để báo cáo hiệu quả làm sạch của sản phẩm. Mẫu thử này được dùng làm thành phần của các chế phẩm đối chứng khác nhau tùy thuộc vào liệu nó là anion, lưỡng tính, hay là không ion.

Các mẫu thử anion:

Chất làm sạch đa năng trung tính có thể hòa tan được chuẩn bị từ propylen glycol n-propyl ete (4,0g), butyl carbitol (4,0g), natri xitrat (4,0g), rượu được etoxylat hóa Bio-Soft® EC-690 (1,0g, Stepan), mẫu thử (0,29g nếu vật liệu có 100% hoạt tính), và nước đã được khử ion (đến 100,0g dung dịch). Mẫu đối chứng đối với thử nghiệm anion thay thế mẫu thử bằng Stepanol® WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat, Stepan, 1,0 g, hoạt chất 30% theo danh định).

Các mẫu thử không ion và lưỡng tính:

Chất làm sạch đa năng trung tính có thể hòa tan được chuẩn bị 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 (0,90g nếu vật liệu có 100% hoạt tính), và nước đã được khử ion (đến 100,0g dung dịch). Mẫu đối chứng đối với thử nghiệm không ion/lưỡng tính thay thế mẫu thử với Bio-Soft EC-690 (rượu được etoxylat hóa, 1,0g, hoạt chất 90% theo danh định).

Chế phẩm làm sạch vết bẩn:

Ngói được làm bẩn bằng môi trường hạt (50 mg) và môi trường dầu (5 giọt). Môi trường hạt này được cấu thành từ (theo phần khối lượng) hyperhumus (39), dầu parafin (1), dầu động cơ đã sử dụng (1,5), xi măng Portland (17,7), silic dioxit 1 (8), molacca black (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 Crisco®, sản phẩm J.M. Smucker Co. (1), dầu oliu (3), axit linoleic (3), và squalen (3).

Bảy mẫu không ion (eFAME) và năm mẫu anion (sulfonat của eFAME) có kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn mẫu đối chứng trong thử nghiệm này (xem các bảng 9 và 10).

Bảng 9. Các chu trình kiểm tra đối với thử nghiệm khả năng rửa mạch thẳng Gardner					
	Độ sạch % trung bình sau 2, 4, 6, 8, hoặc 10 lần rửa				
	2	4	6	8	10
Đối chứng 1	52,4	59,0	62,5	62,8	63,9
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 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 16	50,9	61,5	63,1	64,0	67,7
Đối chứng 18	62,2	67,6	70,4	71,7	71,7
Đối chứng 21	64,6	68,8	70,5	71,2	72,0

Bảng 10. Khả năng rửa mạch thẳng Gardner								
Các mẫu thử không ion								
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	Độ sạch % trung bình					Tỷ lệ
			2	4	6	8	10	
C10-11	1	Etoxylat EO cao	57,7	64,8	70,2	70,5	71,9	rất tốt
C10-9	5	Etoxylat EO trung bình	52,2	55,1	60,9	64,7	64,3	ngang bằng
C12-9	8	Etoxylat EO trung bình	48,8	54,8	59,4	59,8	61,4	ngang bằng
C12-11	9	Etoxylat EO cao	62,5	67,2	70,7	70,1	69,6	ngang bằng
C12-49	4	Etoxylat EO cao	53,1	57,3	59,3	59,4	61,2	ngang bằng
Mix-18	18	Etoxylat EO trung bình	57,8	61,8	62,3	63,4	66,2	ngang bằng
Mix-20	18	Etoxylat EO cao	59,4	63,2	67,3	67,4	69,2	ngang bằng
Các mẫu thử anion								
C10-10	16	Etox sulfonat EO trung bình	49,9	57,5	59,7	61,0	62,6	ngang bằng
C10-29	16	Etox sulfonat EO thấp	54,4	61,6	63,1	65,6	67,9	ngang bằng
C10-30	6	Etox sulfonat EO cao	58,8	63,6	68,3	68,8	70,6	ngang bằng
C12-10	6	Etox sulfonat EO trung bình	57,1	61,2	66,6	66,0	66,8	ngang bằng
Mix-61	21	Etox sulfonat EO thấp	58,8	62,5	64,8	65,0	65,5	ngang bằng

