



(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) 
1-0021752

(51)⁷ **C07C 211/00**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-01257 | (22) | 25.10.2011 | | |
| (86) | PCT/US2011/057605 | 25.10.2011 | (87) | WO2012/061098 | 10.05.2012 |
| (30) | 61/406,547 | 25.10.2010 | US | | |
| | 61/406,556 | 25.10.2010 | US | | |
| | 61/406,570 | 25.10.2010 | US | | |
| (45) | 25.09.2019 | 378 | (43) | 27.01.2014 | 310 |
| (73) | STEPAN COMPANY (US)
22 W. Frontage Road, Northfield, IL 60093, United States of America | | | | |
| (72) | ALLEN, Dave, R. (US), ALONSO, Marcos (US), BERNHARDT, Randal, J. (US),
BROWN, Aaron (US), GANGULY-MINK, Sangeeta (IN), MALEC, Andrew, D.
(US), MANUEL, Teresa, C. (US), MASTERS, Ronald, A. (US), MUNIE, Lawrence,
A. (US), MURPHY, Dennis, S. (US), SKELTON, Patti (US), SOOK, Brian (US),
TERRY, Michael, R. (US), WEITGENANT, Jeremy, Aaron (US), WHITLOCK,
Laura, Lee (US), WIESTER, Michael (US), WOLFE, Patrick, Shane (US) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.) | | | | |
-

(54) **HỢP CHẤT AMONI BẠC BỐN, BETAIN HOẶC SULFOBETAIN VÀ CÁC CHẾ PHẨM CHỨA CHÚNG**

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất amoni bạc bốn, betain hoặc sulfobetain được tạo ra từ các amin béo, trong đó amin béo này thu được bằng cách khử sản phẩm phản ứng amit của axit C₁₀-C₁₇ đơn bất bão hòa thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadexen- 1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng và amin bậc hai. Sáng chế cũng đề cập đến hợp chất amoni bạc bốn, betain hoặc sulfobetain được tạo ra từ amidoamin béo, trong đó amidoamin thu được bằng cách cho axit C₁₀-C₁₇ đơn bất bão hòa thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng phản ứng với amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl. Hỗn hợp bạc bốn theo sáng chế có lợi là được sulfon hóa hoặc sulfit hóa. Theo một khía cạnh, các dẫn xuất este của axit C₁₀- C₁₇ đơn bất bão hòa hoặc axit octadexen-1,18-dioic là alkyl este thấp. Theo các khía cạnh khác, các dẫn xuất este là triglycerit được cải biến thu được bằng cách tự chuyển vị dầu tự nhiên hoặc triglycerit chưa no thu được bằng quá trình chuyển vị chéo dầu tự nhiên với olefin. Hợp chất amoni bạc bốn, betain, và sulfobetain và các dẫn xuất

được sulfon hóa hoặc sulfit hóa của chúng có giá trị trong nhiều ứng dụng, bao gồm các chế phẩm làm sạch, chế phẩm xử lý vải, dầu xả, chế phẩm chăm sóc cá nhân (các chế phẩm làm sạch dạng lỏng, các thanh dưỡng, các chế phẩm chăm sóc miệng), các chế phẩm kháng khuẩn, chế phẩm dùng trong nông nghiệp, và trong khai thác mỏ dầu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất amin, amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng có nguồn gốc từ các nguồn tự nhiên, cụ thể là các dầu tự nhiên và các sản phẩm chuyển vị của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

“Các amin béo” thường có mạch không phân cực có sáu nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, thường từ 6 đến 30 nguyên tử cacbon, và ít nhất một nhóm có đầu phân cực chứa hoặc được tạo ra từ amin, ví dụ, amin bậc ba. Bản thân các amin béo đã có giá trị, nhưng chúng thường được tạo bậc bốn bằng cách sử dụng các chất alkyl hóa để tạo ra amin quat (cation amoni bậc bốn), betain, sulfobetain béo hoặc các dẫn xuất được tạo bậc bốn khác với phạm vi ứng dụng rộng. Ví dụ, Coan et al. (J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 2402-2404) bộc lộ phương pháp điều chế amin béo bậc ba và dị vòng và thử nghiệm chúng làm chất diệt nấm. Blomquist et al. (J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), 678-680) mô tả phương pháp điều chế N,N-dimetyl-9-dexenamin (I) và dẫn xuất metyl iodua (amoni bậc bốn) của nó. M. Olomucki (Ann. Chim. 5 (1960), 845-904) bộc lộ phương pháp điều chế các amin bậc ba no, kiểu etylen và kiểu axetyl, cụ thể là tổng hợp các axit amin có công thức $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-COOH$.

Các amin béo bậc bốn đã được dùng trong nhiều ứng dụng sau cuối, bao gồm các chế phẩm làm mềm vải (xem các patent Mỹ số US 5,574,179 và 6,004,913), dầu gội đầu và dầu xả (các patent Mỹ số US 4,744,977, 6,322,778, và 7,951,762), các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng (các patent Mỹ số US 6,268,324 và 6,821,943), mỹ phẩm (các patent Mỹ US số 6,919,074 và 7,074,395), các chế phẩm chăm sóc miệng (patent Mỹ số US 7,534,816), xà phòng rửa tay hoặc chất tẩy rửa kháng khuẩn (patent Mỹ số US 6,010,991 và công bố đơn yêu cầu cấp Patent Mỹ số 2004/0071653), các ứng dụng trong mỡ dầu (các patent Mỹ số US 7,422,064 và 7,776,798) và trong nông nghiệp (các công bố đơn cầu cấp patent Mỹ số 2011/0015071 và 2010/0016163).

Các amin béo bậc bốn có thể thu được bằng cách chuyển hoá các axit hoặc este béo với amin bậc hai tạo thành dẫn xuất amit, tiếp theo là khử cacbonyl để thu được

amin bậc ba đầu cuối, sau đó cho phản ứng với chất tạo bậc bốn. Theo cách thức ưu tiên, bước khử tránh được bằng cách cho este béo phản ứng với amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl. Ví dụ, N,N-dimetyl-1,3-propandiamin (DMPA) phản ứng với metyl este béo để tạo ra amidoamin béo. Amidoamin có nhóm amin bậc ba đầu cuối dễ dàng được tạo bậc bốn. Các chất tạo bậc bốn là dimetyl sulfat, metyl clorua, benzyl clorua, etylen oxit, và các chất tương tự.

Các axit hoặc este béo được sử dụng để điều chế các amin béo và các dẫn xuất của chúng thường thu được bằng cách thủy phân hoặc chuyển hóa este triglyxerit, mà thường là chất béo có nguồn gốc từ động vật và thực vật. Do vậy, phần béo của axit hoặc este này sẽ thường có từ 6 đến 22 nguyên tử cacbon với hỗn hợp của các chuỗi no và chưa no nội phân tử. Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, các axit hoặc este béo thường có thành phần chứa C₁₆ đến C₂₂ chiếm ưu thế. Ví dụ, quá trình metanol phân của dầu đậu nành tạo ra các metyl este no của axit palmitic (C₁₆) và stearic (C₁₈) và metyl este chưa no của axit oleic (C₁₈ chứa một vị trí chưa no), linoleic (C₁₈ chứa hai vị trí chưa no), và α -linolenic (C₁₈ chứa ba vị trí chưa no). Mức chưa no trong các axit này chỉ có cấu hình *cis* hoặc chủ yếu chứa cấu hình này.

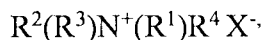
Các cải tiến gần đây trong lĩnh vực chất xúc tác chuyển vị (xem, J.C. Mol, Green Chem. 4 (2002) 5) đã tạo ra phương thức điều chế nguyên liệu ban đầu chứa một vị trí chưa no có chiều dài mạch được giảm bớt, thích hợp để điều chế các chất tẩy rửa và chất hoạt động bề mặt, từ dầu tự nhiên giàu C₁₆ đến C₂₂ như dầu đậu nành hoặc dầu cọ. Dầu đậu nành và dầu cọ có thể kinh tế hơn, ví dụ, dầu dừa, nguyên liệu ban đầu truyền thống để điều chế các chất tẩy rửa. Như Giáo sư Mol đã giải thích, sự chuyển vị dựa vào sự chuyển hóa các olefin thành các sản phẩm mới bằng cách phá vỡ và biến đổi liên kết đôi cacbon-cacbon do các phức chất carben kim loại chuyển tiếp gây ra. Sự tự chuyển vị của este béo chưa no có thể tạo ra hỗn hợp cân bằng của nguyên liệu ban đầu, hydrocacbon chưa no nội phân tử, và dieste chưa no. Ví dụ, metyl oleat (metyl *cis*-9-octadexenoat) được chuyển hóa một phần thành 9-octadexen và dimetyl 9-octadexen-1,18-dioat, trong đó cả hai sản phẩm đều gồm chủ yếu là chất đồng phân *trans*. Sự chuyển vị này đồng phân hóa một cách hiệu quả liên kết đôi *cis* của metyl oleat để tạo ra hỗn hợp cân bằng gồm 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 các este béo chưa no với olefin tạo ra các olefin mới và các este chưa no mới mà có thể có chiều dài mạch ngắn hơn và có thể khó điều chế được theo cách khác. Ví dụ, sự chuyển vị chéo metyl oleat và 3-hexen tạo ra 3-dodexen và metyl 9-dodexenoat (xem patent Mỹ số US 4,545,941). Olefin cuối cùng là đích tổng hợp đặc biệt mong muốn, và Elevance Renewable Sciences, Inc. gần đây đã mô tả cách thức cải tiến để điều chế chúng bằng cách chuyển vị chéo nội olefin và α -olefin với sự có mặt của chất xúc tác ruteni alkyliden (xem công bố đơn cầu cấp patent Mỹ 2010/0145086). Nhiều phản ứng chuyển vị chéo của α -olefin và este béo chưa no (đóng vai trò là nguồn nguyên liệu olefin nội phân tử) đã được mô tả. Do vậy, ví dụ, phản ứng của dầu đậu nành với propylen sau đó là thủy phân tạo ra 1-dexen, 2-undexen, axit 9-dexenoic, và axit 9-undexenoic, cùng với các chất khác. Mặc dù tính khả dụng (từ quá trình chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin) của các este béo chưa no có chiều dài mạch giảm và/hoặc chủ yếu là cấu hình *trans* của loại chưa no, tuy nhiên các amin béo và các dẫn xuất của chúng thu được từ các nguyên liệu đầu vào này dường như chưa được biết đến. Hơn nữa, các amin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng không thu được từ dieste C₁₈ chưa no có thể thu được một cách dễ dàng bằng cách tự chuyển vị dầu tự nhiên.

Tóm lại, các nguồn axit và este béo truyền thống được sử dụng để tạo ra các amin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng thường có chủ yếu là (hoặc chỉ có) các chất đồng phân *cis* và không có các phần béo chưa no (ví dụ C₁₀ hoặc C₁₂) mạch tương đối ngắn. Hóa học chuyển vị là phương thức để tạo ra các tiền chất có các mạch ngắn và chủ yếu là các chất đồng phân *trans*, mà có thể tạo ra tính năng cải tiến khi các tiền chất được chuyển hóa thành các hợp chất sau đó (ví dụ trong các chất hoạt động bề mặt). Các amin C₁₈ béo bậc bốn hai chức mới và các dẫn xuất của chúng là các nguồn sẵn có tiềm năng từ quá trình chuyển vị dầu hoặc axit hoặc este C₁₀ chưa no. Ngoài ra, để có được nhiều nguồn tiền chất, sự có mặt của các liên kết chưa no trong các tiền chất cho phép tiếp tục tạo chức, ví dụ bằng cách sulfon hóa hoặc sulfit hóa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

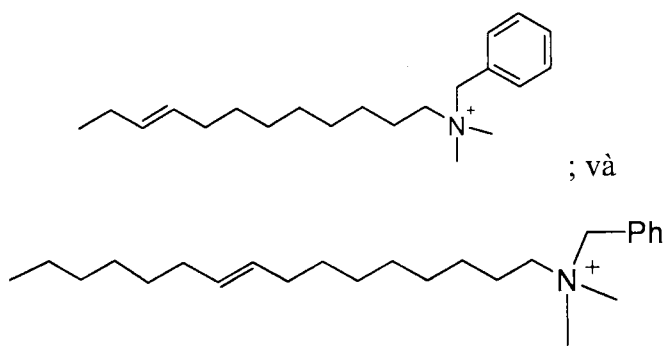
Do đó, nhằm giải quyết các vấn đề kỹ thuật còn tồn tại như nêu trên, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế có mục đích đề xuất hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain có (i) công thức:



trong đó R^1 là $-(CH_2)_8-CH=CHR^5$ hoặc $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-N^+(R^2)(R^3)R^4 X^-$, mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_1 - C_6 alkyl; X^- là halogenua, bicarbonat, bisulfat hoặc alkyl sulfat; và R^5 là C_1 - C_7 alkyl; hoặc (ii) công thức:

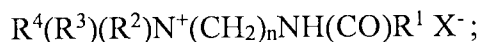


trong đó R^1 là $-(CH_2)_8-CH=CHR^5$ hoặc $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-N^+(R^2)(R^3)R^4$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_2 - C_4 alkylen carboxylat, C_2 - C_4 alkylen sulfonat hoặc C_2 - C_4 hydroxyalkylen sulfonat; và R^5 là hydro hoặc C_1 - C_7 alkyl; hoặc (iii) một trong các hợp chất có công thức sau:



và trong đó khi R^5 là C_1 - C_7 alkyl, thì hợp chất này có ít nhất 1% mol *trans*- Δ^9 không no.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain có (i) công thức:

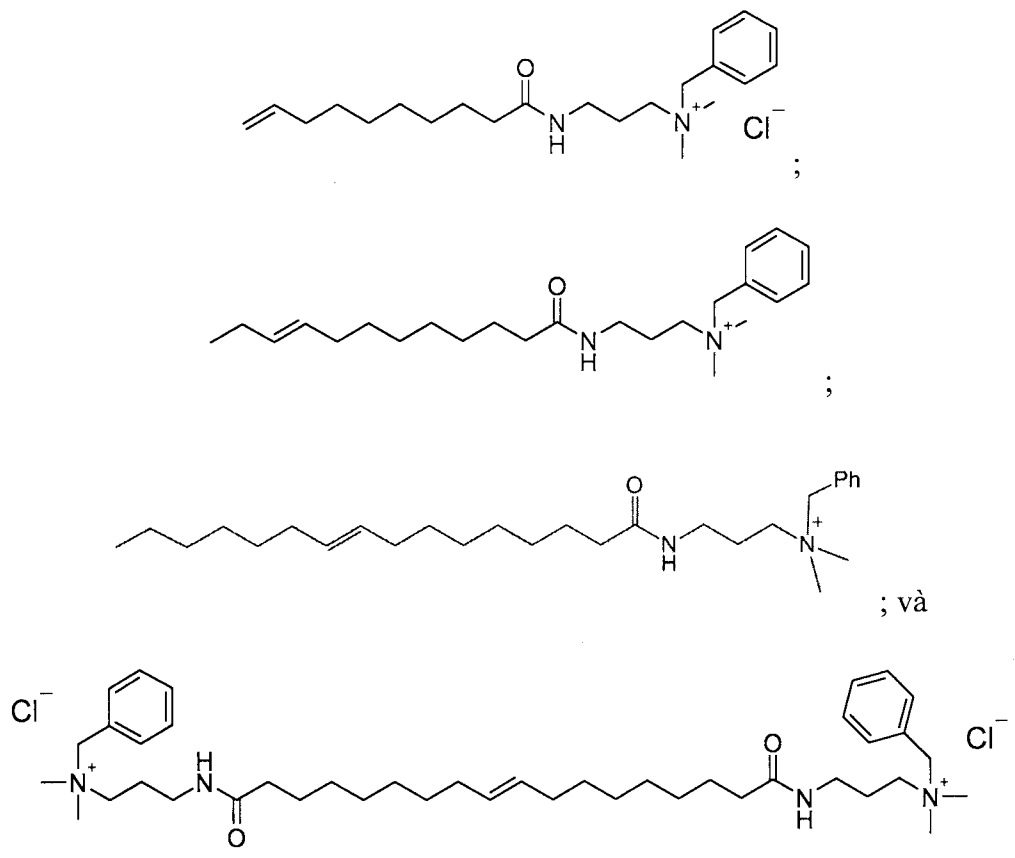


trong đó R^1 là $-(CH_2)_7-CH=CH-R^5$ hoặc $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN^+(R^2)(R^3)R^4 X^-$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_1 - C_6 alkyl; X^- là halogenua, bicarbonat, bisulfat hoặc alkyl sulfat; R^5 là hydro hoặc C_1 - C_7 alkyl; và n nằm trong khoảng từ 2 đến 8; hoặc (ii) công thức:



trong đó R^1 là $-(CH_2)_7-CH=CH-R^5$ hoặc $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN^+(R^2)(R^3)R^4$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc

polyoxyalkylen; R⁴ là C₂-C₄ alkylen carboxylat, C₂-C₄ alkylen sulfonat hoặc C₂-C₄ hydroxyalkylen sulfonat; R⁵ là hydro hoặc C₁-C₇ alkyl; và n nằm trong khoảng từ 2 đến 8; hoặc (iii) một trong các hợp chất có công thức sau:



và trong đó khi R⁵ là C₁-C₇ alkyl, thì hợp chất này có ít nhất 1% mol *trans*-Δ⁹ không no.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất các dẫn xuất thu được bằng cách sulfon hóa hoặc sulfit hóa hợp chất theo khía cạnh thứ nhất và thứ hai của sáng chế. Theo một phương án của hợp chất theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, (i) R^2 và R^3 là metyl và n bằng 3; (ii) R^2 và R^3 là etyl và n bằng 3; (iii) R^2 và R^3 là metyl và n bằng 2; hoặc (iv) R^2 và R^3 là metyl và n bằng 4.

Hợp chất amoni bậc bốn, betain, và sulfobetain và các dẫn xuất được sulfon hóa hoặc sulfit hóa của chúng theo sáng chế có giá trị trong rất nhiều ứng dụng cuối cùng, bao gồm chế phẩm làm sạch, chế phẩm xử lý vải, dầu xả, chế phẩm chăm sóc cá nhân (chế phẩm làm sạch dạng lỏng, thanh dưỡng, chế phẩm chăm sóc miệng), các chế phẩm kháng khuẩn, các chế phẩm dùng trong nông nghiệp và trong khai thác mỏ dầu.

Vì thế, theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất chế phẩm glyphosat, chế phẩm diệt cỏ tan trong nước hoặc chế phẩm diệt khuẩn mà mỗi chế phẩm này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất chế phẩm làm sạch bề mặt cứng, chế phẩm giặt tẩy, dầu gội đầu hoặc dầu xả hoặc chế phẩm chăm sóc cá nhân hoặc xà phòng rửa tay trong đó mỗi chế phẩm chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề xuất chất ức chế sự ăn mòn dùng trong khai thác mỏ dầu, chất phân tán parafin dùng trong khai thác mỏ dầu hoặc chất tạo bọt giềng khí dùng trong khai thác mỏ dầu, trong đó mỗi chất này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề xuất chất tạo bọt, chất phụ gia tạo bọt hoặc chất phân tán để dùng trong thạch cao, bê tông hoặc các ứng dụng chữa cháy chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ tám, sáng chế đề xuất chất nhũ hóa anion để dùng cho các chế phẩm dùng trong nông nghiệp chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế.

Theo khía cạnh thứ chín, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng hợp chất theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai của sáng chế hoặc dẫn xuất theo khía cạnh thứ ba của sáng chế làm chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hóa, chất làm mềm da, chất tạo màng, chất biến đổi độ lưu biến, thuốc diệt vi sinh vật, chất tăng khả năng diệt vi sinh vật, dung môi, chất tháo khuôn, chất dưỡng, chế phẩm chăm sóc cá nhân, chế phẩm gia dụng, chế phẩm làm sạch công nghiệp hoặc văn phòng, như chất làm ướt hoặc chất phân tán, làm thành phần trợ trong thuốc diệt loài gây hại, như chất phụ trợ để phân phối thuốc diệt loài gây hại để bảo vệ mùa màng, các ứng dụng cho nhà cửa và gia đình, và các ứng dụng chuyên dụng, trong khai thác mỏ dầu, như chất điều tiết hoặc chất phân tán

dạng bột để sản xuất thạch cao, tấm tường xi măng, chất phụ gia bê tông và bột dập lửa, như chất gây đông tụ cho sơn và chất phủ hoặc chất kết dính trên cơ sở polyuretan.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain có thể được tạo ra từ amin béo, trong đó amin béo được tạo ra từ axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa, axit octadecen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng thu được từ quá trình chuyển vị.

Axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng được dùng làm chất phản ứng thu được từ quá trình chuyển vị dầu tự nhiên. Thông thường, các nguyên liệu này, đặc biệt là axit mạch ngắn và các dẫn xuất của chúng (ví dụ, axit 9-dexylenic hoặc axit 9-dodexylenic) chỉ thu được với lượng nhỏ trong phòng thí nghiệm với giá thành khá cao. Tuy nhiên, nhờ các cải tiến gần đây về các chất xúc tác chuyển vị, các axit này và dẫn xuất este của chúng có thể điều chế được với lượng lớn với giá thành hợp lý. Do vậy, axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa và các este của nó dễ dàng thu được bằng cách chuyển vị chéo các dầu tự nhiên với olefin, tốt hơn là với α -olefin, và đặc biệt là etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, và tương tự. Việc tự chuyển vị của dầu tự nhiên hoặc tiền chất este hoặc axit C_{10} (ví dụ, metyl 9-dexenoat) tạo ra dieste hoặc diacid C_{18} với hiệu suất tối ưu khi nó là sản phẩm mong muốn.

Tốt hơn là, ít nhất là một phần của axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa có mức độ chưa no " Δ^9 ", tức là liên kết đôi cacbon-cacbon trong axit C_{10} - C_{17} ở vị trí 9 so với axit cacbonyl. Nói cách khác, tốt hơn là có bảy nguyên tử cacbon giữa nhóm axit cacbonyl và nhóm olefin ở C_9 và C_{10} . Đối với axit C_{11} đến C_{17} , mạch alkyl có từ 1 đến 7 nguyên tử cacbon, lần lượt được gắn vào C_{10} . Tốt hơn là mức độ chưa no ít nhất là 1% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn nữa ít nhất là 25% mol *trans*- Δ^9 , tốt hơn nữa ít nhất là 50% mol *trans*- Δ^9 , và thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là 80% *trans*- Δ^9 . Mức độ chưa no có thể lớn hơn 90% mol, lớn hơn 95% mol hoặc thậm chí 100% *trans*- Δ^9 . Trái lại, axit béo có nguồn gốc tự nhiên có mức độ chưa no Δ^9 , ví dụ axit oleic, thường có khoảng 100% các chất đồng phân *cis*.

Mặc dù tỷ lệ dạng hình học *trans* cao (đặc biệt là hình học *trans*- Δ^9) có thể là yếu tố mong muốn trong các hợp chất được tạo bậc bốn thu được từ quá trình chuyển

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

Tỷ lệ hàm lượng cao của chất đồng phân *trans* (so với tất cả các cấu hình *cis* thông thường của axit hoặc este đơn bất bão hòa có nguồn gốc tự nhiên) thường tạo ra các tính chất vật lý khác nhau cho hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain thu được từ chúng, bao gồm, ví dụ, trạng thái vật lý, khoảng nhiệt độ nóng chảy, khả năng nén, và các tính chất quan trọng khác thay đổi. Các khác biệt này cho phép các nhà sản xuất sử dụng các hợp chất bậc bốn với phạm vi rộng hơn hoặc có nhiều lựa chọn khi chúng được dùng trong chế phẩm làm sạch, chế phẩm xử lý vải, chế phẩm chăm sóc cơ thể, chế phẩm dùng trong nông nghiệp và các ứng dụng cuối cùng khác.

Các axit C₁₀-C₁₇ đơn bất bão hòa thu được từ quá trình chuyển vị thích hợp bao gồm, ví dụ, axit 9-dexylenic (axit 9-dexenoic), axit 9-undexenoic, axit 9-dodexylenic (axit 9-dodexenoic), axit 9-tridexenoic, axit 9-tetradexenoic, axit 9-pentadexenoic, axit 9-hexadexenoic, axit 9-heptadexenoic, và các axit tương tự, và dẫn xuất este của chúng.

Thông thường, sự chuyển vị chéo hoặc tự chuyển vị của dầu tự nhiên diễn ra trước khi tách dòng olefin ra khỏi dòng dầu được cải biến, thường là bằng cách chưng cất ra các olefin dễ bay hơi hơn. Dòng dầu được cải biến sau đó được cho phản ứng với rượu thấp, thường là rượu metylic, để tạo ra glycerin và hỗn hợp của alkyl este. Hỗn hợp này thường bao gồm các alkyl este C₆-C₂₂ no, chủ yếu là các alkyl este C₁₆-C₁₈, mà chủ yếu là các chất không tham gia phản ứng trong phản ứng chuyển vị. Phần còn lại của hỗn hợp sản phẩm sẽ tùy thuộc vào việc liệu quá trình chuyển vị chéo hay

tự chuyển vị được sử dụng. Khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị và sau đó được chuyển hóa este, thì hỗn hợp alkyl este sẽ bao gồm dieste C_{18} chưa no. Khi dầu tự nhiên được chuyển vị chéo với α -olefin và hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este, thì hỗn hợp alkyl este thu được bao gồm alkyl este C_{10} chưa no và một hoặc nhiều đồng sản phẩm kết hợp alkyl este C_{11} đến C_{17} chưa no ngoài sản phẩm phụ glycerin. Sản phẩm C_{10} chưa no cuối thường đi kèm với các đồng sản phẩm khác nhau, tùy thuộc vào việc (các) α -olefin nào được dùng làm chất phản ứng chuyển vị chéo. Do vậy, 1-buten tạo ra este alkyl C_{12} chưa no, 1-hexen tạo ra este alkyl C_{14} chưa no, và v.v. Như đã được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, alkyl este C_{10} chưa no được tách một cách dễ dàng ra khỏi alkyl este C_{11} đến C_{17} chưa no và mỗi phần tách được được tinh chế dễ dàng bằng cách chưng cất phân đoạn. Các este alkyl này là các nguyên liệu ban đầu rất tốt dùng để sản xuất hợp chất amin hoặc amidoamin béo bậc bốn theo sáng chế

Dầu tự nhiên thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để tạo ra axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa, axit octadexen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng từ quá trình chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là đã biết. Dầu tự nhiên thích hợp bao gồm các dầu thực vật, các dầu tảo, các mỡ động vật, các dầu gỗ thông, các dẫn xuất của các dầu này, và các tổ hợp của chúng. Do vậy, các dầu tự nhiên thích hợp bao gồm, ví dụ, dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt nho, dầu dừa, dầu hạt cọ, dầu hướng dương, dầu cây rum, dầu vừng, dầu ngô, dầu ô liu, dầu lạc, dầu hạt bông, dầu hạt cải, dầu thầu dầu, mỡ, mỡ lợn, mỡ gia cầm, dầu cá, và các dầu tương tự. Dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt nho, và các hỗn hợp của chúng là dầu tự nhiên được ưu tiên.

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

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

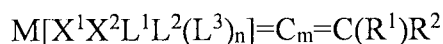
biến được tự chuyển vị hoặc được chuyển vị chéo với olefin, các sản phẩm phản ứng sẽ có sự phân bố khác nhau, và thường là rộng hơn so với hỗn hợp sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên chưa được cải biến. Tuy nhiên, các sản phẩm được tạo ra từ dầu tự nhiên được cải biến tương tự được chuyển hóa thành các hợp chất amin hoặc amidoamin béo bậc bốn theo sáng chế.

Cách khác là sử dụng dầu tự nhiên làm nguyên liệu ban đầu để tạo ra axit C₁₀-C₁₇ đơn bất bão hòa, axit octadecen-1,18-dioic hoặc dẫn xuất este của chúng từ quá trình chuyển vị hoặc chuyển vị chéo với olefin là axit béo đơn bất bão hòa thu được bằng cách thủy phân dầu thực vật hoặc mỡ động vật hoặc este hoặc muối của axit này thu được bằng cách este hóa axit béo hoặc muối carboxylat hoặc bằng cách chuyển hóa este dầu tự nhiên với rượu. Cũng hữu dụng làm các nguyên liệu ban đầu là các este béo, các axit, và các muối carboxylat chứa nhiều vị trí chưa no trong mạch. Các muối này có thể bao gồm kim loại kiềm (ví dụ, Li, Na hoặc K); kim loại kiềm thổ (ví dụ, Mg hoặc Ca); kim loại nhóm 13-15 (ví dụ, B, Al, Sn, Pb hoặc Sb) hoặc kim loại chuyển tiếp, dãy lantanit hoặc kim loại actinid. Các nguyên liệu ban đầu thích hợp còn được mô tả ở các trang 7-17 trong công bố đơn quốc tế số WO 2008/048522.

Chất phản ứng khác trong phản ứng chuyển vị chéo là olefin. Các olefin thích hợp là nội olefin hoặc α -olefin có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon. Các hỗn hợp của olefin có thể được sử dụng. Tốt hơn nếu olefin này là α -olefin C₂-C₁₀ đơn bất bão hòa, tốt hơn nữa là α -olefin C₂-C₈ đơn bất bão hòa. Các olefin được ưu tiên còn bao gồm nội olefin C₄-C₉. Do vậy, các 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 tương tự, và các hỗn hợp của chúng.

