



(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)



1-0026940

(51)^{2016.01} A01N 57/18; C11D 3/48; A01N 25/30; (13) B
A01N 33/12; A01N 37/18; A01N 37/44;
A01N 41/04; A01N 57/00; A61K 31/66;
A61K 8/41; A61K 8/42; A61K 8/44;
A61K 8/46; A61K 8/92; A61Q 19/10;
A61Q 5/12; A62D 1/02; B01F 17/00;
C07C 209/12; C07C 211/21; C07C
219/08; C07C 231/12; C07C 237/16;
C07C 303/18; C07C 69/533; C07C
69/593; C08G 65/26; C08K 5/01; C08K
5/20; C09K 15/28; C09K 8/00; C11C
3/00; C11C 3/08; C11D 1/00; C11D
1/04; C11D 1/28; C11D 1/62; C11D
1/65; C11D 1/74; C11D 1/83; C11D
1/90; C11D 1/92; C11D 1/94; A01N
25/02; A01N 25/04

(21) 1-2013-01259

(22) 25/10/2011

(86) PCT/US2011/057616 25/10/2011

(87) WO 2012/061106 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) 25/01/2021 394

(43) 25/11/2013 308A

(73) STEPAN COMPANY (US)

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

(72) ALLEN, Dave, R. (US); BERNHARDT, Randal, J. (US); MALEC, Andrew, D. (US); WOLFE, Patrick, Shane (US).

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

(54) CHẾ PHẨM GLYPHOSAT TRÊN CƠ SỞ HỢP PHẦN THU ĐƯỢC TỪ QUÁ TRÌNH CHUYÊN VỊ DẦU TỰ NHIÊN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm glyphosat trong nước bao gồm chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ nguyên liệu sản xuất dầu tự nhiên được chuyển vị. Chế phẩm này bao gồm muối glyphosat, nước và chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ sự chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng. Chất hoạt động bề mặt được chọn từ C₁₀ hoặc C₁₂ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, C₁₈ este amidoamin quat, và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo. Chất hoạt động bề mặt này ảnh hưởng đáng kể đến độ ổn định của chế phẩm glyphosat đậm đặc ở nhiệt độ trên và dưới nhiệt độ trong phòng và tạo ra hiệu quả tốt bằng hoặc tốt hơn các sản phẩm thương mại khác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm glyphosat, và cụ thể là các hợp phần hữu ích có trong chế phẩm này thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

N-phosphonometylglyxin (“glyphosat”) là thuốc diệt cỏ đã biết được dùng cho lá và được áp dụng sau khi nảy mầm. Khi chế phẩm glyphosat được dùng cho lá xanh hoặc thân, glyphosat di chuyển qua cây, vì vậy làm chết toàn bộ cây. Glyphosat hoạt động bằng cách phá vỡ enzym thực vật, EPSP syntaza, tham gia vào việc sản xuất axit amin cần thiết cho sự phát triển của cây. Vì enzym này không có mặt ở người hoặc động vật, nên glyphosat có độc tính rất thấp đối với người hoặc động vật. Glyphosat thường được bào chế và được áp dụng dưới dạng muối nông dụng hòa tan trong nước, ví dụ, muối kali hoặc isopropylamin.

Chất hoạt động bề mặt được sử dụng làm chất phụ trợ trong chế phẩm muối glyphosat để tăng cường hiệu quả diệt cỏ. Chất hoạt động bề mặt giúp các chế phẩm này hoạt động bằng cách cải thiện hai khía cạnh của giọt phun: làm ướt bề mặt lá và sự thâm nhập của giọt phun qua lớp cutin của lá vào các mô thực vật. Chất phụ trợ còn hỗ trợ trong việc di chuyển thuốc diệt cỏ có hệ thống trong toàn bộ cây. Nhiều loại chất hoạt động bề mặt đã được nghiên cứu là thích hợp để sử dụng (xem, ví dụ, danh sách toàn bộ các loại chất hoạt động bề mặt được nêu trong các patent Mỹ số 7,049,270 và 7,135,437). Vấn đề được giải quyết của chế phẩm glyphosat là làm cách nào để bào hợp phần glyphosat chứa nước nồng độ cao trong khi vẫn giữ được độ ổn định tốt, đặc biệt là ở nhiệt độ lạnh hoặc nhiệt độ cao (xem, ví dụ, Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2009/0318294).

Chế phẩm glyphosat đã được điều chế chứa các chất hoạt động bề mặt như oxit amin béo, amidoamin, alkylbetain và các hợp phần khác (xem, ví dụ, các patent Mỹ số 6,908,882 và 6,992,046, các Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0113274 và 2009/0018018). Các chất hoạt động bề mặt này được tạo ra bằng cách tạo dẫn xuất amit hoặc este béo thu được từ triglycerit, thường là các chất béo động vật hoặc thực vật. Do

đó, phần béo của axit hoặc este này thường sẽ có từ 6 đến 22 nguyên tử cacbon với hỗn hợp gồm các mạch no hoặc không no bên trong. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, các axit hoặc este béo thường có thành phần C_{16} đến C_{22} chiếm ưu thế. Ví dụ, sự metanol hóa của dầu đậu nành tạo ra metyl este no của axit palmitic (C_{16}) và axit stearic (C_{18}) và metyl este không no của axit oleic (C_{18} chứa một liên kết không no), axit linoleic (C_{18} chứa hai liên kết không no) và axit α -linolenic (C_{18} chứa ba liên kết không no). Este béo là nguyên liệu ban đầu tốt để điều chế amin oxit, amidoamin hoặc alkylbetain.

Các cải tiến gần đây trong các chất xúc tác chuyển vị (xem J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) tạo cơ hội để tạo ra chiều dài mạch giảm, nguyên liệu sản xuất chứa một liên kết không no, có giá trị để điều chế các chất tẩy rửa và chất hoạt động bề mặt, từ dầu tự nhiên giàu C_{16} đến C_{22} như dầu đậu 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 điều chế các chất tẩy rửa. Như được giải thích bởi giáo sư Mol, sự chuyển vị dựa vào việc chuyển hóa olefin thành sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và biến đổi liên kết đôi cacbon-cacbon do phức chất carben kim loại chuyển tiếp gây ra. Sự tự chuyển vị của este béo không no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu ban đầu, hydrocacbon không no bên trong và dieste không no. Ví dụ, metyl oleat (metyl *cis*-9-octadexenoat) được chuyển hóa một phần thành 9-octadexen và dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat, trong đó cả hai sản phẩm đều gồm chủ yếu là chất đồng phân *trans*-. Sự chuyển vị làm đồng phân hóa một cách hiệu quả liên kết đôi *cis*- của metyl oleat để tạo ra hỗn hợp cân bằng của các chất đồng phân *cis*- và *trans*- trong cả nguyên liệu ban đầu “chưa được chuyển hóa” và các sản phẩm chuyển vị, trong đó chất đồng phân *trans*- chiếm ưu thế.

Sự chuyển vị chéo của este béo không no với olefin tạo ra olefin mới và este không no mới mà có thể có chiều dài mạch giảm và có thể khó điều chế được theo cách khác. Ví dụ, sự chuyển vị chéo metyl oleat và 3-hexen tạo ra 3-dodexen và metyl 9-dodexenoat (cũng xem patent Mỹ số 4,545,941). Olefin cuối cùng là đích tổng hợp đặc biệt mong muốn, và Elevance Renewable Sciences, Inc. gần đây đã mô tả cách thức cải tiến để điều chế chúng bằng cách chuyển vị chéo olefin nội và α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác ruteni alkyliden (xem công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0145086). Nhiều phản ứng chuyển vị chéo có mặt α -olefin và este béo không no (là nguồn nguyên liệu olefin nội) đã được mô tả. Do vậy, ví dụ, phản ứng của dầu đậu nành với propylen, sau đó thủy phân tạo ra 1-dexen, 2-undexen, axit 9-dexenoic và axit

9-undexenoic, cùng với các chất khác. Mặc dù có sẵn este béo không no (từ sự chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin) có chiều dài mạch giảm và/hoặc chiếm ưu thế là cấu hình *trans*- của loại không no, nhưng chất hoạt động bề mặt thường không thu được từ các nguyên liệu sản xuất này.

Các tác giả sáng chế gần đây đã mô tả các hợp phần mới thu được từ nguyên liệu sản xuất dựa trên cơ sở tự chuyển vị dầu tự nhiên hoặc chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin. Cụ thể, các tác giả sáng chế nhận diện được esteamin và este quat, amit béo, amin béo và amidoamin, amin bậc bốn, betain, sulfobetain, alkoxylat, sulfonat, sulfo-estolit và các hợp phần khác thu được bằng cách tạo dẫn xuất nguyên liệu sản xuất đơn nhất (xem các hồ sơ đơn đang được đồng xử lý số 102-073PCT, 102-074PCT, 102-075PCT, 102-076PCT, 102-077PCT, và 102-080PCT (tương ứng với các số đơn sau đây 13/878,550, 13/878,556, 13/878,972, 13/878,981, 13/879,786 và 13/880,007), tất cả đều được nộp vào ngày 25 tháng 10 năm 2011. Nguyên liệu sản xuất, bao gồm axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic, và dẫn xuất este của chúng, tốt hơn nếu có ít nhất 1% mol *trans*- Δ^9 không no. Vì khả năng truyền độ ổn định của chất hoạt động bề mặt cụ thể hoặc hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt cho chế phẩm glyphosat trong khoảng nhiệt độ rộng không dễ được suy ra từ cấu trúc chất hoạt động bề mặt, nên các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu thử nghiệm ở quy mô lớn để xác định các phân nhóm của chất hoạt động bề mặt có các lợi ích này.

Lớp chất hoạt động bề mặt mới luôn được quan tâm đối với các nhà sản xuất chế phẩm glyphosat. Vẫn có nhu cầu đối với chất hoạt động bề mặt trên cơ sở các nguồn có thể tái tạo được để làm các chất thay thế cho các chất hoạt động bề mặt gốc dầu. Nguồn nguyên liệu tự nhiên truyền thống của các axit và este béo được sử dụng để tạo ra chất hoạt động bề mặt thường có chủ yếu là (hoặc chỉ có) chất đồng phân *cis*- và không có các phân béo không no mạch tương đối ngắn (ví dụ, C₁₀ hoặc C₁₂). Sự chuyển vị hóa học tạo cơ hội để tạo ra các tiền chất có mạch ngắn hơn và chủ yếu là chất đồng phân *trans*-, mà có thể tạo ra tính năng được cải thiện khi các tiền chất này được chuyển hóa thành các hợp phần sản phẩm đầu ra (ví dụ, trong chất hoạt động bề mặt). Sẽ có lợi nếu các nhà sản xuất chế phẩm nhận diện được các phân nhóm cụ thể của chất hoạt động bề mặt thu được từ nguồn nguyên liệu có thể tái tạo được và có các thuộc tính mong muốn cho chế phẩm glyphosat.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm glyphosat trong nước. Chế phẩm này gồm muối glyphosat, nước và chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng. Chất hoạt động bề mặt được chọn từ C₁₀ hoặc C₁₂ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, C₁₈ este amidoamin quat và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo.

Các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng chất hoạt động bề mặt được nêu trên đây tạo ra độ ổn định tốt cho chế phẩm glyphosat nồng độ cao ở nhiệt độ cao hơn và thấp hơn nhiệt độ trong phòng và thực hiện có kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn các chế phẩm thương mại khác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm glyphosat trong nước bao gồm muối glyphosat, nước và chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên.

Các muối glyphosat thường thu được bằng cách trung hòa axit glyphosat có bán trên thị trường trong dung dịch nước. Axit glyphosat có bán trên thị trường và có thể thu được từ nguồn nguyên liệu mong muốn bất kỳ. Một nguyên liệu thương mại thông thường được sử dụng là axit glyphosat có nồng độ khoảng 90,5%. Hợp chất bazơ (ví dụ, hydroxit kim loại kiềm hoặc amin) được làm lạnh thích hợp thường được bổ sung vào bột nhão chứa axit glyphosat trong nước kèm theo trộn hiệu quả để tạo ra glyphosat đậm đặc. Các muối glyphosat thích hợp bao gồm các muối kim loại kiềm (liti, natri, kali), các muối amoni, các muối của alkylamin (các muối metylamin, etylamin, isopropylamin), các muối của alkanolamin (etanolamin, dimetyletanolamin), và dạng tương tự. Các ví dụ bổ sung, xem các patent Mỹ số 7,316,990; 7,049,270; 6,277,788; 4,965,403; 4,405,531 và 4,140,513, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo.

Ưu điểm của các hợp phần theo sáng chế là độ ổn định của chúng trong phạm vi

nhệt độ rộng thậm chí ở nồng độ cao. Do vậy, chế phẩm glyphosat tốt hơn là chứa ít nhất 30% khối lượng đương lượng axit, tốt hơn nữa là ít nhất 36% khối lượng đương lượng axit, và tốt nhất là ít nhất 39% khối lượng đương lượng axit, của muối glyphosat. Tốt hơn là, muối glyphosat gồm kim loại kiềm, tốt hơn nữa là natri hoặc kali, và tốt nhất là kali. Đối với kali glyphosat, 39% khối lượng đương lượng axit (đương lượng axit - acid equivalent - a.e) (hoặc 39% khối lượng "a.e.") tương ứng với khoảng 48% khối lượng của muối kali vì muối kali có phân tử lượng cao hơn axit với hệ số khoảng 1,23. Do vậy, cần dùng khoảng hơn 23% khối lượng của muối kali để được lượng axit glyphosat tương đương như có thể được tạo ra bởi axit tinh khiết. Độ tan của axit glyphosat trong nước là thấp, khoảng 2% khối lượng tối đa (xem các tài liệu tham khảo đã nêu trên đây). Ưu điểm khác của việc sử dụng nước muối glyphosat là dễ vận chuyển, dễ xử lý, và dễ sử dụng sản phẩm.

Lượng nước được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng, tốt hơn là từ 15% đến 40% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 25% đến 35% khối lượng. Một cách thuận lợi, chế phẩm glyphosat được cung cấp hoặc được bán ở dạng đậm đặc và chứa lượng nước tối thiểu cần để hòa tan các thành phần. Người tiêu dùng có thể pha loãng nồng độ đậm đặc này với nước để sử dụng thông thường.

Chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ sự chuyển vị dầu tự nhiên được đề cập đến. Tuy nhiên, không phải tất cả các hợp phần này đều thích hợp để sử dụng. Qua tiến hành thử nghiệm ở quy mô lớn, biết được rằng các nhóm chất hoạt động bề mặt cụ thể tạo ra chế phẩm glyphosat với độ ổn định tốt hơn trong phạm vi nhiệt độ rộng so với các chất thương mại khác.

Do vậy, chất hoạt động bề mặt thích hợp thu được từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng và được chọn từ C₁₀ hoặc C₁₂ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, C₁₈ este amidoamin quat, và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo.

Lượng chất hoạt động bề mặt được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,1% đến 15% khối lượng, tốt hơn là từ 1% đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 2% đến 5% khối lượng.

Như các ví dụ minh họa dưới đây, chế phẩm glyphosat theo sáng chế có độ ổn định tốt ở nhiệt độ cao hơn và thấp hơn nhiệt độ trong phòng. Các tác giả sáng chế đã thấy rằng chỉ một số phân nhóm của hợp phần được thử nghiệm này được thực hiện có kết quả tốt bằng hoặc tốt hơn mẫu kiểm tra, trong khi các hợp phần khác, thường có cấu trúc tương tự, được thực hiện kém trong thử nghiệm này (xem bảng 5).