Làm sạch vải: Chất tăng cường cho chế phẩm giặt thương mại

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

Các miếng vải được là để đo các giá trị $L^* a^* b^*$, mà được sử dụng để tính toán chỉ số loại bỏ đất bẩn (SRI) cho từng loại vải. Cuối cùng, ΔSRI được tính toán, mà bằng mẫu thử nghiệm SRI trừ đi SRI của chế phẩm giặt tiêu chuẩn định trước (hoặc mẫu đối chứng). Khi $|\Delta SRI| \geq 1$, các khác biệt có thể nhận biết được bằng mắt thường. Nếu giá trị của ΔSRI là lớn hơn hoặc bằng 1, mẫu là rất tốt. Nếu ΔSRI là nhỏ hơn hoặc bằng -1, thì mẫu được xếp bậc thấp. Nếu ΔSRI là lớn hơn -1 và nhỏ hơn 1, mẫu được xem là ngang bằng với tiêu chuẩn.

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

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

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

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

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

$$SRI = 100 - \sqrt{(L^*_{sạch} - L^*_{\substack{\text{được} \\ \text{làm sạch}}})^2 + (a^*_{sạch} - a^*_{\substack{\text{được} \\ \text{làm sạch}}})^2 + (b^*_{sạch} - b^*_{\substack{\text{được} \\ \text{làm sạch}}})^2}$$

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

Như được thể hiện trong bảng 11, một mẫu được thử nghiệm (C12-33) được thực hiện cũng như mẫu đối chứng khi được đánh giá làm chất tăng cường vải.

Bảng 11. Đặc tính làm chất tăng cường cho chế phẩm tẩy rửa thương mại: Các giá trị $ \Delta SRI $ so với Ammonyx® LO (Lauramin Oxit) Các giá trị ΔSRI	
Mẫu thử	C12-33
Chất tiết nhờn bẩn trên vải bông (DSC)	0,7
Chất tiết nhờn bẩn trên vải bông/polyeste (DSCP)	0,9
Mỡ bò (BT)	-0,7
Đất sét trên vải bông (CC)	0,8
Đất sét trên vải bông/polyeste	-0,3
Cò trên vải bông (GC)	-1,6
Rượu vang đỏ trên vải bông (RWC)	-0,3
Vết quả việt quất trên vải bông (BC)	-0,9
Cà phê trên vải bông (COFC)	-0,5

Cacao trên vải bông (EMPA 112)	0,5
Máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116)	0,3
Mỹ phẩm trang điểm trên vải bông (EMPA 143)	0,2
Đánh giá chung	tốt

Xà phòng chăm sóc cơ thể/rửa tay kháng khuẩn:

Phương pháp để xác định lợi ích tăng lượng bọt

Lượng bọt, mà tạo tín hiệu “sạch” đối với người tiêu dùng, là thuộc tính mong muốn trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn. Bởi vì các thành phần hoạt tính kháng khuẩn cation không tương hợp với chất hoạt động bề mặt dạng anion (các chất tạo bọt tốt nhất), mà việc tạo ra lượng bọt đủ với chúng là rất khó khăn. Phương pháp dưới đây thể hiện chất hoạt động bề mặt tạo ra lượng bọt nhiều hơn cocamidopropylbetain (các thành phần hoạt tính/các thành phần hoạt tính cơ sở) trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn bazơ. Chế phẩm: nước đã được khử ion (với lượng đến 100% trọng lượng), cocoglucosit (3,0% trọng lượng), lauramin oxit (3,0% trọng lượng), benzalkoni clorua (0,1% trọng lượng), và phân tử thử nghiệm hoặc cocamidopropylbetain (3,0% trọng lượng).

Các dung dịch được điều chế bằng cách kết hợp các thành phần theo trình tự được nêu trên đây, khuấy bằng thanh khuấy hoặc khuấy trộn nhẹ nhàng bằng cách sử dụng máy khuấy treo hoặc sử dụng dao bay bằng tay. Có thể sử dụng nhiệt nếu phân tử thử nghiệm ở dạng rắn ở nhiệt độ trong phòng. Việc trộn được duy trì để đảm bảo dung dịch đồng nhất. Độ pH được điều chỉnh đến 6,5 +/- 0,5.