Quá trình chuyển vị chéo được tiến hành bằng cách cho dầu tự nhiên phản ứng với olefin với sự có mặt của chất xúc tác chuyển vị đồng thể hoặc dị thể. Olefin này không cần sử dụng khi dầu tự nhiên được tự chuyển vị, nhưng cùng các loại chất xúc tác thường được sử dụng. Các chất xúc tác chuyển vị đồng thể thích hợp bao gồm hỗn hợp của halogenua hoặc oxo-halogenua của kim loại chuyển tiếp (ví dụ, WOCl₄ hoặc WCl₆) với chất đồng xúc tác alkyl hóa (ví dụ, Me₄Sn). Các chất xúc tác đồng thể được ưu tiên là các phức chất alkyliden (hoặc carben) đã biết của các kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là Ru, Mo hoặc W. Các chất này bao gồm các chất xúc tác Grubbs, các chất

xúc tác Grubbs-Hoveyda thế hệ thứ nhất và thứ hai, và các chất xúc tác tương tự. Các chất xúc tác alkyliden thích hợp có công thức cấu tạo chung:



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

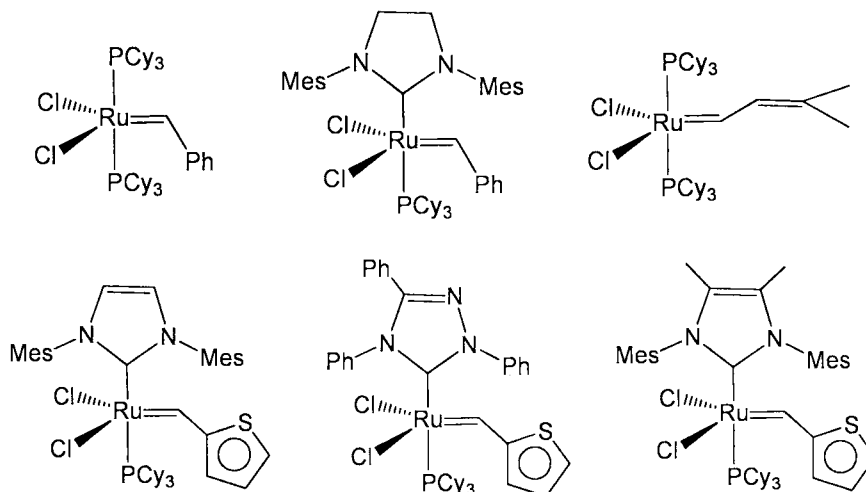
Các chất xúc tác Grubbs thế hệ thứ nhất thuộc nhóm này, trong đó $m=n=0$ và các lựa chọn cụ thể cho n, X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 và R^2 như được mô tả trong công bố đơn cầu cấp patent Mỹ 2010/0145086 (“công bố ‘086”).

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

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

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

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



Các chất xúc tác dị thể thích hợp để dùng trong phản ứng tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo bao gồm chẳng hạn, 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 tăng cường hoạt tính xúc tác bởi chất đồng xúc tác alkyl hóa như hợp chất tetraalkyl thiếc chì, germani hoặc silic oxit. Các chất khác bao gồm MoCl_3 hoặc MoCl_5 trên silic được hoạt hóa bởi tetraalkyl thiếc.

Các ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp để tự chuyển vị hoặc chuyển vị chéo, xem patent Mỹ số US 4,545,941, và nội dung của tài liệu này được đưa vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Các amin béo được sử dụng để điều chế hợp chất bậc bốn theo sáng chế có thể thu được bằng cách cho axit C_{10} - C_{17} đơn bất bão hòa thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadecen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng phản ứng với amin bậc hai, tiếp đó khử amit béo thu được. Các amin béo này cũng có thể được tạo ra bằng cách khử axit hoặc các dẫn xuất este thu được từ quá trình chuyển vị thành rượu béo, tiếp đó amin hóa rượu béo. Do vậy, các sản phẩm trung gian thành các amin béo là các rượu béo hoặc các amit béo thu được từ quá trình chuyển vị.

Theo một phương án, các dẫn xuất este là alkyl este thấp, cụ thể là metyl este. Alkyl este thấp tốt hơn được tạo ra bằng cách chuyển hóa este triglyxerit thu được từ quá trình chuyển vị. Ví dụ, chuyển vị chéo dầu tự nhiên với olefin, tiếp theo bằng cách loại bỏ các sản phẩm chuyển vị hydrocarbon chưa no bằng cách cất phần nhẹ, và sau

đó chuyển hóa este thành phần dầu được cải biến với alkanol thấp trong điều kiện bazơ tạo ra hỗn hợp các alkyl este thấp chưa no. Hỗn hợp alkyl este thấp chưa no có thể được sử dụng “nguyên dạng” để điều chế các tiền chất amit béo cho các amin béo hoặc nó có thể được tinh chế để tách alkyl este cụ thể trước khi tạo ra amit béo.

Theo phương án khác, các dẫn xuất este là triglyxerit thu được từ quá trình chuyển vị trên đây. Thay vì chuyển hóa este triglyxerit có nguồn từ chuyển vị với alkanol thấp để tạo ra alkyl este thấp như được mô tả trên đây, triglyxerit thu được từ quá trình chuyển vị, sau đó cắt phần nhẹ olefin, được phản ứng trực tiếp với amin bậc hai tạo ra hỗn hợp amit béo, mà sau đó được khử để tạo ra amin béo. Theo cách khác, triglyxerit thu được từ quá trình chuyển vị, sau đó là cắt phần nhẹ olefin, được khử để tạo ra hỗn hợp rượu béo, mà sau đó được amin hóa để tạo ra hỗn hợp amin béo.

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

Theo một phương thức tổng hợp, axit hoặc các dẫn xuất este thu được từ quá trình chuyển vị được cho phản ứng với amin bậc hai để tạo ra amit béo, tiếp đó là khử amit béo để tạo ra amin béo.

Amin bậc hai thích hợp có hydro và hai nhóm hydrocarbyl được gắn vào nitơ. Nhóm hydrocarbyl tốt hơn là alkyl C_1 - C_{20} , aryl C_6 - C_{20} hoặc arylalkyl C_7 - C_{20} mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Tốt hơn nữa cả hai nhóm hydrocarbyl là nhóm alkyl C_1 - C_6 . Amin bậc hai thích hợp bao gồm, ví dụ, N,N-dimetylamin, N,N-dietylamin, N,N-dipropylamin, diisopropylamin, N,N-dibutylamin, N-metyl-N-xyclohexylamin, N-metyl-N-phenylamin, N-metyl-N-benzylamin hoặc tương tự, và các hỗn hợp của chúng. N,N-dimetylamin có hiệu quả xét về mặt chi phí và đặc biệt được ưu tiên.

Các amin bậc hai thích hợp bao gồm các eteamin. Do vậy, các amin là các sản phẩm phản ứng của amoniac hoặc amin bậc nhất và alkylen oxit, ví dụ 0,1 đến 20 đương lượng mol etylen oxit, propylen oxit hoặc tương tự, có thể được sử dụng. Amin có thể là, ví dụ, các dẫn xuất được monoalkyl hóa của polyete amin loại Jeffamine® M (sản phẩm của Huntsman). Trong một số ví dụ về việc sử dụng eteamin, có thể cần

phải bảo vệ nhóm chức hydroxyl bất kỳ dưới dạng dẫn xuất thích hợp hoặc trước hoặc sau khi tạo thành amit, để sau đó có thể thực hiện khử amit này.

Mặc dù amit béo được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình đã biết, hỗn hợp sản phẩm này là đặc biệt do hỗn hợp ban đầu không thông dụng của axit hoặc các dẫn xuất este. Các chất phản ứng thường được phản ứng, có hoặc không có chất xúc tác trong các điều kiện hữu hiệu để chuyển hóa axit, este hoặc các dẫn xuất khác ban đầu thành amit. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 40°C đến 300°C, tốt hơn là từ 50°C đến 250°C, và tốt hơn nữa là từ 50°C đến 200°C.

Việc khử amit béo để tạo ra amin cuối được tiến hành bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết, bao gồm các phản ứng với chất khử hydrua (các boran, các nhôm hydrua, các bohhydrua hoặc tương tự) hoặc hydro hoá có xúc tác. Các chất phản ứng khử thích hợp bao gồm, ví dụ, boran, boran dimetylsulfua, natri bohhydrua/iot, lithi xyanobohydrua, nhôm hydrit, lithi nhôm hydrua, diisobutyl nhôm hydrua, và tương tự. Các ví dụ khác, xem R. Larock, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations* (1989), trang 432-434, và M. Smith và J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed. (2001), trang 1549-1550.

Trong phương thức tổng hợp khác, amin béo thu được bằng cách đầu tiên là khử axit hoặc các dẫn xuất este thu được từ quá trình chuyển vị để tạo ra rượu béo, tiếp đó là amin hóa rượu béo. Axit hoặc các dẫn xuất este thu được từ quá trình chuyển vị được khử thành rượu béo bằng cách sử dụng chất phản ứng hydrua kim loại (natri bohhydrua, lithi nhôm hydrua hoặc tương tự), hydro hoá có xúc tác hoặc các kỹ thuật đã biết khác để tạo ra rượu béo (xem, ví dụ patent Mỹ số US 2,865,968; 3,193,586; 5,124,491; 6,683,224; và 7,208,643). Sau đó, tốt hơn là quá trình amin hóa được thực hiện trong một bước bằng cách cho rượu béo phản ứng với amoniac hoặc amin bậc nhất hoặc bậc hai với sự có mặt của chất xúc tác amin hóa. Các chất xúc tác amin hóa thích hợp là đã biết. Các chất xúc tác này thường bao gồm hợp chất đồng, niken, và/hoặc kim loại kiềm thổ. Đối với các chất xúc tác và quy trình thích hợp để amin hóa, xem patent Mỹ số US 5,696,294; 4,994,622; 4,594,455; 4,409,399; và 3,497,555.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, amin béo là amidoamin béo thu được bằng cách cho axit C₁₀-C₁₇ đơn bất bão hòa thu được từ quá trình chuyển vị, axit octadexen-1,18-dioic hoặc các dẫn xuất este của chúng phản ứng với amin bậc ba

được thế bằng aminoalkyl. Phản ứng này tạo ra sản phẩm có nhóm chức amin bậc ba mà không cần khử amit béo thành amin béo bằng chất khử mạnh. Amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl thích hợp có nhóm amino bậc nhất tại một đầu cuối, nhóm alkylen, và nhóm amin bậc ba tại đầu cuối còn lại của phân tử. Nhóm alkylen tốt hơn là gốc nối đôi C_2-C_6 mạch thẳng hoặc mạch nhánh như etylen, propylen, butylen hoặc tương tự. Do vậy, amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, N,N-dimetyl-1,2-etandiamin, N,N-dimetyl-1,3-propandiamin (DMAPA), N,N-dietyl-1,3-propandiamin, N,N-dimetyl-1,4-butandiamin, và tương tự. DMAPA đặc biệt được ưu tiên. Nhóm amin bậc nhất có khả năng phản ứng tốt với axit hoặc các dẫn xuất este, trong khi amin bậc ba đầu cuối được giữ lại trong sản phẩm và tạo ra vị trí để tạo bậc bốn.

Các lượng tương đối của amin bậc hai hoặc amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl được cho phản ứng với các chất phản ứng este hoặc axit phụ thuộc vào hệ số tỷ lệ mong muốn và do sự quyết định của người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Nói chung, amin bậc hai (hoặc amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl) được sử dụng với lượng đủ để phản ứng với hầu hết hoặc tất cả các nhóm axit hoặc este có mặt, tức là tốt hơn là lớn hơn 90%, và tốt hơn nữa là lớn hơn 95% các nhóm axit hoặc este có mặt.

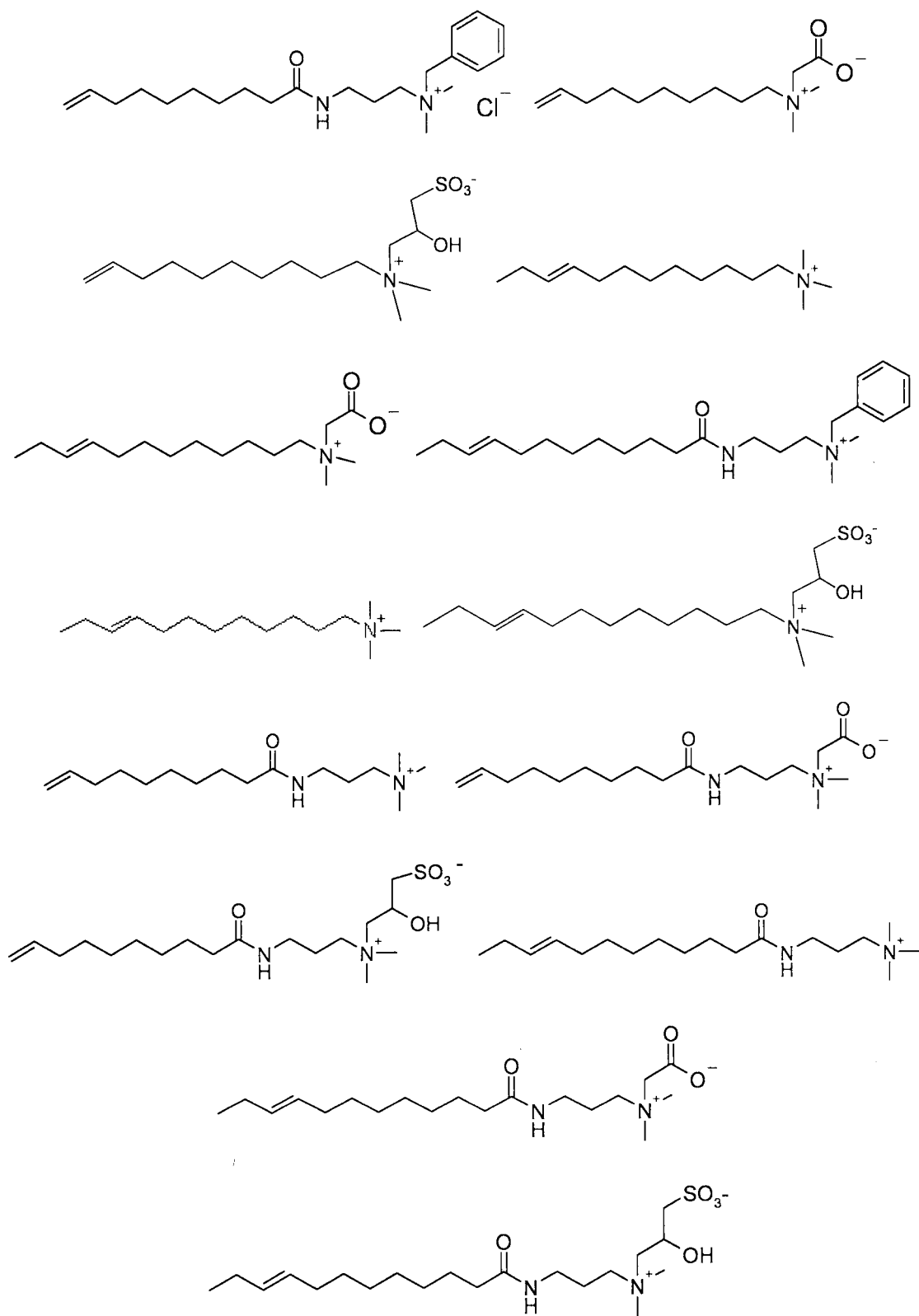
Nhóm amin bậc ba của amin hoặc amidoamin béo được tạo bậc bốn để tạo ra hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain. Các phương pháp và chất phản ứng tạo bậc bốn thích hợp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các chất phản ứng thông thường bao gồm, ví dụ, các alkyl halogenua (metyl clorua, metyl bromua), các dialkyl sulfat, các cacbonat hoặc các phosphat (dimetyl sulfat, dietyl sulfat, dimetyl cacbonat), benzyl clorua, axetyl clorua, etylen oxit, và tương tự. Betain thường thu được bằng cách cho amin hoặc amidoamin béo phản ứng với axit ω -haloalkylcarboxylic hoặc muối kim loại kiềm của chúng (ví dụ natri monocloaxetat hoặc kali monoclopropionat) với sự có mặt của bazơ mạnh. Sulfobetain có thể thu được bằng cách kết hợp amin hoặc amidoamin béo với epiclohydrin, tiếp đó là sulfat hóa bằng natri bisulfit. Một quy trình khác được mô tả dưới đây trong đó epiclohydrin trước tiên được cho phản ứng với natri bisulfit với sự có mặt của natri hydroxit, và amin béo được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng này, tiếp đó là làm ẩm và trung hoà, để tạo ra sulfobetain. Theo cách khác nữa, sulfobetain thu được bằng cách cho amin hoặc

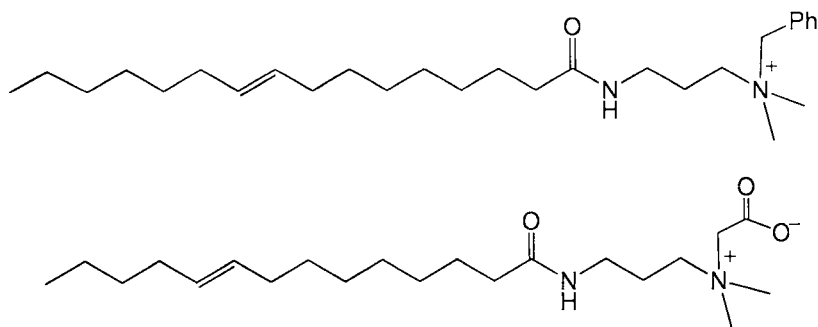
amidoamin béo phản ứng với alkan sulton, như được nêu trong patent Mỹ số US 3,280,179. Các quy trình chi tiết cũng được mô tả dưới đây để tạo ra quat bằng cách sử dụng dimetyl sulfat làm chất tạo bậc bốn, và để tạo ra betain bằng cách sử dụng natri monocloaxetat. Các chi tiết về quá trình tạo bậc bốn bổ sung được mô tả trong patent Mỹ số US 3,280,179, 3,354,213, 4,743,660, 4,913,841, 5,679,150, 7,449,435, và 7,807,614.

Lưu ý chung liên quan đến cấu trúc hóa học

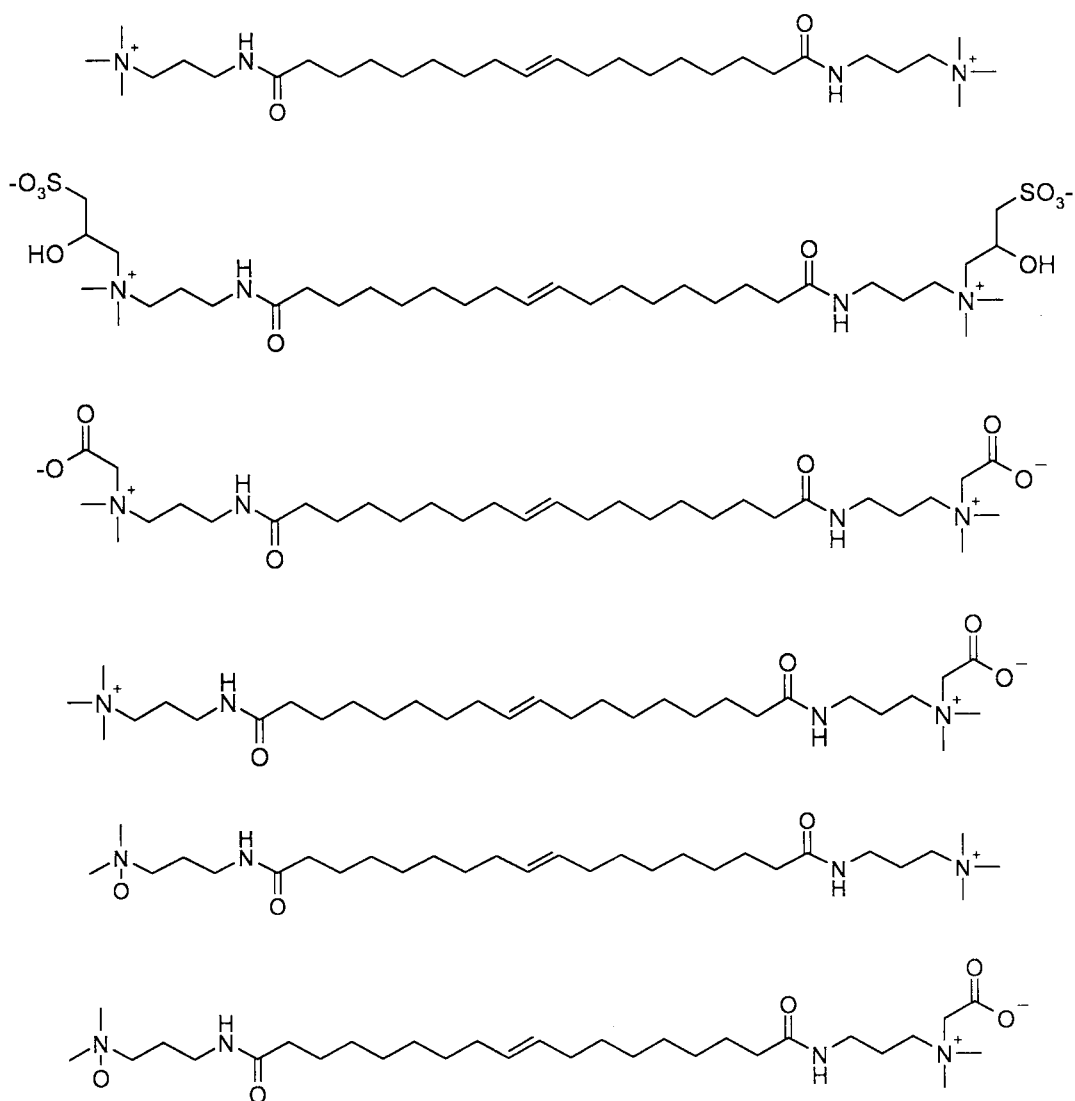
Vì người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ nhận thấy, sản phẩm thu được theo sáng chế thường là hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và *trans*. Trừ khi được chỉ định theo cách khác, tất cả các cấu trúc được mô tả trong bản mô tả này đều chỉ thể hiện chất đồng phân *trans*. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng quy ước này chỉ để thuận tiện, và được hiểu đây là hỗn hợp của chất đồng phân *cis* và *trans* trừ khi có quy định khác. (Thuật ngữ các sản phẩm “C₁₈” trong các ví dụ dưới đây, ví dụ, trên danh nghĩa là 100% các chất đồng phân *trans* trong khi các sản phẩm “hỗn hợp” theo danh nghĩa là các hỗn hợp chất đồng phân *trans*/chất đồng phân *cis* có tỷ lệ 80:20). Các cấu trúc này thường được dùng để chỉ sản phẩm chính có thể có tỷ lệ các thành phần hoặc chất đồng phân khác ít hơn. Ví dụ, sản phẩm phản ứng thu được từ triglyxerit đã cải biến là hỗn hợp phức chất. Ví dụ khác là các quy trình sulfon hóa hoặc sulfit hóa thường tạo ra hỗn hợp của các sulton, các alkansulfonat, và các alkensulfonat, ngoài các sản phẩm là đồng phân của nhau. Do vậy, các cấu trúc đã nêu là các sản phẩm ưu thế hoặc chúng có thể chiếm ưu thế. Các điện tích có thể được biểu hiện hoặc có thể không nhưng được hiểu như trong trường hợp cấu trúc amin oxit. Các ion trái dấu, như trong công thức bậc bốn, thường không có mặt, nhưng chúng được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này từ ngữ cảnh này.

Các ví dụ cụ thể về các amin béo và amidoamin béo bậc bốn trên cơ sở C₁₀, C₁₂, C₁₄, và C₁₆ được thể hiện dưới đây:





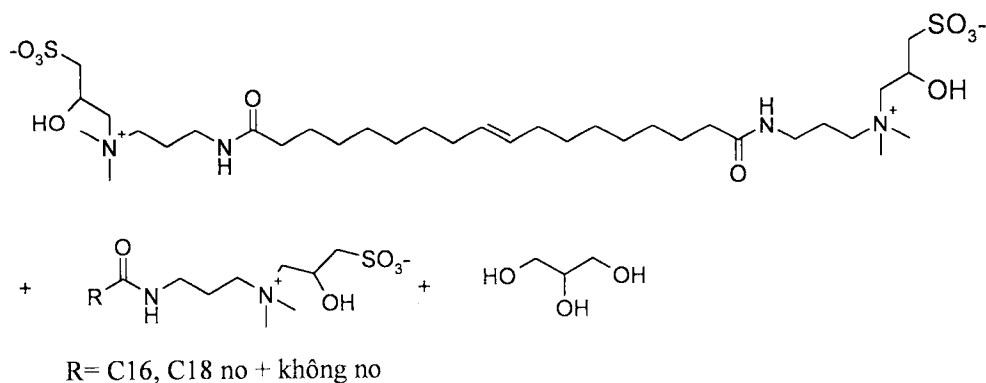
Một số ví dụ cụ thể về các amin béo và amidoamin béo bậc bốn trên cơ sở C₁₈:



Hỗn hợp sản phẩm amin béo hoặc amidoamin béo bậc bốn có thể là phức chất khi các dẫn xuất este được cho phản ứng với amin bậc hai hoặc amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl là triglyxerit được cải biến thu được bằng cách tự chuyển vị dầu tự nhiên và tách để loại bỏ các olefin (xem, ví dụ sản phẩm MTG và PMTG được mô tả dưới đây) hoặc triglyxerit chưa no thu được bằng cách chuyển vị chéo dầu tự nhiên và

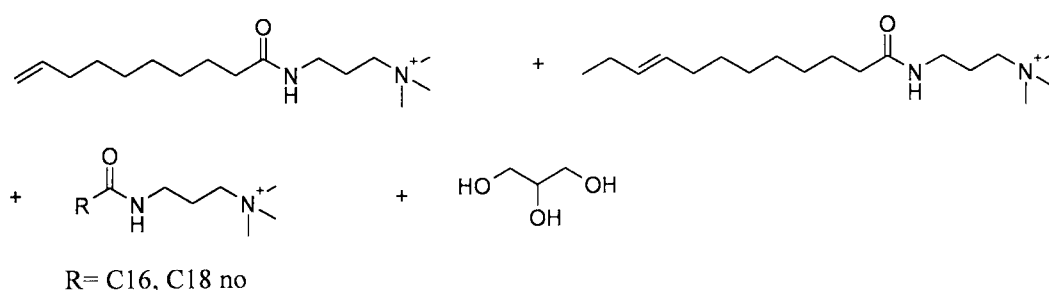
olefin và tách để loại bỏ olefin (xem, ví dụ sản phẩm UTG và PUTG được mô tả dưới đây). Như được thấy từ các sơ đồ phản ứng, sản phẩm MTG và PMTG bậc bốn từ DMAPA bao gồm diamidoamin C₁₈ bậc bốn chưa no là thành phần chính, trong khi sản phẩm UTG và PUTG bao gồm amidoamin C₁₀ chưa no bậc bốn và một hoặc nhiều các thành phần amidoamin C₁₁ đến C₁₇ chưa no bậc bốn. (Ví dụ, với 1-buten là chất phản ứng chuyển vị chéo, như được minh họa, tạo ra thành phần amidoamin C₁₂ chưa no). Các thành phần khác của hỗn hợp sản phẩm là glyxerin và DMAPA amit bậc bốn no hoặc chưa no. Do sự phức tạp, việc tinh chế để tách các loại sản phẩm cụ thể thường không kinh tế và cũng không mong muốn để có hiệu quả tốt.

Do vậy, theo một phương án, amidoamin béo được tạo bậc bốn. Amidoamin béo được sản xuất bằng cách cho amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl phản ứng với triglyxerit được cải biến thu được bằng cách tự chuyển vị dầu tự nhiên. Việc tự chuyển vị dầu tự nhiên tạo ra hỗn hợp của olefin và triglyxerit được cải biến được làm giàu thành phần dieste C₁₈ chưa no cùng với dieste C₁₆-C₁₈ no. Các olefin này được cất phần nhẹ, thường bằng nhiệt và áp suất giảm. Khi triglyxerit được cải biến được cho phản ứng trực tiếp với DMAPA, các hỗn hợp phức chất thu được trong đó các nhóm amino bậc một của DMAPA làm chuyển vị một phần hoặc hoàn toàn glyxerin từ glyxeryl este để tạo thành các nhóm chức amidoamin. Sản phẩm amidoamin đại diện dưới đây thu được bằng cách cho DMAPA phản ứng với MTG-0 (triglyxerit được cải biến từ dầu đậu nành) hoặc PMTG-0 (triglyxerit được cải biến từ dầu cọ) tiếp đó là tạo bậc bốn. Một ví dụ là MTG DMAPA sulfobetain ("MTG-11"):



Theo phương án khác, amidoamin béo được sản xuất bằng cách cho amin bậc ba được thế bằng aminoalkyl phản ứng với triglyxerit chưa no thu được bằng cách chuyển vị chéo dầu tự nhiên bằng olefin. Quá trình chuyển vị chéo dầu tự nhiên và olefin tạo ra hỗn hợp của olefin và triglyxerit chưa no là hỗn hợp giàu este C₁₀ và C₁₂

chưa no cũng như este C₁₆-C₁₈ no. Olefin này được cất phần nhẹ, thường là bằng nhiệt và áp suất giảm. Khi triglyxerit chưa no được cho phản ứng trực tiếp với DMAPA, các hỗn hợp phức chất tạo thành trong đó các nhóm amino bậc một của DMAPA thay thế một phần hoặc hoàn toàn glyxerin từ glyxeryl este để tạo thành các nhóm chức amidoamin. Sản phẩm amidoamin đại diện dưới đây thu được bằng cách cho DMAPA phản ứng với UTG-0 (triglyxerit chưa no từ quá trình chuyển vị chéo dầu đậu nành và 1-buten) hoặc PUTG-0 (triglyxerit chưa no từ quá trình chuyển vị chéo dầu cò với 1-buten), tiếp đó là tạo bậc bốn. Một ví dụ là sản phẩm PUTG DMAPA dimetyl sulfat quat ("PUTG-13"):



Phản ứng để tạo thành amidoamin từ alkyl este thấp có thể được thực hiện trong môi trường phun nitơ hoặc điều kiện chân không để loại bỏ rượu được giải phóng. Khi glyxerit este là các chất phản ứng, glyxerin được giải phóng không cần thiết phải loại bỏ khỏi sản phẩm. Phản ứng được xem hoàn toàn khi hàm lượng glyxerit dư trong sản phẩm đạt mức mong muốn.