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

Tốt hơn là, ít nhất một phần của axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no có " Δ^9 " không no, tức là liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C₁₀-C₁₇ là ở vị trí 9 so với axit cacbonyl. Nói cách khác, tốt hơn là có bảy nguyên tử cacbon giữa nhóm axit cacbonyl và nhóm olefin ở C₉ và C₁₀. Đối với axit C₁₁-17, mạch alkyl có 1 đến 7 nguyên tử cacbon, lần lượt được gắn vào C₁₀. Tốt hơn là, mức không no ít nhất là 1% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn nữa là ít nhất 25% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn nữa là ít nhất 50% mol *trans*- Δ^9 , và còn tốt hơn nữa là ít nhất 80% *trans*- Δ^9 . Mức không no có thể lớn hơn 90% mol, lớn hơn 95% mol hoặc thậm chí 100% mol *trans*- Δ^9 . Trái lại, axit béo nguồn gốc tự nhiên có Δ^9 không no, ví dụ, axit oleic, thường có ~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 thu được từ sự chuyển vị các amin béo và các dẫn xuất theo sáng chế, nhưng 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, việc lựa chọn chất xúc tác, và các yếu tố khác. Các phản ứng chuyển vị thường kéo theo việc đồng phân hóa, mà có thể mong muốn hoặc không mong muốn. Xem, ví dụ, G. Djigoué and M. Meier, Appl. Catal. A: General 346 (2009) 158, nhất là Fig. 3. Do vậy, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thay đổi các điều kiện phản ứng để điều chỉnh mức đồng phân hóa hoặc thay đổi tỷ lệ của các chất đồng phân *cis*- và *trans*- được tạo ra. Ví dụ, làm nóng 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 di chuyển liên kết đôi để tạo ra sản phẩm có tỷ lệ hình học *trans*- Δ^9 thấp.

Tỷ lệ cao hàm lượng chất đồng phân *trans*- (so với cấu hình toàn *cis*- thông thường của este hoặc axit tự nhiên chứa một liên kết không no) tác động đến các tính chất vật lý khác nhau của các hợp phần chất hoạt động bề mặt thu được từ chất đồng phân này, bao gồm, ví dụ, trạng thái vật lý biến đổi, khoảng nóng chảy, khả năng nén chặt, và các tính chất quan trọng khác. Các sự khác nhau này cho phép các nhà nghiên cứu sử dụng chất hoạt động bề mặt phạm vi rộng hoặc lựa chọn rộng khi họ sử dụng chúng trong chất làm sạch, xử lý vải, chăm sóc cơ thể, chất làm sạch bề mặt cứng, và việc sử dụng cuối khác, đặc biệt là các ứng dụng nông nghiệp như bào chế chế phẩm glyphosat có độ bền bảo quản, độ đậm đặc cao. Đôi khi các tác giả sáng chế lưu ý đến các ưu điểm của việc chọn các hợp phần C₁₈ hoàn toàn 100% *trans*-, thậm chí khi so với các chất tương tự *trans*-/*cis*- theo tỷ lệ 80:20 rất giống nhau của chúng (xem bảng 5, C18-26 so với hỗn hợp-26). Tuy nhiên, các hợp phần *trans*-/*cis*- theo tỷ lệ 80:20 khác này được thực hiện tương tự như các dạng tương đương toàn *trans* của chúng (xem C18-29 so với hỗn hợp-29).

Axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ sự chuyển vị thích hợp bao gồm, ví dụ, axit 9-dexylenic (axit 9-dexenoic), axit 9-undexenoic, axit 9-dodexylenic (axit 9-dodexenoic), axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic, và các chất tương tự, và dẫn xuất este của chúng.

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

thường bao gồm alkyl este C₆-C₂₂ no, chủ yếu là alkyl este C₁₆-C₁₈, mà chủ yếu là chất tham gia trong phản ứng chuyển vị. Phần còn lại của hỗn hợp sản phẩm tùy thuộc vào việc liệu chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị có được sử dụng không. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, hỗn hợp alkyl este sẽ bao gồm dieste C₁₈ không no. Khi dầu tự nhiên được chuyển vị chéo với α -olefin, hỗn hợp alkyl este bao gồm alkyl este C₁₀ không no và một hoặc nhiều sản phẩm kết hợp alkyl este C₁₁ đến C₁₇ không no. Sản phẩm C₁₀ không no cuối cùng kéo theo các sản phẩm kết hợp khác nhau tùy thuộc vào việc (các) α -olefin nào được dùng làm chất phản ứng chuyển vị chéo. Do vậy, 1-buten chuyển cho alkyl este C₁₂ không no, 1-hexen chuyển cho alkyl este C₁₄ không no, và tiếp tục như vậy. Như đã được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, alkyl este C₁₀ không no dễ dàng được tách từ alkyl este C₁₁ đến C₁₇ không no và mỗi phần tách dễ dàng được tinh chế bằng chưng cất phân đoạn. Các alkyl este này là các nguyên liệu ban đầu rất tốt để làm chất hoạt động bề mặt cho chế phẩm glyphosat theo sáng chế.

Dầu tự nhiên thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu để tạo ra axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng từ sự tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là đã biết. Dầu tự nhiên thích hợp bao gồm dầu thực vật, các dầu tảo biển, mỡ động vật, dầu nhựa thông, dẫn xuất của các dầu, và sự kết hợp của chúng. Do vậy, dầu tự nhiên thích hợp bao gồm, ví dụ, dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt cải, dầu dừa, dầu hạt cò, dầu hướng dương, dầu rum, dầu vừng, dầu ngũ cốc, dầu ô liu, dầu lạc, dầu hạt bông, dầu hạt cải, dầu thầu dầu, mỡ, mỡ lợn, mỡ gia cầm, dầu cá, và dạng tương tự. Dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt cải, và các hỗn hợp của chúng được ưu tiên.

Các dầu được biến đổi gen, ví dụ, dầu đậu nành oleat cao hoặc dầu tảo biển được biến đổi gen, cũng có thể được sử dụng. Dầu tự nhiên được ưu tiên gần như không no, do dầu này tạo ra vị trí phản ứng cho quá trình chuyển vị để tạo ra các olefin. Đặc biệt được ưu tiên là dầu tự nhiên có hàm lượng cao các gốc axit béo không no được tạo ra từ axit oleic. Do vậy, dầu tự nhiên đặc biệt được ưu tiên bao gồm dầu đậu nành, dầu cọ, dầu tảo biển và dầu hạt cải.

Dầu tự nhiên đã biến tính, như dầu thực vật được hydro hóa một phần, có thể được sử dụng thay vì hoặc kết hợp với dầu tự nhiên. Khi dầu tự nhiên được hydro hóa một phần, vị trí không no có thể di chuyển đến các vị trí khác nhau trên mạch chính hydrocacbon của nhóm este béo. Do có xu hướng này, nên khi dầu tự nhiên đã biến tính

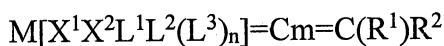
được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, sản phẩm phản ứng sẽ có sự phân bố, nói chung là rộng hơn và khác nhau so với hỗn hợp sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên không biến tính. Tuy nhiên, sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên đã biến tính được chuyển hóa tương tự thành các hợp phần chất hoạt động bề mặt đối với chế phẩm glyphosat.

Cách khác để sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} chứa một liên kết không no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng từ sự tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là axit béo chứa một liên kết không no thu được bằng cách thủy phân dầu thực vật hoặc mỡ động vật, hoặc este hoặc muối của axit này thu được bằng cách este hóa muối carboxylat hoặc axit béo, hoặc bằng cách transester hóa dầu tự nhiên với rượu. Cũng hữu dụng làm thành phần bắt đầu là các este béo nhiều liên kết không no, axit và 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 13-15 (ví dụ B, Al, Sn, Pb hoặc Sb), hoặc kim loại chuyển tiếp, dãy lantanit hoặc kim loại actinit. Các thành phần bắt đầu thích hợp bổ sung được mô tả ở các trang 7-17 trong WO 2008/048522, nội dung của nó được kết hợp bằng viện dẫn ở đây.

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

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

xúc tác Grubbs-Hoveyda, và các chất tương tự. Các chất xúc tác alkyliden thích hợp có công thức 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 bằng 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 được thế chứa nguyên tử khác loại, và các nhóm chức. Hai hoặc nhiều nhóm bất kỳ trong số X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 có thể tạo thành nhóm vòng và một nhóm bất kỳ trong số các nhóm này có thể được gắn vào làm chức năng trợ giúp.

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

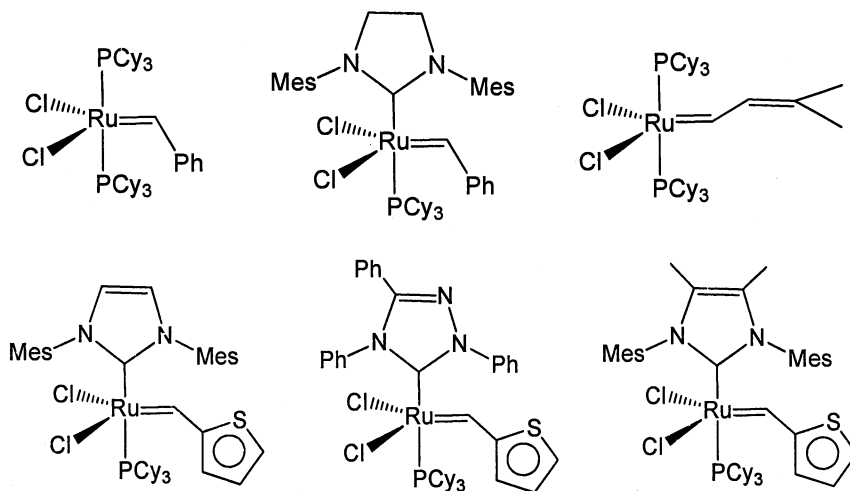
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ hai cũng có công thức chung được mô tả trên đây, nhưng L^1 là phối tử carben, trong đó carben cacbon được kết nối với nhau bởi nguyên tử N, O, S hoặc P, tốt hơn nếu là bởi hai nguyên tử N. Thông thường, phối tử carben là một phần của nhóm vòng. Ví dụ về các chất xúc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

Trong một nhóm các chất xúc tác alkyliden thích hợp khác, L^1 là nhóm cho điện tử trung tính phối 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 các chất tương tự.

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

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

Các công thức dưới đây chỉ đưa ra một số minh họa về các chất xúc tác thích hợp có thể được sử dụng:



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

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

Axit $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ chứa một liên kết không no, axit octadecen-1,18-dioic, hoặc dẫn xuất este của chúng được sử dụng để điều chế chất hoạt động bề mặt có nguồn gốc từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên như được nêu chi tiết trên đây. Nguyên liệu sản xuất được chuyển hóa thành các phân nhóm cụ thể của amin oxit, amidoamin, amidoamin oxit, imidazolin bậc bốn, amidoamin bậc bốn, betain, và các hợp phần khác hữu ích làm chất hoạt động bề mặt trong chế phẩm glyphosat. Các quy trình tổng hợp chung để tạo ra các hợp phần này được đề xuất dưới đây (các quy trình chung từ B đến K) và được tóm tắt cho mỗi hợp phần cụ thể được chuẩn bị trong Bảng 2. Ví dụ, amin oxit $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ được thực hiện thuận lợi bằng cách sử dụng các phương pháp E, G, và D bằng cách cho methyl 9-dodexenoat phản ứng với DMA để điều chế amit, tiếp đó khử amit bằng liti

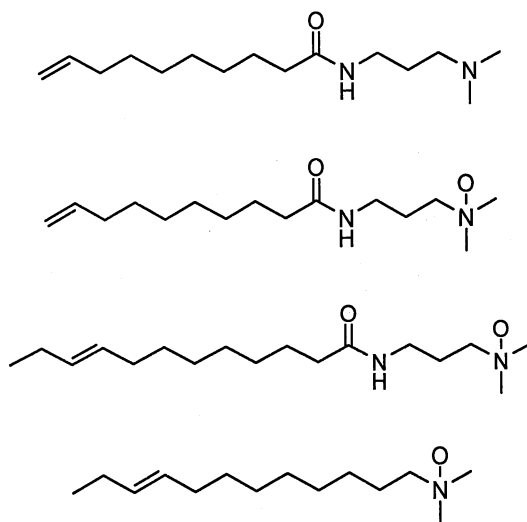
nhôm hydrua tạo thành amin, sau đó oxy hóa amin bằng hydro peroxit để tạo ra amin oxit.

Theo khía cạnh được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt được chọn từ C₁₂ amin oxit, C₁₀ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ este amidoamin quat, amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị, và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo. Như được thể hiện trong bảng 5A, các hợp phần từ các nhóm chất hoạt động bề mặt này chứng tỏ khả năng rất tốt trong việc tạo ra độ ổn định cho chế phẩm glyphosat có độ đậm đặc cao ở nhiệt độ trong phòng, ở -10°C và ở 54°C.

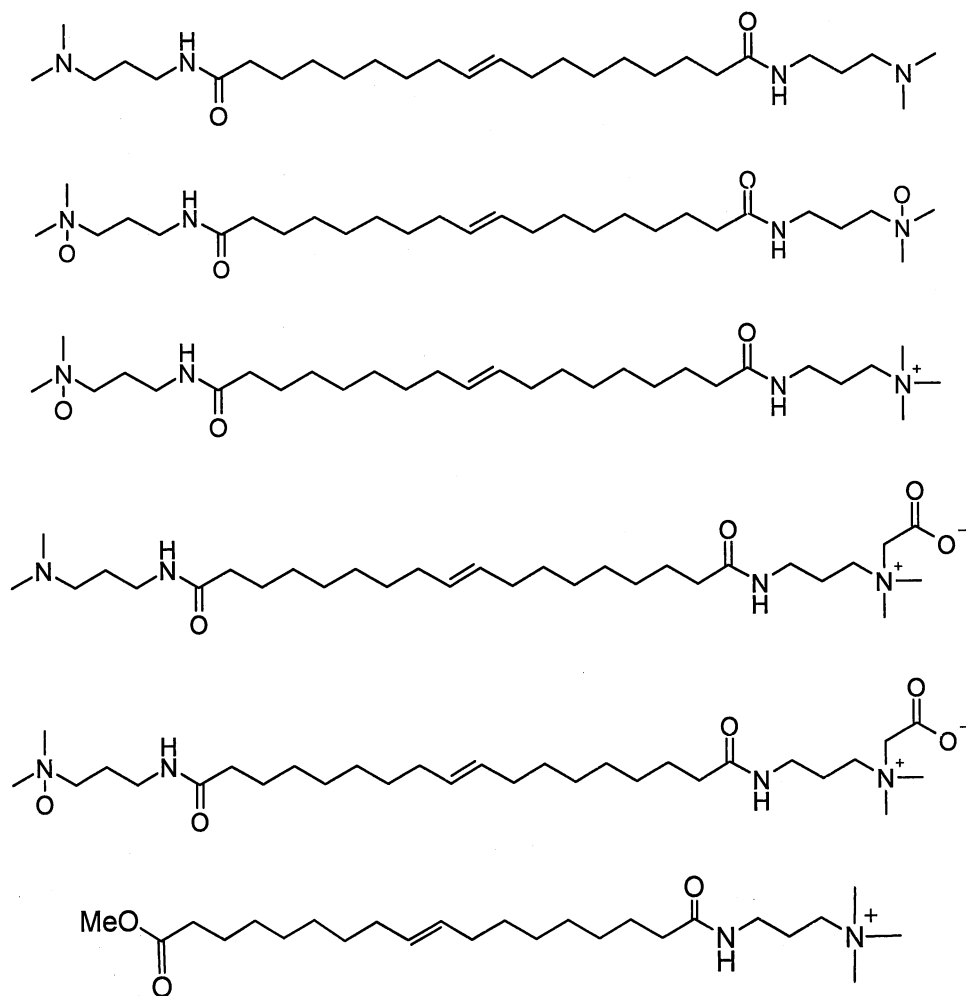
Lưu ý chung liên quan đến các cấu trúc hóa học

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 các chất đồng phân cis- và trans-. Trừ khi có quy định khác, tất cả các cách trình bày 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 hỗn hợp các chất đồng phân cis- và trans- được hiểu trừ phi ngữ cảnh này diễn giải theo cách khác. (Thuật ngữ chuỗi "C18" của sản phẩm trong các ví dụ dưới đây, ví dụ, là thường 100% chất đồng phân trans- trong khi chuỗi "hỗn hợp" thường là hỗn hợp chất đồng phân trans-/cis- theo tỷ lệ 80:20). Các cấu trúc này thường được biểu hiện để chỉ sản phẩm chính có thể đi kèm một phần nhỏ các thành phần khác hoặc chất đồng phân vị trí. Ví dụ, sản phẩm phản ứng từ triglyxerit biến tính là các hỗn hợp phức chất. Lấy một ví dụ khác, các quy trình sulfonat hóa hoặc sulfit hóa thường cho các hỗn hợp của sunton, alkansulfonat, và alkensulfonat, ngoài các sản phẩm đồng phân hóa. Do vậy, các cấu trúc này tạo ra các sản phẩm hiện tại có vẻ phù hợp hoặc chiếm ưu thế. Nhiệm vụ này có thể có hoặc có thể không được thể hiện nhưng được hiểu như trong trường hợp của cấu trúc amin oxit. Các ion trái dấu, như trong các hợp phần bậc bốn, thường không có, nhưng chúng được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