Dung dịch thử nghiệm và dung dịch đối chứng được so sánh, có và không có 2% dầu thầu dầu, ở 0,2% tổng nồng độ hoạt hóa chất hoạt động bề mặt (2,22g dung dịch đến 100mL với nước vôi từ Lake Michigan, độ cứng khoảng 150ppm Ca/Mg) đối với lượng bọt bằng cách sử dụng thử nghiệm nghịch đảo bình hình trụ. Quá trình đo được thực hiện ở thời điểm ban đầu và sau đó (5 phút).

Hệ thống đánh giá: Rất tốt: kết quả > 25mL đối với đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu. Tốt: kết quả trong 25mL đối với đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu. Thấp: kết quả > 25mL thấp hơn kết quả của đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu.

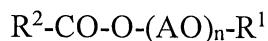
So với mẫu đối chứng, hai chất thử nghiệm, C12-9 và C12-11, thể hiện đặc tính tổng quan tốt trong các thử nghiệm xà phòng rửa tay kháng khuẩn.

Các ví dụ trên đây chỉ với mục đích minh họa cho sáng chế. Yêu cầu bảo hộ dưới đây xác định sáng chế được yêu cầu bảo hộ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Este béo được alkoxy hóa chứa sản phẩm phản ứng của axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng với: (a) một hoặc nhiều alkylen oxit với sự có mặt của chất xúc tác chèn để tạo ra este béo được alkoxy hóa; (b) glycol ete hoặc alkoxyat của glycol ete, tùy ý với sự có mặt của chất xúc tác este hóa hoặc trao đổi este, để tạo ra este béo được alkoxy hóa; hoặc (c) một hoặc nhiều alkylen oxit để tạo ra alkoxyat của axit béo, sau đó ete hóa alkoxyat của axit béo;

trong đó este béo được alkoxy hóa này có công thức:



trong đó: R¹ là C₁-C₄ alkyl; AO là C₂-C₄ oxyalkylen; R² là R³-CH=CH-(CH₂)₇- hoặc R¹(AO)_nO—CO—(CH₂)₇—CH=CH—(CH₂)₇—; R³ là hydro hoặc C₁-C₇ alkyl; và n, là số lượng đơn vị oxyalkylen trung bình, có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 100; và

trong đó khi R³ là C₁-C₇ alkyl, chất phản ứng axit hoặc dẫn xuất este có mức chưa no ít nhất là 1 mol % trans-Δ⁹.

2. Dẫn xuất thu được bằng cách sulfonat hóa hoặc sulfit hóa este béo được alkoxy hóa theo điểm 1.

3. Este béo được alkoxy hóa theo điểm 1, trong đó chất phản ứng axit hoặc dẫn xuất este có mức chưa no ít nhất là 25 mol % trans-Δ⁹.

4. Este béo được alkoxy hóa theo điểm 1, trong đó alkylen oxit trong (a) hoặc (c) được chọn từ nhóm bao gồm etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit, và tổ hợp của chúng.

5. Este béo được alkoxy hóa theo điểm 1, trong đó alkylen oxit là etylen oxit.

6. Este béo được alkoxy hóa theo điểm 1, trong đó AO là oxyetylen và n có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 5.

7. Este béo được alkoxy hóa theo điểm 1, trong đó AO là oxyetylen và n có giá trị nằm trong khoảng từ 5 đến 15.

8. Este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1, trong đó AO là oxyetylen và n có giá trị nằm trong khoảng từ 15 đến 50.
9. Este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1, trong đó R¹ là metyl.
10. Este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1, trong đó glycol ete hoặc alkoxylat của glycol ete được chọn từ nhóm bao gồm C₁-C₄ alkyl ete của etylen glycol, propylen glycol, và sản phẩm cộng của chúng với etylen oxit, propylen oxit, hoặc tổ hợp của chúng.
11. Este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1, trong đó axit chưa no một lần C₁₀-C₁₇ hoặc dẫn xuất este của chúng là axit chưa no một lần C₁₀ và C₁₂ hoặc dẫn xuất este của chúng.
12. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa nước chứa este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1.
13. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa nước chứa dẫn xuất theo điểm 2.
14. Xà phòng rửa tay chứa este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1.
15. Xà phòng rửa tay chứa dẫn xuất theo điểm 2.
16. Chế phẩm tẩy rửa chứa este béo được alkoxyl hóa theo điểm 1.
17. Chế phẩm tẩy rửa chứa dẫn xuất theo điểm 2.