Các amin hoặc amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng có mức chưa no có thể là được sulfon hóa hoặc được sulfít hóa nếu muốn. Sulfon hóa được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp đã biết, bao gồm cho olefin phản ứng với lưu huỳnh trioxit. Quá trình sulfon hóa có thể tùy ý được tiến hành bằng cách sử dụng dung môi trơ. Các ví dụ không giới hạn về các dung môi thích hợp bao gồm SO₂ lỏng, hydrocacbon, và hydrocacbon được halogen hóa. Theo một khía cạnh thương mại, thiết bị phản ứng màng rơi được sử dụng để sulfonat liên tục olefin sử dụng lưu huỳnh trioxit. Các chất sulfon hóa khác có thể được dùng trong điều kiện có hoặc không có dung môi (ví dụ, axit closulfonic, axit sulfuric bốc khói), nhưng lưu huỳnh trioxit thường kinh tế nhất. Các sulton là sản phẩm trung gian của olefin phản ứng với SO₃, axit closulfonic, và tương tự có thể tiếp tục được thực hiện phản ứng thủy phân bằng dung dịch kiềm để thu được hỗn hợp của alken sulfonat và hydroxyalkan sulfonat. Các

phương pháp thích hợp để sulfon hóa olefin được mô tả trong patent Mỹ số US 3,169,142; 4,148,821; và công bố đơn cầu cấp patent Mỹ 2010/0282467.

Quá trình sulfit hoá được tiến hành bằng cách kết hợp olefin trong nước (và thường là đồng dung môi như isopropanol) với ít nhất đương lượng mol của chất sulfit hóa bằng cách sử dụng phương pháp đã biết. Chất sulfit hóa thích hợp bao gồm, ví dụ, natri sulfit, natri bisulfit, natri metabisulfit hoặc tương tự. Tùy ý, chất xúc tác hoặc chất khơi mào bao gồm, như peroxit, sắt hoặc các chất khơi mào gốc tự do khác. Hỗn hợp phản ứng thường được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 100°C cho đến khi phản ứng hoàn thành một cách thích hợp. Các phương pháp thích hợp để sulfít hóa olefin được mô tả trong patent Mỹ số US 2,653,970; 4,087,457 và 4,275,013.

Các amin béo, amidoamin béo bậc bốn, và các dẫn xuất của chúng được sulfon hóa hoặc sulfit hóa có thể được kết hợp vào nhiều chế phẩm để sử dụng làm, ví dụ, chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hoá, chất cảm nhận da, chất tạo màng mỏng, chất cải biến độ lưu biến, thuốc diệt sinh vật, chất tăng khả năng diệt sinh vật, dung môi, chất tháo khuôn, và chế phẩm dưỡng. Hỗn hợp này có giá trị cao trong các thành phẩm đa dạng, như chăm sóc cơ thể (chế phẩm làm sạch dạng lỏng, chế phẩm dưỡng dạng thanh, chế phẩm chăm sóc miệng), chế phẩm gia dụng (các chất tẩy rửa dạng lỏng và dạng bột, các chất làm mềm vải dạng lỏng và dạng tấm, chất làm sạch bề mặt mềm và cứng, các chất vệ sinh và các chất diệt khuẩn), và các chế phẩm làm sạch công nghiệp và công sở.

Các amin hoặc amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng có thể được dùng trong polyme hóa nhũ tương, bao gồm quy trình để sản xuất latec. Chúng có thể được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt, chất thấm ướt, chất phân tán hoặc dung môi trong các ứng dụng nông nghiệp, làm thành phần trợ trong thuốc trừ dịch hại hoặc làm tá dược để phân phối thuốc trừ dịch hại để bảo vệ mùa màng, nhà cửa và vườn tược, và các ứng dụng chuyên dụng. Các amin hoặc amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng cũng có thể được dùng trong các ứng dụng trong mỏ dầu, bao gồm vận chuyển, sản xuất, kích thích dầu và khí và hóa chất khoan, các sử dụng tăng cường và phù hợp bể chứa, và chất tạo bọt đặc biệt. Hỗn hợp này là cũng có giá trị làm chất điều tiết bọt hoặc chất phân tán để sản xuất thạch cao, bảng tường bằng xi-măng, các chất

phụ gia bê tông và bột dập lửa. Hỗn hợp này được sử dụng làm chất kết tụ dùng cho sơn và sơn phủ, và làm chất kết dính gốc polyuretan.

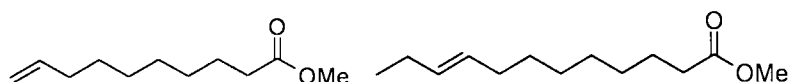
Trong chế biến thực phẩm và đồ uống, các amin hoặc amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng có thể được sử dụng để bôi trơn hệ thống băng tải vận chuyển được sử dụng để tải đầy công-ten-nơ. Khi kết hợp với hydro peroxit, các amin hoặc amidoamin béo bậc bốn và các dẫn xuất của chúng có thể có tác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

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây chỉ với mục đích để minh họa sáng chế. Các ví dụ mà không nằm trong yêu cầu bảo hộ kèm theo được mô tả chỉ với mục đích so sánh.

Tổng hợp nguyên liệu ban đầu:

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



Các quy trình được nêu trong công bố đơn cầu cấp patent Mỹ 2011/0113679, được sử dụng để tạo ra nguyên liệu C10-0 và C12-0 như sau:

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

Thiết bị phản ứng Parr dung tích 18,9 lít (5 galông) vỏ bằng thép không gỉ, khô, sạch được lắp ống đông, máy khuấy treo, ống xoắn gia nhiệt/làm nguội bên trong, đầu dò nhiệt độ, van lấy mẫu, và van xả được sục argon đến 103 kPa (15 psig). Dầu đậu nành (SBO, 2,5kg, 2,9mol, Costco, $M_n = 864,4$ g/mol, mức chưa no 85% trọng lượng, đã sục argon trong bình chứa 18,9 lít (5 galông) trong thời gian 1 giờ) được bổ sung vào thiết bị phản ứng Parr. Thiết bị phản ứng được đóng kín lại, và SBO được sục argon trong thời gian 2 giờ trong khi được làm lạnh xuống nhiệt độ 10°C. Sau 2 giờ, thiết bị phản ứng được xả khí đến 69kPa (10 psig). Van ống đông được nối với xy lanh

chứa 1-buten (Airgas, cấp độ CP, áp suất khoảng trống trong bình 33 psig, >99% trọng lượng) và tạo áp lại đến 103kPa (15 psig) bằng 1-buten. Thiết bị phản ứng lại được xả khí đến 69kPa (10 psig) để loại bỏ argon dư thừa. SBO được khuấy ở tốc độ 350 vòng/phút và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 9°C đến 15°C dưới áp suất 124-193 kPa (18-28 psig) của 1-buten cho đến khi 3 mol 1-buten cho mỗi liên kết olefin của SBO được chuyển vào thiết bị phản ứng (khoảng 2,2kg 1-buten trong thời gian từ 4 đến 5 giờ).

Dung dịch toluen chứa [1,3-bis-(2,4,6-trimetylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)(trixyclohexylphosphin) (C827, Materia) được điều chế trong bình áp suất Fischer-Porter bằng cách hoà tan 130mg chất xúc tác trong 30g toluen (10 mol ppm cho mỗi mol liên kết olefin của SBO). Hỗn hợp chất xúc tác này được bổ sung vào thiết bị phản ứng qua ống đong của thiết bị phản ứng bằng cách tạo áp suất khoảng trống phía trên bên trong bình Fischer-Porter bằng argon đến 345-414kPa (50-60 psig). Bình Fischer-Porter và ống đong được rửa bằng toluen bổ sung (30g). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2,0 giờ ở nhiệt độ 60°C và sau đó để nguội xuống nhiệt độ môi trường trong khi các chất khí trong khoảng trống phía trên được xả ra.

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

Các kết quả thu được tương đương với hiệu suất tính toán cho hỗn hợp cân bằng giả định: metyl 9-dexenoat (23,4% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (17,9% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (3,7% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (1,8% trọng lượng).

Ví dụ 1B

Quy trình trong ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp với 1,73kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi của SBO. Một phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (được xác định bằng GC) bao gồm: methyl 9-dexenoat (24% trọng lượng), methyl 9-dodexenoat (18% trọng lượng), dimethyl 9-octadexendioat (2% trọng lượng), và methyl 9-octa-dexenoat (2% trọng lượng).

Ví dụ 1C

Quy trình trong ví dụ 1A thường được thực hiện tiếp với 1,75kg SBO và 3 mol 1-buten/liên kết đôi của SBO. Một phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (được xác định bằng GC) bao gồm: methyl 9-dexenoat (24% trọng lượng), methyl 9-dodexenoat (17% trọng lượng), dimethyl 9-octadexendioat (3% trọng lượng), và methyl 9-octadexenoat (2% trọng lượng).

Ví dụ 1D

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

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

Bình thót cổ đáy tròn dung tích 12L được lắp thanh khuấy từ, vỏ gia nhiệt, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp các sản phẩm phản ứng kết hợp từ các ví dụ từ 1A đến 1D (8,42kg). Thiết bị ngưng tụ làm mát có cửa nạp chân không được gắn vào cổ giữa của bình thót cổ và bình thót cổ tiếp nhận được nối với thiết bị ngưng tụ. Hydrocacbon dễ bay hơi (olefin) được loại bỏ khỏi sản phẩm phản ứng bằng cách chưng cất chân không. Nhiệt độ bình: 22°C-130°C; nhiệt độ đầu chưng cất: 19°C-70°C; áp suất: 0,27-0,02 Pa (2000-160 μ torr). Sau khi loại bỏ hydrocacbon dễ bay hơi,

còn lại 5,34kg phần cặn không bay hơi. Phần phân ước của hỗn hợp sản phẩm không bay hơi được chuyển hóa este bằng natri metoxit trong metanol như được mô tả trên đây. Sản phẩm (được xác định bởi GC) bao gồm: metyl 9-dexenoat (32% trọng lượng), metyl 9-dodexenoat (23% trọng lượng), dimetyl 9-octadexendioat (4% trọng lượng), và metyl 9-octadexenoat (5% trọng lượng). Hỗn hợp này còn được gọi là “UTG-0”. (sản phẩm tương tự thu được từ dầu cọ có tên là “PUTG-0”).

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

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

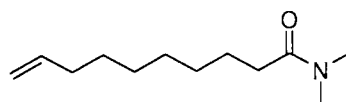
Ví dụ 1G. Tách nguyên liệu ban đầu metyl este

Bình thót cổ đáy tròn dung tích 12L được lắp thanh khuấy từ, cột nhồi chặt, và bộ bộ điều khiển nhiệt độ được nạp hỗn hợp metyl este được tạo ra trong ví dụ 1F (5,03kg), và bình thót cổ này được đặt trên bếp đun hình cầu. Cột thủy tinh có kích thước 5,08cm x 91,4 cm (2” x 36”) và chứa vật hình yên bằng thép không gỉ 0,41cm (0,16”) nhãn hiệu Pro-Pak[®] (Cannon Instrument Co.). Cột này được gắn vào đầu chung cất phân đoạn có bình thót cổ 1L được cân trước được lắp khít vào để thu gom các phân đoạn. Quá trình chưng cất được thực hiện ở điều kiện chân không (13,3-16,0mPa (100-120 μ torr)). Tỷ lệ hồi lưu 1:3 được sử dụng để tách metyl 9-dexenoat (“C10-0”) và metyl 9-dodexenoat (“C12-0”). Các mẫu được thu trong quá trình chưng cất, các điều kiện chưng cất, và thành phần của các phân đoạn (được xác định bằng GC) được thể hiện trong bảng 1. Tỷ lệ hồi lưu 1:3 dùng để chỉ quy trình cứ thu được một giọt thì ba giọt được đưa ngược trở lại cột chưng cất. Kết hợp các phân đoạn thích hợp thu được metyl 9-dexenoat (1,46kg, độ tinh khiết 99,7%) và metyl 9-dodexenoat (0,55kg, độ tinh khiết >98 %).

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

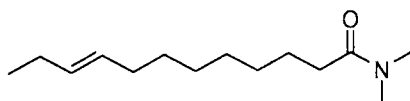
Tổng hợp tiền chất:

C10-25: Amit DMA C10



Bình thót cổ đáy tròn được nạp nguyên liệu methyl este C10-0 (235g) và hỗn hợp được loại khí bằng nitơ. Natri metoxit (5g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung qua xylanh và hỗn hợp được khuấy trong 5 phút. Dimethylamin (67g) được bổ sung từ từ qua bề mặt phụ của ống đông. Sau khi bổ sung, hỗn hợp được gia nhiệt đến 60°C và giữ qua đêm. Amit, C10-25, được thu hồi bằng cách chưng cất chân không (120°C, 2,67kPa (20mmHg)). Thu được: 241,2g (96,3%). Giá trị iot = 128,9g I₂/100g mẫu. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm) = 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-). Hàm lượng este (bằng ¹H NMR): 0,54%.

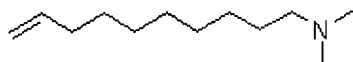
C12-25: Amit DMA C12



Bình thót cổ đáy tròn được nạp metyl este C12-0 (900g) và nguyên liệu được loại khí bằng nitơ ở nhiệt độ 60°C. Natri metoxit (30g dung dịch 30% trong metanol) được bổ sung qua xylanh và hỗn hợp được khuấy trong 5 phút. Sau đó, chế độ chân không được áp dụng và bình phản ứng được bịt kín. Dimethylamin (200g) được bổ sung từ từ qua lớp dưới bề mặt của ống đông trong chế độ chân không tĩnh điện. Sau khi bổ sung, chân không còn lại được giải phóng bằng nitơ, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C trong thời gian 1 giờ. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C, DMA được sục qua dung dịch lỏng trong thời gian 2 giờ, và hỗn hợp sau đó được gia nhiệt đến 90°C trong thời gian 1 giờ. Sau khi quá trình sục DMA kết thúc, và phản ứng được làm nguội xuống 75°C. Chân không toàn phần được áp dụng và giữ trong thời gian 0,5 giờ. Chân không được giải phóng, và H₂SO₄ 50% (16,3g) và nước đã khử ion (200mL) được bổ sung vào chất xúc tác. Lớp hữu cơ này được rửa bằng nước đã khử ion (2x 300mL, sau đó 1x 150mL) sau đó là dung dịch nước muối 20% (50mL). Lớp hữu cơ này được cô (chân không toàn phần, nhiệt độ 75°C) và chưng cất chân không (nhiệt độ bình: 140-150°C) để tách amit C12-25. Giá trị iot: 112,8g I₂/100g mẫu; % độ ẩm: 65ppm. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,35 (-CH=CH-); 2,8-3,0 (-C(O)-N(CH₃)₂); 2,25 (-CH₂-C(O)-).

Tổng hợp Amin:

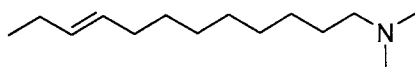
C10-38: Amin C10



Amit C10-25 (475g) được bổ sung từ từ trong thời gian 3 giờ vào huyền phù của LiAlH₄ trong THF được khuấy (59,4g) trong môi trường nitơ trong khi duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 11°C đến 15°C. Hỗn hợp ấm lên đến nhiệt độ trong phòng và khuấy qua đêm. Hỗn hợp được làm lạnh trong bể nước đá, và nước (60g) được bổ sung cẩn thận, tiếp đó là dung dịch nước NaOH 15% (60g) và sau đó bổ sung thêm nước (180g). Hỗn hợp ấm lên đến nhiệt độ trong phòng và khuấy trong thời gian 1 giờ. Hỗn hợp được lọc, và bánh lọc được rửa bằng THF. Các phần lọc được kết hợp và cô. Sự phân tích NMR của sản phẩm thô thể hiện sản phẩm này chứa xấp xỉ 16% 9-dexen-1-ol, sản phẩm phụ được tạo thành trong quá trình khử amit. Để cang hóa rượu, anhydrit phtalic được bổ sung, do vậy tạo ra dạng nửa este/axit. Hỗn hợp sản phẩm được gia nhiệt đến 60°C và phtalic anhydrit (57,5g) được bổ sung từng phần. Phân tích

hỗn hợp NMR thể hiện sự tiêu thụ hoàn toàn rượu, và hỗn hợp được chưng cất chân không để tách C10-38. Giá trị amin: 298,0mg KOH/g; giá trị iot: 143,15g I₂/100g mẫu; % độ ẩm: 0,02%. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,8 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,7 (-CH₂-N(CH₃)₂).

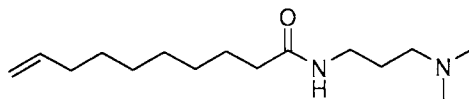
C12-26: Amin C12



Quy trình được sử dụng để điều chế C10-38 thường được thực hiện với amit C12-25 (620g) và LiAlH₄ (67,8g). Khi phản ứng kết thúc, nước (68g) và dung dịch nước NaOH 15% (68g) và nước (204g) được sử dụng để làm dừng phản ứng. Sau khi thực hiện các bước lọc và cô thông thường, phân tích NMR thể hiện sản phẩm thô có xấp xỉ 16% 9-dodexen-1-ol. Phthalic anhydrit (30g) được bổ sung để cặn hóa rượu. Hỗn hợp sau đó được chưng cất chân không để tạo ra C12-26. Giá trị amin: 258,1mg KOH/g mẫu; giá trị iot: 120,0g I₂/100g mẫu. ¹H NMR (CDCl₃), δ: 5,35 (-CH=CH-); 2,2 (-CH₂-N(CH₃)₂).

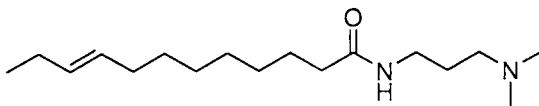
Tổng hợp amidoamin

C10-17: Amit DMAPA C10



Bình thót cổ đáy tròn được nạp methyl este C10-0 (500g), DMAPA (331g), và dung dịch natri metoxit/MeOH (0,5% trọng lượng natri metoxit dựa trên lượng methyl este). Thành phần bên trong bình được gia nhiệt từ từ đến nhiệt độ 140°C và giữ trong thời gian 6 giờ. Hỗn hợp phản ứng được hút chân không (110°C đến 150°C). Sau khi được làm mát tới nhiệt độ trong phòng, sản phẩm, C10-17, được phân tích. Giá trị amin: 224,1mg KOH/g; giá trị iot: 102,6g I₂/100g mẫu; chuẩn độ amin: 99,94%. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 5,75 (CH₂=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,15 (-N(CH₃)₂).

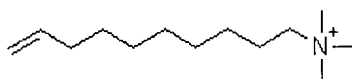
C12-17: Amit DMAPA C12



Bình thót cổ đáy tròn được nạp methyl 9-dodexenoat (“C12-0”, 670g). Hỗn hợp được khuấy cơ học, và DMAPA (387g) được bổ sung. Ống chữ u Dean-Stark được lắp khít vào thiết bị phản ứng, và natri metoxit (dung dịch 30% trọng lượng, 11,2g) được bổ sung. Nhiệt độ được tăng đến 130°C trong suốt 1,5 giờ, và thu được metanol. Sau 100g phần chưng cất được thu hồi, nhiệt độ được gia tăng đến 140°C và giữ trong thời gian 3 giờ. ¹H NMR thể hiện phản ứng đã hoàn tất. Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp sau đó được gia nhiệt đến 110°C và DMAPA được thu hồi ở điều kiện chân không. Nhiệt độ được tăng từ từ đến 150°C trong 1,5 giờ và giữ ở nhiệt độ 150°C trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm, amidoamin C12-17, được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Giá trị amin: 202,1mg KOH/g; giá trị iot: 89,5g I₂/100g mẫu; DMAPA tự do: 0,43%; amin chuẩn độ: 100,3%. ¹H NMR (CDCl₃), δ 5,4 (-CH=CH-); 3,3 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,2 (-N(CH₃)₂).

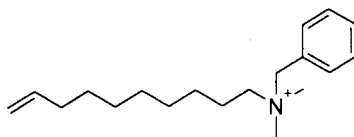
Các dẫn xuất amin C10:

C10-42: Amin DMS Quat C10



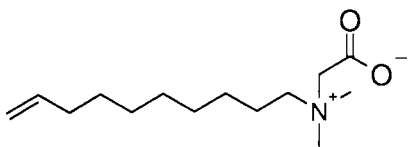
Amin C10-38 (90,1g) và rượu isopropylic (50g) được nạp vào bình thót cổ trong môi trường nitơ, và hỗn hợp đã khuấy được làm nóng tới 60°C. Dimetyl sulfat (59,23g) được bổ sung từng giọt với không khí lạnh để duy trì nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 60°C đến 70°C. Dimetyl sulfat bổ sung (0,4g) được bổ sung để đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ, sau đó ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 1 giờ. Khi nguội, C10-42 được phân tích: độ pH: 9,15 (1% trong 9:1 IPA/nước); amin tự do: 0,057 meq/g; độ ẩm: 0,05% trọng lượng; IPA: 24,4% trọng lượng.

C10-40: Benzyl quat C10



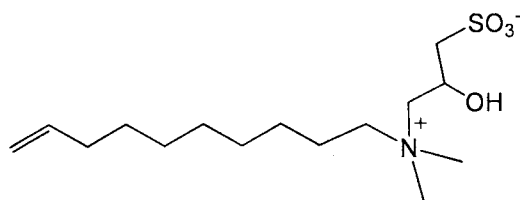
Bình thót cổ được lắp thiết bị ngưng tụ và công nạp nitơ được nạp C10-17 (86,56g) và metanol (30g). Hỗn hợp được làm nóng đến 80°C và benzyl clorua (56,37g) được bổ sung. Nhiệt độ được gia tăng đến 82°C trong thời gian 1 giờ. Khi ngưng tụ, C10-40 được phân tích: độ pH: 8,6 (1% trong 9:1 IPA/nước); metanol: 17,5% trọng lượng; giá trị iot: 67,37; amin tự do: 0,065 meq/g; amin bậc ba: 0,0169 meq/g; alkyl quat hoạt hóa: 2,645 meq/g.

C10-41: Betain C10



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

C10-43: Amin Sulfobetain C10



Bình thót cổ được lắp công nạp nitơ được nạp natri metabisulfit (50g) và nước (197g), và hỗn hợp được làm nóng đến 40°C. Dung dịch natri hydroxit (0,6g dung dịch 50%) được bổ sung. Sau khi hỗn hợp được khuấy trong thời gian 5 phút, epichlorhydrin (47,7g) được bổ sung từng giọt trong thời gian 1 giờ, và phản ứng tỏa nhiệt đến 70°C. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 0,5 giờ nữa. Dung dịch NaOH (0,6g) được bổ sung thêm và hỗn hợp được khuấy thêm một lúc. Amin C10-38 (90g) được bổ sung, và nhiệt độ được gia tăng đến 90°C. Sau 1 giờ, nhiệt độ được gia tăng đến 95°C và giữ ở 90°C đến 95°C trong 11,5 giờ. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8,3 đến 8,7 với các lần nạp NaOH 50% (dung dịch) (2 x 1g và 1 x 0,75g). Phản ứng được cho là kết thúc khi NaCl ổn định ở mức 7,60%. Hỗn hợp được làm ngưng tụ để tạo ra C10-43 ở dạng dung dịch trong suốt (369,7g). Phân tích thể

hiện: độ pH: 7,53 (10% trong nước DI); NaCl: 7,82% trọng lượng; độ ẩm: 48,8% trọng lượng. Phân tích $^1\text{H NMR}$ xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch bội ở $\sim 4,7$ đối với proton của metin, CH-OH).

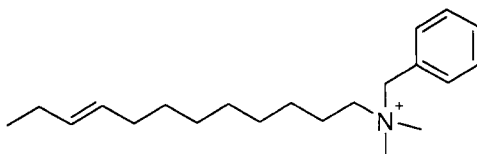
Các dẫn xuất amin C12

C12-45: Amin DMS Quat C12



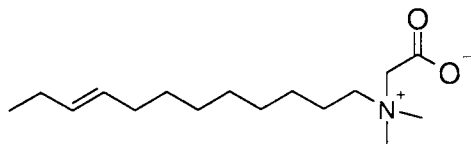
Bình thót cổ được lắp cổng nạp nitơ được nạp amin C12-26 (95,5g), và thành phần bên trong bình được làm nóng tới 60°C . Dimetyl sulfat (54,28g) được bổ sung từng giọt. Hỗn hợp được làm nguội để duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C . Trong khi bổ sung, chất kết tủa được tạo thành, và rượu isopropylic (26,4g) được bổ sung. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ. Dimetyl sulfat bổ sung (0,55g) được bổ sung để đảm bảo chuyển đổi hoàn toàn, và hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ, sau đó ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm, C12-45, được phân tích: độ pH: 6,36 (1% trong 9:1 IPA/nước); amin tự do: 0,040 meq/g; độ ẩm: 0,4% trọng lượng; IPA: 11,6% trọng lượng.

C12-27: Amin benzyl quat C12



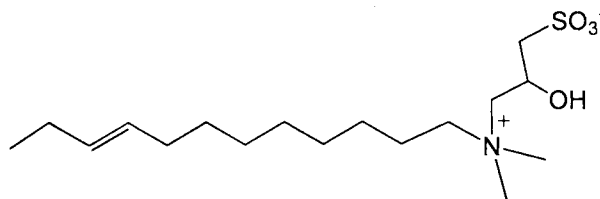
Bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy từ, cổng nạp nitơ, ống đo nhiệt, thiết bị ngưng tụ, và phễu nạp được nạp amin C12-26 (92,77g, 0,439mol) và metanol (30g). Hỗn hợp được làm nóng đến 67°C và benzyl clorua (52,77g, 0,417mol) được bổ sung từ từ. Metanol (6,5g) được bổ sung thêm trong khi bổ sung benzyl clorua. Nhiệt độ phản ứng được tăng từ từ lên 82°C . Sau 2 giờ, còn lại amin tự do (bằng $^1\text{H NMR}$), một lượng benzyl clorua nữa (1,6g, 0,0126mol) được bổ sung. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. Sản phẩm, C12-27, được làm nguội và phân tích: giá trị iot: 44,97; amin bậc ba: 0,53%; metanol: 19,3% trọng lượng; amin tự do: 0,043 meq/g; độ ẩm: 0,14% trọng lượng; alkyl quat hoạt hóa: 2,38 meq/g. Phân tích $^1\text{H NMR}$ xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch đơn ở khoảng 4,9ppm đối với metylen của benzyl).

C12-40: Betain C12



Amin C12-26 (117,7g), nước (342,9g), và natri monocloaxetat (66g) được kết hợp và gia nhiệt đến 100°C. Độ pH được duy trì từ 7 đến 9 bằng cách bổ sung dung dịch NaOH 50%. Sau 7,5 giờ, chuẩn độ thể hiện 0,387% lượng amin tự do. Hỗn hợp được làm nguội và trung hoà tới độ pH bằng khoảng 7 bằng H₂SO₄ 50%. Phân tích sản phẩm, C12-40, thể hiện: độ ẩm: 63,8%; NaCl: 7,04%; amin tự do: 0,014 meq/g. ¹H NMR (d₄-MeOH), δ: 5,3 (-CH=CH-); 3,7 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,1 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

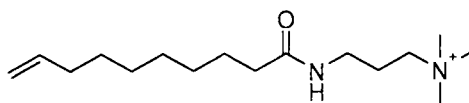
C12-46: Amin Sulfobetain C12



Quy trình được sử dụng để điều chế sulfobetain C10-43 thường được thực hiện với amin C12-26 (100g), natri metabisulfite (48g), nước (203,5g), dung dịch NaOH 50% (hai phần 0,6g), và epichlorhydrin (45,9g). Sau khi bổ sung amin bậc ba, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90 đến 95°C trong tổng thời gian là 10,5 giờ trong khi duy trì độ pH nằm trong khoảng từ 7,9 đến 8,6 với các lần nạp NaOH 50% (dung dịch) (2,3g, 1g, và 1g) và theo dõi mức NaCl. Sau 8,5 giờ, mức NaCl ổn định tốt dưới giá trị lý thuyết mong muốn. 3-clo-2-hydroxypropansulfonat, muối natri hydrat (2,7g) được bổ sung, và hỗn hợp này được giữ ở nhiệt độ 95°C trong thời gian 2 giờ nữa. Mức NaCl ổn định ở mức 7,24% và phản ứng được cho là kết thúc và làm nguội xuống xuống nhiệt độ trong phòng. Độ pH của dung dịch sản phẩm được điều chỉnh đến 8,1 bằng lượng nhỏ H₂SO₄ 50%. Sản phẩm, C12-46, được phân tích: độ pH: 7,53 (10% là trong nước đã khử ion); NaCl: 7,82% trọng lượng; độ ẩm: 48,8% trọng lượng. Phân tích ¹H NMR của phân phân ước được làm khô xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch bội tại ~4,7 đối với proton của metin, CH-OH).

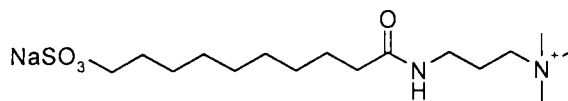
Các dẫn xuất amidoamin C10

C10-18: DMAPA Quat C10



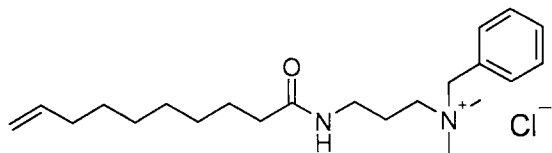
Bình thót cổ được lắp thiết bị ngưng tụ và cổng nạp nitơ được nạp amidoamin C10-17 (151,3g). Sau khi làm nóng đến nhiệt độ 80°C, dimetyl sulfat (68,38g) được bổ sung từng giọt. Nhiệt độ được gia tăng đến 85°C và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 2 giờ. Rượu isopropylic (23,45g) được bổ sung, và hỗn hợp này được khuấy trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm, C10-18, được phân tích: IPA: 7,72% trọng lượng; độ pH: 8,41 (1% trong IPA/nước có tỷ lệ 9:1); giá trị iot: 56,8; amin bậc ba: 0,020 meq/g; độ ẩm: 1,7% trọng lượng; các thành phần hoạt tính bậc bốn: 91,2% trọng lượng.