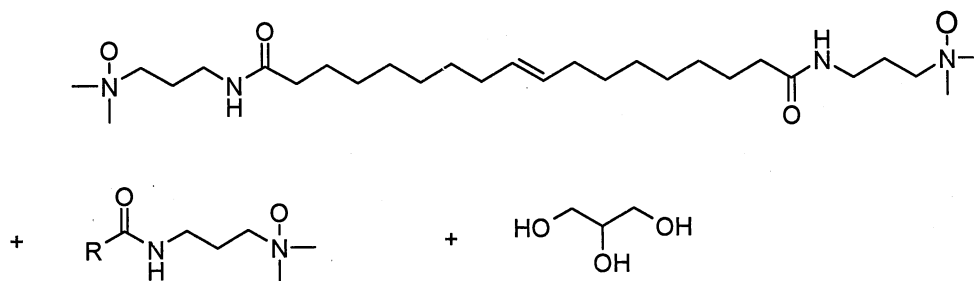
Chất hoạt động bề mặt đặc biệt được ưu tiên là C₁₂ amin oxit, C₁₀ amidoamin, và C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit. Các hợp phần được lấy làm ví dụ của dạng này là:



Chất hoạt động bề mặt đặc biệt được ưu tiên bao gồm C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin oxit quat, và C₁₈ este amidoamin quat. Một số ví dụ về chúng gồm:

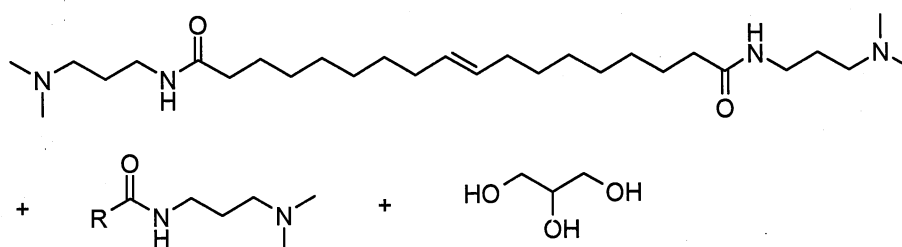


Chất hoạt động bề mặt đặc biệt được ưu tiên còn bao gồm dẫn xuất amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị. Một ví dụ về loại hỗn hợp phức chất này là “MTG-12,” amidoamin dioxit thu được bằng cách cho dầu đậu nành được tự chuyển vị phản ứng với DMAPA, tiếp đó là oxy hóa với hydro peroxit:



R=C16, C18 no và không no

Ví dụ khác là “PMTG-5,” amidoamin thu được bằng cách cho dầu cọ tự chuyển vị phản ứng với DMAPA:



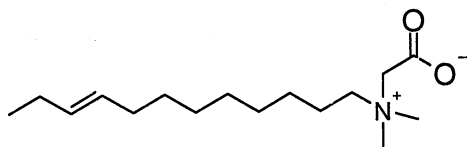
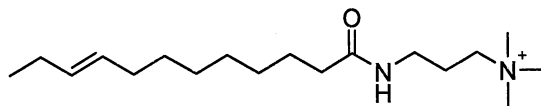
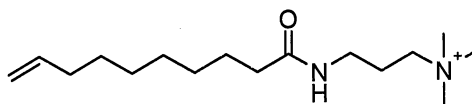
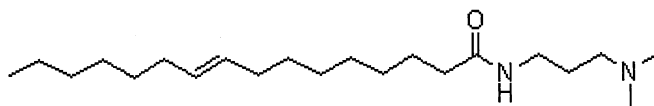
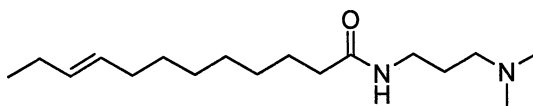
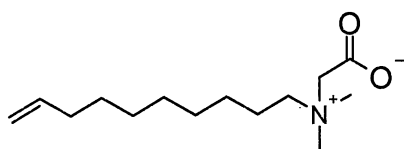
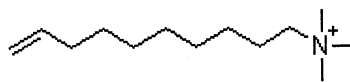
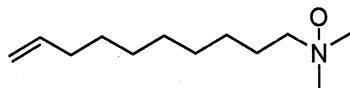
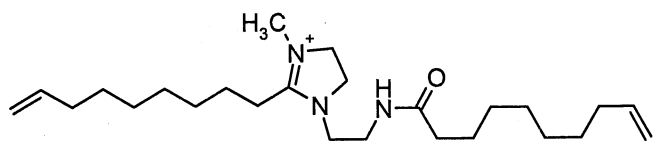
R=C16, C18 no và không no

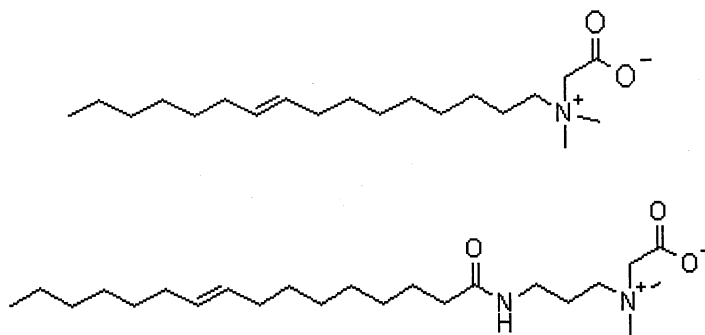
Theo khía cạnh khác, chất hoạt động bề mặt được chọn từ C₁₀ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị, và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.

Như được thể hiện trong bảng 5A, các hợp phần từ nhóm chất hoạt động bề mặt này chứng tỏ có khả năng tốt để tạo ra độ ổn định cho chế phẩm glyphosat đậm đặc ở nhiệt độ trong phòng, -10°C, và 54°C.

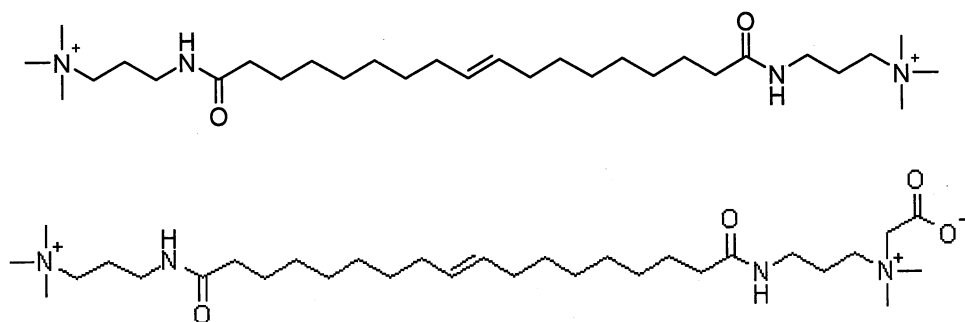
Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên bao gồm C₁₀ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂

hoặc C₁₆ betain, và C₁₆ amidoamin betain. Các hợp phần được lấy làm ví dụ của loại này gồm:



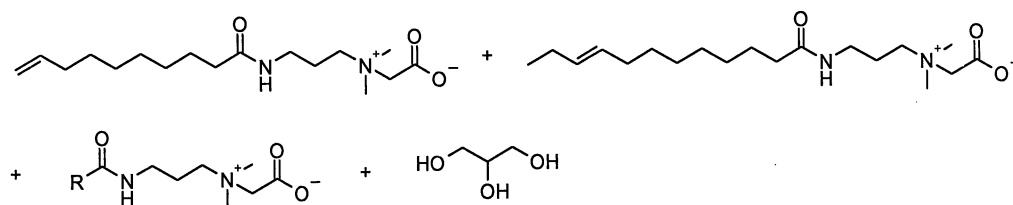


Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên bao gồm C₁₈ diamidoamin diquat và C₁₈ diamidoamin monobetain quat. Các ví dụ về chúng bao gồm:



Chất hoạt động bề mặt được ưu tiên còn bao gồm amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị, và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.

Một ví dụ của loại hỗn hợp phức chất này là “UTG-6,” amidoamin betain thu được bằng cách cho dầu đậu nành được chuyển vị chéo (với 1-buten) phản ứng với DMAPA, tiếp đó là chuyển hóa thành betain với natri monocloaxetat:



R=C16, C18 no

Chế phẩm glyphosat có thể bao gồm các thành phần thông thường hoặc chất phụ trợ bổ sung không làm giảm độ ổn định của chế phẩm hoặc hoạt tính diệt cỏ. Thông thường, chế phẩm có thể bao gồm dung môi, một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt phụ trợ, thuốc diệt cỏ, thuốc trừ loài gây hại, hoặc các thành phần hoạt tính nông nghiệp khác, chất đệm, chất liên kết, chất càng hóa, chất tạo độ tương thích, chất ức chế ăn mòn,

chất tạo màu, chất tạo mùi, chất hỗ trợ thẩm thấu, chất thấm ướt, chất phân phối rộng, chất phân tán, chất làm đặc, chất kháng khuẩn, chất ức chế điểm đông đặc, hoặc các chất tương tự.

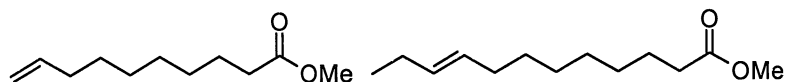
Trong số các chất hoạt động bề mặt phụ trợ, thì các chất hoạt động bề mặt anion, cation (ví dụ chất hoạt động bề mặt amoni bậc bốn), không ion, lưỡng tính, hoặc ion lưỡng tính có thể được bao gồm. Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt phụ trợ là chất hoạt động bề mặt không ion hoặc lưỡng tính. Các chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp bao gồm, ví dụ, các rượu béo, rượu este béo, rượu béo etoxyl hóa, alkylphenol etoxyl hóa, dầu thầu dầu etoxyl hóa, axit béo etoxyl hóa, amin béo etoxyl hóa, amit béo, amidoamin, mỡ amin etoxyl hóa, alkylpolyglucosit, glyxerol este, và các chất tương tự. Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thích hợp bao gồm, ví dụ, amin oxit béo, betain, sulfobetain, và các chất tương tự. Các chất hoạt động bề mặt không ion và lưỡng tính thích hợp khác được bộc lộ trong patent Mỹ số 7,049,270 và 7,135,437, và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0331182, các bộc lộ của đơn này liên quan đến chất hoạt động bề mặt được kết hợp ở đây để tham khảo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây chỉ để minh họa sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các biến đổi đều nằm trong ý tưởng của sáng chế và phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

Tổng hợp nguyên liệu sản xuất:

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



Các quy trình nêu trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2011/0113679, được viện dẫn ở đây nhằm mục đích tham khảo, được sử dụng để tạo ra nguyên liệu sản xuất C10-0 và C12-0 là như sau:

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

Thiết bị phản ứng Parr dung tích 5 gallon (18,9 lít) được bọc thép ống không gỉ, khô và sạch được trang bị ống đông nhúng trong thiết bị, máy khuấy đũa, cuộn làm nguội/làm nóng bên trong, dụng cụ thử nhiệt độ, van lấy mẫu, và van xả được sục argon

đến 15 psi (0,1 MPa). Dầu đậu nành (SBO, 2,5kg, 2,9mol, Costco, $M_n = 864,4$ g/mol, 85% khối lượng mức không no, được phun argon trong đồ chứa 5-gal (18,9 lít) trong 1 giờ) được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr. Thiết bị phản ứng được bịt kín, và SBO được sục argon trong 2 giờ trong khi được làm lạnh đến 10°C. Sau 2 giờ, thiết bị phản ứng được mở thoát khí đến 10 psi (0,07 MPa). Van của ống đông nhúng trong thiết bị được nối với xy-lanh chứa 1-buten (Airgas, mức CP, áp suất khoảng trống trong bình 33 psi (0,23 MPa), > 99% khối lượng) và được nén lại đến 15 psi (0,1 MPa) bằng 1-buten. Thiết bị phản ứng lại được mở thoát khí đến 10 psi (0,07 MPa) để loại bỏ argon dư thừa. SBO được khuấy ở 350 vòng/phút và nhiệt độ 9-15°C trong điều kiện áp suất 18-28 psi (0,12-0,19 MPa) của 1-buten cho đến khi 3 mol 1-buten cho mỗi liên kết olefin của SBO được chuyển vào thiết bị phản ứng (~ 2,2kg 1-buten trong 4-5 giờ).

Dung dịch toluen chứa [1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)(trixyclohexylphosphin) (C827, Materia) được chuẩn bị trong bình áp lực Fischer-Porter bằng cách hoà tan 130 mg chất xúc tác trong 30 g toluen (10 phần triệu mol cho mỗi mol liên kết olefin của SBO). Hỗn hợp chất xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng qua ống đông nhúng trong thiết bị bằng cách tạo áp suất khoảng trống phía trên bên trong bình Fischer-Porter với argon đến 50-60 psi (0,34-0,41 MPa). Bình Fischer-Porter và ống đông nhúng trong thiết bị được rửa bằng toluen bổ sung (30g). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2,0 giờ ở 60°C và sau đó để nguội đến nhiệt độ môi trường trong khi các chất khí trong khoảng trống phía trên được mở thông khí.

Sau khi áp suất được giải phóng, hỗn hợp phản ứng được chuyển đến bình cầu đáy tròn chứa đất sét tẩy trắng (Đất sét B80 CG nhãn hiệu Pure-Flo®, sản phẩm của Oil-Dri Corporation of America, 2% khối lượng SBO, 58g) và thanh khuấy từ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 85°C trong môi trường argon. Sau 2 giờ, trong thời gian này 1-buten còn sót lại bất kỳ được cho thổi đi, hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến 40°C và được lọc qua vật liệu lọc thủy tinh. Phần nhỏ hỗn hợp sản phẩm được trans este hóa với 1% khối lượng NaOMe trong metanol ở 60°C. Bằng cách kiểm tra sắc ký khí (GC), hỗn hợp phản ứng chứa: metyl 9-dexenoat (22% khối lượng), metyl 9-dodexenoat (16% khối lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và metyl 9-octadexenoat (3% khối lượng).

Các kết quả so sánh phù hợp với hiệu suất toán được đối với hỗn hợp cân bằng

giả định: methyl 9-dexenoat (23,4% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (17,9% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (3,7% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (1,8% khối lượng).

Ví dụ 1B

Thực hiện tương tự quy trình theo ví dụ 1A với 1,73kg SBO và 3 mol 1-buten/SBO liên kết đôi. Phần nhỏ hỗn hợp sản phẩm được trans este hóa với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng cách kiểm tra GC) gồm: methyl 9-dexenoat (24% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (2% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1C

Thực hiện tương tự quy trình theo ví dụ 1A với 1,75kg SBO và 3 mol 1-buten/SBO liên kết đôi. Phần nhỏ hỗn hợp sản phẩm được trans este hóa với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng cách kiểm tra GC) gồm: methyl 9-dexenoat (24% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (17% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (2% khối lượng).

Ví dụ 1D

Thực hiện tương tự quy trình theo ví dụ 1A với 2,2kg SBO và 3 mol 1-buten/SBO liên kết đôi. Ngoài ra, toluen được sử dụng để truyền chất xúc tác (60g) được thay bằng SBO. Phần nhỏ hỗn hợp sản phẩm được trans este hóa với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng cách kiểm tra GC) gồm: methyl 9-dexenoat (25% khối lượng), methyl 9-dodexenoat (18% khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (3% khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (1% khối lượng).