C10-19: DMAPA Quat Sulfonat C10



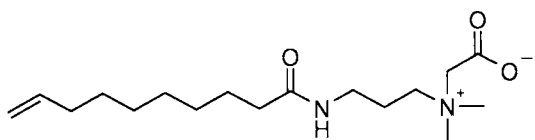
Metyl quat C10-18 (98,30g) và nước (216,3g) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy, thiết bị ngưng tụ, và ống đo nhiệt. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C cho đến khi đồng nhất. Natri metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 23,49g, 1,03 đương lượng dung dịch NaHSO_3) được bổ sung, và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 80°C qua đêm. ^1H NMR (D_2O) thể hiện chuyển đổi ~50% thành sản phẩm đã sulfite hóa. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 48 giờ và sau đó được phân tích lại; không có sự thay đổi đáng kể. Lưu huỳnh dioxide được sục qua hỗn hợp, mà sau đó được giữ ở 80°C qua đêm, nhưng vẫn không có sự thay đổi đáng kể về phổ NMR. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ trong phòng qua cuối tuần. Độ pH được điều chỉnh đến 6,6 và hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C qua đêm. Phân tích NMR thể hiện rằng các đỉnh olefin giảm xuống. Độ pH giảm xuống đến 3 và điều chỉnh đến 7 bằng kiềm. Sau khi gia nhiệt thêm 24 giờ nữa, phân tích NMR thể hiện không có sự thay đổi thêm, với ~4-5% olefin còn lại. Natri metabisulfite thêm (0,91g, 0,04 đương lượng dung dịch NaHSO_3) được bổ sung, và hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt qua đêm. Phổ ^1H NMR thể hiện sự chuyển hóa hoàn toàn thành quat sulfonat, C10-19 mong muốn. Kết quả phân tích thể hiện: độ ẩm: 60,1%; Na_2SO_4 : 1,93%.

C10-31: DMAPA benzyl quat C10



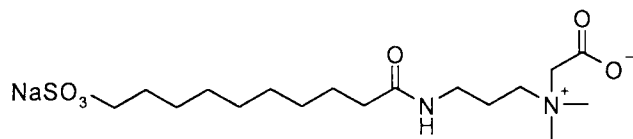
Bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy, thiết bị ngưng tụ hồi lưu và ống đo nhiệt, được nạp amidoamin C10-17 (250,3g) và metanol và gia nhiệt đến 67°C. Benzyl clorua (44g) được bổ sung từng giọt đồng thời ngừng gia nhiệt khi bắt đầu bổ sung. Tốc độ bổ sung được điều chỉnh để giữ nhiệt độ thấp hơn 95°C. Sau khi ngừng bổ sung benzyl clorua, nhiệt độ được điều chỉnh thành 82°C và giữ trong thời gian 2 giờ. Dung dịch natri hydroxit (0,33g dung dịch 50%) được bổ sung, tiếp đó bổ sung benzyl clorua (7g), và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. ¹H NMR thể hiện sản phẩm mong muốn là quat benzyl. Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng và hòa tan bằng nước (67g). Sản phẩm quat được tạo ra, C10-31 (239g), được phân tích: giá trị iot: 41,87; độ pH: 10,96 (nguyên dạng); độ ẩm: 27,9% trọng lượng; các thành phần hoạt tính: 65,1% trọng lượng; amin bậc ba: 0,0012 meq/g; metanol: 10,0% trọng lượng. Phân tích ¹H NMR xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch đơn tại ~4,3ppm đối với metylen của benzyl).

C10-22: DMAPA Betain C10



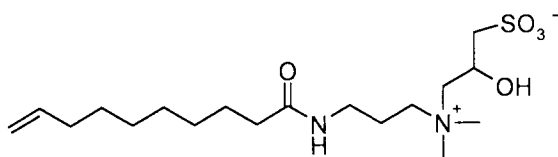
Amidoamin C10-17 (120g), nước (222,4g), và natri monocloaxetat (57,5g) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn, và thành phần bên trong bình được gia nhiệt đến 80°C trong thời gian 1 giờ. Độ pH (hỗn hợp phản ứng 10% trong nước hoặc rượu isopropylic) được kiểm soát nằm trong khoảng từ 8,5 đến 10 bằng cách sử dụng dung dịch nước NaOH 50%. Nhiệt độ được gia tăng đến 100°C trong thời gian 5 giờ với thiết bị ngưng tụ và bao gồm phun nitơ. Chuẩn độ clo được sử dụng để đánh giá tính chất hoàn toàn của phản ứng. Sau 5 giờ, axit clohydric được sử dụng để điều chỉnh độ pH đến 7. Hỗn hợp được làm nguội và sản phẩm, C10-22, được phân tích: NaCl: 7,39%; amin tự do: 0,5%.

C10-23: DMAPA Betain Sulfonat C10



Bình thót cổ đáy tròn được nạp nước (54g) và natri sulfit (14,3g), và độ pH được điều chỉnh tới 6,6 bằng dung dịch nước NaOH. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 75°C và tert-butylperoxybenzoat (36μL) được bổ sung. Sau 30 phút, betain C10-22 (123g) được bổ sung, tiếp đó là tert-butylperoxybenzoat (0,12mL). Hỗn hợp đồng nhất được duy trì ở độ pH=7 bằng lưu huỳnh dioxit. Sau 16 giờ, ¹H NMR thể hiện nguyên liệu ban đầu được tiêu thụ hoàn toàn, và sản phẩm betain sulfonat, C10-23, được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích thể hiện: độ ẩm: 62,9%; Na₂SO₄: 1,96%; NaCl tự do: 4,54%; sulfit tự do: 0,65%.

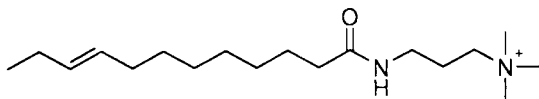
C10-24: DMAPA Sulfobetain C10



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

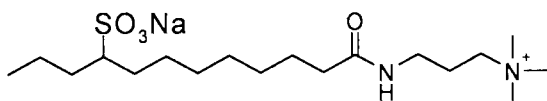
Các dẫn xuất amidoamin C12

C12-18: DMAPA Quat C12



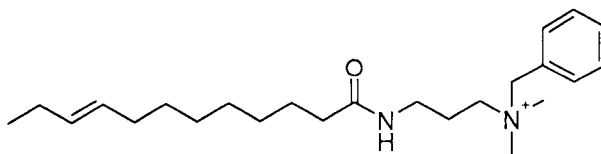
Bình thót cổ được lắp thiết bị ngưng tụ và cổng nạp nitơ được nạp amidoamin C12-17 (155,8g), được làm nóng tới 80°C. Dimetyl sulfat (68,38g) được bổ sung từng giọt. Nhiệt độ phản ứng được tăng lên 85°C và giữ trong thời gian 1 giờ, sau đó đến 95°C trong thời gian 3 giờ. Rượu isopropylic (24,9g) được bổ sung, và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 1 giờ. Phân tích sản phẩm quat, C12-18, thể hiện: IPA: 8,9% trọng lượng; giá trị iot: 53,95; độ pH: 8,07 (1% trong 9:1 IPA/nước); độ ẩm: 0,6% trọng lượng.

C12-19: DMAPA Quat Sulfonat C12



Metyl quat C12-18 (57,88g) và nước (115g) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn và gia nhiệt từ từ cho đến khi đồng nhất. Hydro peroxit (35% dung dịch H₂O₂, 4 giọt) được bổ sung. Oxy được sục qua dung dịch, và Na₂S₂O₅ (12,62g) được bổ sung theo các phần bằng nhau trong thời gian 9 giờ. Sau đó hỗn hợp được khuấy trong 24 giờ. Độ pH được điều chỉnh đến giá trị bằng 5 bằng dung dịch NaOH loãng. Phân tích bằng ¹H NMR thể hiện 70% sulfat và 30% nguyên liệu ban đầu chưa được phản ứng. Phân tích sản phẩm thể hiện: độ ẩm: 60,1%; Na₂SO₄: 1,34%; bisulfit tự do: 10 mg/L.

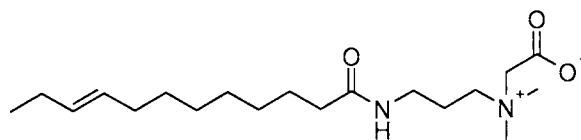
C12-41: DMAPA Benzyl Quat C12



Amidoamin C12-17 (104,2g) được nạp vào bình thót cổ phản ứng được lắp ống đo nhiệt, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, máy khuấy cơ học, phễu nạp, và cổng nạp nitơ. Metanol (28,1g) được bổ sung, và dung dịch đã khuấy được gia nhiệt đến 65°C. Áo nhiệt được loại bỏ, và benzyl clorua (40,99g) được bổ sung từng giọt, để tăng nhiệt độ phản ứng. Sau khi dùng bổ sung benzyl clorua, làm nóng thêm, và nhiệt độ được điều chỉnh đến 80°C. Phản ứng tiếp tục trong thời gian 3,25 giờ. Hỗn hợp được để nguội

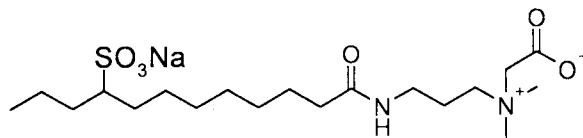
xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng lại đến 50°C trong thời gian 3 giờ. Benzyl clorua thêm (0,92g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C trong thời gian 2 giờ. Nước đã khử ion (99g) được bổ sung trong khi khuấy ở nhiệt độ 50°C, và dung dịch được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Benzyl quat, C12-41 (266,0g) được phân tích: độ pH: 9,2 (1% trong 9:1 IPA/nước); amin tự do bậc ba HCl: 0,089% trọng lượng; amin tự do: 0,47% trọng lượng; độ ẩm: 35,9% trọng lượng; các thành phần hoạt tính: 54,0% trọng lượng. Phân tích ^1H NMR xác nhận cấu trúc đã đề xuất (vạch đơn tại khoảng 4,5ppm đối với nhóm metylen của benzyl).

C12-22: DMAPA Betain C12



Bình thót cổ đáy tròn được nạp amidoamin C12-17 (210g) và nước (400g). Natri monocloaxetat (89g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8 đến 10 bằng dung dịch nước NaOH 50% (xác định độ pH bằng dung dịch 10% trong nước bằng cách sử dụng que thử độ pH). Nhiệt độ được tăng đến 100°C và giữ trong thời gian 4 giờ. Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Nước (100g) được bổ sung vào hỗn hợp pha loãng, hỗn hợp này được gia nhiệt lại đến 100°C trong thời gian 4 giờ. Chuẩn độ clorua thể hiện có 5,55% NaCl (dự kiến là 5,62%). Sản phẩm, betain C12-22, được làm nguội và phân tích: độ ẩm: 62,13%; NaCl: 5,66%; amin tự do: 2,28%. ^1H NMR (d_4 -MeOH), δ : 5,4(-CH=CH-); 3,8 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,2 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

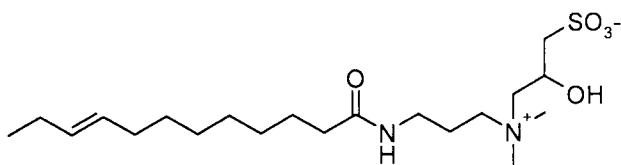
C12-23: DMAPA Betain Sulfonat C12



Betain C12-22 (284,6g) được kết hợp với nước và natri sulfite (33 mg). Không khí được sục qua dung dịch ở 0,5mL/phút Bằng cách khuấy ở nhiệt độ trong phòng, các phần của natri metabisulfite (5,99g) được bổ sung cách mỗi giờ một lần trong thời gian 4 giờ, và dung dịch thu được khuấy qua đêm. ^1H NMR thể hiện mức chuyển hóa

74%. Natri metabisulfit thêm (2,39g) được bổ sung, và phản ứng được khuấy qua đêm. ^1H NMR thể hiện mức chuyển hóa 77%. Sản phẩm, sulfonat C12-23, được phân tích: độ ẩm: 77,2%; Na_2SO_4 : 1,6%; bisulfit tự do: 10 mg/L.

C12-24: DMAPA Sulfobetain C12



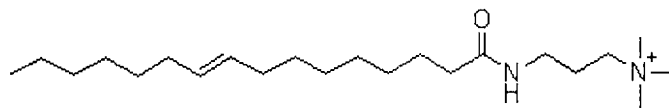
Quy trình được sử dụng để điều chế sulfobetain C10-24 thường được thực hiện với amidoamin C12-17 (105g), natri metabisulfit (39,6g), nước (190g), dung dịch NaOH 50% (hai phần 0,6g), và epichlorhydrin (37,8g). Phản ứng tiếp tục ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 3,5 giờ, và độ pH (dung dịch nước 10%) được duy trì trong khoảng 8,2 đến 8,6. Sau 3,5 giờ, hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 80°C . Sau 2 giờ, độ pH=8,5 và mức NaCl là 6,36%. Phản ứng được cho là kết thúc. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng, và pH được điều chỉnh đến 7,6 bằng H_2SO_4 50%. Sản phẩm sulfobetain, C12-24, được phân tích: NaCl: 6,34% trọng lượng; độ ẩm: 49,7%; các thành phần rắn: 50,4%; các thành phần sulfobetain hoạt tính (bằng NaCl rắn): 44,0%. Phân tích ^1H NMR của phần phân ước được làm khô của hỗn hợp sản phẩm xác nhận cấu trúc đã đề xuất.

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



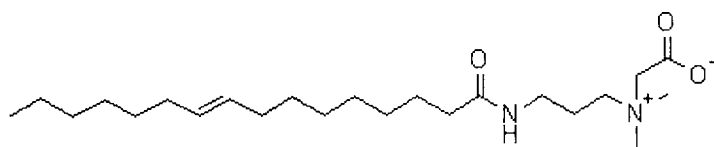
Các quy trình theo ví dụ 1A được tiếp tục chỉ khác là 1-octen được chuyển vị chéo với đầu đuôi nành thay vì 1-buten. Sản phẩm phản ứng kết hợp sau đó được cất phần nhẹ như được mô tả trong ví dụ 1E để loại bỏ thêm phân đoạn chất dễ bay hơi hydrocacbon chưa no từ phân đoạn dầu được cải biến. Quy trình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

C16-10: DMAPA Quat C16



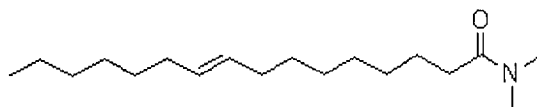
Bình thót cổ được lắp thiết bị ngưng tụ và cổng nạp nitơ được nạp C16-9 amidoamin tương ứng (105,5g, được điều chế nói chung như đối với C12-17). Sau khi làm nóng đến nhiệt độ 80°C, dimetyl sulfat (39,4g) được bổ sung theo từng giọt trong khi duy trì nhiệt độ < 90°C. Sau khi bổ sung, IPA (20g) được bổ sung để pha loãng sản phẩm. Nhiệt độ được giảm xuống 70°C và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 2 giờ. Phân tích được đo bằng chuẩn độ axit percloric (Pat) cho kết quả 0,069 meq/g KOH (đích = 0,065 meq/g KOH) và nhiệt độ được tăng đến 85°C và giữ trong thời gian 3 giờ. Sản phẩm, C16-10, được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng, cho chất rắn dạng sáp. Phân tích thể hiện: IPA: 10,6%; pH (90/10 IPA/H₂O): 6,7; độ ẩm: 0,23%; amin tự do bậc ba: 0,065 meq/g KOH; các thành phần hoạt tính quat: 1,66 meq/g KOH.

C16-13: DMAPA Betain C16



Amidoamin C16-9 (126,6g, được điều chế nói chung như quy trình trong C12-17), natri monocloaxetat (SMCA, 44,7g), và nước (237g) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn được lắp khuấy cơ học, ống đo nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, cổng nạp nitơ, và thiết bị ngưng tụ. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C cùng với việc khuấy kỹ và trở nên trong suốt sau khoảng một giờ. Độ pH (được xác định là 10% trong nước bằng cách sử dụng que thử) được duy trì trong khoảng từ 8 đến 10 bằng cách bổ sung một phần dung dịch NaOH 50% khi cần. Khi phản ứng diễn tiến, hỗn hợp gel và nước (100g) được bổ sung để pha loãng hỗn hợp. Nhiệt độ được gia tăng đến 95°C và giữ trong thời gian 4 giờ. Phân tích bằng ¹H NMR thể hiện quá trình chuyển hóa hoàn toàn thành DMAPA betain C16-13. NaCl: 4,44%; độ ẩm: 55,5%; amin tự do bậc ba: 0,70%.

C16-14: Amit DMA C16



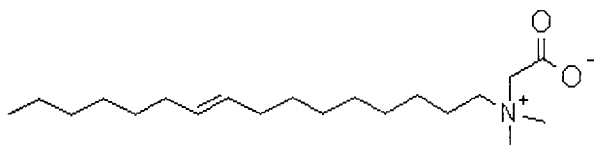
Metyl este C16-0 (502g, 1,8mol) được nạp vào bình được lắp thanh khuấy cơ học, ống đo nhiệt, dụng cụ đo chân không và nhánh chưng cất. Nguyên liệu này được gia nhiệt đến 50°C và chân không toàn phần được áp dụng trong thời gian 30 phút để làm khô và khử khí hệ thống này. Bình được nạp ngược bằng nitơ và natri metoxit (dung dịch trong metanol 30%, 20g) được nạp qua bơm tiêm. Hỗn hợp được khuấy trong thời gian 5 phút và sau đó áp suất được giảm xuống xấp xỉ -84kPa (-25" Hg). Bình được bịt kín theo chế độ chân không tĩnh và bắt đầu bổ sung dimetyl-amin (DMA) qua lớp dưới bề mặt của ống nhúng. Khi áp suất trong bình tương đương nhau, nhánh chưng cất được nối với xi-phông/máy sục khí chứa nước và nạp tiếp tục dưới áp suất khí quyển, điều chỉnh tốc độ bổ sung để làm giảm xuống mức tối thiểu bọt khí (được thể hiện bằng việc tạo bọt khí trong thiết bị rửa khí). Khi lượng dư nhỏ DMA được nạp, bình được khuấy trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 60°C trong môi trường nitơ. Phân tích ^1H NMR thể hiện sự tiêu thụ hoàn toàn metyl este, và hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 65°C và loại bỏ chân không để loại bỏ DMA và MeOH dư. Khi kết thúc cất phần nhẹ, bình được nạp ngược bằng nitơ. HCl đậm đặc được bổ sung từng phần cho đến khi dải đo độ pH bị ướt thể hiện pH hiển thị độ axit nhẹ. Sau khi khuấy trong thời gian 15 phút, hỗn hợp đã trung hoà được rửa bằng nước (3 lần, mỗi lần 200mL), bổ sung NaCl 20% khi cần để tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách pha. Sản phẩm đã rửa này được gia nhiệt đến 65°C và chân không được áp dụng từ từ để loại bỏ nước. Khi kết thúc cất phần nhẹ, bình được nạp ngược bằng nitơ và sản phẩm được cất phần nhẹ được lọc qua nút silicagel trên vật liệu thủy tinh để loại bỏ kết tủa mịn. Sản phẩm vẫn đục, và nó được hòa tan với etyl axetat và lại được lọc qua tấm đất tảo silic, tạo ra chất lỏng màu vàng sáng. Các chất dễ bay hơi được loại bỏ qua thiết bị làm bay hơi kiểu quay, sau đó trong môi trường có độ chân không cao, tạo ra dimetylamit C16-14 ở dạng dầu màu vàng nhạt (509,4g; hiệu suất 96,8%). Phân tích ^1H NMR là đồng nhất với cấu trúc đích và thể hiện còn lại 0,8% metyl este. Phân tích tiếp tục thể hiện: độ ẩm: 0,04%; giá trị iot: 89,3g I₂/100g mẫu.

C16-15: Amin C16

Amit C16-14 (358,8g) được bổ sung từ từ trong thời gian 3 giờ vào huyền phù đặc THF đang khuấy chứa LiAlH₄ (37,5g) trong môi trường nitơ trong khi duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 11°C đến 15°C. Hỗn hợp ấm lên đến xấp xỉ 20°C và

khuấy 2 giờ. Hỗn hợp được làm lạnh trong bể nước đá, và nước (37,5g) được bổ sung một cách cẩn thận, tiếp đó là dung dịch nước NaOH 15% (37,5g) và sau đó thêm nước (112,5g) được bổ sung. Hỗn hợp ấm lên đến nhiệt độ trong phòng và khuấy trong thời gian 1 giờ. Hỗn hợp được lọc, và bánh lọc được rửa bằng THF. Các phần lọc được kết hợp và cô. Anhydrit phtalic (20g) được bổ sung từng phần, và hỗn hợp được chưng cất chân không để tách C16-15. Phân tích ^1H NMR của sản phẩm thể hiện xấp xỉ 6,5% sản phẩm phụ rượu béo còn lại, và sản phẩm sau đó được xử lý bằng cách bổ sung phtalic anhydrit, và sau đó được chưng cất lại như nêu trên. Giá trị amin: 187,8mg KOH/g; giá trị iot: 94,4g I_2 /100g mẫu; % độ ẩm: 0,02%. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 5,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 4,9 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 3,7 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

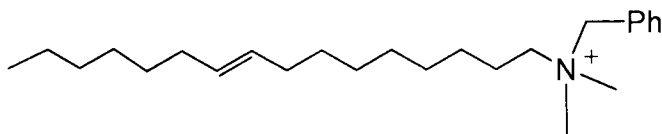
C16-16: Betain C16



Bình thót cổ đáy tròn được lắp máy khuấy cơ học, ống đo nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, áo nhiệt, và dụng cụ đo độ pH được nạp amin C16-15 (123,2g), nước (200g), và natri monocloaxetat (64,6g). Hỗn hợp phản ứng dạng sữa được gia nhiệt đến 80°C trong thời gian 1 giờ, duy trì độ pH trong khoảng từ 7 đến 10 bằng cách bổ sung dung dịch nước NaOH 50%. Hỗn hợp phản ứng sau đó được gia nhiệt đến 95°C ; sau khi bổ sung 1 giờ, hỗn hợp trở nên trong suốt và bắt đầu đặc. Một lượng nước nữa (50g) được bổ sung và NaOH được bổ sung vào để duy trì độ pH trong khoảng từ 7 đến 8. Sau tổng thời gian 4 giờ ở nhiệt độ 95°C , hỗn hợp phản ứng được để nguội. ^1H NMR (mẫu được làm khô, được hòa tan trong MeOD) thể hiện sự tiêu thụ hoàn toàn của natri monocloaxetat và 75% chuyển hóa amin thành amoni bậc bốn. Hỗn hợp phản ứng lại được gia nhiệt đến 95°C và một lượng natri monocloaxetat nữa (6g) lại được bổ sung. Độ pH được duy trì trong khoảng 7 đến 8 bằng cách bổ sung dung dịch nước NaOH 50%. Sau 1,5 giờ, ^1H NMR thể hiện mức chuyển hóa amin là 85% và dấu vết của cloaxetat lắng cặn. Nước (50mL) và natri monocloaxetat (7,2g) được bổ sung vào hỗn hợp đặc. Sau 1 giờ, NMR thể hiện mức chuyển hóa amin là 92%. Natri monocloaxetat (1,9g) lại được bổ sung thêm. Sau 1 giờ, mức chuyển hóa là 95,6%. Độ pH được điều chỉnh đến 7,6 bằng dung dịch NaOH, và hỗn hợp được gia nhiệt trong thời gian 4 giờ

ở nhiệt độ 95°C. Tại điểm này, ^1H NMR thể hiện mức chuyển hóa amin là 98,2%. Hỗn hợp được làm nguội đến 60°C và sản phẩm betain đặc có màu sáng, C16-16, được phân tích: độ ẩm: 60,0%; amin tự do bậc ba: 0,024 meq/g; NaCl: 7,19%.

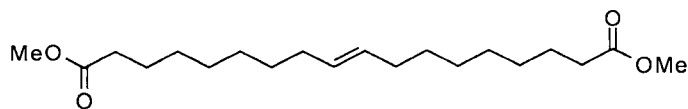
C16-17: Amin Benzyl Quat C16



Amin C16-15 (70,0g) được nạp vào bình thót cổ được lắp ống đo nhiệt, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, máy khuấy cơ học, phễu nạp, và cổng nạp nitơ. Metanol (25,2g) được bổ sung trong khi khuấy, và dung dịch được gia nhiệt đến 65°C. Benzyl clorua (30,3g) được bổ sung từng giọt trong thời gian khoảng 45 phút, cho phép nhiệt độ bên trong tăng lên đến khoảng 72°C. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh đến 80°C, giữ trong thời gian 4 giờ, sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng và để qua đêm trong môi trường nitơ. Khi nguội, hỗn hợp phản ứng tạo gel, và metanol (5g) được bổ sung thêm. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 50°C. Phân tích bằng NMR thể hiện không có benzyl clorua dư, nhưng thể hiện lượng nhỏ amin tự do bậc ba. Benzyl clorua (0,94g) được bổ sung thêm và hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 4 giờ. Phân tích bằng ^1H NMR xác nhận phản ứng đã hoàn tất. Hỗn hợp được làm nguội và benzyl quat, C16-17, được phân tích: độ ẩm: 2,83%; amin bậc ba tự do: 0,0015 meq/g; các thành phần hoạt tính alkyl bậc bốn = 2,28 meq/g.

Tổng hợp nguyên liệu:

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

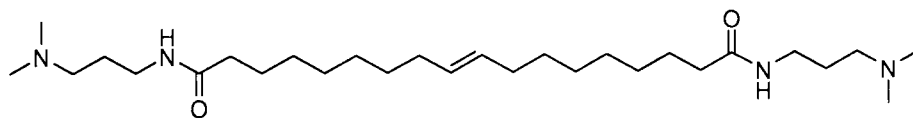


Tám mẫu methyl 9-dodexenoat (10,6g mỗi mẫu, xem bảng 2) được làm nóng tới 50°C và khử khí bằng argon trong thời gian 30 phút. Chất xúc tác chuyển vị ([1,3-bis-(2,4,6-trimetylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dicloruteni(3-metyl-2-butenyliden)-(tricyclohexylphosphin), sản phẩm của Materia) được bổ sung vào methyl 9-dodexenoat (lượng được chỉ định trong bảng 2) và chân không được áp dụng để tạo thành áp suất < 133Pa (1mmHg). Hỗn hợp phản ứng cho phép tự chuyển vị trong thời gian báo cáo.

Phân tích bằng kiểm tra sắc ký khí thể hiện dimetyl 9-octadecen-1,18-dioat được tạo ra được báo cáo trong bảng 2. “Mix-0” là hỗn hợp chất đồng phân 80:20 *trans*-/*cis*- thu được từ hỗn hợp phản ứng. Sự kết tinh tạo ra tất cả nguyên liệu là chất đồng phân *trans*-, “C18-0.”

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

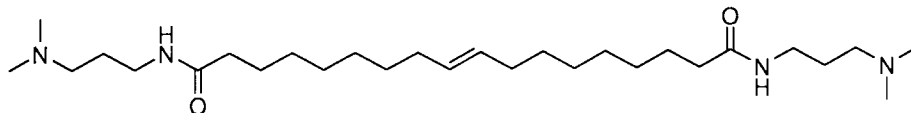
C18-26: DiMAPA Amit C18 (100% *trans*-)



Dimetyl este C18-0 (545,6g), DMAPA (343,3), và dung dịch natri metoxit (1,1% trọng lượng NaOMe dựa trên metyl este) được kết hợp, được gia nhiệt từ từ đến 150°C, và giữ trong thời gian 10,5 giờ. DMAPA (100mL) được bổ sung thêm, và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 160°C trong thời gian 4 giờ, sau đó được khuấy qua đêm ở nhiệt độ 125°C. 30% natri metoxit trong MeOH (10g) được bổ sung thêm, và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 155°C đến 160°C trong thời gian 4 giờ. DMAPA (50mL) được bổ sung thêm, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 180°C trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C đến 120°C, HCl đậm đặc được bổ sung, và thành phần bên trong bình được khuấy mạnh trong thời gian 15 phút. Áo nhiệt được loại bỏ, và khi nhiệt độ đạt 90°C, nước đã khử ion được bổ sung để nghiền sản phẩm. Sản phẩm dạng bột nhão này được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và lọc. Các thành phần rắn được rửa nhiều lần bằng nước. Sản phẩm diamit, C18-26, được phân tích: nhiệt độ tan chảy: 97-101°C; giá trị amin: 230,4mg KOH/g; DMAPA tự do: 0,08%; độ

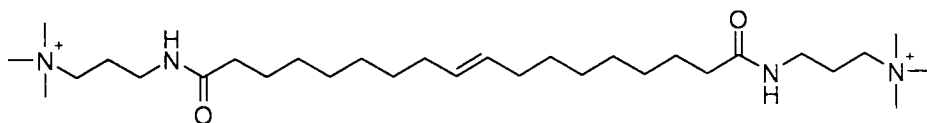
âm: 0,08%; amin chuẩn độ: 98,95%. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 5,35 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 3,3 ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 2,2 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

MIX-26: DiDMPA Amit C18 (80% *trans*, 20% *cis*)



Dimetyl este C18-0 (824,3g), DMAPA (519,5g), và dung dịch natri metoxit (2,4% trọng lượng NaOMe dựa trên metyl este) được gia nhiệt từ từ đến 140°C và giữ trong vài giờ. Việc sục nitơ lớp dưới bề mặt được sử dụng ở giai đoạn cuối để tạo điều kiện thuận lợi loại bỏ metanol. Nhiệt độ được giảm đến 100°C , và thành phần bên trong bình được rút chân không. Dung dịch thu được từ nước đã khử ion (1,0 L) và H_2SO_4 50% (11g) được bổ sung từ từ vào sản phẩm phản ứng đã tan chảy. Hỗn hợp các thành phần rắn lạnh, và nhão được tách bằng cách lọc. Các thành phần rắn được rửa bằng nước đã khử ion, và phần dịch lọc được chiết bằng clorofom (2 x 250mL). Các phần chiết clorofom được cô, và dầu màu vàng thu được được nhận diện là sản phẩm được làm giàu *cis* bằng ^1H NMR. Dầu màu vàng được hòa tan lại trong CHCl_3 , lọc qua silic oxit, và kết hợp với các thành phần rắn dạng bột nhão. CHCl_3 (100mL) được bổ sung thêm vào thành phần bên trong bình, và hỗn hợp được cuộn xoay trên thiết bị làm bay hơi quay ở nhiệt độ 70°C cho đến khi đồng nhất. Chân không được áp dụng, và CHCl_3 được loại bỏ, tiếp đó là nước. Quy trình làm bay hơi được dừng lại khi sản phẩm duy trì dạng rắn ở 98°C . Sản phẩm đã làm lạnh, Mix-26, được phân tích: giá trị amin: 229,1mg KOH/g mẫu; DMAPA tự do: 0,08%; độ âm: 0,09%; tổng tính kiềm: 4,08 meq/g. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm) = 5,3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 3,25 ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 2,2 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm) = 130 (*trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$); 129,5 (*cis*, $-\text{CH}=\text{CH}-$). Tỷ lệ sản phẩm: 79,3% *trans*, 20,7% *cis*.

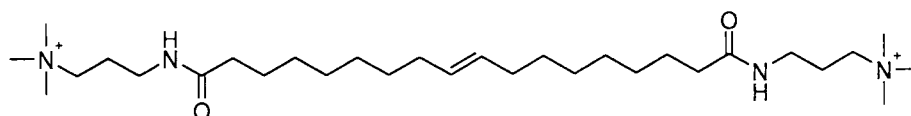
C18-27: DiDMPA diquat C18 (100% *trans*)



Bình thót cổ được lắp công nạp nitơ được nạp diamit C18-26 (83,0g) và rượu isopropyllic (68,8g), và hỗn hợp được làm nóng đến 70°C . IPA (49,11g) được bổ sung thêm để tạo ra dung dịch đồng nhất. Dimetyl sulfat (92,0g) được bổ sung. Bình thót cổ

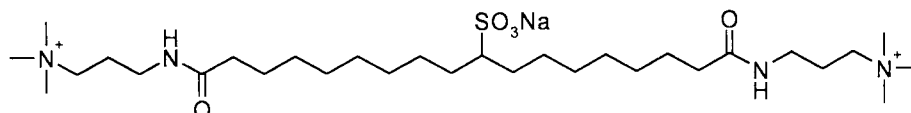
ngoài được làm nguội trong không khí và tốc độ bổ sung được điều chỉnh để giữ nhiệt độ phản ứng ở khoảng 70°C. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ, sau đó ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 3 giờ. Sản phẩm diquat thu được, C18-27, được phân tích: giá trị iot: 14,52; độ pH: 7,72 (1% trong 9:1 IPA/nước); IPA: 28,1% trọng lượng; amin tự do: 0,055% trọng lượng; độ ẩm: 0,48% trọng lượng; các thành phần hoạt tính (alkyl quat): 73,0% trọng lượng.

MIX-27: C18 DiDMAPA diquat (80:20 *trans/cis*)



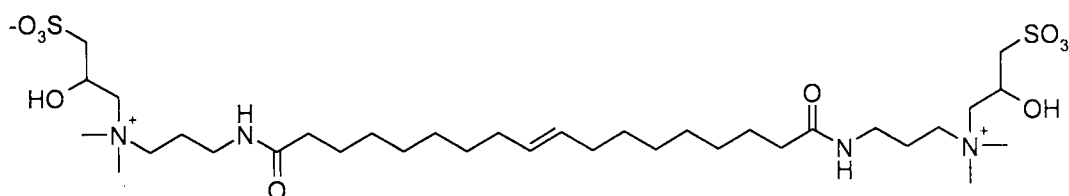
Bình thốt cổ được lắp thiết bị ngưng tụ và cổng nạp nitơ được nạp diamit Mix-26 (157,3g), được làm nóng tới 80°C. Dimetyl sulfat (68,38g) được bổ sung từng giọt. Nhiệt độ phản ứng được tăng lên 85°C và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 2 giờ. Rượu isopropylic (23,45g) được bổ sung, và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm diquat, Mix-27, được phân tích: IPA: 7,72% trọng lượng; độ pH: 8,41 (1% trong 9:1 IPA/nước); giá trị iot: 56,76; amin bậc ba: 0,020 meq/g; độ ẩm: 1,7% trọng lượng; các thành phần hoạt tính bậc bốn: 91,2% trọng lượng.

C18-28: C18 DiDMAPA diquat Sulfonat (100% *trans*)



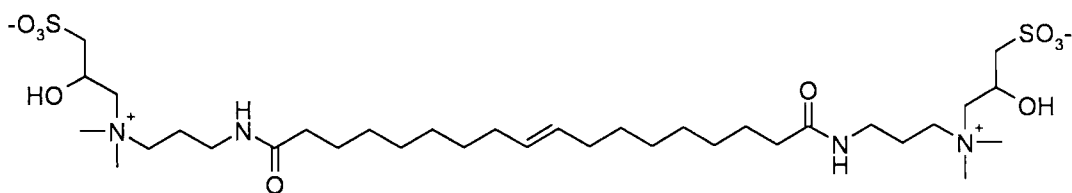
Diquat C18-27 (216,5g), Na₂S₂O₅ (42,75g), nước (400,5g), và t-butylperoxybenzoat (0,44g) được kết hợp và gia nhiệt trong khi khuấy ở 75°C trong 18 giờ. ¹H NMR thể hiện mức chuyển hóa là 96%. Rượu isopropylic (từ nguyên liệu ban đầu C18-27) được cất phần nhẹ. Quat sulfonat, C18-28, được phân tích: độ ẩm: 60,7%; Na₂SO₄: 2,85%; sulfite tự do: 1,48%.

C18-31: Disulfobetain C18 (100% *trans*)



Bình thót cổ được thổi nitơ được nạp natri metabisulfit (42,3g) và nước (190g), và hỗn hợp được làm nóng đến 40°C. Dung dịch natri hydroxit (0,6g dung dịch 50%) được bổ sung. Hỗn hợp được khuấy thêm một lúc, và epichlorhydrin (40,4g) được bổ sung từng giọt trong thời gian 1 giờ. Hỗn hợp được cho tỏa nhiệt đến 60°C. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 0,5 giờ, và NaOH 50% (0,6g) được bổ sung thêm. Sau khi khuấy trong thời gian ngắn, diamit C18-26 (100g) được bổ sung trong một phần. Việc tỏa nhiệt tiếp theo làm ấm hỗn hợp đến 80°C. Nhiệt độ được giữ ở 80°C và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 3,5 giờ. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8,2 đến 8,6 bằng NaOH 50%. Sau 3,5 giờ, mức NaCl chứa bên trong hỗn hợp là 6,75%. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 80°C. Sau 0,5 giờ, độ pH=8,1, và NaOH 50% (dung dịch) được sử dụng để làm tăng độ pH đến 9,1. Sau 1 giờ, mức NaCl duy trì ở 6,75% và phản ứng được cho là kết thúc. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và độ pH được điều chỉnh đến 7,94 bằng dung dịch H₂SO₄ 50%. Phân tích sulfobetain, C18-31, thể hiện: NaCl: 6,83% trọng lượng; độ ẩm: 51,0%; các thành phần rắn: 49,0%; các thành phần hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 42,2%. Phân tích ¹H NMR của phần phân ước được làm khô của hỗn hợp sản phẩm xác nhận cấu trúc đã đề xuất.

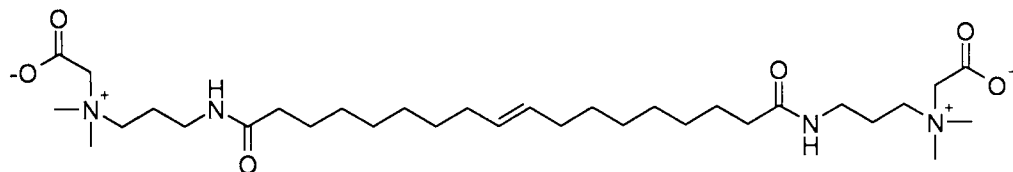
MIX-31: Disulfobetain C18 (80:20 *trans/cis*)



Quy trình được sử dụng để điều chế C18-31 thường được thực hiện với diamit Mix-26 (96g), natri metabisulfit (40,7g), nước (175g), dung dịch NaOH 50% (hai phần 0,5g), và epichlorhydrin (38,8g). Nhiệt độ được giữ ở 75°C và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 3 giờ. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8,3 đến 8,7 bằng NaOH 50%. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 75°C. Sau 0,5 giờ, độ pH bằng 8,2, và NaOH 50% (dung dịch) được sử dụng để làm tăng độ pH đến 8,8. Hỗn hợp được khuấy thêm 4,5 giờ ở 75°C. Mức NaCl là 6,81% và phản ứng được cho là kết thúc. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và độ pH được điều chỉnh đến 8,0 bằng dung dịch H₂SO₄ 50%. Phân tích sulfobetain, Mix-31, thể hiện: NaCl: 6,94% trọng lượng; độ ẩm: 48,9%; các thành

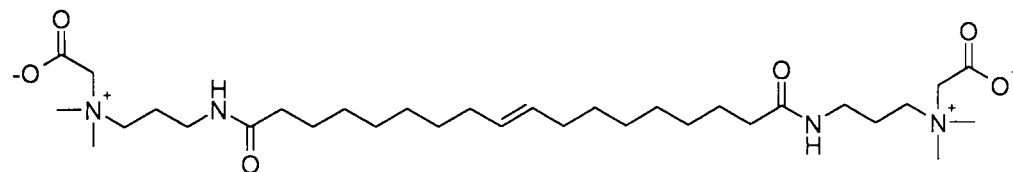
phần rắn: 51,1%; các thành phần hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 44,1%. Phân tích ^1H NMR phần phân ước được làm khô của hỗn hợp sản phẩm xác nhận cấu trúc đã đề xuất.

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



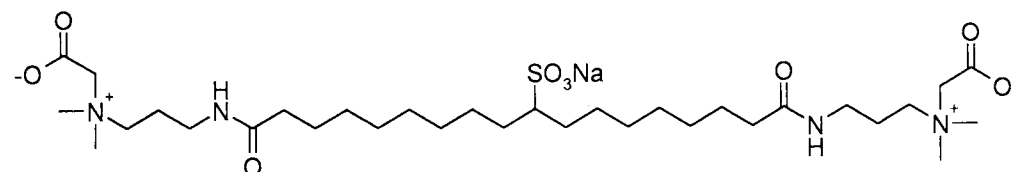
Diamit C18-26 (224,0g) được nạp vào bình thốt cổ, tiếp đó là nước (614,3g) và natri monocloaxetat (106g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 100°C và độ pH được duy trì trong khoảng 7-9 bằng cách bổ sung NaOH 50%. Sau 3 giờ, chuẩn độ thể hiện có 0,038% amin tự do và 5,68% NaCl. Hỗn hợp được làm nguội, được trung hoà tới độ pH ~ 8 bằng H_2SO_4 50%, và phân tích: độ ẩm: 65,4%; NaCl: 5,68%; amin tự do: 1,4 meq/g. ^1H NMR ($\text{d}_4\text{-MeOH}$), δ : 5,25(-CH=CH-); 3,7 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-); 3,05 (-C(O)-CH₂-N⁺(CH₃)₂-).

MIX-32: Dibetain C18 (80:20 *trans/cis*)



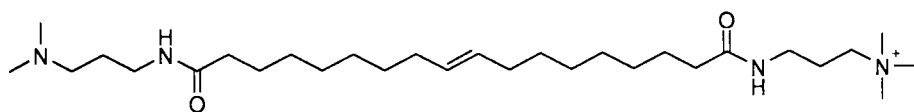
Diamit Mix-26 (128,17g) được nạp vào bình thốt cổ, tiếp đó là nước (282,0g) và natri monocloaxetat (62,8g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 100°C và độ pH được duy trì trong khoảng từ 7 đến 9 bằng cách bổ sung NaOH 50%. Sau vài giờ, chuẩn độ thể hiện 6,53% NaCl tự do. Hỗn hợp được làm nguội, được trung hoà tới độ pH ~ 8 bằng H_2SO_4 50%, và phân tích: độ ẩm: 59,7%; NaCl: 6,68%; amin tự do: 0,031 meq/g.

C18-33: Dibetain sulfonat C18 (100% *trans*)



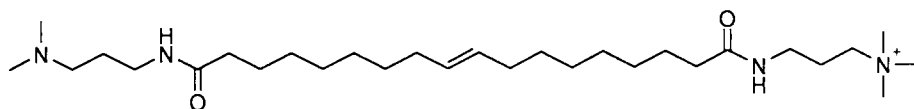
Dibetain C18-32 (447,7g 32% hoạt tính), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (23,45g), nước (197g), Na_2SO_3 (0,78g), và t-butylperoxybenzoat (0,24g) được kết hợp và khuấy ở 80°C trong 17,5 giờ trong khi điều chỉnh độ pH thành khoảng 6 đồng thời bổ sung định kỳ NaOH. ^1H NMR thể hiện sự chuyển hóa 70%. Nước (100mL) và chất xúc tác được bổ sung thêm và tiếp tục làm nóng trong 5,5 giờ, sau đó để qua đêm. ^1H NMR thể hiện sự chuyển hóa thành sulfonat hoàn thành 82%. Sulfonat, C18-33, được phân tích: độ ẩm: 68,8%; Na_2SO_4 : 1,70%; NaCl: 4,18%; sulfit (bằng dải thử): 200-400mg sulfit/L.

C18-34: DiDMPA MonoQuat C18 (100% *trans*)



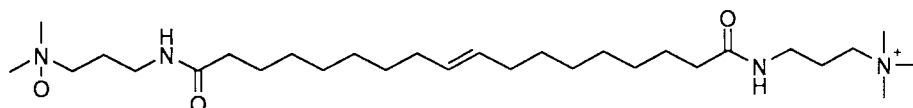
Bình thót cổ đáy tròn được nạp diamin C18-26 (225,8g), được sục nitơ và gia nhiệt đến 70°C. Rượu isopropylic (105,26g) được bổ sung. Dimetyl sulfat (DMS) (58,8g) sau đó được bổ sung từ từ qua phễu nạp sao cho nhiệt độ được duy trì khoảng 70°C. Sau khi bổ sung DMS kết thúc, hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ và sau đó ở 85°C trong thời gian 1 giờ. Amin tự do (bởi PAT): 1,199 meq/g. Theo lý thuyết giá trị PAT mong đợi trong chuyển đổi bậc bốn 50% của amin bậc ba hiện có là 1,196 meq/g.

MIX-34: DiDMPA MonoQuat C18 (80:20 *trans/cis*)



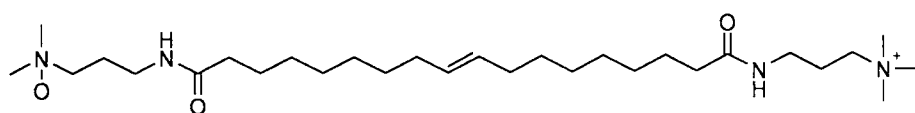
Quy trình được sử dụng để điều chế C18-34 thường được thực hiện bằng diamin Mix-26 (241,6g), rượu isopropylic (98,4g), và dimetyl sulfat (60g). Sau khi quá trình bổ sung DMS kết thúc, phản ứng được giữ ở 70°C trong thời gian 3 giờ và sau đó ở 85°C trong thời gian 3 giờ. Chuẩn độ axit perchloric thể hiện có 1,317 meq/g amin tự do. Phân tích ^1H NMR (CD_3OD) thể hiện 49% amin tự do và 51% amin bậc bốn, dựa trên việc tích hợp các tín hiệu nhóm methyl lần lượt ở 2,25 và 3,11 ppm.

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



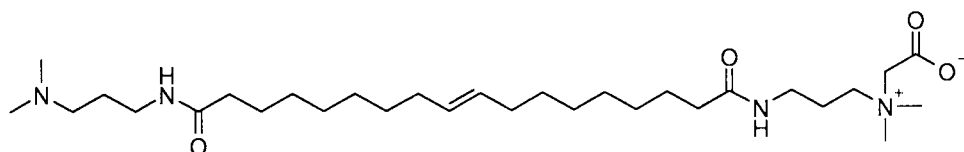
Amin monoquat C18-34 (75% các thành phần rắn, 192,3g), nước đã khử ion (205,0g), và Hamp-Ex 80 (0,5g) được nạp vào bình thót cổ đáy tròn. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C, điều chỉnh pH thành >8 bằng axit xitric. Nước H₂O₂ (35%, 22,86g) được bổ sung từng giọt, duy trì nhiệt độ dưới 70°C. Sau khi việc bổ sung peroxit kết thúc, hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 70°C trong 20 giờ. ¹H NMR thể hiện sự chuyển hóa hoàn toàn amin bậc ba thành amin oxit. Hỗn hợp được làm nguội đến 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%.

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



Mix-34 (186,9g) được hòa tan trong nước đã khử ion (200g) và cất phần nhẹ rượu isopropyllic ở nhiệt độ 75°C. Phần cô (321,6g) được chuyển sang bình thót cổ 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 nằm trong khoảng từ 8 đến 9. Nước H₂O₂ (35%, 18,23g) sau đó được bổ sung từng giọt, duy trì nhiệt độ dưới 70°C. Sau khi việc bổ sung peroxit kết thúc, hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 16 giờ. Nước được khử ion (75g) được bổ sung. Hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích ¹H NMR thể hiện đồng nhất với cấu trúc đã đề xuất cho amin oxit quat Mix-35 và thể hiện không phát hiện thấy amin tự do. Các phân tích khác thể hiện: peroxit tự do: 0,002%; nước: 59,2%.

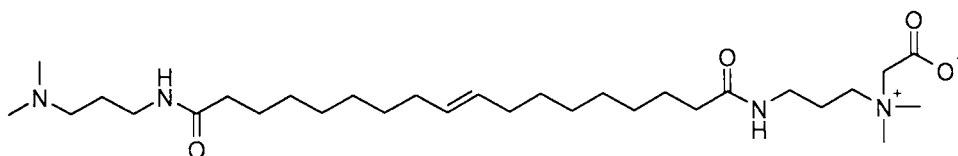
C18-36: DiDMPA MonoBetain C18 (100% *trans*)



Amidoamin C18-26 (348g) và nước đã khử ion (500g) được nạp vào bình thót cổ 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 theo từng giọt vào dung dịch amidoamin trong thời gian 1 giờ. Sau khi quá trình bổ sung kết thúc, hỗn hợp được gia nhiệt đến 85°C trong thời gian 3 giờ và sau

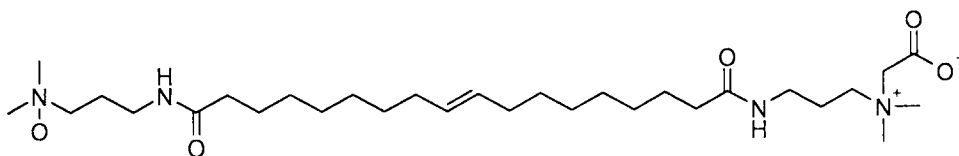
đó 95°C trong thời gian 0,5 giờ. Hỗn hợp sau đó được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích bằng cách chuẩn độ bạc nitrat thể hiện 3,49% NaCl. SMCA (1,5g) được bổ sung thêm và hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 95°C trong thời gian 6 giờ. Sau 6 giờ, NaCl chứa bên trong là 3,53%. Phân tích ^1H NMR của phần phân ước được làm khô của sản phẩm thể hiện 45,7% amin tự do và 54,3% amin bậc bốn, dựa trên sự tích hợp lần lượt của các tín hiệu nhóm methyl ở 2,28 và 3,22ppm.

MIX-36: DiDMAPA MonoBetain C18 (80:20 *trans/cis*)



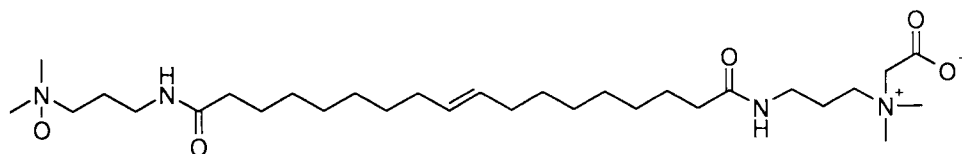
Quy trình được sử dụng để điều chế C18-36 thường được thực hiện với amidoamin Mix-26 (224,5g), nước đã khử ion (322g), axit xitric (1,5g), và nước natri monocloaxetat (57g SMCA trong 200g nước DI). Sau khi kết thúc việc bổ sung SMCA, hỗn hợp được gia nhiệt đến 90°C trong thời gian 2 giờ. SMCA (3,5g) được bổ sung thêm và hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 90°C trong thời gian 2 giờ. NaCl chứa bên trong: 3,82%. Phân tích ^1H NMR của phần phân ước được làm khô thể hiện amin tự do 44% và amin bậc bốn 56%.

C18-37: DiDMAPA Betain AO C18 (100% *trans*)



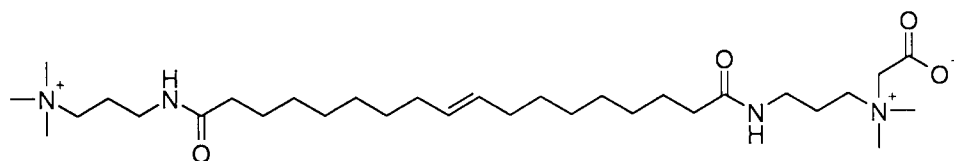
Monobetain đã tan chảy C18-36 (35% các thành phần rắn, 415,2g) được nạp vào bình thót cổ và gia nhiệt đến 70°C. Nước H_2O_2 (35%, 23,6g) được bổ sung từng giọt trong thời gian 0,5 giờ, duy trì nhiệt độ phản ứng dưới đây 78°C. Sau khi việc bổ sung peroxit kết thúc, hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 9 giờ. ^1H NMR (CD_3OD) của phần phân ước được làm khô thể hiện monobetain được chuyển đổi hoàn toàn thành amin oxit mong muốn. Bảng chứng thể hiện không xuất hiện đỉnh $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ tại 2,28ppm đối với amin và xuất hiện đỉnh tại 3,15ppm đối với amin oxit $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

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



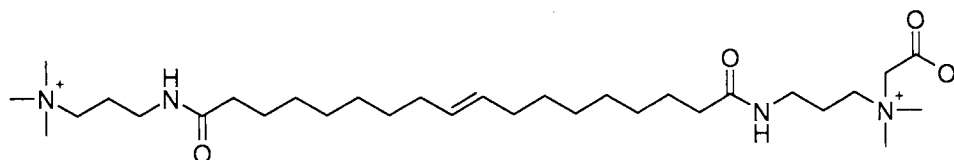
Monobetain Mix-36 (35% các thành phần rắn, 470g) được nạp vào bình thót cổ và gia nhiệt đến 60°C. Nước H₂O₂ (35%, 27,6g) được bổ sung từng giọt trong thời gian 0,5 giờ, duy trì ở nhiệt độ 70°C. Sau khi việc bổ sung kết thúc, hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ. Một lượng nhỏ của một phần monobetain được làm khô (Mix-36) được bổ sung để tạo phản ứng với peroxit dư thừa. Hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 5 giờ. Peroxit tự do được đo bằng chuẩn độ: 0,18%. ¹H NMR (CD₃OD) của phân phân ước được làm khô thể hiện monobetain chuyển đổi hoàn toàn thành sản phẩm amin oxit. Tích hợp các đỉnh amin oxit và betain N(CH₃)₂ thể hiện: betain: 53,4% mol; amin oxit: 46,6% mol.

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



Bình thót cổ được thổi nitơ được nạp monobetain C18-36 (138,9g), rượu isopropyllic (40g), và etanol (42,5g). Hỗn hợp được làm nóng đến 70°C và dimetyl sulfat (21,77g) được bổ sung từng giọt. Hỗn hợp được làm nguội để duy trì nhiệt độ ~70°C. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 6 giờ, sau đó ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp được để nguội và cô. Nước được bổ sung để điều chỉnh các hàm lượng rắn thành ~50% trọng lượng. Phân tích sản phẩm, C18-38, thể hiện: độ pH: 7,59; NaCl: 1,09% trọng lượng; IPA: 0,49% trọng lượng; EtOH: 0,78% trọng lượng; độ ẩm: 48,9% trọng lượng.

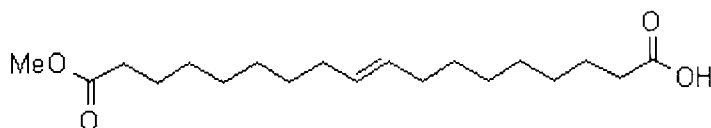
MIX-38: DiDMPA Betain Quat C18 (80:20 *trans/cis*)



Bình thót cổ được thổi nitơ được nạp monobetain Mix-36 (113,9g), rượu isopropyllic (66g), và etanol (30g). Hỗn hợp được làm nóng đến 70°C và dimetyl sulfat

(15,65g) được bổ sung từng giọt. Hỗn hợp được làm nguội để duy trì nhiệt độ $\sim 70^{\circ}\text{C}$. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ. Dimetyl sulfat bổ sung (0,96g) được bổ sung, và tiếp tục làm nóng ở 70°C trong thời gian 3 giờ, sau đó ở 85°C trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp được để nguội và cô. Nước (195g) được bổ sung vào khoảng 40% trọng lượng các thành phần rắn. Phân tích sản phẩm betain quat, Mix-38, thể hiện: độ pH: 8,35 (1% trong nước); độ ẩm: 47,7% trọng lượng; NaCl: 4,74% trọng lượng; natri sulfat: 0,3% trọng lượng. Dữ liệu ^1H NMR hỗ trợ cho cấu trúc đã đề xuất.

MIX-69: Este/Axit C18 (80:20 *trans/cis*)



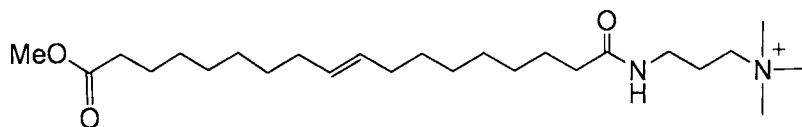
Một nửa axit/este Mix-69 được chuẩn bị từ Mix-0 este diaxit (được sử dụng ở dạng đã nhận được) như được mô tả trong Organic Syntheses: Col. Vol. IV (1963) 635. Do vậy, Mix-0 (1kg) được bổ sung vào metanol (~ 9 L) và hỗn hợp được khuấy cơ học. Trong bình riêng, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (274,4g) được hòa tan trong metanol (~ 4 L), và dung dịch được bổ sung từng phần trong thời gian 2 giờ vào dung dịch dieste được khuấy, dẫn đến sự tạo thành chất kết tủa trắng. Phần rắn được tách bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng metanol, và làm khô trong không khí. Phần rắn sau đó được chuyển vào bình phản ứng 12-L và tạo thành vữa trong ethyl axetat ($\sim 3,5$ L). Dung dịch nước HCL (32%, Aldrich, 1248,6g), được bổ sung từng phần một vào vữa 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 dung dịch nước được loại bỏ và thu được trong bình riêng. Các lớp dung dịch nước được kết hợp này 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 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, $\sim 70\%$). Phân tích sản phẩm (thực hiện các dẫn xuất hóa) bằng sắc ký khí thể hiện rằng nó chứa axit/este 94% và diaxit 6%. ^{13}C NMR định lượng thể hiện tỷ lệ đồng phân *trans:cis* là 86:14.

MIX-43: Este/DMAPA Amit C18 (80:20 *trans/cis*)

Mix-69 axit/este đã trộn được chuyển hóa thành axit clorua/este bằng cách cho phản ứng với lượng dư nhẹ của thionyl clorua (SOCl_2) trong dung dịch clorua metylen và sản phẩm được tách bằng cách loại bỏ dung môi và SOCl_2 dư thừa dưới áp suất giảm. Phân tích ^1H NMR của sản phẩm đã tách thể hiện chuyển hóa cơ bản về lượng thành axit clorua/este, và nguyên liệu được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

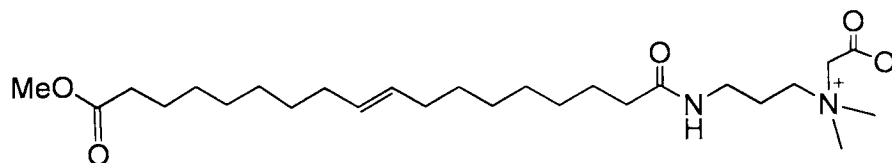
Bình phản ứng 3-L được lắp máy khuấy cơ học, cổng nạp nitơ, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp metylen clorua (200mL), DMAPA (172,1g), và pyridin (133,3g). Axit clorua/este được điều chế trước đó được bổ sung theo từng giọt vào dung dịch DMAPA-pyridin được khuấy. Trong khi bổ sung, nhiệt độ được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25 đến 40°C bằng cách làm nguội với bể nước đá nếu cần, và việc bổ sung được hoàn thành trong thời gian 1,5 giờ. Chất kết tủa được tạo thành, và sau khi khuấy qua đêm ở nhiệt độ trong phòng, hỗn hợp trở thành huyền phù đặc. Hỗn hợp được hòa tan bằng metylen clorua (500mL), và nước (500mL) được bổ sung, tạo ra dung dịch trong suốt đồng nhất. Việc bổ sung etyl axetat không làm tách pha. Tuy nhiên, việc bổ sung dung dịch NaCl bão hòa làm tách pha nước phía dưới chậm, mà được rút và bỏ đi. Cô đặc pha hữu cơ bằng cách làm bay hơi kiểu quay tạo ra dầu nhớt màu nâu. Phân tích ^1H NMR cho biết pyridin tự do và chỉ ra amin bậc ba đầu cuối của gốc DMAPA được proton hóa. Nguyên 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 nguyên liệu nguyên trạng) bằng dung dịch NaOH 50%, dẫn đến việc tạo thành chất kết tủa rắn. Hỗn hợp được lọc lần nữa và phần dịch lọc trong suốt được cô và sau đó làm khô trong môi trường có độ chân không cao. Khi nguội, nguyên liệu đóng rắn. Phân tích ^1H NMR là đồng nhất với cấu trúc đích và thể hiện sự có mặt của pyridin tự do. Sản phẩm được gia nhiệt đến 60°C, khuấy, và sục khí nitơ lớp dưới bề mặt dưới áp suất giảm trong thời gian 5 giờ, sau đó ở 105°C trong thời gian 30 phút. Sau khi cất phần nhẹ, phân tích ^1H NMR của sản phẩm thể hiện không có cặn pyridin.