Ví dụ 1E: Tách olefin từ triglyxerit biến tính

Bình cầu đáy tròn dung tích 12-L được trang bị thanh khuấy từ, áo gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp sản phẩm phản ứng kết hợp từ các ví dụ 1A-1D (8,42 kg). Thiết bị ngưng tụ ngược có cửa vào chân không được gắn vào giữa cổ của bình cầu và bình cầu tiếp nhận được nối với thiết bị ngưng tụ. Hydrocacbon bay hơi (olefin) được loại bỏ ra khỏi sản phẩm phản ứng bằng cách chưng cất chân không. Nhiệt độ bình: 22°C-130°C; nhiệt độ đầu chưng cất: 19°C-70°C; áp suất: 2000-160µtorr (0,267-0,021Pa). Sau khi loại bỏ hydrocacbon bay hơi, còn lại 5,34 kg chất đọng không bay

hơi. Phần nhỏ hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được trans este hóa với natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (bằng cách kiểm tra GC) gồm: methyl 9-dexenoat (32% khối lượng), methyl 9-Dodexenoat (23 % khối lượng), dimethyl 9-octadexendioat (4 % khối lượng), và methyl 9-octadexenoat (5 % khối lượng). Hỗn hợp này còn được gọi là “UTG-0.” (Sản phẩm tương tự làm từ dầu cò có tên là “PUTG-0.”)

Ví dụ 1F. Metanol phân triglyxerit biến tính

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

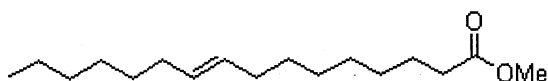
Ví dụ 1G. Phân lập nguyên liệu sản xuất methyl este

Bình cầu đáy tròn 12-L được lắp khít với thanh khuấy từ, cột được bọc kín, 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 cầu đặt trong áo 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 gắn vào đầu chưng cất phân đoạn có bình cầu 1-L được đo trước được lắp khít vào để thu phân đoạn. Chưng cất được thực hiện ở điều kiện chân không (100-120 μ torr (0,013-0,015 Pa)). 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 hợp phần của phân đoạn (bằng cách kiểm tra GC) được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 dùng để chỉ cứ một giọt được thu 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 (0,55kg, >98% tinh khiết).

Bảng 1. Cô lập C ₁₀₋₀ và C ₁₂₋₀ bằng cách chưng cất						
Số thứ tự các phân	Nhiệt độ đầu (°C)	Nhiệt độ bình (°C)	Chân không (μ torr/Pa)	Khối lượng (g)	C ₁₀₋₀ (% khối lượng)	C ₁₂₋₀ (% khối lượng)

đoạn chung cắt						
1	40-47	104-106	110/0,014	6,8	80	0
2	45-46	106	110/0,014	32,4	99	0
3	47-48	105-110	120/0,015	223,6	99	0
4	49-50	110-112	120/0,015	283	99	0
5	50	106	110/0,014	555	99	0
6	50	108	110/0,014	264	99	0
7	50	112	110/0,014	171	99	0
8	51	114	110/0,014	76	97	1
9	65-70	126-128	110/0,014	87	47	23
10	74	130-131	110/0,014	64	0	75
11	75	133	110/0,014	52,3	0	74
12	76	135-136	110/0,014	38	0	79
13	76	136-138	100/0,013	52,4	0	90
14	76	138-139	100/0,013	25,5	0	85
15	76-77	140	110/0,014	123	0	98
16	78	140	100/0,013	426	0	100

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



Các phương pháp nêu trong ví dụ 1A được thực hiện 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 phân nhẹ được cất như được mô tả trong ví dụ 1E để loại bỏ thêm phân đoạn chất dễ bay hơi hydrocarbon không no từ phân đoạn dầu đã biến tính. Quy trình nêu trong Ví dụ 1F được sử dụng để chuyển hóa phân đoạn dầu đã biến tính thành hỗn hợp methyl este bao gồm methyl 9-hexadexenoat. Việc chưng cất phân đoạn ở áp suất giảm được sử dụng để phân lập sản phẩm mong muốn, methyl 9-hexadexenoat từ các methyl este khác.

Tổng hợp esteamin: Quy trình chung B

Alkanolamin bậc ba (ví dụ trietanolamin, N-metyldietanolamin, N,N-dimetyletanolamin) hoặc các dẫn xuất alkoxylat của chúng được kết hợp trong một bình phản ứng với dẫn xuất este của axit 9-dexylenic, axit 9-dodexylenic, hoặc axit 9-octadexen-1,18-dioic và kali cacbonat. Hỗn hợp này được gia nhiệt trong khi khuấy ở nhiệt độ trong khoảng từ 150°C đến 200°C. Các lượng tương đối của amin và este (hoặc axit) là phần còn lại để tạo thành hệ số tỷ lệ mong muốn để xem xét lượng este/axit chứa bên trong được xác định bằng số xà phòng hóa. Phản ứng được tạo thành trong môi trường phun nitơ hoặc ở điều kiện chân không để loại bỏ rượu được giải phóng. Khi

glyxerit este của axit dexylenic hoặc axit dodexylenic được sử dụng, glyxerin được giải phóng không được loại bỏ. Phản ứng được xem là hoàn tất khi lượng dư mong muốn gốc amin ban đầu.

Bậc bốn hóa: Quy trình chung C

Amin bậc bốn được chuyển hóa thành metyl quat, betain hoặc sulfobetain bằng cách cho phản ứng với tác nhân thế bậc bốn. Việc bậc bốn hóa được tạo thành ở nhiệt độ trong khoảng từ 65°C đến 100°C. Tác nhân thế bậc bốn được sử dụng là dimetyl sulfat cho metyl quat, natri monocloaxetat cho betain hoặc epiclohydrin cho sulfobetain. Lượng tác nhân thế bậc bốn được sử dụng là từ 0,8 đến 1,0 đương lượng mol tính theo lượng amin bậc ba. Phản ứng được xem là hoàn tất khi giá trị amin tự do nằm trong khoảng mong muốn như được xác định được đo bằng chuẩn độ axit perchloric.

Amin oxit từ amin: Quy trình chung D

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

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

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

Phản ứng khử amin bằng amit: Quy trình chung G

Liti nhôm hydrua (hoặc chất khử tương tự) được hòa tan trong dung môi (ví dụ, dietyl ete, THF, dioxan, diglyme) trong lớp cách ly nitơ. Amit béo thích hợp được hòa tan trong cùng dung môi và được bổ sung nhỏ giọt, trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng trong khoảng từ 25°C đến 50°C. Sau khi bổ sung, hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt

độ trong phòng. Nước được bổ sung một cách cẩn thận vào để dừng phản ứng, và dung dịch natri hydroxit được bổ sung. Các thành phần rắn được lọc sạch, và dung môi được loại bỏ. Sản phẩm amin được tinh chế bằng cách chưng cất.

Tổng hợp imidazolin: Quy trình chung H

Metyl 9-dexenoat hoặc metyl 9-dodexenoat được kết hợp với diethylentriamin (DETA) hoặc 2-(2-aminoethylamino)etanol (AEEA), có hoặc không có chất xúc tác, theo tỷ lệ mol mong muốn của nhóm este vào các nhóm hydroxyl và/hoặc amino sơ cấp. Thông thường, hai mol este được sử dụng cho mỗi mol DETA hoặc AEEA. Hỗn hợp được gia nhiệt trong khi khuấy đến nhiệt độ trong khoảng từ 140°C và 200°C trong chân không vừa phải để ngăn ngừa hoặc giảm thiểu sự bay hơi của DETA hoặc AEEA từ hỗn hợp phản ứng. Phản ứng tiến hành cho đến khi phân tích (quang phổ IR hoặc ^1H NMR) cho thấy sự chuyển hóa hoàn thành một cách hợp lý. Sau đó, gia nhiệt ở nhiệt độ trong khoảng từ 175°C đến 300°C với áp suất chân không thấp hơn (5-100 mmHg) để có đóng vòng thành imidazolin. Điểm cuối của phản ứng được xác định bằng chuẩn độ.

Sulfit hoá olefin: Quy trình chung J

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

Chế phẩm estolit: Quy trình chung K

Quy trình được sử dụng để chuyển hóa metyl este C_{10-0} thành axit béo C_{10-36} tương ứng của nó nói chung như được mô tả dưới đây.

Quy trình sufonat hóa được tiến hành trong thiết bị phản ứng theo mẻ được duy trì ở 20°C trong dòng nitơ (2 L/phút). Axit béo không no hoặc hỗn hợp axit béo không no và axit béo no được bổ sung vào metylen clorua. Lưu huỳnh trioxit được làm bay hơi trong 30 phút qua bình phản ứng nhanh ở 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng sử dụng dòng nitơ ở tỷ lệ mol của SO_3 và nhóm chức alken là khoảng 1:1. Tốc độ bổ sung SO_3 được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng tại 35°C hoặc thấp hơn. Ở giai đoạn cuối của việc bổ sung, hỗn hợp phản ứng được duy trì thêm 5 phút nữa và sau đó hỗn hợp

được cô trong chân không. Sản phẩm axit được tiêu biến trong 1-2 giờ ở 50-85°C. Tiến hành trung hoà bằng cách sử dụng bazơ thích hợp và việc thủy phân diễn ra ở 85°C với pH được duy trì bằng bazơ bổ sung. ^1H NMR được sử dụng để xác định việc thủy phân hoàn toàn.

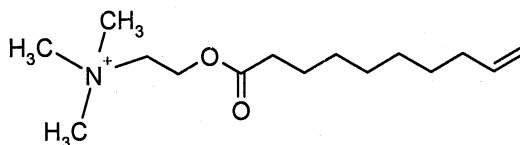
Bảng 2: Tóm tắt các quy trình chung được sử dụng để điều chế các hợp phần sau

Bảng 2. Các phương pháp chung được sử dụng để tổng hợp các hợp phần							
Hợp phần	Phương pháp	Hợp phần	Phương pháp	Hợp phần	Phương pháp	Hợp phần	Phương pháp
C10-7	B, C	C12-17*	E	Hỗn hợp-27	E, C	Hỗn hợp-38	E, C
C10-13	H, C	C12-18	E, C	C18-29*	E, D	Hỗn hợp-44*	E, C
C10-17*	E	C12-20*	E, D	Hỗn hợp-29*	E, D	Hỗn hợp-48*	E, C
C10-18	E, C	C12-22	E, C	C18-31	E, C	MTG-7	B, C
C10-20*	E, D	C12-28*	E, G, D	Hỗn hợp-31	E, C	MTG-12*	E, D
C10-21	E, D, J	C12-40	E, G, C	C18-32	E, C	MTG-13*	E, C
C10-22	E, C	C12-45	E, G, C	Hỗn hợp-32	E, C	PMTG-5	E
C10-24	E, C	C16-9	E	C18-34	E, C	PMTG-12	E, D
C10-31	E, C	C16-10	E, C	Hỗn hợp-34	E, C	PMTG-13	E, C
C10-32*	K	C16-13	E, C	C18-35*	E, C, D	UTG-6	E, C
C10-39	E, G, D	C16-16	E, G, C	Hỗn hợp-35*	E, C, D	UTG-12	E, D
C10-41	E, G, C	Hỗn hợp-16	B, C	C18-36*	E, C	UTG-13	E, C
C10-42	E, G, C	C18-26*	E	Hỗn hợp-36*	E, C	PUTG-13	E, C
C12-7	B, C	Hỗn hợp-26	E	C18-37*	E, C, D		
C12-16	H, C	C18-27	E, C	Hỗn hợp-37	E, C, D		

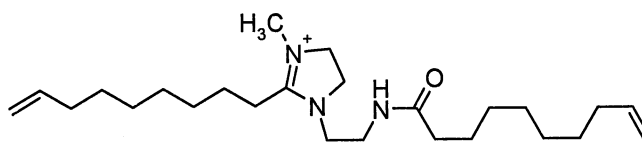
Phương pháp: B: transester hóa alkanolamin; C: tạo bậc bốn thành methyl quat, betain hoặc sulfobetain; D: oxy hóa amin thành amin oxit; E: amit từ este không no và amin bậc một hoặc bậc hai; G: amin từ amit bằng cách khử; H: điều chế imidazolin từ este không no + DETA hoặc AEEA; J: sulfat hóa olefin; K: điều chế estolit
 * Quy trình tổng hợp chi tiết của hợp phần này được bao gồm dưới đây.

Mỗi hợp phần này sau được thử nghiệm làm chất hoạt động bề mặt trong chế phẩm glyphosat trong nước có độ đặc cao. Trừ khi có quy định khác được chỉ ra dưới đây, các hợp phần này được điều chế bằng các phương pháp chung được tóm tắt trong bảng 2.

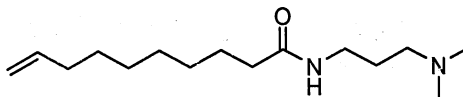
C10-7: C10 DMEA Este Quat



C10-13: C10 DETA Quat

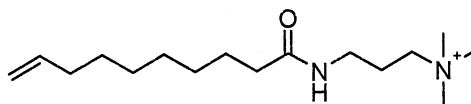


C10-17: C10 DMAPA amit

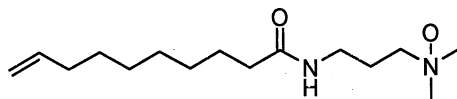


Bình cầu đáy tròn được trang bị ống phun nitơ, máy khuấy cơ học, và ống chữ U Dean-Stark được nạp methyl este C10-0 (500g, 2,7 mol), 3-(dimethyl-amino)propylamin (“DMAPA,” 331g, 3,24 mol), và natri metoxit (8,3 g dung dịch trong metanol 30%). Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt tới 100°C và thu gom metanol. Nhiệt độ phản ứng được tăng dần theo thang 5°C cho đến khi nhiệt độ đạt 130°C. Hỗn hợp được giữ ở 130°C trong 1 giờ, và sau đó lớp dưới bề mặt của máy phun nitơ được áp dụng trong 2,5 giờ. Nhiệt độ được nâng lên 140°C trong 3,5 giờ nữa. Sản phẩm chưng cất thu được (122mL) bao gồm metanol và một số DMAPA. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội xuống 110°C, dừng phun nitơ, và chân không được áp dụng. Hỗn hợp là phần nhẹ được cất của DMAPA dư (150°C, 20 mm Hg, 30 phút). Sản phẩm, amidoamin C10-17, có giá trị amin bằng 224,14 (khối lượng đương lượng: 250,28). ¹H NMR (CDCl₃) xác nhận sự tạo thành amit, dựa trên cơ sở không xuất hiện đỉnh methyl este ở 3,61ppm và xuất hiện tín hiệu DMAPA CH₂ ở 3,27, 2,09, và 1,60ppm và N(CH₃)₂ ở 2,18ppm.

C10-18: C10 DMAPA Quat

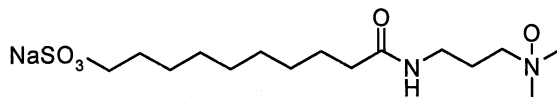


C10-20: C10 DMAPA AO

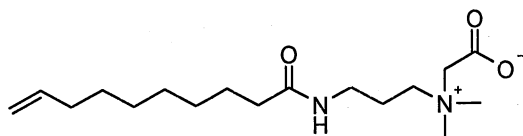


Bình cầu đáy tròn được nạp amidoamin C10-17 (162,6g), nước (267g), và Hamp-Ex 80 (0,5g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C trong môi trường nitơ và bổ sung vài mẫu nhỏ bằng khô. Hydro peroxit (35% khối lượng dung dịch nước, 64,5g) được bổ sung nhỏ giọt trong khi duy trì nhiệt độ nhỏ hơn 75°C. Sau khi hoàn tất việc bổ sung H₂O₂, hỗn hợp được duy trì ở 70°C trong 7 giờ. Giấy thử peroxit cho thấy < 0,5% H₂O₂ dư. Hỗn hợp được gia nhiệt trong 3 giờ ở 75°C và sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng để tạo ra amin oxit C10-20 trong nước. Sản phẩm gồm (bằng cách chuẩn độ): 35,2% amin oxit; 0,85% amin tự do.