MIX-44: Este DMAPA Quat C18 (80:20 *trans/cis*)



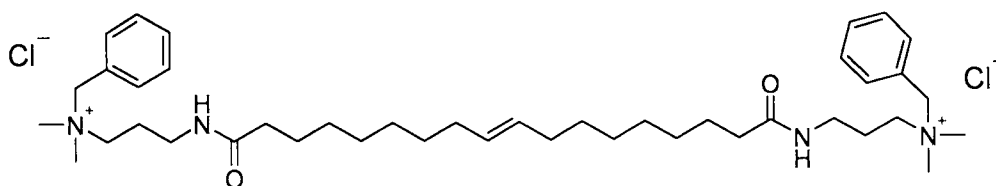
Este-amidoamin Mix-43 (162,7g) được nạp vào bình thót cổ được lắp khuấy cơ học, ống đo nhiệt, và cổng nạp nitơ. Isopropanol (IPA; 47,8g) được bổ sung, và hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C. Chuẩn độ axit perchloric của nguyên liệu ban đầu este/amit được sử dụng để tính toán lượng dimetylsulfat cần thiết (DMS). DMS (28,6g) được bổ sung từng giọt trong khi duy trì nhiệt độ phản ứng ở 70°C bằng cách làm nguội bên ngoài. Sau khi việc bổ sung DMS kết thúc, hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 3 giờ, sau đó trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 85°C. Chuẩn độ axit perchloric thể hiện gần như tiêu thụ hoàn toàn amin bậc ba. Sản phẩm quat, Mix-44, được làm nguội để tạo ra sáp rắn. Phân tích cận DMS dư qua thiết bị Drager thể hiện không còn chất này.

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



Bình thót cổ đáy tròn được lắp ống đo nhiệt, cổng nạp nitơ, và khuấy cơ học được nạp este-amidoamin Mix-43 (134,2g, 0,327mol). Nước (250mL) và natri monocloaxetat (38,9g, 0,334mol) được bổ sung. Hỗn hợp được làm nóng đến 70°C và sau xấp xỉ 1 giờ, hỗn hợp trở nên trong suốt. Trong khi diễn ra phản ứng, độ pH của hỗn hợp được duy trì ở ~8 bằng dung dịch NaOH 50%. Tiếp tục làm nóng trong thời gian 5 giờ ở nhiệt độ 70°C. Phổ ^1H NMR phù hợp với cấu trúc đã đề xuất và thể hiện không có amin bậc ba dư. Sản phẩm, este-betain Mix-48, được làm nguội và phân tích: nước: 59,9%; NaCl: 4,29%.

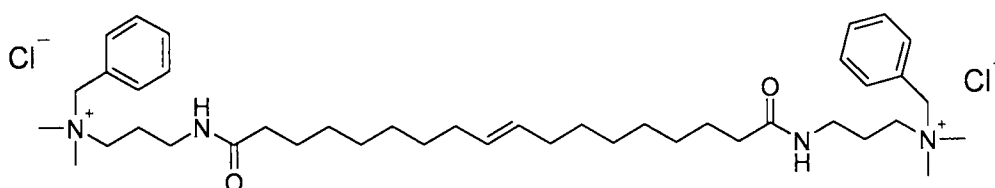
C18-65: DiDMAPA Quat benzyl C18 (100% *trans*)



Bis(amidoamin) C18-26 (100g) và metanol (67g) được nạp vào bình thót cổ được lắp ống đo nhiệt, khuấy cơ học, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, và cổng nạp nitơ. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 67°C và benzyl clorua (44g) được bổ sung từng giọt trong khi nhiệt độ được cho phép tăng lên 82°C. Trong khi nhiệt độ tăng, thiết bị ngưng tụ hồi

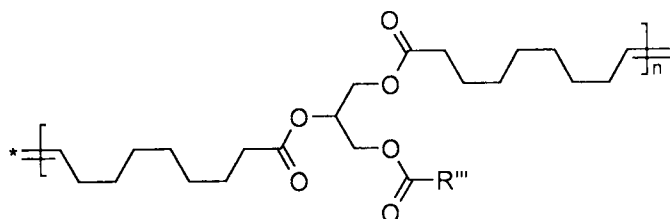
lưu được thay bằng chưng cất nhánh bên và hồi lưu metanol chưng cất từ hỗn hợp cho đến khi nhiệt độ đạt 82°C. Nhánh bên được thay bằng thiết bị ngưng tụ hồi lưu và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 82°C. Natri hydroxit (dung dịch 50%, 0,33g) được bổ sung, tiếp đó thêm benzyl clorua (9g), và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp được làm nguội đến 50°C và rót vào nước (67g). Sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch bis(quat benzyl) được phân tích: metanol: 16,4%; amin bậc ba tự do: không được phát hiện; nước: 26,8%; các thành phần hoạt tính quat: 58,7%. Phổ ^1H NMR là đồng nhất với cấu trúc đích.

MIX-65: DiDMPA Quat benzyl C18 (80:20 *trans/cis*)



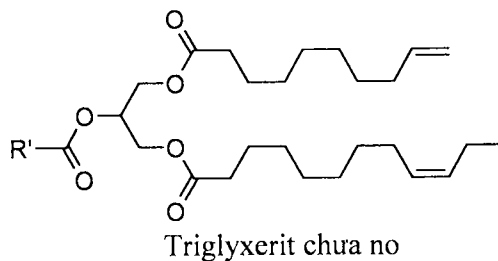
Bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, và bộ điều khiển nhiệt độ được nạp bis(amidoamin) C18-26 (118,4g) và metanol (44g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 67°C và benzyl clorua (50g) được bổ sung từng giọt. Tốc độ bổ sung được điều chỉnh để duy trì nhiệt độ dưới 95°C. Sau khi benzyl clorua được bổ sung, nhiệt độ được điều chỉnh đến 82°C và giữ trong thời gian 2 giờ. Metanol (21g) được bổ sung để làm giảm độ nhớt. Natri hydroxit (dung dịch 50%; 0,33g) được bổ sung, tiếp đó là thêm benzyl clorua (11,2g), và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. Phân tích ^1H NMR là đồng nhất với cấu trúc đích và không có cặn amin bậc ba. Benzyl quat nóng này được bổ sung vào nước đã khử ion (140g) cùng với việc khuấy kỹ, và hỗn hợp được để nguội. Phân tích bis(quat benzyl), Mix-65, thể hiện: MeOH: 10,8%; nước: 39,7%; amin tự do bậc ba: 0,027 meq/g; các thành phần hoạt tính quat: 49,1%.

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



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

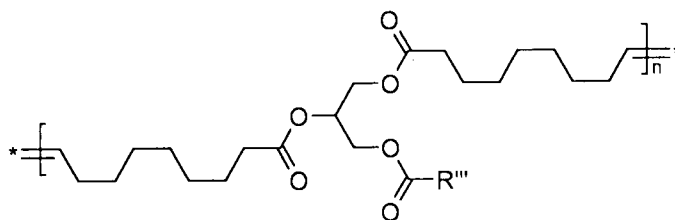
Triglyxerit được cải biến từ dầu đậu nành được chuyển vị chéo và 1-buten (“UTG-0”)



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

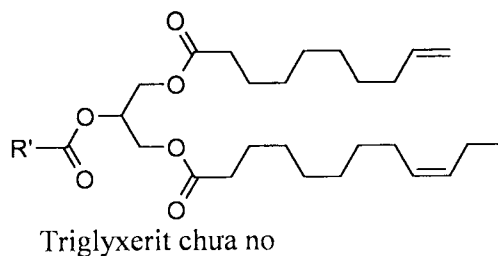
Các quy trình theo các ví dụ 1A và 1E được tiếp tục để tạo ra UTG-0 từ dầu đậu nành và 1-buten.

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



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

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



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

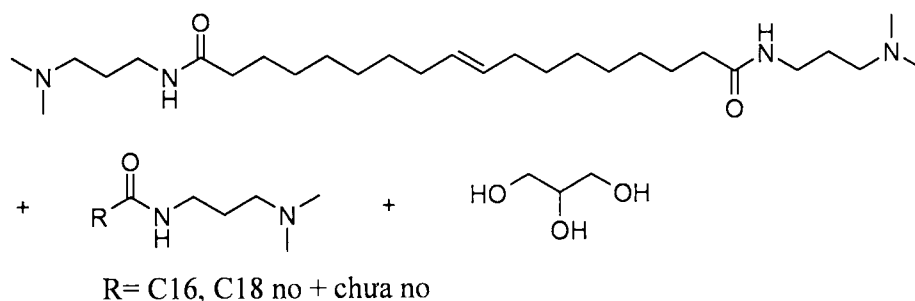
Quy trình được sử dụng để điều chế UTG-0 được tiếp tục, chỉ khác là dầu cọ được sử dụng thay vì dầu đậu nành.

Các dẫn xuất nguyên liệu ban đầu MTG-0

Bảng 3. Tóm tắt sản phẩm triglyxerit được cải biến				
	dầu đậu nành		Dầu cọ	
	MTG-0 tự chuyển vị	UTG-0 chuyển vị chéo	PMTG-0 tự chuyển vị	PUTG-0 chuyển vị chéo
DMAPA Betain	MTG-6	UTG-6	PMTG-6	PUTG-6
DMAPA Sulfobetain	MTG-11	UTG-11	PMTG-11	PUTG-11
DMAPA DMS Quat	MTG-13	UTG-13	PMTG-13	PUTG-13
DMAPA Quat benzyl	MTG-14	UTG-14	PMTG-14	PUTG-14
DMAPA=N,N-dimetyl-1,3-propandiamin				

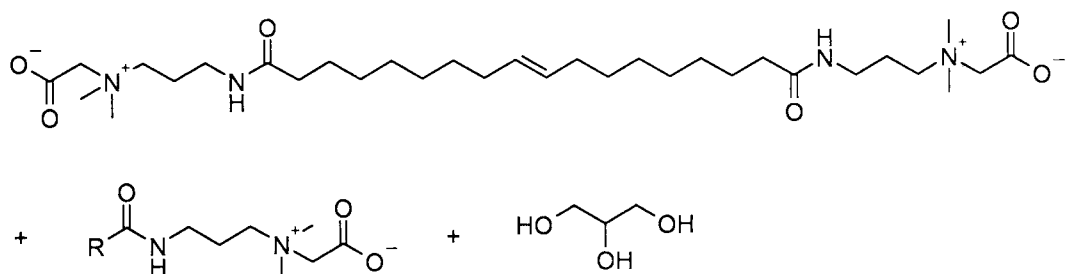
Quy trình chi tiết được thể hiện dưới đây để điều chế sản phẩm MTG và PUTG bắt đầu từ MTG-0 hoặc PUTG-0. Sản phẩm PMTG này có cấu trúc tương tự với sản phẩm MTG. Sản phẩm UTG có cấu trúc tương tự với sản phẩm PUTG.

MTG-5: Hỗn hợp amit MTG DMAPA



Bình thốt cổ đáy tròn được nạp MTG-0 (180g, giá trị xà phòng hóa = 226,5mg KOH/g, 0,73mol), và thành phần bên trong bình được gia nhiệt đến 50°C. Hỗn hợp được thổi nitơ trong thời gian 1 giờ và dimethylaminopropylamin (DMAPA, 78g, 0,76mol) 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, 4,00 kPa (30mmHg)), và sản phẩm được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng để tạo ra hỗn hợp amidoamin MTG-5. Giá trị amin: 172,9mg KOH/g (khối lượng mol: 324,45 g/mol). DMAPA tự do: 1,80%; giá trị iot: 71,9g I₂/100g mẫu.

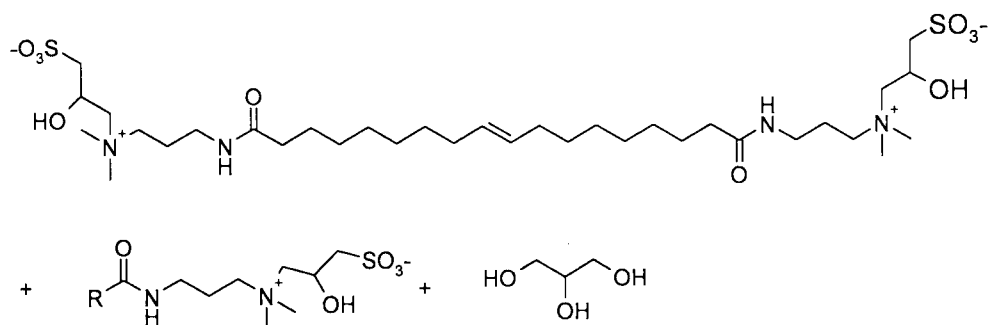
MTG-6: Hỗn hợp Betain MTG DMAPA



R= C16, C18 no + không no

Bình thốt cổ đáy tròn được nạp MTG-5 (107,8g, 0,32mol), natri monocloaxetat (SMCA, 38,4g, 0,33mol), và nước (237g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C trong thời gian 1 giờ, và hỗn hợp trở nên đồng nhất. Độ pH được duy trì nằm trong khoảng từ 8,5 đến 10 (được đo bằng dung dịch 10% trong IPA và/hoặc nước) sử dụng dung dịch NaOH 50%. Sau khi độ pH ổn định, hỗn hợp được gia nhiệt đến 100°C trong thời gian 14 giờ. Khi mức NaCl ổn định, phản ứng được cho là kết thúc. Sản phẩm được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng, và độ pH được điều chỉnh đến 8,5. Sản phẩm betain, MTG-6, là dung dịch trong suốt, đồng nhất. Mức NaCl chứa bên trong: 5,22%; các thành phần rắn: 39,4%; các thành phần hoạt tính betain: 34,2%.

MTG-11: Sulfobetain MTG DMAPA

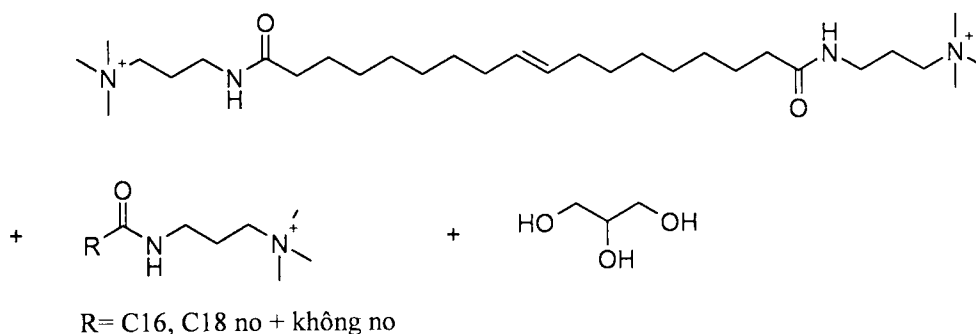


R= C16, C18 no + không no

Bình thốt cổ được thổi nitor được nạp natri metabisulfit (46,4g) và nước (250g), và hỗn hợp được làm nóng đến 40°C. Dung dịch NaOH (0,75g dung dịch 50%) được bổ sung và khuấy thêm một lúc. Epichlorhydrin (44,3g) được bổ sung từng giọt trong suốt 1 giờ cho phép hỗn hợp ấm lên tới 70°C. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 0,5 giờ và một lượng NaOH 50% nữa (0,75g) được bổ sung. Sau khi khuấy tích cực, MTG-5 (150g) được bổ sung một phần. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 80°C và khuấy trong thời gian 3 giờ. Độ pH được điều chỉnh theo cách thông thường trong khoảng từ 8,2 đến 10,3. Sau 3 giờ, hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong

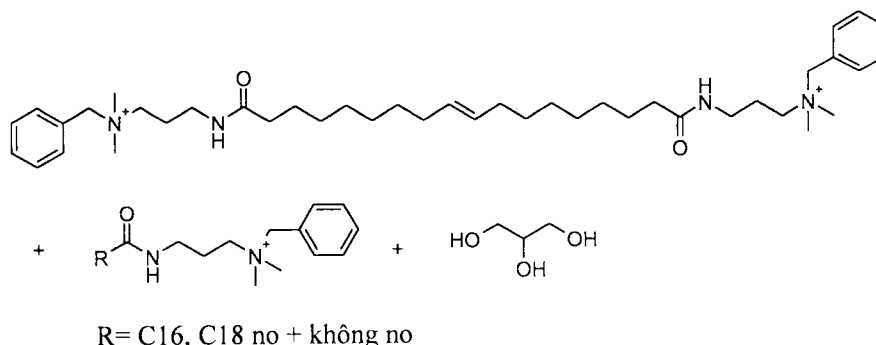
phòng. Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 80°C và khuấy trong thời gian 1 giờ. Với độ pH=10,35 và mức NaCl chứa bên trong là 6,81%, phản ứng được cho là kết thúc. Sản phẩm được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và độ pH được điều chỉnh đến 8,60 bằng dung dịch H₂SO₄ 50%. Phân tích sulfobetain, MTG-11, thể hiện: NaCl: 5,65% trọng lượng; độ ẩm: 49,7%; các thành phần rắn: 50,3%; các thành phần hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 44,7%. Phân tích ¹H NMR của phân phân ước được làm khô xác nhận cấu trúc đã đề xuất.

MTG-13: MTG DMAPA DMS Quat



Bình thót cổ được thổi nitor được nạp MTG-5 (159,9g) và thành phần bên trong bình được làm nóng tới 80°C. Dimetyl sulfat (56,86g) được bổ sung. Hỗn hợp được làm nóng đến 95°C, nhưng độ nhớt duy trì cao, nhiệt độ được giảm xuống 70°C và rượu isopropylic (25,5g) được bổ sung. Phản ứng khuấy trong thời gian 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% trọng lượng; quat hoạt tính: 1,80 meq/g.

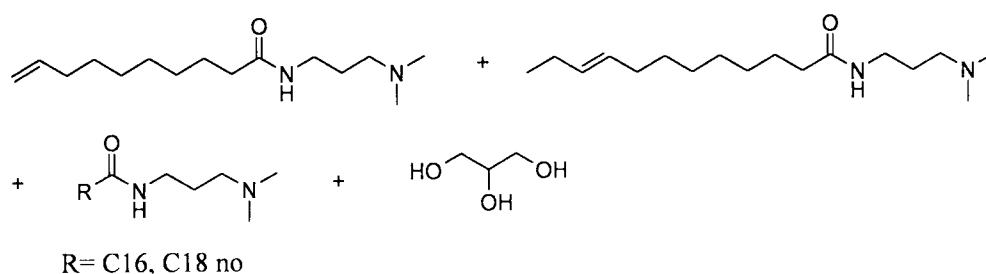
MTG-14: MTG DMAPA Quat benzyl



Bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, và ống đo nhiệt, được nạp MTG-5 (118,4g) và metanol (23g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 67°C và benzyl clorua (39,3g) được bổ sung từng giọt. Tốc độ bổ sung được điều chỉnh để

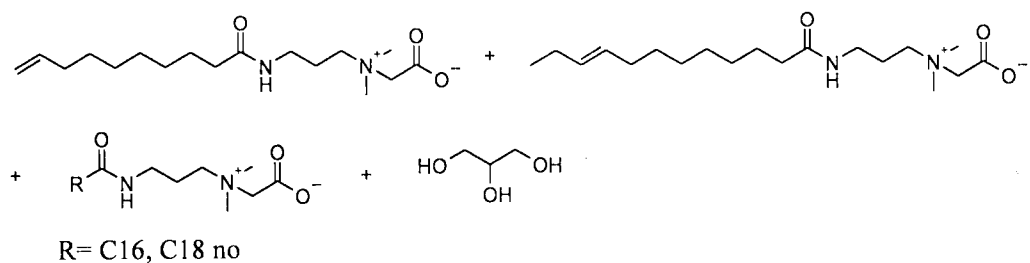
giữ nhiệt độ thấp hơn 95°C. Sau khi bổ sung, nhiệt độ được điều chỉnh đến 82°C và giữ trong thời gian 2 giờ. Dung dịch natri hydroxit (0,33g dung dịch 50%) được bổ sung, tiếp đó là thêm benzyl clorua (6,9g), và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. ¹H NMR thể hiện sản phẩm mong muốn. Benzyl quat nóng này được bổ sung vào nước (140g) và hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng trong khi khuấy. Sản phẩm quat benzyl, MTG-14 (300g), được phân tích: độ pH = 6,7 (1% trong IPA/nước 9:1); amin tự do: 0,011 meq/g; độ ẩm: 42,9% trọng lượng; quat hoạt tính: 1,06 meq/g; amin bậc ba: 0,023 meq/g.

PUTG-5: Hỗn hợp Amit PUTG DMAPA



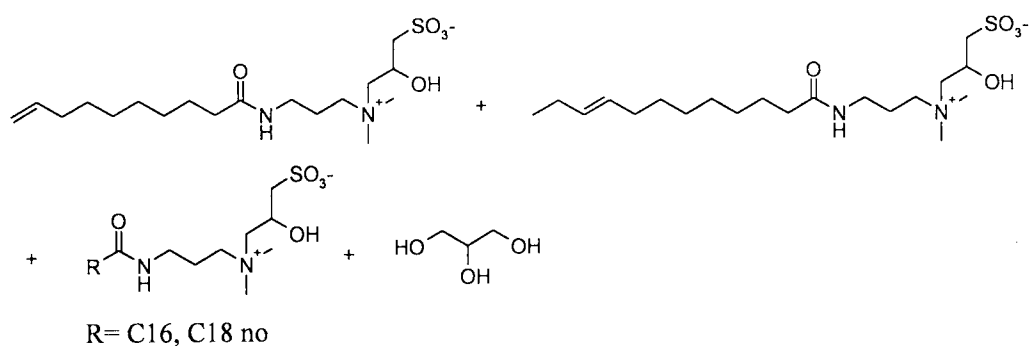
PUTG-0 tan chảy (750g, giá trị xà phòng hóa: 227,6mg KOH/g, 3,04mol) được nạp vào bình phản ứng được lắp thiết bị ngưng tụ hồi lưu, ống đo nhiệt, rút nitơ/chân không, và máy khuấy cơ học. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ 60°C trong môi trường nitơ. Natri borohydrua (0,4g) được bổ sung, và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 0,5 giờ. Hỗn hợp được loại khí trong điều kiện chân không toàn phần (0,5 giờ). Chân không được giải phóng bằng nitơ và dimethylaminopropylamin (DMAPA, 325g, 3,18mol) sau đó được bổ sung. Nhiệt độ được gia tăng đến cho đến khi diễn ra hồi lưu nhẹ DMAPA (~150°C). Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 150°C cho đến khi hồi lưu chậm. Nhiệt độ sau đó được tăng lên đến 160°C. Tiếp tục khuấy trong thời gian 4 giờ ở nhiệt độ 160°C, và sau đó hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ 150°C. Hỗn hợp được làm nguội đến 100°C và DMAPA dư được loại bỏ bằng cách sử dụng chân không nhẹ và nước đá ống chữ U khô. Điều kiện chân không từ từ được cải thiện cho đến khi đạt được chân không toàn phần. Việc cất phần nhẹ được tiếp tục trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm dạng sáp, PUTG-5, được chuẩn độ bằng HCl. Giá trị axit: 160,6 meq/g; khối lượng đương lượng: 349,4 g/mol. Giá trị amin: 160,56mg KOH/g; % DMAPA tự do: 0,08%. ¹H NMR (CDCl₃), δ: 5,8 (CH₂=CH-); 5,4 (-CH=CH-); 4,9 (CH₂=CH-); 3,2 (-C(O)-NH-CH₂-); 2,15 (-N(CH₃)₂).

PUTG-6: Hỗn hợp PUTG DMAPA Betain



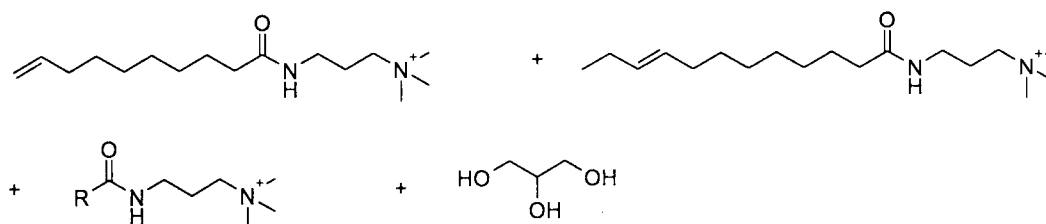
PUTG-5 đã tan chảy (200g, 0,57mol) được nạp vào bình phản ứng, làm nóng tới 50°C, và khuấy cơ học trong khi phun nitơ vào bình trong thời gian 0,5 giờ. Dung dịch được điều chế từ natri monocloaxetat (SMCA, 0,58 mol, 68g) và nước (498g) được bổ sung vào amin tan chảy này, và nhiệt độ được gia tăng đến 70°C. Hỗn hợp mù sương ban đầu này trở nên trong suốt và đồng nhất. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8,5 đến 10 (được đo bằng dung dịch nước 10%) bằng cách bổ sung dung dịch nước NaOH 50% nếu cần trong suốt phản ứng. Hỗn hợp cũng được phân tích đối với NaCl một cách định kỳ để đánh giá mức độ hoàn thành của phản ứng. Sau 4 giờ, nhiệt độ được gia tăng đến 80°C và giữ trong thời gian 2 giờ trước khi được làm lạnh đến nhiệt độ trong phòng qua đêm. Mức NaCl chứa bên trong: 4,21% (lý thuyết NaCl dựa trên cơ sở 100% mức chuyển hóa: 4,45%). Hỗn hợp được gia nhiệt lại đến 80°C. Amin tự do (bằng chuẩn độ): 0,43%. Nạp thêm SMCA (1,10g) được bổ sung, và tiếp tục khuấy trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 80°C. Độ pH đo được: 8,78; Mức NaCl chứa bên trong: 4,35%. Phản ứng được cho là kết thúc và sản phẩm, PUTG-6, được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích ^1H NMR của các thành phần rắn được phân tách là đồng nhất với cấu trúc đích. Độ pH cuối cùng được điều chỉnh thành 7,5 bằng cách bổ sung H_2SO_4 50% (1g), thu được sản phẩm là dung dịch nước trong suốt. Hàm lượng rắn: 35,8%; amin tự do: 0,85%; NaCl: 4,39%.

PUTG-11: PUTG DMAPA Sulfobetain



Quy trình được sử dụng để điều chế MTG-11 thường được thực hiện với PUTG-5 (200g), natri metabisulfite (61,1g), nước (330,8g), dung dịch nước NaOH 50% (hai phần 1,0g), và epichlorhydrin (58,3g). Sau khi hỗn hợp được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng, nước (10g) được bổ sung vào gel sáp, và hỗn hợp lại được gia nhiệt đến 80°C trong thời gian 2,5 giờ. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 8,4 đến 9,2 bằng dung dịch NaOH nếu cần. Khi mức NaCl ổn định ở 5,49%, phản ứng được cho là kết thúc. Sau khi được làm lạnh đến nhiệt độ trong phòng, sản phẩm đặc được làm nóng đến 40°C và nước (15g) được bổ sung. Độ pH được điều chỉnh đến 6,52 bằng cách bổ sung H₂SO₄ 50% (dung dịch). Khi làm nguội sản phẩm trở lại dạng gel đặc, cần tiếp tục pha loãng. Nước được bổ sung để thu được dung dịch chứa khoảng 50% các thành phần rắn. Sản phẩm, PUTG-11, được phân tích: NaCl: 5,29% trọng lượng; độ ẩm: 51,2%; các thành phần rắn: 48,8%; các thành phần hoạt tính sulfobetain (bằng NaCl rắn): 43,5%. Phân tích ¹H NMR của phần phân ước được làm khô xác nhận cấu trúc đã đề xuất.

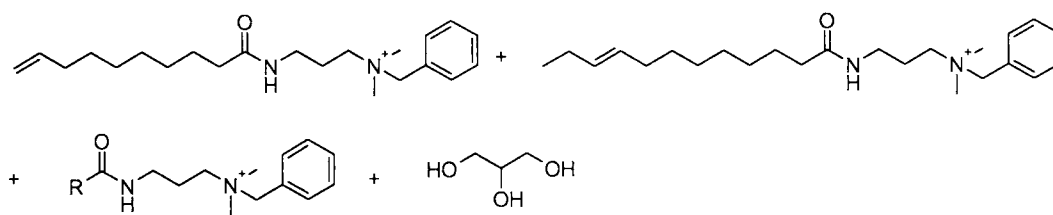
PUTG-13: PUTG DMAPA DMS Quat



R= C16, C18 no

Bình thót cổ được thổi nitơ được nạp PUTG-5 (113,3g) và thành phần bên trong bình được làm nóng tới 80°C. Dimetyl sulfat (40,23g) được bổ sung. Hỗn hợp được làm nóng đến 95°C trong thời gian 1 giờ. Độ nhớt được duy trì cao, và rượu isopropyllic (~20g) được bổ sung. Hỗn hợp được khuấy trong thời gian 1 giờ và sau đó được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Phân tích sản phẩm quat, PUTG-13, thể hiện: độ pH: 7,47 (1% trong 9:1 2-propanol/nước); giá trị iot: 21,55, amin tự do: 0,053 meq/g; độ ẩm: 0,29% trọng lượng.

PUTG-14: Quat benzyl PUTG DMAPA



R= C16, C18 no

Bình thót cổ đáy tròn có lắp thanh khuấy, thiết bị ngưng tụ hồi lưu, và ống đo nhiệt, được nạp PUTG-5 (110g) và metanol (21g). Hỗn hợp được gia nhiệt đến 67°C và benzyl clorua (34,4g) được bổ sung từng giọt. Tốc độ bổ sung được điều chỉnh để giữ nhiệt độ thấp hơn 95°C. Sau khi bổ sung, nhiệt độ được điều chỉnh thành 82°C và giữ trong thời gian 2 giờ. Dung dịch natri hydroxit (0,30g dung dịch 50%) được bổ sung, tiếp đó là thêm benzyl clorua (5,5g), và hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ 82°C trong thời gian 2 giờ. ¹H NMR thể hiện sản phẩm mong muốn. Gel được hình thành, và hỗn hợp được làm nóng lại đến 80°C. Nước được bổ sung để tạo ra dung dịch trong suốt, được phân tích. Sản phẩm quat benzyl, PUTG-14 (248g), được phân tích: giá trị iot: 10,22; độ pH: 9,15 (1% trong 9:1 2-propanol/nước); NaCl: 7,12% trọng lượng; độ ẩm: 32,1% trọng lượng; amin bậc ba: 0,22% trọng lượng; các thành phần hoạt tính (alkyl quat): 1,23 meq/g.