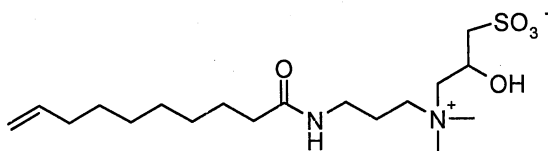
C10-21: C10 DMAPA AO sulfonat



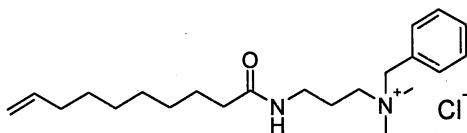
C10-22: C10 DMAPA betain



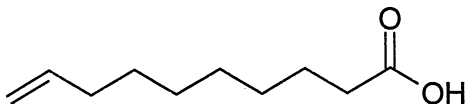
C10-24: C10 DMAPA sulfobetain



C10-31: C10 DMAPA benzyl quat

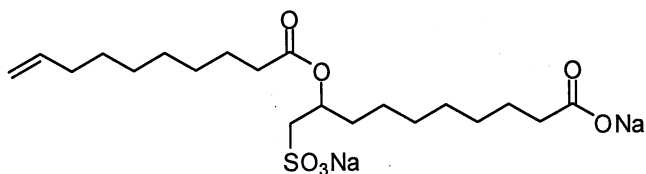


C10-36: Axit béo C10



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

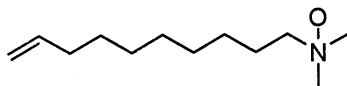
C10-32: C10 UFA SLA



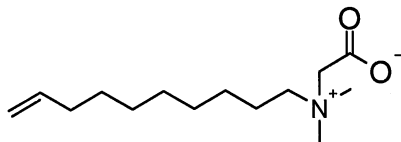
Trong thiết bị phản ứng theo mẻ sunfonat hóa được duy trì ở 20°C trong dòng nitơ (2 L/phút), C10-36 (109,6g, 0,64 mol) được bổ sung vào metylen clorua (100mL). Lưu huỳnh trioxit (51,6g, 0,64 mol) được làm bay hơi trong 30 phút qua bình phản ứng nhanh ở 140°C và được sục qua thiết bị phản ứng sử dụng dòng nitơ. Tốc độ bổ sung SO₃ được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở 35°C hoặc thấp hơn. Ở giai đoạn cuối của việc bổ sung, hỗn hợp phản ứng được duy trì trong 5 phút nữa và sau đó hỗn hợp được cô ở điều kiện chân không. Sản phẩm axit sau đó được phân hủy trong 1 giờ ở 50°C. Axit được trung hòa bằng cách sử dụng nước (151,0g) tiếp đó là dung dịch NaOH 50% (41,7g). Tiến hành thủy phân ở 85°C và độ pH được duy trì bằng cách bổ sung tiếp dung dịch NaOH 50%. Phân tích ¹H NMR xác nhận hợp phần được đề xuất cho sulfo-estolit C10-32. Các kết quả phân tích: pH: 5,25 (nguyên dạng); độ ẩm: 51,6% khối

lượng; natri sulfat: 0,51% khối lượng; thành phần chưa được sulfonat hóa: 0,79% khối lượng.

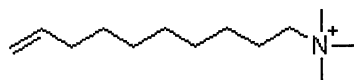
C10-39: Amin C10 oxit



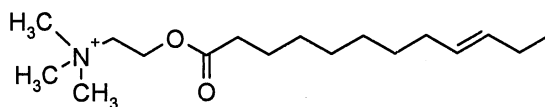
C10-41: C10 betain



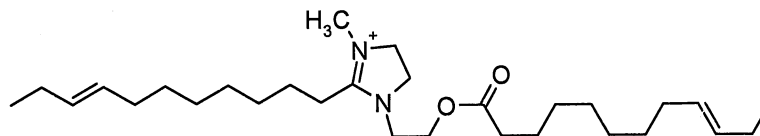
C10-42: Amin C10 DMS quat



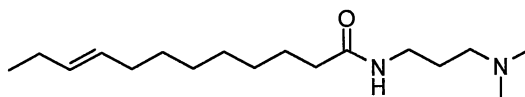
C12-7: C12 DMEA este quat



C12-16: Quat AEEA C12

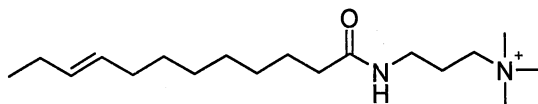


C12-17: C12 DMAPA amit

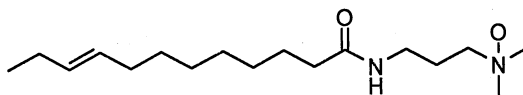


Quy trình được sử dụng để điều chế C₁₀₋₁₇ thường được thực hiện với methyl este C12-0 (670g), DMAPA (387g), và natri metoxit (11,2 g 30% khối lượng dung dịch trong metanol). Sản phẩm thu được, amidoamin C12-17, có giá trị amin bằng 196,39 (khối lượng đương lượng: 281,3). ¹H NMR (CDCl₃) xác nhận sự tạo thành amit, dựa trên cơ sở không xuất hiện đỉnh methyl este ở 3,61ppm và xuất hiện tín hiệu DMAPA CH₂ ở 3,30, 2,11, và 1,62ppm và N(CH₃)₂ ở 2,20ppm.

C12-18: C12 DMAPA quat

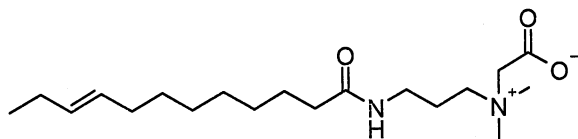


C12-20: C12 DMAPA AO

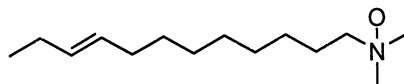


Bình cầu đáy tròn được nạp amidoamin C12-17 (250g), nước (400g), và Hamp-Ex 80(0,7g). Băng khô được bổ sung cho đến khi độ pH là 8-9. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C trong môi trường nitơ. Hydro peroxit (35% khối lượng dung dịch, 88g) được bổ sung nhỏ giọt trong khi duy trì nhiệt độ nhỏ hơn 75°C. Hỗn hợp được duy trì ở 70°C trong 3 giờ, sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 75°C và nước (50g) được bổ sung vào để hòa tan các thành phần rắn. Hỗn hợp được giữ ở 75°C trong 4 giờ. Phân tích với các mảnh peroxit thử nghiệm cho thấy có lượng vết peroxit dư. Hỗn hợp được làm nguội để thu hồi amin oxit C12-20 là dung dịch nước. Sản phẩm gồm (bằng cách chuẩn độ): 33,4% amin oxit; 0,06% lượng amin tự do.

C12-22: C12 DMAPA betain



C12-28: C12 amin oxit



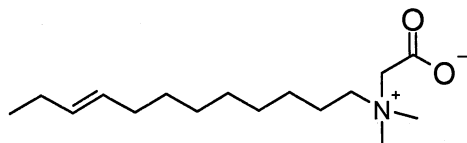
Bình cầu đáy tròn được nạp nguyên liệu methyl este C12-0 (900,0g, 4,22 mol) và vật liệu này được gia nhiệt đến 60°C. Thiết bị phản ứng được bịt kín và chân không được áp dụng trong 0,5 giờ để làm khô/khử khí nguyên liệu. Thiết bị phản ứng được nạp đầy nitơ, và sau đó natri metoxit (30 g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung qua bơm tiêm. Chân không tĩnh (-30" Hg) được thiết lập, và sau đó dimetylamin (190,3g, 4,22mol) được bổ sung từ từ qua bề mặt dưới của ống đóng. Khi áp suất ngang bằng

nhau, thiết bị phản ứng được mở với phần cất đỉnh tháp chứa nitơ và nhiệt độ được tăng lên 70°C trong 1,0 giờ. Sau đó, thiết bị phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Gia nhiệt trở lại đến 80°C và DMA được đưa từ từ vào qua phun bề mặt dưới và giữ trong 2,0 giờ. Sau đó, nâng nhiệt độ lên đến 90°C và giữ trong 1,0 giờ. Quang phổ ^1H NMR cho thấy > 98% chuyển hóa. Hỗn hợp được làm nguội xuống 75°C và chân không toàn phần được áp dụng để cất phần nhẹ metanol và DMA dư. Chất xúc tác được làm nguội bằng cách bổ sung axit sulfuric chứa nước 50% (16,3g) và hỗn hợp được khuấy mạnh trong 10 phút. Bổ sung nước đã khử ion (200mL) và chuyển tất cả lượng chứa bên trong đến bình xả từ đáy. Lớp nước được loại bỏ. Việc rửa được lặp lại với 300mL và sau đó bằng 150mL nước đã khử ion. Xấp xỉ 50mL dung dịch NaCl 20% được bổ sung và hỗn hợp để lắng qua đêm. Lớp bên dưới được loại bỏ và sản phẩm được chuyển ngược trở lại thiết bị phản ứng. Sản phẩm được gia nhiệt đến 75°C và chân không được áp dụng để loại bỏ lượng nước dư. Amit, C12-25, được thu hồi bằng cách chưng cất ở 120°C. Phân đoạn amit được đặt trong điều kiện chân không toàn phần ở 135°C cho đến khi hàm lượng este dưới 1%. Hàm lượng este cuối cùng: 0,7%. Thu được: 875g (91,9%).

Bình cầu đáy tròn 5L có lớp vỏ nitơ được nạp tetrahydrofuran ("THF," 1,5L) và các viên liti nhôm hydrua ("LAH," 67,8g, 1,79mol) và sau đó được làm lạnh trong bể đá. Amit C12-25 (620g, 2,75 mol) được hòa tan trong THF (250mL) và được nạp vào phễu nạp bổ sung. Dung dịch amit được bổ sung nhỏ giọt trong 3 giờ vào hỗn hợp LAH, trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng dưới 15°C. Làm ấm hỗn hợp đến nhiệt độ trong phòng và khuấy trong 16 giờ. Hỗn hợp được làm nguội trong bể đá và nước đã khử ion (68g) được bổ sung nhỏ giọt để làm ngừng LAH dư. Natri hydroxit (15%, 68g) và nước đã khử ion (204g) được bổ sung, làm ấm hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp được lọc, và dung môi được cất phần nhẹ từ phần dịch lọc thu được. Phthalic anhydrit (50g) được bổ sung để chuyển hóa sản phẩm phụ rượu béo không tinh khiết thành este phthalat không bay hơi tương ứng của nó. Amin mong muốn được tách từ hỗn hợp thô bằng cách chưng cất chân không, thu gom chất lỏng bên trên ở nhiệt độ bình bằng 115-120°C. Hiệu suất của C12-26: 430,7 g (74%). ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận sản phẩm là amin tinh khiết, dựa trên sự tích hợp của đỉnh $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ở 2,18ppm, tín hiệu olefinic proton ở 5,2-5,5ppm, và nhóm methyl đầu tận cùng ở 0,93ppm.

Bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy treo cơ học và phễu nạp bổ sung được nạp nước đã khử ion (93,5g) và Hamp-Ex 80 (0,3g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C trong khi bổ sung amin C12-26 (137g, 0,65 mol) và băng khô (~5g). Hydro peroxit (dung dịch 35%, 64,3g, 0,66 mol) được bổ sung nhỏ giọt vào hỗn hợp phản ứng, cho phép hỗn hợp tỏa nhiệt đến 80°C và sau đó kiểm soát phản ứng ở nhiệt độ này bằng cách sử dụng bồn nước để làm nguội. Hỗn hợp đặc lại sau khi bổ sung hai phần ba lượng H_2O_2 , và bổ sung tiếp nước được khử ion (73,7g). Sau khi hoàn tất việc bổ sung peroxit, hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong 24 giờ cho đến khi mảnh peroxit thử nghiệm cho thấy lượng peroxit dư ít. Khoảng 40% thành phần rắn của hỗn hợp phản ứng được hòa tan với nước để ~37,5% thành phần rắn tạo thành dung dịch đồng nhất. Chuẩn độ thể hiện 37,2% C_{12} amin oxit và 0,009% lượng amin tự do. Phân tích bằng ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận sự tạo thành amin oxit, dựa trên cơ sở thay đổi đỉnh $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ từ 2,18ppm (đối với amin) sang 3,12ppm.

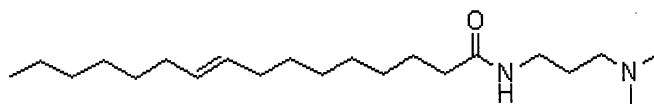
C12-40: C12 betain



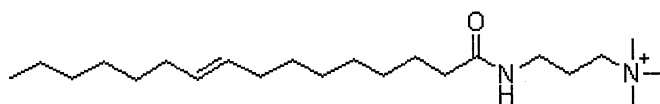
C12-45: C12 amin DMS quat



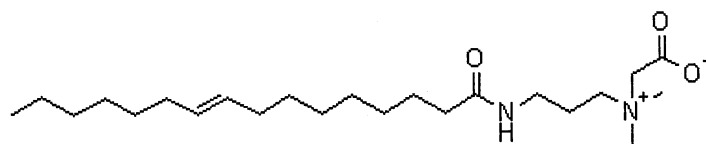
C16-9: C16 DMAPA amit



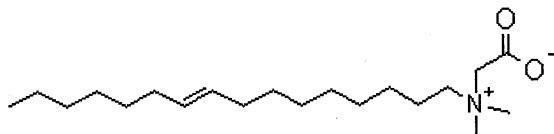
C16-10: C16 DMAPA quat



C16-13: C16 DMAPA betain

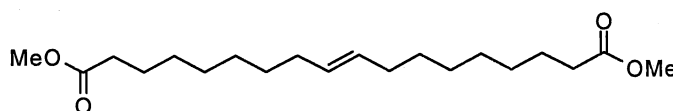


C16-16: C16 betain



Tổng hợp nguyên liệu:

Điều chế dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat (“Hỗn hợp-0” hoặc “C18-0”)

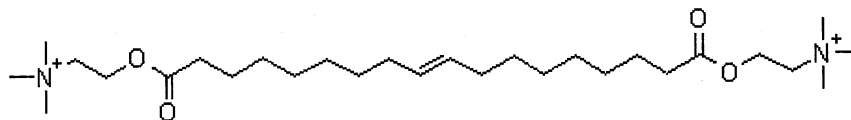


Tám mẫu methyl 9-dodexenoat (10,6 g mỗi mẫu, xem bảng 3) được làm ấm đến 50°C và được loại khí bằng argon trong 30 phút. Chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)(trixyclohexylphosphin), sản phẩm của Materia) được bổ sung vào methyl 9-dodexenoat (lượng được chỉ ra trong bảng 3) và chân không được áp dụng để tạo thành áp suất < 1 mm Hg. Hỗn hợp phản ứng cho phép tự chuyển vị trong thời gian báo cáo. Phân tích bằng sắc ký khí chỉ ra rằng dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat được tạo ra theo hiệu suất được báo cáo trong bảng 3. “Hỗn hợp-0” là hỗn hợp chất đồng phân *trans*-/cis- có tỷ lệ 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”.

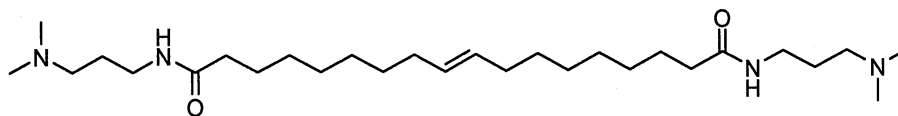
Bảng 3: Sự tự chuyển vị của methyl 9-dodecanoat			
Mẫu	Lượng nạp chất xúc tác (ppm mol/mol)*	Thời gian phản ứng (giờ)	C ₁₈₋₀ (vùng GC %)
A	100	3	83,5
B	50	3	82,5
C	25	3	83,0
D	10	3	66,2
E	15	4	90,0
F	13	4	89,9
G	10	4	81,1
H	5	4	50,9
*ppm mol chất xúc tác/mol methyl 9-dodexenoat			

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

Hỗn hợp-16: C18 DiDMEA diquat (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

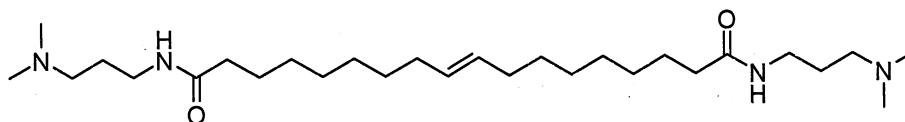


C18-26: C18 DiDMAPA amit (100% trans-)



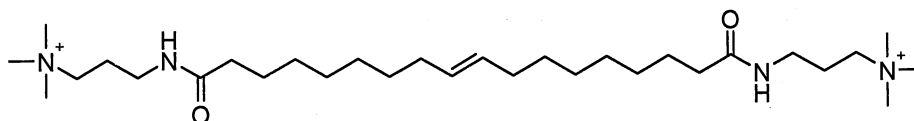
Bình cầu đáy tròn được trang bị máy khuấy cơ học được nạp dieste C18-0 (545,6g) và DMAPA (343,3g). Ống chữ U Dean-Stark được gắn vào, và natri metoxit (20g 30% khối lượng dung dịch trong MeOH) được bổ sung. Nhiệt độ được nâng lên 110°C trong 1,5 giờ, và thu gom metanol. Nhiệt độ được tăng dần đến 150°C do chưng cất chậm. Hỗn hợp được giữ ở 150°C trong 6,5 giờ và sau đó làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích ^1H NMR cho thấy lượng nhỏ methyl este chưa được phản ứng. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 180°C trong vài giờ và bổ sung tiếp DMAPA và natri metoxit. Hỗn hợp được làm nguội và trung hòa bằng axit clohydric đặc. Khi hỗn hợp được làm nguội xuống 90°C, nước đã khử ion được bổ sung từ từ kèm khuấy mạnh, dẫn đến kết tủa amit tạo ra bột nhão. Các thành phần rắn được tách bằng lọc chân không và được rửa bằng nước. Phần sản phẩm rắn, tất cả amit trans C18-26, được làm khô ở điều kiện chân không. Hiệu suất: 92,2%. ^1H NMR (CDCl_3) xác nhận tạo thành amit, dựa trên cơ sở không xuất hiện đỉnh methyl este ở 3,65ppm và xuất hiện tín hiệu DMAPA CH_2 ở 3,31, 2,12, và 1,62ppm và $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ở 2,20ppm.

Hỗn hợp-26: C18 DiDMAPA amit (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

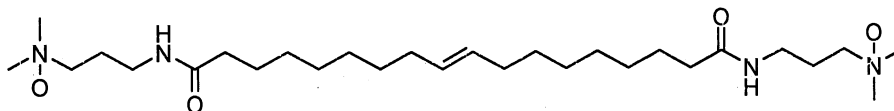


C18-27: C18 DiDMAPA diquat (100% trans-)

Hỗn hợp-27: C18 DiDMAPA diquat (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

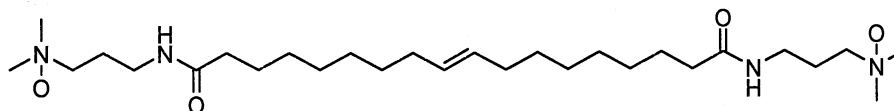


C18-29: C18 DiDMAPA DiAO (100% trans-)



Bình cầu đáy tròn được nạp amin C18-26 (141,0g), nước (231,2g), và Hamp-Ex 80 (0,4g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C và băng khô được bổ sung vào đến độ pH 8,8. Khi độ pH ổn định, H₂O₂ chứa nước (35%, 57,8g) được bổ sung nhỏ giọt vào mà không gia nhiệt, giữ nhiệt độ thấp hơn 75°C. Sau khi kết thúc việc bổ sung peroxit, hỗn hợp được làm ấm ở 85°C trong 18 giờ. Hỗn hợp được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Chuẩn độ thể hiện: amin oxit: 1,32 meq/g; amin tự do: 0,027 meq/g; peroxit tự do: 0,0019%; nước: 66,4%.

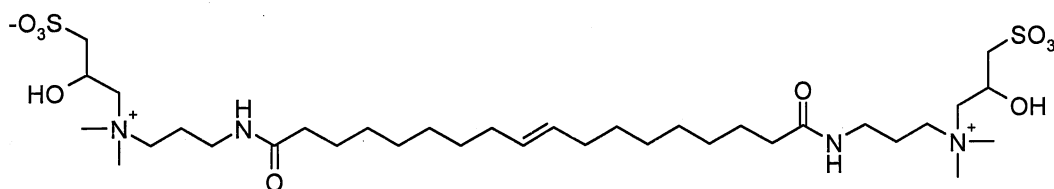
Hỗn hợp-29: C18 DiDMAPA DiAO (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Quy trình được sử dụng để điều chế C18-29 thường được thực hiện với amin hỗn hợp-26 (140,0g), nước (230g), Hamp-Ex 80 (0,4g), và 35% hydro peroxit (57,2g). Sau đó, chuẩn độ cho thấy: Amin oxit: 1,33 meq/g; amin tự do: 0,046 meq/g; peroxit tự do: 0,10%; và nước: 64,24%.

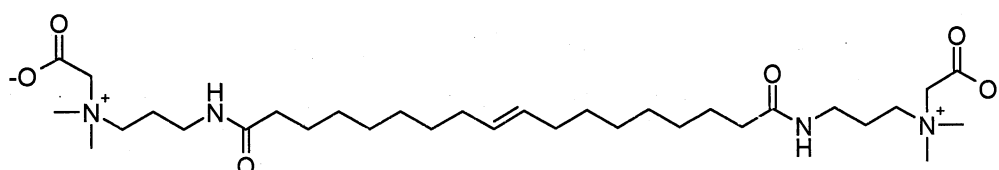
C18-31: C18 DiSulfobetain (100% trans-)

Hỗn hợp-31: C18 DiSulfobetain (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



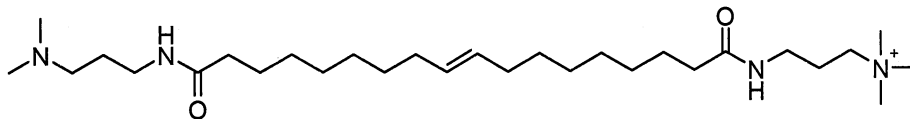
C18-32: C18 DiBetain (100% trans-)

Hỗn hợp-32: C18 DiBetain (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

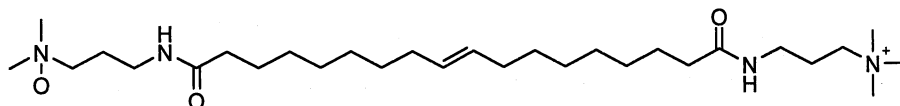


C18-34: C18 DiDMPA monoquat (100% trans-)

Hỗn hợp-34: C18 DiDMPA monoquat (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



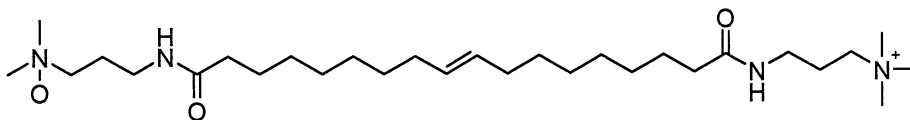
C18-35: C18 DiDMPA quat AO (100% trans-)



Bình cầu đáy tròn được nạp diamin C18-26 (225,8g), mà được sục nitơ và được gia nhiệt đến 70°C. Rượu isopropylic (105,26g) được bổ sung. Sau đó, dimetyl sulfat (DMS) (58,8g) được bổ sung từ từ qua phễu nạp sao cho nhiệt độ được duy trì khoảng 70°C. Sau khi kết thúc việc bổ sung DMS, hỗn hợp được giữ ở 70°C trong 3 giờ và sau đó ở 85°C trong 1 giờ để tạo ra amin monoquat C18-34.

Amin monoquat C18-34 (75% thành phần rắn, 192,3g), nước đã khử ion (205,0g), và Hamp-Ex 80 (0,5g) được nạp vào bình cầu đáy tròn. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C, điều chỉnh độ pH đến >8 bằng axit xitric. H₂O₂ chứa nước (35%, 22,86g) được bổ sung nhỏ giọt, duy trì nhiệt độ dưới 70°C. Sau khi kết thúc việc bổ sung peroxit, hỗn hợp được duy trì ở 70°C để 20 giờ. ¹H NMR cho thấy sự chuyển hóa hoàn toàn amin bậc ba thành amin oxit. Hỗn hợp được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Chuẩn độ thể hiện: amin oxit: 0,50 meq/g; amin tự do: 0,042 meq/g; các thành phần hoạt tính cation: 0,62 meq/g; peroxit tự do: 0,08%; và nước: 55,8%.

Hỗn hợp-35: C18 DiDMPA quat AO (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

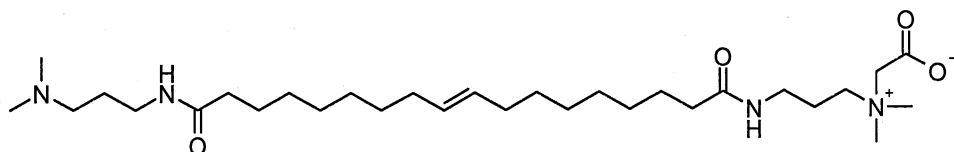


Quy trình được sử dụng để điều chế C18-34 thường được thực hiện với diamin hỗn hợp-26 (241,6g), rượu isopropylic (98,4g), và dimetyl sulfat (60g). Sau khi kết thúc việc bổ sung DMS, phản ứng được giữ ở 70°C trong 3 giờ và sau đó ở 85°C trong 3 giờ. Chuẩn độ axit perchloric thể hiện 1,317 meq/g amin tự do. Phân tích ¹H NMR (CD₃OD)

thể hiện 49% amin tự do và 51% amin bậc bốn, dựa trên sự tích hợp các tín hiệu nhóm methyl lần lượt ở 2,25 và 3,11ppm. Sản phẩm là hỗn hợp-34.

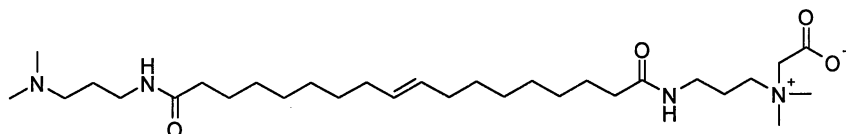
Hỗn hợp-34 (186,9g) được hòa tan trong nước đã khử ion (200g) và cất phần nhẹ của rượu isopropylic ở 75°C. Phần cô (321,6g) được chuyển đến bình cầu đáy tròn và Hamp-Ex 80 (0,53g) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C và một số mẫu bằng khô được bổ sung cho đến khi hỗn hợp có độ pH là 8-9. Sau đó, H₂O₂ chứa nước (35%, 18,23g) được bổ sung từng giọt, duy trì nhiệt độ dưới 70°C. Sau khi kết thúc việc bổ sung peroxit, hỗn hợp được duy trì ở 85°C trong 16 giờ. Nước đã khử ion (75g) được bổ sung. Hỗn hợp để được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích ¹H NMR đồng nhất với cấu trúc đề xuất và thể hiện không phát hiện thấy amin tự do. Các phân tích khác thể hiện: peroxit tự do: 0,002%; nước: 59,2%.

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



Amidoamin C18-26 (348g) và nước đã khử ion (500g) được nạp vào bình cầu đáy tròn. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C và axit xitric (2,5g) được bổ sung. Dung dịch thu được từ natri monocloaxetat (SMCA, 88,5g) và nước đã khử ion (300g) được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch amidoamin trong 1 giờ. Sau khi bổ sung xong, hỗn hợp được gia nhiệt đến 85°C trong 3 giờ và sau đó là 95°C trong 0,5 giờ. Sau đó, hỗn hợp được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích bằng cách chuẩn độ bạc nitrat cho thấy 3,49% NaCl. Bổ sung tiếp SMCA (1,5g) và hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 95°C trong 6 giờ. Sau 6 giờ, lượng NaCl là 3,53%. Phân tích ¹H NMR của phần nhỏ sản phẩm khô thể hiện 45,7% amin tự do và 54,3% amin bậc bốn, dựa trên sự tích hợp các tín hiệu nhóm methyl lần lượt ở 2,28 và 3,22ppm.

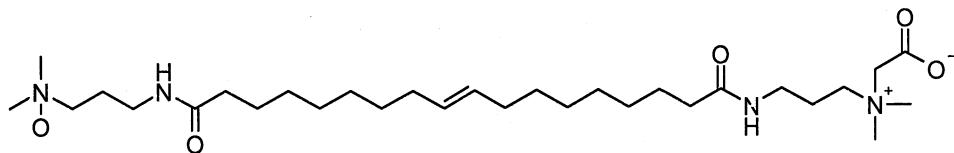
Hỗn hợp-36: C18 DiDMPA monobetain (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Quy trình được sử dụng để điều chế C₁₈₋₃₆ thường được thực hiện với amidoamin

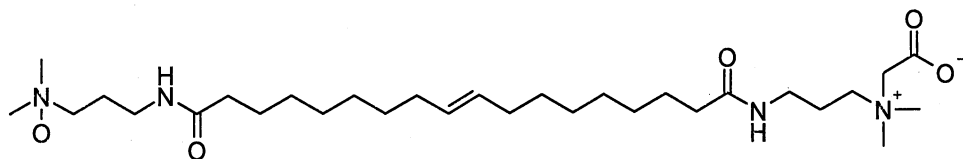
Hỗn hợp-26 (224,5g), nước đã khử ion (322g), axit xitric (1,5g), và natri monocloaxetat chứa nước (57g SMCA trong 200g nước DI). Sau khi kết thúc việc bổ sung SMCA, hỗn hợp được gia nhiệt đến 90°C trong 2 giờ. SMCA (3,5g) được bổ sung thêm và hỗn hợp được duy trì ở 90°C trong 2 giờ. Lượng NaCl: 3,82%. Phân tích ^1H NMR của phần nhỏ sản phẩm khô thể hiện 44% amin tự do và 56% amin bậc bốn.

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

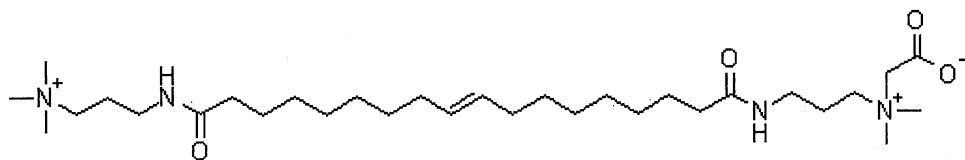


Monobetain nóng chảy C₁₈₋₃₆ (35% thành phần rắn, 415,2g) được nạp vào bình cầu và được gia nhiệt đến 70°C. H₂O₂ chứa nước (35%, 23,6g) được bổ sung nhỏ giọt trong 0,5 giờ, duy trì nhiệt độ phản ứng dưới 78°C. Sau khi kết thúc việc bổ sung peroxit, hỗn hợp được khuấy ở 70°C trong 9 giờ. ^1H NMR (CD₃OD) của phần nhỏ sản phẩm khô cho thấy monobetain chuyển hóa hoàn toàn thành amin oxit mong muốn. Bằng chứng là không xuất hiện đỉnh N(CH₃)₂ ở 2,28ppm đối với amin và xuất hiện đỉnh tại 3,15ppm đối với amin oxit N(CH₃)₂.