Chế phẩm glyphosat dùng cho nông nghiệp: Độ ổn định của chế phẩm

Pha chế mẫu

Chế phẩm có 44,0% đương lượng axit (a.e.) được điều chế bằng cách nạp lần đầu axit glyphosat (486,19g, 90,5% a.e., sản phẩm của Monsanto) vào bình phản ứng dung tích 1 L được làm lạnh bằng nước đá, được lắp cánh khuấy và ống đo nhiệt. Nước được khử ion (337,23g) được bổ sung kèm theo trộn để tạo ra huyền phù đặc chứa axit glyphosat. Các 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. Hỗn hợp sau đó được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và trộn cho đến khi thu được glyphosat trong suốt đậm đặc có 44% a.e. Độ pH của sản phẩm cô này được đo bằng cách chuẩn bị dung dịch 10% của sản phẩm cô này trong nước đã khử ion và đo độ pH của nó bằng điện cực pH. Nếu độ pH của sản phẩm cô nằm trong khoảng từ 4,2 đến 4,4, thì sản phẩm cô này được sử dụng nguyên dạng. Nếu độ pH cần được điều chỉnh, thì sau đó axit

glyphosat, KOH và nước được bổ sung với lượng thích hợp để tạo ra độ pH chính xác, trong khi duy trì mức 44% a.e. của sản phẩm cô được yêu cầu.

Thử nghiệm độ ổn định

Chất hoạt động bề mặt dùng để thử nghiệm (5,0g) được bổ sung vào 45,0g glyphosat đậm đặc nêu trên (44% a.e.) để tạo ra sản phẩm cô đặc của glyphosat, khoảng 39,6% a.e. (khoảng 540 g/L a.e. muối K). Sản phẩm cô này được trộn cho đến khi tạo thành dung dịch trong suốt. Nếu không tạo thành dung dịch trong suốt, một phân ước của lauryl dimetyl amin oxit (LDMAO, khoảng từ 50% đến 60% thành phần hoạt tính) 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 về độ ổn định như nêu trên. Nếu độ ổn định không đạt, tiếp tục bổ sung LDMAO vào chất hoạt động bề mặt cho đến khi xác định được tỷ lệ mà 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 phần này vào trong tủ sấy có nhiệt độ 54°C và tủ lạnh ở nhiệt độ -10°C trong hai tuần. Nếu chế phẩm không tạo sương hoặc phân tách thì chế phẩm được xem là ổn định ở nhiệt độ này.

Chất hoạt động bề mặt đối chứng là estequat DMEA C₁₂-C₁₄. Chất này được điều chế bằng cách cho hỗn hợp của axit lauric (C₁₂) và myristic (C₁₄) phản ứng với N,N-dimetyletanolamin (DMEA) ở nhiệt độ 140°C trong thời gian 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 80°C ở áp suất 276 kPa (40 psig) 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. Cần thiết phải bổ sung amin oxit theo tỷ lệ từ 9:1 đến 1:1 (chất hoạt động bề mặt đối chứng đối với amin oxit) để tạo ra độ ổn định mong muốn với đối chứng.

Như được thể hiện trong bảng 4, hai mươi hai mẫu tạo ra hiệu quả tốt hơn hoặc bằng các hợp chất tương tự trong thử nghiệm độ ổn định.

Bảng 4. Độ ổn định của chế phẩm glyphosat: 540 g.a.e./các muối L K					
Mẫu	AO được bổ sung	Ổn định ở : RT -10°C 54°C			Đánh giá
C18-35	N	Y	Y	Y	rất tốt

Mix-35	N	Y	Y	Y		rất tốt
C18-36	N	Y	Y	Y		rất tốt
Mix-36	N	Y	Y	Y		rất tốt
C18-37	N	Y	Y	Y		rất tốt
Mix-44	N	Y	Y	Y	5% mẫu	rất tốt
C10-41	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C10-42	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C12-18	Y	Y	Y	Y	6% mẫu	tốt
C12-40	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C12-45	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C16-13	Y	Y	Y	Y	5% mẫu+ propylen glycol	tốt
C16-16	Y	Y	Y	Y	5% mẫu+ propylen glycol	tốt
C18-27	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
Mix-27	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
C18-34	N	Y	Y	Y	6% mẫu	tốt
Mix-37	N	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
Mix-38	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
PMTG-13	N	Y	Y	Y	60% dung dịch trong propylen glycol đi qua	tốt
PUTG-13	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt
MTG-13	Y	Y	Y	Y	6% mẫu, 2,5% PG, 1,5% AO	tốt
UTG-6	Y	Y	Y	Y	5% mẫu	tốt

Thử nghiệm chế phẩm diệt cỏ hòa tan trong nước

Các chất có thể dùng làm chất hoạt động bề mặt dùng cho các chế phẩm diệt cỏ hòa tan trong nước được đánh giá dưới dạng chất thay thế cho phần anion, không phân ly hoặc hỗn hợp anion/không phân ly và so sánh với tiêu chuẩn đã biết cho chất phụ trợ dùng trong công nghiệp để dùng trong chế phẩm diệt cỏ paraquat, một loại chế phẩm diệt cỏ cô đặc hòa tan trong nước. Thử nghiệm pha loãng chuẩn được thực hiện, theo đó sản phẩm cô đặc được pha loãng trong nước để xác định xem việc hòa tan có diễn ra hoàn toàn hay chưa.

Mẫu đối chứng: Thuốc diệt cỏ paraquat (9,13g chứa 43,8% hoạt chất) được bổ sung vào lọ thủy tinh dung tích 20mL. Các chất phụ trợ đã biết trong công nghiệp dùng cho chế phẩm paraquat (2,8g) được bổ sung và trộn kỹ trong 30 giây. Nước đã khử ion (8,07g) được bổ sung, và tiếp tục trộn trong 30 giây. Nước tiêu chuẩn có độ cứng 342ppm (47,5mL) được bổ sung vào ống Nessler dung tích 50 mL, mà được nút chặt và làm cân bằng trong bể nước 30°C. Ngay khi nước thử nghiệm cân bằng, chế phẩm paraquat (2,5mL) được bổ sung bằng pipet vào ống nêu trên. Ống Nessler này được nút chặt lại và lắc mười lần. Quá trình hòa tan được ghi nhận là hoàn toàn hoặc

không hoàn toàn. Ống Nessler này được để nguyên và lượng (theo mL) và kiểu phân tách được ghi lại sau 30 phút, 1 giờ, 2 giờ, và 24 giờ. Các kết quả thử nghiệm về độ tan được mô tả trong bảng 5 dưới đây.

Mẫu thử anion: Paraquat (4,57g chứa 43,8% hoạt chất) được bổ sung vào lọ thủy tinh dung tích 20 mL. Tám đến mười milimol chất hoạt động bề mặt alkyl phenol alkoxyat (0,7g) được bổ sung và trộn kỹ trong 30 giây. Mẫu thử (0,7g) được bổ sung và tiếp tục trộn trong 30 giây. Nước đã khử ion (4,03g) được bổ sung, và tiếp tục trộn trong 30 giây. 2,5mL mẫu chế phẩm paraquat được bổ sung vào 47,5mL nước có độ cứng 342ppm, và thử nghiệm được tiến hành tiếp tục như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng.

Mẫu thử không phân ly: Paraquat (4,57g chứa hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh dung tích 20mL. Mẫu thử (0,7g) được bổ sung và trộn kỹ trong 30 giây. Natri alkylbenzen sulfonat mạch thẳng ("NaLAS", 0,7g) được bổ sung và tiếp tục trộn trong 30 giây. Nước được khử ion (4,03g) được bổ sung, và tiếp tục trộn trong 30 giây. 2,5mL mẫu chế phẩm paraquat được bổ sung vào 47,5mL nước có độ cứng 342ppm, và thử nghiệm được tiến hành tiếp tục như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng. Xem bảng 5 đối với kết quả độ tan.

Mẫu thử chất phụ trợ (anion/không phân ly): Paraquat (4,57g chứa hoạt chất 43,8%) được bổ sung vào lọ thủy tinh nhỏ dung tích 20 mL. Mẫu thử (1,4g) được bổ sung và việc trộn kỹ trong 30 giây. Nước đã khử ion (4,03g) được bổ sung, và trộn trong 30 giây. 2,5mL mẫu chế phẩm paraquat được bổ sung vào 47,5mL nước có độ cứng 342ppm, và thử nghiệm tiếp tục được tiến hành như được mô tả trên đây đối với mẫu đối chứng. Tiêu chuẩn cho độ tan như tương: Các mẫu thử được đánh giá là tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng khi chúng không bị phân tách sau một giờ. Ba mươi ba mẫu thử được thực hiện đều cho kết quả tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng trong thử nghiệm độ ổn định như tương. Kết quả được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5. Chế phẩm diệt cỏ hòa tan trong nước: Độ ổn định như tương, phân tách mL										
	Anion			Không phân ly			Chất phụ trợ			Đánh giá
Mẫu thử	sol	1 giờ	24 giờ	sol	1 giờ	24 giờ	sol	1 giờ	24 giờ	
C10-19	S	0	0	D	Tr	0,5	S	0	0	tốt

C10-22	S	0	0	D	Tr	0,5	S	0	0	tốt
C10-24	S	0	0	D	0,5	0,5	S	0	0	tốt
C10-40	S	0	0	I	0,5	0,5	S	0	0	tốt
C10-41	S	0	0	I	MP	MP	S	0	0	tốt
C10-42	S	0	0	I	FL	FL	S	0	0	tốt
C10-43	S	0	0	I	FL	FL	S	0	0	tốt
C12-22	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	tốt
C12-23	S	0	0	D	Tr	0,25	S	0	0	tốt
C12-24	S	0	0	D	0,25	1	S	0	0	tốt
C12-27	S	0	0	I	MP	MP	S	0	0	tốt
C12-40	S	0	0	I	>1	>1	S	0	0	tốt
C12-45	S	0	0	D	0	0	S	0	0	tốt
C12-46	S	0	0	I	FL	FL	S	0	0	tốt
C16-13	S	0	0,25	--	--	--	--	--	--	tốt
Mix-27	S	0	0	D	0	0	S	0	0	tốt
C18-28	S	0	0	D	Tr	Tr	S	0	0	tốt
Mix-31	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	tốt
Mix-32	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	tốt
C18-33	S	0	0	D	1	1	S	0	0	tốt
Mix-35	S	0	0	I	5	1	S	0	0	tốt
C18-36	S	0	0	D	0	Tr	D	0	0	tốt
Mix-36	S	0	0	D	0	0	S	Tr	Tr	tốt
C18-37	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	tốt
Mix-37	S	0	Tr	D	0	0	S	Tr	0,5	tốt
Mix-38	S	Tr	Tr	D	0	0	S	0,5	0,5	tốt
Mix-48	S	0	0	D	0	0,5	S	0	0	tốt
PMTG-6	S	0	0	D	0	Tr	S	0	0	tốt
PMTG-11	S	0	0	D	1	1,5	S	1	1	tốt
MTG-11	S	0	0	D	1	1,5	S	0	0	tốt
UTG-6	S	0	Tr	D	0	Tr	S	0	0	tốt
UTG-11	S	0	0	D	0,75	1	S	0	0	tốt
UTG-13	S	0	0	D	0	0	S	0	0	tốt

D=phân tán; S=hòa tan; I=không hòa tan; Tr=lượng vết; MP= kết tủa vừa phải; FL=kết tụ
 Kết quả mẫu đối chứng: độ tan: D; 1 giờ: 0 mL; 24 giờ: Tr.

Các chế phẩm dùng trong nông nghiệp: Các chất nhũ hoá dạng anion

Các mẫu chất hoạt động bề mặt dạng anion chứa lượng nước tương đối cao (>20%) và điều chế dưới dạng dầu trong nước cô đặc (EW). Các mẫu này được thử nghiệm so với các mẫu đối chứng chứa chất hoạt động bề mặt tiêu chuẩn hoặc mẫu trống. Việc thực hiện thử nghiệm đối với hai độ cứng của nước (34ppm và 1000ppm) cho từng mẫu trong ba mẫu này.

Điều chế mẫu: Pyraflufen (0,30g, hoạt chất 97,8%) được kết hợp với Stepan® C-25 (metyl caprylat/caprat, 7,20g), và N-metyl-2-pyrrolidon (1,20g), và hỗn hợp này

được khuấy từ từ cho đến khi được hòa tan. Trong một bình chứa khác, Toximul® 8242 (etoxylat dầu thầu dầu, POE 40, sản phẩm của Stepan, 0,96g), Ninex® MT-630F (etoxylat axit béo, POE 30, Stepan, 0,19g), Ninex® MT-615 (etoxylat axit béo, POE 15, Stepan, 0,17g), dung môi Aromatic 150 (ExxonMobil, 0,37g), và mẫu anion cần thử nghiệm (0,71g) được trộn. Nếu cần, mẫu anion này được làm nóng chảy trong tủ sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C trước khi kết hợp với chất hoạt động bề mặt khác. Khi pyraflufen đã được hòa tan, toàn bộ hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được bổ sung và khuấy từ cho đến khi đồng nhất. Nước đã khử ion (0,90g) được bổ sung từ từ đồng thời được trộn để ngăn ngừa sự tạo gel. Các thay đổi về độ đục được ghi lại.

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

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

Thử nghiệm về độ ổn định của nhũ tương

Thử nghiệm ASTM E1116-98 (2008) được thay đổi như sau. Ống đong dung tích 100 mL, có đáy bằng được nạp nước có độ cứng 34ppm hoặc 1000ppm (95mL). Pipet Mohr được sử dụng để nạp EW cô đặc vào mỗi ống đong này. Các ống đong được nút chặt và lộn ngược mười lần, sau đó để yên trong 0,5, 1, và 24 giờ đồng thời ghi lại độ ổn định tại mỗi thời điểm cũng như dạng và % tách.

Khả năng tự tạo thành nhũ tương được đánh giá theo các tiêu chuẩn dưới đây: (1) kém: nhũ tương rất loãng, vẫn đục, kèm theo hiện tượng phân tách mạnh của các giọt dầu nhỏ; (2) trung bình: nhũ tương loãng, vẫn đục, kèm theo hiện tượng ít phân tách các giọt dầu nhỏ; (3) tốt: nhũ tương loãng, vẫn đục xuất hiện ở đáy của ống đong mà không xảy ra hiện tượng phân tách bất kỳ; (4) xuất sắc: nhũ tương đặc vẫn đục nằm ở đáy của ống đong mà không xảy ra hiện tượng phân tách bất kỳ.

Kết quả được thể hiện trong bảng 6. Bốn mẫu được mô tả dưới đây được đánh giá là “tốt” khi dùng làm chất hoạt động bề mặt dạng anion.

Bảng 6. Tính năng làm chất nhũ hoá dạng anion: % Tách						
Nước 34ppm				Nước 1000ppm		
Sự tự hình thành	1 giờ	24 giờ		Sự tự hình thành	1 giờ	24 giờ

	nhũ tương			nhũ tương		
Đối chứng 1	G	<0,2 C	1,3 C	G	<0,2 C	1,3 C
Đối chứng 2	F	4 C	4,4 C	F	4 C	4,4 C
C10-19	F	3 C	3 C	F	3,4 C	4 C
C12-23	F	3 C	3,5 C	F	3 C	3 C
C18-28	F-	4 C	4,5 C	F-	3,4 C	3,9 C
C18-33	F-	4 C	4,5 C	F-	3 C	3,4 C
“C” biểu thị sự phân tách dưới dạng kem, không phải ở dạng dầu hoặc dầu kem. “Tr” biểu thị có lượng nhỏ dầu. “O” biểu thị dầu bị phân tách “Spon.”= tự tạo huyền phù hoặc tương, được phân loại là E (xuất sắc), G (tốt), F (trung bình), P (kém). Mẫu đối chứng 1= anion tự nhiên; mẫu đối chứng 2= không có chất nhũ hoá dạng anion.						

Các chế phẩm kháng khuẩn: Các hoạt chất diệt khuẩn

Hiệu quả diệt khuẩn được đánh giá bằng cách sử dụng thử nghiệm sàng lọc nhanh, phương pháp dựa trên ATP để đo % tương đối diệt vi khuẩn trong chu kỳ 5 phút. Mẫu đối chứng được sử dụng là ADBAC BTC 835 (benzyldimethylamoni clorua) thế hệ thứ nhất. Các sinh vật thử nghiệm: trực khuẩn mủ xanh (*Pseudomonas aeruginosa*) và tụ cầu vàng (*Staphylococcus aureus*).

Các môi trường nuôi cấy sinh vật thử nghiệm hai mươi bốn giờ được chuẩn bị trong nước thịt Mueller Hinton và ủ. Các mẫu được cân chính xác trong nước được khử ion hoặc nước 400ppm để điều chế dung dịch 1000ppm để xem xét các mức hoạt tính của mẫu. Môi trường nuôi cấy 24 giờ được pha loãng đến 10% thể tích để thu được nồng độ tế bào khoảng 10^7 cfu/mL (các đơn vị tạo khuẩn lạc trong mỗi mL). Chất phản ứng được chuẩn bị bằng cách sử dụng các chỉ dẫn được nêu trong bộ kit thử nghiệm về khả năng sống được của tế bào vi sinh vật BacTiter-Glo™ (sản phẩm của Promega) và đặt chế độ ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian 15 phút. Mỗi dạng chế phẩm được phân tán (90µL ở 1000ppm) vào mỗi hàng của đĩa 96 lỗ. Môi trường trống, tức là nước thịt Mueller Hinton (10µL) được phân tán trong ba giếng giống nhau (1-3) để xác định mức cơ bản, trong khi sinh vật được thử nghiệm (10µL) được phân tán trong chín giếng thử nghiệm giống nhau (4-12). Đồng hồ bấm giờ được khởi động, và đĩa thử (mức cơ bản và thử nghiệm) được lắc trong 30 giây. Tại thời điểm kết thúc thời gian tiếp xúc thích hợp (ví dụ, 5 giây hoặc 10 giây), lượng tương đương của hỗn hợp

chất phản ứng BacTiter-Glo được bổ sung vào mỗi hỗn hợp phản ứng, bắt đầu bằng các mẫu thử nghiệm và kết thúc bằng các mẫu cơ bản. Sau khi lắc để đảm bảo trộn đều, các đơn vị phát quang tương đối (relative luminescence unit - RLU) của mỗi lỗ được đo và ghi lại. % diệt khuẩn 10^7 cfu/mL sau thời gian 5 phút tiếp xúc đối với mỗi sinh vật trong nước DI hoặc nước cứng được tính toán bằng công thức sau:

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

Như được thể hiện trong các bảng 7A và 7B, hai mươi chế phẩm thử nghiệm thể hiện hoạt tính tiêu diệt tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng khi được thử nghiệm làm các thành phần có hoạt tính kháng khuẩn.

Bảng 7A. Khả năng làm hoạt chất kháng khuẩn % Diệt khuẩn trong thời gian 5 phút tiếp xúc, 10^7 cfu/mL, 1000ppm					
	Trực khuẩn mủ xanh (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)		Tụ cầu vàng (<i>Staphylococcus aureus</i>)		Đánh giá chung
	Nước DI	400ppm	Nước DI	400ppm	
Đối chứng	17,9	38,9	82,8	70,3	
C10-31	47,5	47,4	79,7	65,5	rất tốt
Đối chứng	38,4	41,5	49,0	47,1	
C10-40	67,1	60,1	70,1	72,0	rất tốt
Đối chứng	25,4	19,9	32,2	35,4	
C16-17	42,6	39,4	48,1	42,5	rất tốt
Đối chứng	29,0	20,1	48,2	41,7	
UTG-14	83,0	85,5	86,2	85,2	rất tốt
Đối chứng	23,4	18,7	72,2	73,3	
C10-18	29,6	28,9	75,9	71,8	tốt
Đối chứng	23,1	35,5	49,1	47,8	
C12-18	58,7	40,5	42,4	66,3	tốt
Đối chứng	23,1	19,7	49,1	47,8	
C12-27	51,2	59,5	46,0	63,5	tốt
Đối chứng	23,1	19,7	49,1	47,8	
C12-41	48,9	49,0	42,0	61,9	tốt
Đối chứng	41,1	26,9	48,8	43,2	

C12-45	59,3	25,7	43,0	35,2	tốt
Đối chứng	17,9	38,9	82,8	70,3	
PMTG-14	19,9	46,7	80,4	63,0	tốt
Đối chứng	17,9	38,9	82,8	70,3	
PUTG-14	21	50	80	63	tốt
Đối chứng	17,9	38,9	82,8	70,3	
MTG-14	17,4	50,0	80,4	64,3	tốt
Đối chứng= dimetylbenzylamoni clorua					

Bảng 7B. Khả năng làm hoạt chất kháng khuẩn % Diệt khuẩn trong thời gian 5 phút tiếp xúc, 10^7 cfu/mL, 1000ppm					
	Trực khuẩn mủ xanh (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)		Tụ cầu vàng (<i>Staphylococcus aureus</i>)		Đánh giá chung
	Nước DI	400ppm	Nước DI	400ppm	
Đối chứng	38,4	26,8	61,2	35,7	
C18-27	38,9	19,8	55,4	17,7	tốt
Mix-27	52,4	23,2	56,1	23,2	tốt
Mix-34	47,5	24,1	57,5	28,6	tốt
C18-35	29,3	34,4	55,1	35,7	tốt
Mix-35	31,4	22,1	55,6	20,9	tốt
C18-38	42,2	18,8	57,4	30,3	tốt
C18-65	30,4	24,7	55,6	20,6	tốt
Mix-65	30,5	26,1	55,3	22,1	tốt
đối chứng = dimetylbenzylamoni clorua					

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

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

chúng khác nhau tùy thuộc vào nó là dạng anion, dạng lưỡng tính, hay dạng không phân ly.

Các mẫu thử nghiệm dạng anion

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

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

Chế phẩm làm sạch đa năng trung tính có thể pha loãng được pha chế từ propylen glycol n-propyl ete (4,0g), butyl carbitol (4,0g), natri xitrat (4,0g), Stepanol WA-Extra PCK (natri lauryl sulfat, 1,0g), mẫu thử nghiệm (0,90g nếu nguyên liệu là 100% hoạt chất), và nước đã khử ion (tạo thành 100,0g dung dịch). Mẫu đối chứng của mẫu thử nghiệm không phân ly/lưỡng tính thay thế mẫu thử nghiệm bằng Bio-Soft EC-690 (rượu được etoxy hóa, 1,0g, nguyên liệu là 90% hoạt chất trên danh nghĩa).

Thành phần chất bẩn

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

Mười ba mẫu chất hoạt động bề mặt lưỡng tính (betain, sulfobetain) và năm mẫu chất hoạt động bề mặt anion (sulfonat) thể hiện có kết quả tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng trong thử nghiệm này (xem các bảng 8 và 9). Lưu ý rằng các sulfonat quat C10-19 và C12-19 được thử nghiệm làm các chất thay thế cho Bio-Soft EC-690 do tổng nạp tịnh bằng không, mặc dù chúng được đưa ra trong bảng 9 làm các mẫu thử “anion”.

Bảng 8 Các chu trình kiểm tra đối với thử nghiệm khả năng rửa theo đường thẳng Gardner					
	% độ sạch trung bình sau 2, 4, 6, 8 hoặc 10 lần di chuyển				
	2	4	6	8	10
Đối chứng 2	47,0	57,3	61,0	63,7	65,2
Đối chứng 3	54,6	61,4	64,3	68,4	72,2
Đối chứng 4	52,5	58,2	59,5	60,9	63,3
Đối chứng 6	51,2	57,6	62,7	62,6	66,0
Đối chứng 7	52,3	56,0	61,5	64,3	65,0
Đối chứng 8	49,6	55,9	56,8	62,8	64,1
Đối chứng 9	55,5	61,5	66,0	65,9	68,4
Đối chứng 10	60,3	63,5	66,2	65,8	68,7
Đối chứng 11	53,0	61,0	63,6	64,6	66,2
Đối chứng 17	54,7	63,7	64,6	66,1	69,6
Đối chứng 23	60,2	64,7	66,7	68,3	68,7

Bảng 9. Khả năng rửa theo đường thẳng Gardner								
Các mẫu thử không phân ly/lưỡng tính								
Mẫu	Số TT	Nhóm hợp chất	% độ sạch trung bình					Đánh giá
			2	4	6	8	10	
C12-24	3	DMAPA sulfobetain	64,2	70,6	72,3	76,6	80,2	rất tốt
UTG-11	4	DMAPA sulfobetain	63,3	65,3	69,1	69,9	70,5	rất tốt
C10-41	6	betain	56,2	63,0	63,1	63,7	64,2	tương đương
C10-43	23	sulfobetain	55,5	63,2	66,0	66,5	67,2	tương đương
C12-46	23	sulfobetain	56,6	61,2	63,5	64,6	65,3	tương đương
Mix-32	11	diDMAPA dibetain	49,6	58,1	59,4	62,1	65,5	tương đương
C18-36	8	diDMAPA monobetain	50,2	57,3	59,9	65,5	67,8	tương đương
Mix-36	11	diDMAPA monobetain	40,1	53,7	58,4	60,4	63,6	tương đương
C18-37	8	diDMAPA betain/AO	54,2	60,1	62,4	63,9	66,6	tương đương
PUTG-11	7	DMAPA sulfobetain	53,9	60,5	62,2	66,4	67,1	tương đương
UTG-6	11	DMAPA betain	51,9	60,1	61,9	62,8	63,3	tương đương
MTG-6	10	DMAPA betain	62,8	66,7	68,7	70,2	72,7	tương đương
MTG-11	7	DMAPA sulfobetain	49,9	54,5	54,7	58,8	61,2	tương đương
Các mẫu thử anion								
C10-19	2	DMAPA quat sulfonat	55,2	62,0	65,5	66,9	67,8	rất tốt
C12-23	2	DMAPA betain sulfonat	55,7	61,5	64,8	67,4	70,1	rất tốt
C12-19	9	DMAPA quat sulfonat	55,5	61,7	64,5	66,1	66,6	tương đương
C18-28	17	DMAPA diquat sulfonat	52,2	61,1	64,3	67,6	69,2	tương đương
C18-33	17	dibetain sulfonat	58,7	63,3	66,2	67,6	68,1	tương đương

Các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng: Các chất tạo bọt làm sạch cửa sổ và kính

Mẫu đối chứng: Ammonyx® LO (lauramin oxit, 0,70g, sản phẩm của Stepan, 30% hoạt chất theo danh nghĩa) và Bio-Terge® PAS-8S (2,00g, natri caprylyl sulfonat, sản phẩm của Stepan, 38% hoạt chất theo danh nghĩa) được kết hợp với rượu isopropylic (2,50g) và pha loãng thành 100mL với nước đã khử ion.

Chế phẩm thử: Mẫu thử (0,21g nếu nguyên liệu là 100% hoạt chất theo danh nghĩa) và Bio-Terge PAS-8S (2,00g) được kết hợp với rượu isopropylic (2,50g) và pha loãng thành 100mL với nước đã khử ion.

Phương pháp: Chế phẩm thử được đánh giá về độ trong; chỉ có chế phẩm trong suốt được đánh giá trong thử nghiệm đánh giá khả năng tạo vết/màng thấp. Thử nghiệm này xác định khả năng tạo ra bề mặt trên gương không bị đóng vết và không có màng. Chế phẩm thử được dùng để làm sạch gương với lượng kiểm soát và lau đi lau lại bằng bề mặt nền tiêu chuẩn, để khô sản phẩm lau. Ngay khi khô, các gương được kiểm tra và đánh giá bởi nhóm hai người. Đánh giá được ghi lại là “tốt hơn” “tương đương” hoặc “kém hơn” so với mẫu đối chứng. Chế phẩm được dùng trong thử nghiệm này được dùng để đánh giá các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và không phân ly.

Tám mẫu, C16-13, C16-16, MTG-6, MTG-11, PMTG-6, PMTG-11, PUTG-6, và PUTG-11, có hiệu quả làm sạch tương đương với mẫu đối chứng trong thử nghiệm này.

Hiệu quả làm sạch của chế phẩm giặt tẩy đậm đặc khi được dùng với nước lạnh

Phương pháp này đánh giá toàn bộ hiệu quả làm sạch khi sử dụng với nước lạnh (12,8°C (55°F)) của chế phẩm giặt tẩy chứa hỗn hợp đậm đặc của các chất hoạt động bề mặt anion và không phân ly, chất làm mềm nước cứng, MES C₁₆, và mẫu thử. Chế phẩm này được pha chế như được mô tả dưới đây. Mẫu thử được thử để đánh giá khả năng cải thiện toàn bộ hiệu quả làm sạch so với cocamit DEA.

Điều chế hỗn hợp đậm đặc

Đầu tiên, nước đã khử ion (90% của tổng lượng cần thiết) được kết hợp và trộn ở 50°C với Bio-Soft® S-101 (axit dodecylbenzen sulfonic, 3,27% trọng lượng, sản phẩm của Stepan). Natri hydroxit (dung dịch nước 50%) được bổ sung tới độ pH bằng

11 (khoảng 24% của tổng lượng cần thiết của dung dịch có nồng độ 4% trọng lượng). Axit xitric (dung dịch nước 50%, 6,2% trọng lượng) được bổ sung, sau đó trietanol-amin (3,45% trọng lượng). Bio-Soft® EC-690 (laureth-7, hoạt chất 90%, 27,8% trọng lượng, sản phẩm của Stepan) được bổ sung từ từ. Độ pH được điều chỉnh trong khoảng từ 7,8 đến 8,4, độ pH đạt đến 8,1 bằng dung dịch nước natri hydroxit còn lại. Natri xylen sulfonat (40% hoạt chất, 4,30% trọng lượng) được bổ sung, sau đó là chất bảo quản và nước đã khử ion còn lại (với lượng đến 100% trọng lượng).

Điều chế chế phẩm siêu giặt tẩy bằng MES C₁₆ và hỗn hợp đậm đặc nêu trên

Nước đã khử ion (với lượng đến 100% trọng lượng) được nạp ở nhiệt độ trong khoảng từ 55°C đến 60°C. Hỗn hợp đậm đặc được điều chế như trên (58,0% trọng lượng) được bổ sung trong khi duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng 50°C đến 60°C. MES C₁₆ (87% hoạt chất, 10,34% trọng lượng) được bổ sung từ từ và phép hòa tan. Hỗn hợp này sau đó để nguội xuống 35°C. Sau đó, mẫu thử hoặc cocamit DEA chuẩn (5,0% trọng lượng) được bổ sung từ từ và tiếp tục trộn cho đến khi mẻ trộn này đồng nhất.