Hỗn hợp-37: C18 DiDMPA betain AO (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Hỗn hợp-38: C18 DiDMPA betain quat (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Hỗn hợp-69: C18 este/axit (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

Hỗn hợp-69 nửa axit/este được điều chế từ hỗn hợp-0 este diaxit (được sử dụng ở dạng đã nhận được) như được mô tả trong Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. Do vậy, hỗn hợp-0 (1kg) được bổ sung vào metanol (~9L) và hỗn hợp được khuấy cơ học. Trong bình riêng, Ba(OH)₂ (274,4g) được hòa tan trong metanol (~4L), và dung

dịch được bổ sung từng phần trong 2 giờ vào dung dịch dieste được khuấy, dẫn đến sự tạo thành chất kết tủa trắng. Phần rắn được tách bằng lọc, rửa vài lần bằng metanol, và được làm khô trong không khí. Sau đó, phần rắn này được chuyển đến bình phản ứng 12L và được tạo bột nhão trong ethyl axetat (~3,5L). Dung dịch HCL chứa nước (32%, Aldrich, 1248,6g), được bổ sung từng phần vào bột nhão được khuấy này, dẫn đến hòa tan chất rắn và tạo thành dung dịch trong suốt. Dung dịch này được rửa ba lần bằng nước, và các lớp nước được loại bỏ và được thu gom trong bình riêng. Các lớp nước kết hợp được chiết một lần bằng ethyl axetat, và pha hữu cơ được kết hợp với dung dịch sản phẩm đã rửa. Hỗn hợp được làm khô (Na_2SO_4), được lọc, và được cô qua thiết bị làm bay hơi quay. Làm khô kỹ lưỡng trong môi trường có độ chân không cao tạo ra sáp, tinh thể rắn khi nguội (thu được 655g, hiệu suất ~ 70%). Phân tích sản phẩm (sau khi tạo dẫn xuất) bằng sắc ký khí thể hiện rằng nó chứa 94% axit/este và 6% diacid. Định lượng ^{13}C NMR thể hiện tỷ lệ chất đồng phân trans:cis bằng 86:14

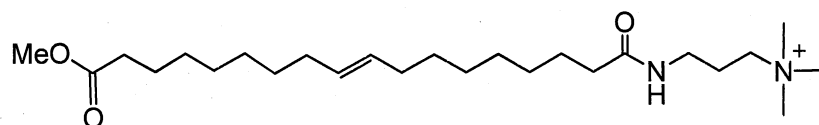
Hỗn hợp-43: C18 este/DMAPA amit (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)

Hỗn hợp-69 axit/este trộn lẫn được chuyển hóa thành axit clorua/este bằng cách cho phản ứng với lượng thionyl clorua (SOCl_2) dư chút ít của trong dung dịch metylen clorua và sản phẩm được tách bằng loại bỏ dung môi và SOCl_2 dư trong điều kiện áp suất giảm. Phân tích ^1H NMR của sản phẩm tách thể hiện sự chuyển hóa định lượng cơ bản thành axit clorua/este, và vật liệu được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Bình phản ứng 3L được trang bị máy khuấy cơ học, cửa vào nitơ, và cặp nhiệt điện được nạp metylen clorua (200mL), DMAPA (172,1g), và pyridin (133,3g). Axit clorua/este được điều chế trước đó được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch DMAPA-pyridin được khuấy. Trong khi bổ sung, nhiệt độ được duy trì ở 25-40°C bằng cách làm nguội bằng bể đá như yêu cầu, và việc bổ sung được hoàn thành trong 1,5 giờ. Chất lỏng tạo thành, và sau khi khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng, hỗn hợp trở thành bột nhão đặc. Hỗn hợp được hòa tan bằng metylen clorua (500mL), và bổ sung nước (500mL), tạo ra dung dịch trong suốt đồng nhất. Việc bổ sung ethyl axetat mà không gây ra tách pha. Tuy nhiên, việc bổ sung dung dịch NaCl bão hòa gây tách chậm pha nước phía dưới, mà được rút và bỏ đi. Nồng độ của pha hữu cơ thông qua làm bay hơi kiểu quay tạo ra dầu nhớt màu nâu. Phân tích ^1H NMR thể hiện pyridin tự do và chỉ ra rằng amin bậc ba tận cùng của gốc DMAPA được proton hóa. Vật liệu này được hấp thụ trong axeton và hỗn hợp được lọc để loại bỏ lượng nhỏ chất kết tủa rắn. Độ pH của dung dịch được điều

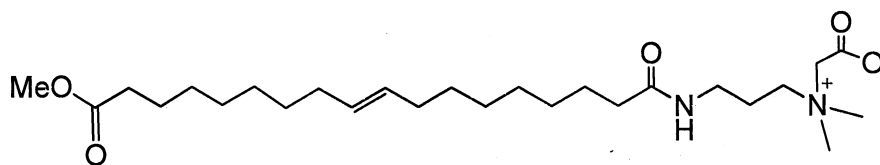
chỉnh đến ~8,5 (được đo trên vật liệu như thực tại) bằng dung dịch nước NaOH 50%, tạo thành chất kết tủa rắn. Hỗn hợp được lọc lần nữa và phân dịch lọc trong suốt được cô và sau đó được làm khô trong môi trường có độ chân không cao. Khi nguội, vật liệu hóa rắn. Phân tích ^1H NMR đồng nhất với cấu trúc đích và thể hiện sự có mặt của pyridin tự do. Sản phẩm được gia nhiệt đến 60°C , được khuấy, và được sục khí với nitơ bề mặt dưới trong áp suất giảm trong 5 giờ, sau đó ở 105°C trong 30 phút. Sau khi cất phần nhẹ, phân tích ^1H NMR của sản phẩm cho thấy không có cặn pyridin.

Hỗn hợp-44: C18 este DMAPA quat (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Hỗn hợp-43 este-amidoamin (162,7g) được nạp vào bình cầu được trang bị khuấy cơ học, cặp nhiệt điện, và cửa vào nitơ. Isopropanol (IPA; 47,8g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C . Chuẩn độ axit perchloric của nguyên liệu ban đầu este/amit được sử dụng để tính toán lượng dimetylsulfat (DMS) yêu cầu. DMS (28,6g) được bổ sung nhỏ giọt trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng ở 70°C bằng cách làm nguội bên ngoài. Sau khi kết thúc việc bổ sung DMS, hỗn hợp được khuấy ở 70°C trong 3 giờ, sau đó trong 1 giờ ở 85°C . Chuẩn độ axit perchloric thể hiện gần như đã tiêu thụ hoàn toàn amin bậc ba. Sản phẩm quat, hỗn hợp-44, được làm nguội để tạo ra sáp rắn. Phân tích bằng thiết bị Drager cho thấy không còn lại DMS.

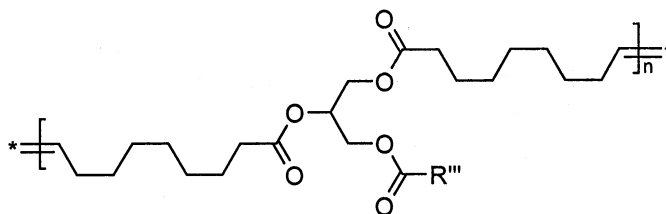
Hỗn hợp-48: C18 este DMAPA betain (trans-/cis- tỷ lệ 80:20)



Bình cầu đáy tròn được lắp khít với cặp nhiệt điện, cửa vào nitơ, và khuấy cơ học được nạp hỗn hợp-43 este-amidoamin (134,2g, 0,327 mol). Nước (250mL) và natri monocloaxetat (38,9g, 0,334 mol) được bổ sung. Hỗn hợp được làm nóng đến 70°C và sau xấp xỉ 1 giờ, nó trở nên trong suốt. Trong khi diễn ra phản ứng, độ pH của hỗn hợp được duy trì ở ~8 bằng dung dịch NaOH nước 50%. Tiếp tục làm nóng trong 5 giờ ở 70°C . Phổ ^1H NMR đồng nhất với cấu trúc đề xuất và thể hiện là không còn lại amin bậc

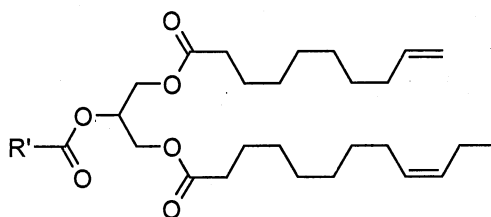
ba. Sản phẩm, hỗn hợp-48 este-betain, được làm nguội và được phân tích: nước: 59,9%; NaCl: 4,29%.

Triglyxerit biến tính trên cơ sở dầu đậu nành ("MTG-0")



Thực hiện theo các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E chỉ khác là không có 1-buten.

Triglyxerit biến tính thu được từ sự chuyển vị chéo dầu đậu nành và 1-buten ("UTG-0")

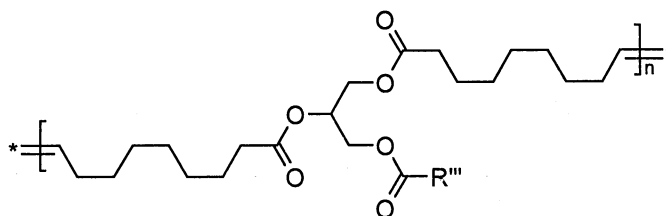


Triglyxerit không no

(C10 và C12 được làm giàu còn chứa C16 và C18 no)

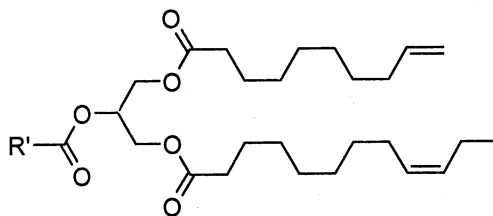
Các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E được thực hiện để tạo ra UTG-0 từ dầu đậu nành và 1-buten.

Triglyxerit được biến tính trên cơ sở dầu cọ ("PMTG-0")



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

Triglyxerit biến tính từ sự chuyển vị chéo dầu cọ và 1-buten ("PUTG-0")



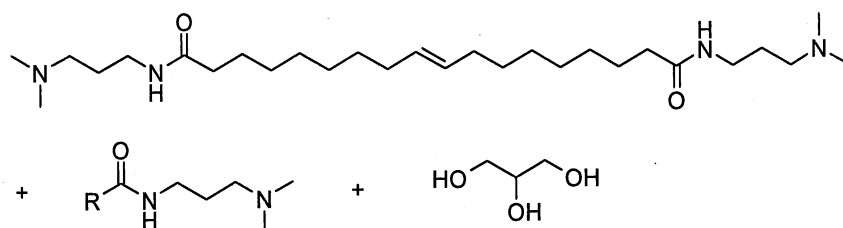
Triglycerit không no

(C10 và C12 được làm giàu còn chứa C16 và C18 no)

Quy trình được sử dụng để điều chế UTG-0 được thực hiện, chỉ khác là dầu cò được sử dụng thay cho dầu đậu nành.

Dẫn xuất nguyên liệu MTG-0

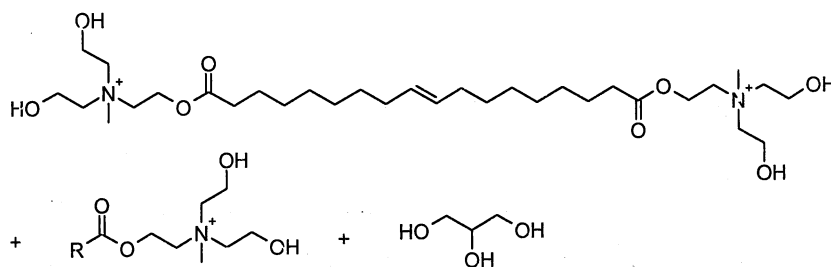
MTG-5: Hỗn hợp MTG DMAPA amit



R = C16, C18 no + không no

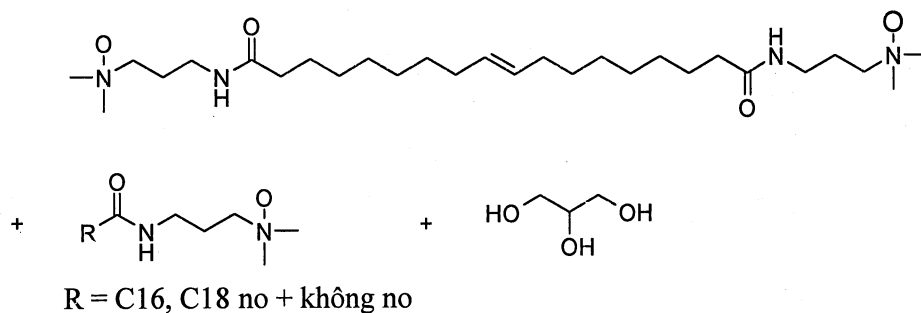
Bình cầu đáy tròn được nạp MTG-0 (180g, trị số xà phòng hóa = 226,5 mg KOH/g, 0,73 mol), và các thành phần được gia nhiệt đến 50°C. Hỗn hợp được sục nitơ trong 1 giờ và dimethylaminopropylamin (DMAPA, 78g, 0,76 mol) và NaBH₄ (0,1g) được bổ sung. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 160°C trong 18 giờ. Amin dư được loại bỏ bằng chưng cất ngắn (135°C, 30 mm Hg), và sản phẩm được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng thu được hỗn hợp amidoamin MTG-5. Giá trị amin: 172,9 mg KOH/g (khối lượng đương lượng: 324,45 g/mol). DMAPA tự do: 1,80%; lượng iot: 71,9 g I₂/100 g mẫu.

MTG-7: MTG TEA este (1:1) quat



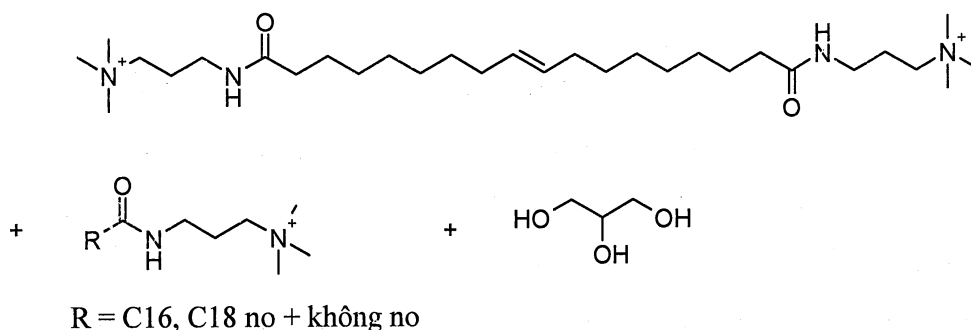
R = C16, C18 no + không no

MTG-12: MTG DMAPA AO



MTG-5 nóng chảy (145,5g, 0,42 mol) và nước đã khử ion (303,7g) được nạp vào bình cầu phản ứng được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu, phễu nạp, cặp nhiệt điện, máy khuấy cơ học, và cửa vào nitơ. Các thành phần phản ứng được gia nhiệt đến 40°C kèm khuấy. Bể khô được bổ sung ở dạng các mẫu nhỏ vào thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó, 35% H₂O₂ (43,4g, 0,47 mol) được bổ sung trong 15 phút, và nhiệt độ phản ứng tăng lên 69°C. Dung dịch nhớt ban đầu trở nên loãng hơn khi peroxit được bổ sung. Khi bổ sung peroxit xong, hỗn hợp được làm nguội xuống 65°C và khuấy trong 4 giờ. Peroxit tự do: < 2 mg/L. Hỗn hợp phản ứng được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và để yên qua đêm trong môi trường nitơ sạch. Hỗn hợp sản phẩm thể hiện là không đo được peroxit. Bổ sung tiếp dung dịch H₂O₂ 35% (2,15g), và hỗn hợp được gia nhiệt đến 65°C trong 4 giờ. Khi nguội, phân tích sản phẩm MTG-12 thể hiện: độ pH (10% chứa nước): 7,44; nước: 69,5%; amin tự do: 1,52%; các thành phần hoạt tính amin oxit: 29,1%; hydro peroxit: 0,01%.

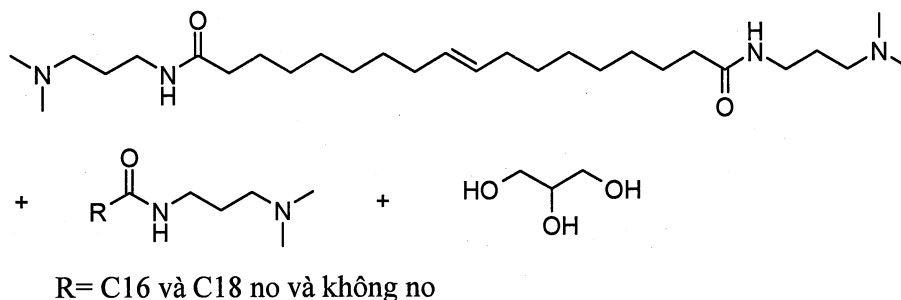
MTG-13: MTG DMAPA DMS quat



Bình cầu được làm sạch bằng nitơ được nạp MTG-5 (159,9g) và các thành phần được làm nóng đến 80°C. Dimetyl sulfat (56,86g) được bổ sung. Hỗn hợp được làm nóng đến 95°C, nhưng độ nhớt duy trì cao, nên nhiệt độ được giảm xuống 70°C và rượu isopropylic (25,5g) được bổ sung. Khuấy phản ứng trong 3 giờ ở 70°C và để nguội. Phân

tích sản phẩm quat, MTG-13, thể hiện: amin tự do: 0,055 meq/g; độ ẩm: 0,13% khối lượng; quat hoạt động: 1,80 meq/g.

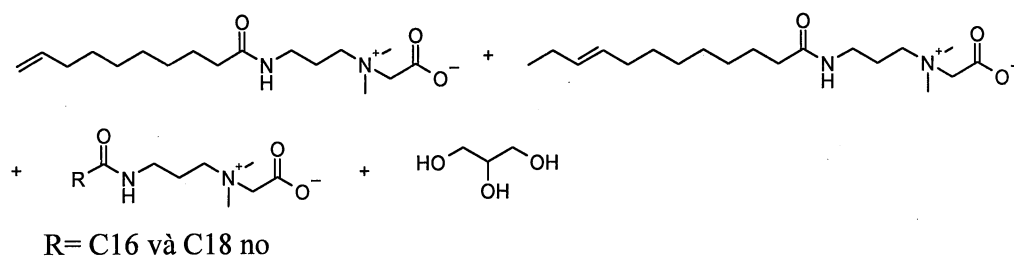
PMTG-5: Hỗn hợp PMTG DMAPA amit



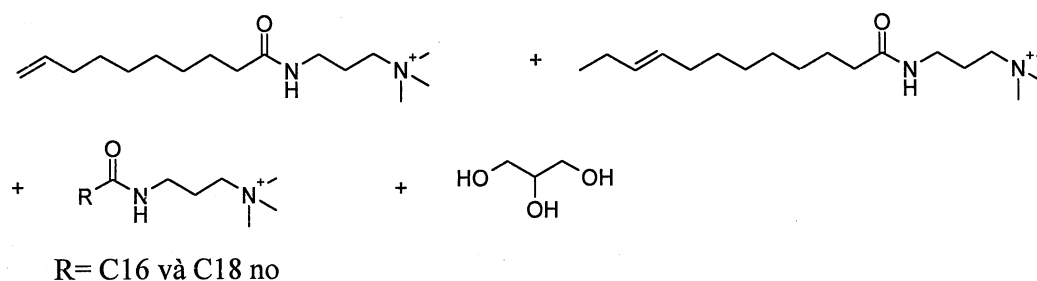
Các phương pháp tương tự được sử dụng để điều chế các sản phẩm tương ứng bắt đầu từ PMTG-0, UTG-0, và PUTG-0. Sản phẩm từ triglyxerit biến tính được tóm tắt trong bảng 4 dưới đây.

Các sản phẩm PMTG khác (PMTG-12 và PMTG-13) có cấu trúc tương tự với sản phẩm MTG. Sản phẩm UTG và PUTG có các cấu trúc như được thể hiện dưới đây.

UTG-6: Hỗn hợp UTG DMAPA betain



PUTG-13: PUTG DMAPA DMS quat



Bảng 4. Tóm tắt sản phẩm triglyxerit biến tính

	Dầu đậu nành		Dầu cọ	
	MTG-0 tự chuyển vị	UTG-0 chuyển chéo vị	PMTG-0 tự chuyển vị	PUTG-0 chuyển chéo vị
Hỗn hợp DMAPA amit	MTG-5		PMTG-5	

Hỗn hợp DMAPA Betain		UTG-6		
TEA Este (1:1) Quat	MTG-7			
DMAPA AO	MTG-12	UTG-12	PMTG-12	
DMAPA DMS Quat	MTG-13	UTG-13	PMTG-13	PUTG-13

Chế phẩm glyphosat dùng trong nông nghiệp: Độ ổn định chế phẩm

Điều chế mẫu:

Chế phẩm đương lượng axit (đương lượng axit - acid equivalent - a.e.) 44,0% được điều chế bằng cách trước tiên nạp axit glyphosat (486,19g, 90,5% a.e., sản phẩm của Monsanto) vào bình phản ứng 1-L được làm lạnh bằng nước đá được trang bị máy khuấy và dụng cụ thử nhiệt độ. Nước đã khử ion (337,23g) được bổ sung cùng với trộn để tạo ra bột nhão axit glyphosat. Viên kali hydroxit (176,58g, KOH 86,6%, Fisher) được bổ sung từ từ sao cho nhiệt độ của dung dịch không quá 50°C. Sau đó, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ trong phòng và được trộn cho đến khi tạo ra glyphosat đậm đặc 44% a.e. trong suốt. Độ pH của glyphosat đậm đặc này được đo bằng cách chuẩn bị dung dịch glyphosat đậm đặc 10% trong nước đã khử ion và đo nó bằng điện cực pH. Nếu độ pH của glyphosat đậm đặc nằm trong khoảng từ 4,2 đến 4,4 thì glyphosat đậm đặc này được dùng như hiện trạng. Nếu độ pH cần được điều chỉnh, thì axit glyphosat, KOH, và nước được bổ sung với lượng thích hợp để tạo ra độ pH chuẩn xác, trong khi duy trì mức a.e. 44% của glyphosat đậm đặc yêu cầu.

Thử nghiệm độ ổn định:

Chất hoạt động bề mặt thử nghiệm (5,0g) được bổ sung vào 45,0g glyphosat đậm đặc trên đây (44% a.e.) tạo ra chế phẩm glyphosat đậm đặc, ~39,6% a.e. (~540 g/L a.e. muối K). Glyphosat đậm đặc này được trộn cho đến khi tạo thành dung dịch trong suốt. Nếu không tạo thành dung dịch trong suốt, phần nhỏ lauryl dimetyl amin oxit (LDMAO) (~55-60% các thành phần hoạt tính, sản phẩm của Stepan) được bổ sung vào chất hoạt động bề mặt để tạo ra hỗn hợp chất hoạt động bề mặt:LDMAO có tỷ lệ 90:10. Sau đó hỗn hợp này được thử nghiệm độ ổn định như nêu trên. Nếu độ ổn định không đạt, thao tác bổ sung LDMAO vào chất hoạt động bề mặt tiếp tục cho đến khi tìm ra được tỷ lệ tạo ra chế phẩm glyphosat ổn định. Nếu không thu được chế phẩm ổn định thì chất hoạt động bề mặt được xem là không tương thích với glyphosat. Nếu thu được dung dịch đồng nhất trong suốt, mẫu được chia ra làm hai phần và đặt cả hai vào trong lò 54°C và

tủ lạnh -10°C trong hai tuần. Nếu chế phẩm không bị tạo sương mù hoặc phân tách thì chế phẩm được xem là ổn định ở nhiệt độ này.

Chất hoạt động bề mặt đối chứng là $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ DMEA estequat. Chất này được điều chế bằng cách cho hỗn hợp gồm axit lauric (C_{12}) và axit myristic (C_{14}) phản ứng với N,N-dimetyletanolamin (DMEA) ở 140°C trong 5 giờ, sau đó gia nhiệt đến 175°C để hoàn thành phản ứng. Việc tạo bậc bốn bằng methyl clorua trong propylen glycol ở nhiệt độ 80°C ở áp suất 40 psi (0,28 MPa) theo cách thông thường tạo ra estequat mong muốn. Chất hoạt động bề mặt đối chứng tạo ra chế phẩm trong suốt ở nhiệt độ trong phòng nhưng chế phẩm này phân tách ở -10°C . Việc bổ sung amin oxit theo tỷ lệ từ 9:1 đến 1:1 (chất hoạt động bề mặt đối chứng so với amin oxit) là cần thiết để tạo ra độ ổn định mong muốn đối với chế phẩm đối chứng.

Như được thể hiện trong các bảng 5A và 5B, 18 mẫu tốt hơn mẫu đối chứng, và 22 mẫu có hiệu quả tốt như mẫu đối chứng, trong khi mười tám mẫu thể hiện hiệu quả kém trong thử nghiệm độ ổn định.

Các kết quả cho thấy không dễ dàng để dự đoán được các nhóm hợp chất sẽ tạo ra hiệu quả rất tốt khi độ ổn định của chế phẩm glyphosat được đánh giá ở nhiệt độ trong phòng, 54°C và -10°C . Chẳng hạn, C_{10-17} , C_{10} DMAPA amit cho đánh giá rất tốt, nhưng C_{12-17} , chất tương tự C_{12} có hiệu quả ngang với mẫu đối chứng trong thử nghiệm này. Trong ví dụ khác, C_{10} và C_{12} betain (C_{10-41} và C_{12-40}) có hiệu quả ngang với mẫu đối chứng, nhưng C_{10} và C_{12} DMAPA betain (C_{10-22} và C_{12-22}) có hiệu quả thấp trong thử nghiệm này.

Đối với bảng chứng khác nữa về khả năng không dự đoán được, đôi khi các tác giả đã lưu ý đến ưu điểm của việc chọn lọc các hợp phần C_{18} 100% trans- so với các chất tương tự trans-/cis- có tỷ lệ 80:20 rất giống nhau của chúng (xem các bảng 5A và 5B, C_{18-26} so với hỗn hợp-26). Tuy nhiên, các hợp phần trans-/cis- có tỷ lệ 80:20 khác có hiệu quả tốt như tất cả các dạng tương ứng trans của chúng (xem C_{18-29} so với hỗn hợp-29 hoặc C_{18-35} so với hỗn hợp-35).

Bảng 5A. Độ ổn định của chế phẩm glyphosat: 540g.a.e./L muối K Ví dụ theo sáng chế					
Mẫu	AO được bổ sung	Ổn định ở: RT -10°C 54°C			Tỷ lệ
C_{10-17}	N	Y	Y	Y	độ nhớt thấp ở -10°C rất tốt
C_{10-20}	N	Y	Y	Y	rất tốt

C ₁₂₋₂₀	N	Y	Y	Y	độ nhớt thấp ở -10°C	rất tốt
C ₁₂₋₂₈	N	Y	Y	Y		rất tốt
C ₁₈₋₂₆	N	Y	Y	Y	các kết quả tốt ở mẫu 5%	rất tốt
C ₁₈₋₂₉	N	Y	Y	Y		rất tốt
Hỗn hợp-29	N	Y	Y	Y		rất tốt
C ₁₈₋₃₅	N	Y	Y	Y		rất tốt
Hỗn hợp-35	N	Y	Y	Y		rất tốt
C ₁₈₋₃₆	N	Y	Y	Y		rất tốt
Hỗn hợp-36	N	Y	Y	Y		rất tốt
C ₁₈₋₃₇	N	Y	Y	Y		rất tốt
Hỗn hợp-44	N	Y	Y	Y	5% mẫu	rất tốt
MTG-12	N	Y	Y	Y		rất tốt
MTG-13	Y	Y	Y	Y	6% mẫu, 2,5% PG, 1,5% AO	rất tốt
PMTG-5	N	Y	Y	Y		rất tốt
UTG-12	N	Y	Y	Y		rất tốt
UTG-13	N	Y	Y	Y	5% mẫu	rất tốt
C ₁₀₋₁₃	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₀₋₁₈	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₀₋₃₉	N	Y	Y	Y	so với dexylamin oxit	tốt
C ₁₀₋₄₁	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₀₋₄₂	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₂₋₁₇	Y	Y	Y	Y	5% mẫu; + AO đối với độ nhớt thấp	tốt
C ₁₂₋₁₈	Y	Y	Y	Y	6% mẫu	tốt
C ₁₂₋₄₀	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₂₋₄₅	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C ₁₆₋₉	Y	Y	Y	Y	5% mẫu; + AO đối với độ nhớt thấp	tốt
C ₁₆₋₁₃	Y	Y	Y	Y	5% mẫu + propylen glycol	tốt
C ₁₆₋₁₆	Y	Y	Y	Y	5% mẫu + propylen glycol	tốt
Hỗn hợp-26	Y	Y	Y	Y		tốt
C ₁₈₋₂₇	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
Hỗn hợp-27	Y	Y	Y	Y		tốt
C ₁₈₋₃₄	N	Y	Y	Y	6% mẫu	tốt
Hỗn hợp-37	N	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
Hỗn hợp-38	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
PMTG-12	N	Y	Y	Y	5% mẫu; + nước đối với độ nhớt thấp	tốt
PMTG-13	N	Y	Y	Y	60% dung dịch trong propylen glycol đi qua	tốt
PUTG-13	Y	Y	Y	Y		tốt
UTG-6	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt

Bảng 5B. Độ ổn định chế phẩm glyphosat: 540 g.a.e./L các muối K.
Các ví dụ so sánh

Mẫu	AO được bổ sung	Ổn định ở: RT -10°C 54°C			Nhận xét	Tỷ lệ
C10-7	Y	Y	Y	N		thấp
C10-21	N	N	--	N		thấp
C10-22	N	N	--	N		thấp
C10-24	N	N	--	N		thấp
C10-31	Y	Y	N	Y		thấp
C10-32	N	N	--	N		thấp
C12-7	Y	Y	Y	N		thấp
C12-16	Y	N	--	--		thấp
C12-22	N	N	--	N		thấp
C16-10	Y	N	N	N		thấp
Hỗn hợp-16	Y	Y	Y	N		thấp
C18-31	Y	Y	N	Y		thấp
Hỗn hợp-31	Y	Y	N	Y		thấp
C18-32	Y	Y	N	Y		thấp
Hỗn hợp-32	Y	Y	N	Y		thấp
Hỗn hợp-34	Y	Y	N	Y		thấp
Hỗn hợp-48	Y	N	N	N		thấp
MTG-7	N	N	--	N		thấp

Các ví dụ trên đây chỉ nhằm mục đích minh họa. Phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định bởi phần yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm glyphosat chứa muối glyphosat, nước và chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no thu được từ sự chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng, và trong đó chất hoạt động bề mặt được tạo ra từ axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó, trong đó axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng được tạo ra từ phản ứng chuyển vị, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₀ hoặc C₁₂ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂, hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, C₁₈ este amidoamin quat; amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng được tạo ra từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị; và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng được tạo ra từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành chuyển vị chéo, trong đó chế phẩm này giữ nguyên ở trạng thái dung dịch trong, đồng nhất sau hai tuần ở -10°C.
2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₂ amin oxit, C₁₀ amidoamin, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin oxit quat, C₁₈ este amidoamin quat, amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị; và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.
3. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₂ amin oxit, C₁₀ amidoamin và C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin oxit.
4. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₈ diamidoamin, C₁₈ diamidoamin oxit, C₁₈ diamidoamin monobetain, C₁₈ diamidoamin oxit betain, C₁₈ diamidoamin oxit quat và C₁₈ este amidoamin quat.
5. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành

tự chuyển vị; và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa ít nhất 30% khối lượng đương lượng axit của muối glyphosat.

7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit C₁₀-C₁₇ chứa một liên kết không no, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của nó có ít nhất 1% mol trans- Δ^9 không no.

8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 15% khối lượng.

9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa chất hoạt động bề mặt phụ trợ được chọn từ nhóm bao gồm amin oxit và betain.

10. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₀ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, C₁₆ amidoamin betain, C₁₈ diamidoamin diquat, C₁₈ diamidoamin monobetain quat, amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị; và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.

11. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₀ amin oxit, C₁₀ hoặc C₁₂ quat, C₁₂ hoặc C₁₆ amidoamin, C₁₀ imidazolin quat, C₁₀ hoặc C₁₂ amidoamin quat, C₁₀, C₁₂ hoặc C₁₆ betain, và C₁₆ amidoamin betain.

12. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm C₁₈ diamidoamin diquat và C₁₈ diamidoamin monobetain quat.

13. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành tự chuyển vị; và amidoamin và dẫn xuất được oxy hóa hoặc được tạo bậc bốn của chúng thu được từ dầu cọ hoặc dầu đậu nành được chuyển vị chéo.

14. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chế phẩm này chứa ít nhất 30% khối lượng đương lượng axit của muối glyphosat.

15. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chế phẩm này chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 15% khối lượng.

16. Chế phẩm theo điểm 10, trong đó chế phẩm này còn chứa chất hoạt động bề mặt phụ trợ được chọn từ nhóm bao gồm amin oxit và betain.