Đánh giá hiệu quả làm sạch bằng nước lạnh

Chế phẩm giặt (30g, xem phần A) được đổ vào máy giặt, sau đó các mẫu vải dính đất/có vết bẩn được cho vào túi giặt. Nhiệt độ giặt: 12,8°C (55°F). Nhiệt độ nước xả: 12,8°C (55°F). Các miếng vải được lấy ra khỏi túi giặt, được làm khô và là phẳng. Các mẫu vải này được là phẳng để đo các giá trị $L^* a^* b^*$, mà được sử dụng để tính toán chỉ số loại bỏ vết bẩn (SRI) cho từng loại vải. Cuối cùng, ΔSRI được tính toán, mà giá trị này bằng SRI của mẫu thử trừ đi SRI của chế phẩm giặt tiêu chuẩn định trước (hoặc mẫu đối chứng). Khi $|\Delta SRI| \geq 1$, các khác biệt có thể quan sát được bằng mắt thường. Nếu giá trị của ΔSRI lớn hơn hoặc bằng 1, thì mẫu thử được đánh giá là tốt hơn. Nếu ΔSRI nhỏ hơn hoặc bằng -1, thì mẫu thử được đánh giá là kém. Nếu ΔSRI lớn hơn -1 và nhỏ hơn 1, mẫu được xem là tương đương với mẫu chuẩn.

Các mẫu vải dính đất/có vết bẩn tiêu chuẩn dưới đây được sử dụng: mỡ nhờn bẩn trên vải bông (DSC); mỡ bò (BT); đất sét cao lanh và mỡ cừu trên vải polyeste (WFK 30C), cò trên vải bông (GC); vết quả việt quất trên vải bông (BC); cacao trên vải bông (EMPA 112); và máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116). Ít nhất ba mẫu vải

của mỗi loại vải này được sử dụng cho mỗi lần giặt. Các mẫu vải được cho vào túi giặt để giặt, và cho thêm các túi giặt khác để đủ tải trọng là sáu pao (2,7216kg).

Quá trình tương tự được sử dụng để giặt tất cả túi giặt/mẫu vải, với lưu ý là phải cẩn thận để đảm bảo rằng nhiệt độ nước, thời gian giặt, cách thức bổ sung, v.v., được giữ không đổi trong quy trình giặt bằng nước lạnh. Khi chu trình kết thúc, mẫu vải được lấy ra khỏi túi giặt, được làm khô ở nhiệt độ thấp trên giá phơi, và là phẳng bằng bàn là khô.

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

$$SRI = 100 - \sqrt{(L_{sach}^* - L_{đã\ giặt}^*)^2 + (a_{sach}^* - a_{đã\ giặt}^*)^2 + (b_{sach}^* - b_{đã\ giặt}^*)^2}$$

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

Như được thể hiện trong bảng 10, hai trong số các mẫu thử được thực hiện có hiệu quả làm sạch bằng nước lạnh tốt hơn hoặc bằng cocamid DEA.

Bảng 10. Hiệu quả làm sạch bằng nước lạnh: Giá trị $ \Delta SRI $ so với Cocamid DEA trong chế phẩm methyl este sulfonat C16 (MES)		
Các giá trị ΔSRI		
Mẫu thử	C10-41	UTG-11
Mỡ nhờn bẩn trên vải bông (DSC)	-0,7	-0,8
Mỡ bò (BT)	2,4	3,7
Vết màu/lanolin (WFK 30C)	-0,2	-1,7
Cỏ trên vải bông (GC)	-0,7	-1,2
Vết quả việt quất trên vải bông (BC)	1,7	0,7
Cacao trên vải bông (EMPA 112)	1,2	-0,3
Máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116)	0,3	-0,4
Đánh giá chung	rất tốt	tốt

Chất tăng cường dùng cho chế phẩm giặt tẩy thương mại

Phương pháp này đánh giá khả năng tăng cường việc làm sạch của mẫu thử khi được sử dụng làm chất phụ trợ trong chế phẩm giặt tẩy thương mại chứa axit dodexylbenzen sulfonic đã trung hoà, chất hoạt động bề mặt không phân ly như rượu C₁₂-C₁₅ tổng hợp được etoxy hóa (7 EO), axit xitric, monoetanolamin, trietanolamin,

và chất bảo quản. Mẫu thử được thử để đánh giá khả năng cải thiện toàn bộ hiệu quả làm sạch ở mức 1% chất rắn so với Ammonyx® LO (lauramin oxit, một chất tăng cường tiêu chuẩn, sản phẩm của Stepan). Chế phẩm giặt tẩy (46g) được đổ vào máy giặt, sau đó các mẫu vải dính đất/có vết bẩn được cho vào túi giặt. Nhiệt độ giặt: 32,2°C (90°F), nhiệt độ nước xả: 21,1°C (70°F). Các mẫu vải được lấy ra khỏi túi giặt, được làm khô, và là phẳng.

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

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

Các mẫu vải dính đất/có vết bẩn tiêu chuẩn dưới đây được sử dụng: mỡ nhờn bẩn trên vải bông (DSC); mỡ nhờn bẩn trên vải bông/polyeste (DSCP); mỡ bò (BT); đất sét trên vải bông (CC); đất sét trên vải bông/polyeste (CCP); cò trên vải bông (GC); rượu vang đỏ trên vải bông (RWC); vết quả việt quất trên vải bông (BC); cà phê trên vải bông (COFC); cacao trên vải bông (EMPA 112); máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116); và mỹ phẩm trang điểm trên vải bông (EMPA 143). Ít nhất ba mẫu vải trong số mỗi loại vải này được sử dụng cho mỗi lần giặt. Các mẫu vải được cho vào túi giặt để giặt, và cho thêm các túi giặt khác vào để đủ tải trọng là sáu pao (2,7216kg).

Quy trình tương tự được sử dụng để giặt tất cả túi giặt/mẫu vải, lưu ý là phải cẩn thận để đảm bảo rằng nhiệt độ nước, thời gian giặt, cách thức bổ sung, v.v., được giữ như quy trình giặt bằng nước lạnh. Khi chu trình kết thúc, mẫu vải được lấy ra khỏi túi giặt, được làm khô ở nhiệt độ thấp trên giá phơi, và là phẳng bằng bàn là khô.

Quang phổ kế Hunter LabScan® XE được sử dụng để xác định các giá trị $L^* a^* b^*$ để tính toán SRI cho mỗi mẫu vải này, và chỉ số loại bỏ vết bẩn (SRI) được tính toán như được mô tả trên đây.

Như được thể hiện trong bảng 11, một mẫu thử cho kết quả làm sạch tốt như mẫu đối chứng lauramin oxit khi nó được đánh giá dưới dạng chất tăng cường cho chế phẩm giặt tẩy thương mại.

Bảng 11. Hiệu quả khi dùng làm chất tăng cường cho chế phẩm giặt tẩy thương mại Giá trị $ \Delta SRI $ so với Ammonyx LO (Lauramin Oxit)	
	Các giá trị ΔSRI
Mẫu thử	PMTG-11
Mỡ nhờn bẩn trên vải bông (DSC)	0,6
Mỡ nhờn bẩn trên vải bông/polyeste (DSCP)	0,9
Mỡ bò (BT)	-0,7
Đất sét trên vải bông (CC)	-0,2
Đất sét trên vải bông/polyeste (CCP)	-0,5
Cỏ trên vải bông (GC)	-0,7
Rượu vang đỏ trên vải bông (RWC)	-0,2
Vết quả việt quất trên vải bông (BC)	-0,9
Cà phê trên vải bông (COFC)	-0,7
Cacao trên vải bông (EMPA 112)	0,5
Máu/mực/sữa trên vải bông (EMPA 116)	0,1
Mỹ phẩm trang điểm trên vải bông (EMPA 143)	0,1
Đánh giá chung	tốt

Các chất tạo bọt cho giếng khí: Thử nghiệm động học theo mẻ

Trong quá trình này, chất hoạt động bề mặt, nước muối, và/hoặc chất ngưng tụ thử nghiệm được bổ sung vào cột và sau đó được khuấy bằng nitơ để tạo bọt. % trọng lượng bọt tràn qua cột sau 5 phút là giá trị đo của hiệu quả tạo bọt của mẫu thử. Các kết quả được thể hiện theo hàm của thành phần nước muối, nồng độ của chất hoạt động bề mặt, và tỷ lệ phần trăm chất ngưng tụ có trong dung dịch.

Nước muối được pha chế với tổng chất rắn hòa tan (TDS) là 12,5% và 25%. Nước muối là hỗn hợp của NaCl và CaCl₂ có tỷ lệ tương ứng là 80:20. Tỷ trọng của TDS 12,5% là 1,087g/ml và tỷ trọng của TDS 25% là 1,184g/ml. Dung dịch nước muối được lọc để loại bỏ các hạt.

Các mẫu chất hoạt động bề mặt được thử nghiệm ở 5000, 2000, 1000, và 500 phần cho mỗi triệu các thành phần hoạt tính trong mỗi dung dịch nước muối được liệt kê trên đây. Dung dịch thử nghiệm gồm nước muối, chất hoạt động bề mặt, và phần ngưng khi sử dụng. Công thức dưới đây thể hiện lượng chất hoạt động bề mặt cần thiết dựa trên cơ sở lượng hoạt chất và tỷ trọng của nước muối được sử dụng.

$$\text{Chất hoạt động bề mặt (g)} = \frac{\left[\frac{\text{ppm mong muốn}}{1000} \right]}{\text{hoạt chất}} \times \frac{\left[\frac{\text{tổng lượng chất rắn(g)}}{\text{tỷ trọng của nước muối (g/mL)}} \right]}{1000}$$

Kết quả tính toán của mẫu này thể hiện lượng chất hoạt động bề mặt 45% cần để pha chế dung dịch 5000ppm trong nước muối TDS 12,5%:

$$\frac{\left[\frac{5000 \text{ ppm}}{1000} \right]}{0,45 \text{ hoạt chất}} \times \frac{\left[\frac{238,053 \text{ (g)}}{1,087 \text{ (g/mL)}} \right]}{1000} = \frac{2,43 \text{ g chất hoạt động bề mặt trong}}{238,053 \text{ g nước muối TDS 12,5\%}}$$

Dung dịch 5000ppm được sử dụng để pha chế dung dịch 2000ppm, dung dịch này được pha loãng để pha chế dung dịch 1000ppm, và tiếp tục như vậy. Khi phần ngưng được kết hợp, thì mức hoạt chất mong muốn trong nước muối cần phải là mức hoạt chất sao cho mức hoạt chất này duy trì không đổi trong tổng dung dịch thử nghiệm khi lượng phần ngưng này có mặt thay đổi. Ví dụ, khi pha chế dung dịch 5000ppm bằng 10% phần ngưng, thì dung dịch nước muối/chất hoạt động bề mặt thực tế sẽ là 5556ppm sao cho dung dịch cộng với chất ngưng sẽ là khoảng 5000ppm. Khi tiến hành thử nghiệm để xác định sản phẩm xử lý phần ngưng tốt như thế nào, 10% hoặc 20% phần ngưng tự được bổ sung vào dung dịch. Việc này được thực hiện cho cả hai dung dịch nước muối ở từng nồng độ.

Phần ngưng được sử dụng là rượu vô cơ thơm thấp, Exxsol® D-40 (d = 0,7636g/ml), sản phẩm của ExxonMobil. Lượng phần ngưng mong muốn được bổ sung vào cột sau khi dung dịch nước muối/chất hoạt động bề mặt được bổ sung. Nitơ được cấp qua thủy tinh xốp ở đáy của cột và bộ điều khiển khối lượng dòng cấp được sử dụng để nạp 14 feet khối (1 ft³ = 0,028317m³) chuẩn cho mỗi giờ. Phần mềm DataStudio (từ Pasco) và cân được sử dụng để đo lượng bột thu được. Trọng lượng được ghi nhận mỗi giây trong suốt thời gian vận hành 10 phút. % chất lỏng tràn ở dạng

bọt sau 5 phút cho từng dung dịch nước muối riêng lẻ ở từng mức % phản ngưng được nêu trong bảng 12.

Như được thể hiện trong bảng 12, tám trong số các mẫu thử cho kết quả tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng khi được đánh giá làm chất tạo bọt giếng khí tiềm năng.

Bảng 12. Hiệu quả khi dùng làm chất tạo bọt giếng khí										
% Nước muối TDS	% Phản ngưng	Nồng độ, ppm	% chất lỏng tràn ở 5 phút							
			C10-23	C10-24	C10-41	C10-43	C12-22	C12-24	C12-40	UTG-11
12,5	0	500	23	--	0	7	44	54	46	36
12,5	10	500	15	15	37	32	56	52	70	24
12,5	20	500	12	35	42	30	48	47	61	13
25,0	0	500	45	--	0	0	35	44	52	28
25,0	10	500	22	36	49	0	31	46	31	23
25,0	20	500	9	36	46	24	15	37	3	7
12,5	0	1000	38	--	0	30	70	52	64	63
12,5	10	1000	34	42	48	46	67	68	74	62
12,5	20	1000	36	51	61	48	51	64	66	51
25,0	0	1000	46	--	0	33	59	53	60	40
25,0	10	1000	34	39	58	0	50	55	53	46
25,0	20	1000	33	33	48	43	37	42	39	27
12,5	0	2000	54	--	71	56	87	74	84	70
12,5	10	2000	52	57	55	60	80	77	76	69
12,5	20	2000	52	68	68	55	69	66	75	61
25,0	0	2000	54	--	52	67	72	62	82	62
25,0	10	2000	54	44	69	0	58	64	60	57
25,0	20	2000	56	24	60	59	47	56	44	39
12,5	0	5000	78	--	92	70	93	92	99	80
12,5	10	5000	73	91	90	85	76	82	84	69
12,5	20	5000	75	93	90	76	76	76	80	60
25,0	0	5000	79	--	78	73	80	87	90	67
25,0	10	5000	74	75	78	50	61	70	72	52
25,0	20	5000	64	42	72	70	53	64	61	41
Đánh giá			tốt	rất tốt	tốt	tốt	rất tốt	rất tốt	rất tốt	tốt

Chăm sóc cơ thể: Chế phẩm làm sạch

Các thử nghiệm về độ nhớt và lực cơ học tạo bọt được sử dụng để đánh giá giá trị có vẻ phù hợp của chất hoạt động bề mặt cụ thể làm chất hoạt động bề mặt thứ cấp trong ứng dụng làm sạch để chăm sóc cơ thể.

Tất cả các mẫu thử nghiệm được đánh giá đối với tính năng của chúng so với mẫu đối chứng (hoặc cocamidopropylhydroxysultain hoặc cocamidopropylbetain).

Các đường cong độ nhớt được tạo ra bằng cách điều chế dung dịch nước pha loãng của nguyên liệu thử nghiệm hoặc nguyên liệu đối chứng (3% thành phần hoạt tính) với natri lauryl ete 12% hoạt tính (1) sulfat (SLES-1), sau đó xác định độ nhớt bằng máy đo độ nhớt Brookfield DV-1+. Natri clorua được bổ sung theo cách gia lượng liệu (1-3% trọng lượng) và độ nhớt được ghi là hàm số của mức NaCl gia tăng. Kết quả “tốt” là đường cong thể hiện độ nhớt có thể so sánh được với mẫu đối chứng. Kết quả “rất tốt” thể hiện mẫu tạo ra độ nhớt về cơ bản nhanh hơn mẫu đối chứng.

Các đặc tính tạo bọt được đánh giá bằng cách sử dụng thử nghiệm lực cơ học tạo bọt. Các dung dịch mẫu (được tính toán ở 0,2% tổng nguyên liệu hoạt tính chất hoạt động bề mặt) sau đó được tạo ra từ dung dịch nước bằng cách sử dụng nước vòi ở 25°C. Một phần 100,0g của dung dịch được chuyển cẩn thận sang bình hình trụ 500mL có chia độ. Dầu thầu dầu (2,0g) được bổ sung. Bình hình trụ được nút chặt và dịch chuyển cơ học mười lần, sau đó cho để lắng trong 15 giây. Chiều cao bọt được ghi lại. Sau 5 phút, chiều cao bọt lại được ghi lại. Thử nghiệm được lặp lại trong điều kiện không có dầu thầu dầu. Theo một bộ các thử nghiệm, bazơ làm sạch chứa SLES-1 trong cả mẫu thử nghiệm lẫn mẫu đối chứng được thực hiện. Trong bộ các thử nghiệm thứ hai, bazơ làm sạch chứa chất hoạt động bề mặt dạng anion được sử dụng rộng rãi khác, tức là hỗn hợp của natri metyl 2-sulfolaurat và đinatri 2-sulfolaurat, thay vì SLES-1, được thực hiện. Kết quả “tốt” được ghi nhận khi dung dịch chứa nguyên liệu thử nghiệm tạo thành bọt có chiều cao bọt nằm trong khoảng $\pm 25\text{mL}$ của mẫu đối chứng được thực hiện. Các kết quả $> 25\text{mL}$ của mẫu đối chứng cho kết quả rất tốt; các kết quả $< 25\text{mL}$ của mẫu đối chứng được đánh giá là thấp.

Mười nguyên liệu thử nghiệm, được nêu trong bảng 13 thể hiện khả năng tổng quan tạo bọt và tạo độ nhớt tốt trong các thử nghiệm.

Bảng 13. Chế phẩm chăm sóc cơ thể/chế phẩm thứ hai
Các kết quả thử nghiệm về lắng tạo bọt và độ nhớt

Mẫu	Tạo độ nhớt	Các thử nghiệm bọt	Mẫu	Tạo độ nhớt	Các thử nghiệm bọt
C10-24	tốt ¹	tốt ¹	PMTG-6	tốt ³	tốt ²
C12-24	tốt ¹	tốt ¹	PMTG-13	tốt ²	tốt ²
C12-40	tốt ²	tốt ²	PUTG-6	tốt ²	tốt ²
C16-13	tốt ²	kém ²	PUTG-11	tốt ¹	tốt ¹
MTG-6	tốt ³	tốt ²	MTG-14	tốt ²	tốt ²

¹Đối chứng = cocamidopropyl hydroxysultain; ²Đối chứng = cocamidopropyl betain
³Đối chứng = MEA cocamit

Chăm sóc cá nhân/xà phòng rửa tay kháng khuẩn

Phương pháp để xác định tác dụng tăng lượng bọt

Lượng bọt, biểu hiện khả năng “sạch” đối với người tiêu dùng, là đặc tính mong muốn của xà phòng rửa tay kháng khuẩn. Do các thành phần có tính kháng khuẩn dạng cation không tương hợp với chất hoạt động bề mặt dạng anion (các chất tạo bọt tốt nhất), việc tạo ra một lượng bọt vừa đủ là một khó khăn. Phương pháp dưới đây xác định được các chất hoạt động bề mặt tạo ra lượng bọt nhiều hơn cocamidopropylbetain (tính theo hoạt chất/hoạt chất) trong phôi xà phòng rửa tay kháng khuẩn. Chế phẩm: nước đã khử ion (với lượng đến 100% trọng lượng), cocoglucosit (3,0% trọng lượng), lauramin oxit (3,0% trọng lượng), benzalkoni clorua (0,1% trọng lượng), và phân tử cần thử hoặc cocamidopropylbetain (3,0% trọng lượng).

Các dung dịch được điều chế bằng cách kết hợp các thành phần theo thứ tự được mô tả nêu trên, khuấy bằng cánh khuấy hoặc trộn nhẹ bằng cách sử dụng cánh khuấy treo hoặc bằng tay sử dụng que khuấy. Có thể sử dụng nhiệt nếu phân tử cần thử là chất rắn ở nhiệt độ trong phòng. Việc trộn được duy trì để đảm bảo dung dịch đồng nhất. Độ pH được điều chỉnh đến 6,5 +/- 0,5.

Dung dịch thử và dung dịch đối chứng được so sánh với nhau, có và không có 2% dầu thầu dầu, ở tổng nồng độ chất hoạt động bề mặt là 0,2% (2,22g dung dịch pha loãng trong 100mL với nước vôi từ Lake Michigan, độ cứng khoảng 150ppm Ca/Mg) về lượng bọt sử dụng thử nghiệm lắc bình hình trụ. Thực hiện đo ở thời điểm ban đầu và sau đó (5 phút).

Hệ thống đánh giá: Tốt hơn: kết quả > 25mL so với đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu. Tốt: kết quả trong khoảng 25mL của đối chứng cocamido-propylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu. Kém: kết quả < 25mL so với kết quả của đối chứng cocamidopropylbetain trong cả hệ dầu và hệ không dầu.

Khi so sánh với kết quả của mẫu đối chứng, tất cả bốn nguyên liệu thử nghiệm được mô tả trong bảng 14 thể hiện đặc tính tổng quan rất tốt trong các thử nghiệm xà phòng rửa tay kháng khuẩn.

Bảng 14. Kết quả rất tốt trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn			
MTG-13	PMTG-13	UTG-13	PUTG-13

So sánh với kết quả của mẫu đối chứng, mười bảy nguyên liệu thử nghiệm được nêu trong bảng 15 tất cả thể hiện đặc tính tổng quan tốt trong các thử nghiệm xà phòng rửa tay kháng khuẩn:

Bảng 15. Kết quả tốt trong xà phòng rửa tay kháng khuẩn		
C10-22	C12-41	C18-36
C10-24	C16-10	Mix-65
C12-19	C18-32	MTG-6
C12-22	C18-34	UTG-6
C12-24	Mix-34	UTG-14
C12-40	Mix-35	

Chế phẩm dưỡng tóc: Quy trình đánh giá khả năng chải khi ướt

Tóc tết (độ dài 25,4cm (10”), 2-3g) được chuẩn bị bằng cách sử dụng dạng tóc đồng nhất và đồng đều (được tẩy hai lần, tóc vàng). Các lợn tóc tết này cùng được gội bằng dung dịch natri lauryl sulfat 15% hoạt tính. Cần thận tránh làm tóc rối quá mức khi gội. Các lợn tóc tết này được rửa sạch bằng nước vôi 40°C. Quy trình được lặp lại cho quy trình gội hai lần. Các lợn tóc tết này được tách ra và buộc lại để thử nghiệm. Chế phẩm dưỡng tóc thử nghiệm (2,0 cm³) được bôi lên từng lợn tóc tết sạch, ướt bằng xylanh. Dầu xả cơ bản chứa rượu xetylic (2,0%), hydroxyetyl xenluloza (0,7%), xetrimoni clorua (1,0 %), và nước (đến 100%). Các mẫu thử nghiệm được phối chế bằng cách bổ sung chất phụ trợ (các thành phần hoạt tính) 2% trọng lượng vào dầu xả cơ bản.

Chế phẩm dưỡng tóc tác động lên tóc trong một phút bằng cách dùng tay vuốt tóc xuôi xuống. Các lợn tóc tết này được kỹ cho đến khi sạch dưới nước vôi có nhiệt độ 40°C. Lượng nước thừa được vắt ra từ mỗi lợn tóc tết để tạo ra tóc được lau khô

bằng khăn. Đầu tiên, tóc được chải mượt khi ở trạng thái ướt. Việc chải tóc dễ dàng được đánh giá đối với các mẫu thử và dầu xả cơ bản, và các đánh giá kết quả của mẫu thử so với các kết quả khi chỉ dùng dầu xả cơ bản.

Đối với các hỗn hợp bậc bốn được thử nghiệm, hệ thống đánh giá là như sau: “rất tốt” cho biết khả năng chải tóc khi ướt tốt hơn dầu xả được dùng làm mẫu đối chứng cho thử nghiệm; “tương đương” là khả năng chải khi ướt ngang bằng với dầu xả được dùng làm đối chứng cho thử nghiệm; và “kém” là khả năng chải khi ướt kém hơn dầu xả được dùng làm đối chứng cho thử nghiệm.

Một mẫu, Mix-44, có khả năng chải khi ướt tốt hơn so với dầu xả cơ bản trong thử nghiệm này, và hai mẫu, C16-10 và PUTG-13, có khả năng chải khi ướt tương đương với mẫu đối chứng.

Chất giới hạn ăn mòn cho mỏ dầu: Quy trình kháng phân cực

Thử nghiệm kháng phân cực được thực hiện trong nước muối NACE loãng (NaCl 3,5% trọng lượng; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,111% trọng lượng; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,068% trọng lượng) trong điều kiện không có lưu huỳnh (được sục khí CO_2) ở 50°C. Điện cực hoạt động là ống hình trụ, làm từ thép C1018, và quay ở tốc độ 3000 vòng/phút. Điện cực đối là dây bạch kim. Trường hợp tham khảo là điện cực caloment có cầu muối bên trong. Tỷ lệ ăn mòn mức cơ bản được thiết lập cho ít nhất chu kỳ 3 giờ. Khi mức cơ bản được thiết lập, chất ức chế sự ăn mòn được phun và dữ liệu được thu thập trong phần còn lại của chu kỳ thử nghiệm. Nồng độ chất ức chế mong muốn là 0,00011-0,0010 meq/g hoạt chất. Thông tin phần mềm: trì hoãn ban đầu ở 1800 giây với độ ổn định 0,05mV/giây; phạm vi: -0,02 đến +0,02V; tốc độ quét: 0,1mV/s; chu kỳ mẫu: 1 giây; thu thập dữ liệu: ~24 giờ. Tỷ lệ ăn mòn cuối cùng là trung bình của 5-6 giờ cuối cùng của việc thu thập dữ liệu. Tỷ lệ bảo vệ được tính toán theo công thức:

Tỷ lệ bảo vệ = (Tỷ lệ bảo vệ ban đầu [không chất ức chế] – Tỷ lệ bảo vệ kết thúc [với chất ức chế]) * 100/ Tỷ lệ bảo vệ ban đầu [không chất ức chế]

Như được thể hiện trong bảng 16, tám trong số các mẫu được thử nghiệm thể hiện khả năng tổng quan làm chất ức chế sự ăn mòn tốt hơn hoặc bằng mẫu đối chứng.

Bảng 16. Khả năng trong chất ức chế sự ăn mòn EOR				
	Tỷ lệ bảo vệ (%)			Đánh giá chung
Mẫu	Lượng thấp	Lượng trung bình	Lượng cao	

A tiêu chuẩn dùng trong công nghiệp	85	85	80	
B đối chứng	66	83	76	
C đối chứng	97	98	97	
D đối chứng	90	98	85	
MTG-14	97	98	96	rất tốt
UTG-14	97	95	95	rất tốt
C16-13	91	85	80	tốt
Mix-36	3	57	98	tốt
PMTG-6	4	87	85	tốt
UTG-6	98	95	92	tốt
PUTG-6	92	92	84	tốt
PUTG-14	71	88	92	tốt

Các chế phẩm ứng dụng trong lĩnh vực dầu mỏ: Các chất phân tán parafin

Thử nghiệm sàng lọc asphalten

Trong quá trình kích thích giếng dầu bằng axit, hỗn hợp của HCl, HF, và chất ức chế sự ăn mòn được bơm xuống giếng, để nguyên, và sau đó được bơm ra. Khi chuyển axit, một lượng nhỏ sắt clorua được tạo ra trong dung dịch axit này. Ngay khi hỗn hợp axit hòa tan lớp gỉ và trầm tích trong giếng khoan, dầu thô bắt đầu chảy ra và trộn với dung dịch axit trong giếng dầu. Dầu thô có thể hoá rắn sau khi được axit hóa, và các asphalten liên quan đến vấn đề này. Do vậy, chất phân tán thường được bổ sung vào axit để ngăn ngừa sự hóa rắn này.

Phương pháp thử nghiệm

Dung dịch gốc chứa axit lẫn sắt thu được bằng cách bổ sung FeCl_3 1% vào dung dịch axit HCl 15%. Chất phân tán mẫu cần được thử này (0,2% trọng lượng) được bổ sung vào dung dịch axit gốc (7,5mL). Lọ dung tích 15mL được nạp bằng hỗn hợp axit/chất phân tán và dầu thô (2,5mL), và lọ này được lắc mạnh trong 30 giây. Đặc điểm bên ngoài ban đầu được ghi lại. Sau khi để nguyên ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian 1 giờ, đặc điểm bên ngoài lại được ghi lại. Lọ này đặt trong tủ sấy (50°C) trong 24 giờ và đặc điểm bên ngoài của nó được ghi lại. Lọ này được để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và đặc điểm bên ngoài lại được ghi lại. Cuối cùng, sau 24 giờ ở nhiệt độ trong phòng, đặc điểm bên ngoài lại được ghi lại. Mẫu trống chứa dầu thô và dung dịch axit nhưng không có chất phân tán được thử. Mẫu đối chứng chứa amidoamin trimetylamon clorua dầu đậu nành làm chất phân tán cũng được thử. Một

mẫu khác được thử chứa hỗn hợp của chất phân tán thử nghiệm và amidoamin trimetylamoni clorua dầu đậu nành với tỷ lệ 1:1.

Một mẫu, C18-65 có hiệu quả tương đương mẫu đối chứng trong thử nghiệm này trong khi C18-27 có hiệu quả tốt hơn.

Tính năng làm chất tạo bọt hoặc chất phụ gia tạo bọt cho các ứng dụng về chất tạo bọt chuyên dụng

Các ứng dụng về chất tạo bọt chuyên dụng bao gồm (trong số các ứng dụng khác) thạch cao, bê tông, và bọt chống cháy. Các thử nghiệm dưới đây đánh giá độ ổn định của bọt khi mẫu được dùng làm chất tạo bọt chính và cũng đánh giá tính năng của mẫu làm chất phụ gia dưới dạng chất làm ổn định bọt, chất hỗ trợ hoặc chất làm mất ổn định.

Cụ thể đối với thạch cao, một ứng dụng cần thời gian thiết lập nhanh đối với các dây chuyền sản xuất thương mại, chất phụ trợ bọt mong muốn hỗ trợ kiểm soát việc tập hợp các bóng khí để tạo thành bong bóng to hơn trong khoảng thời gian định trước. Tốt hơn là việc làm mất ổn định đối với bọt xảy ra sau phút đầu tiên trong các thử nghiệm dưới đây. Các chế phẩm này được xem là chất có tính năng “tốt” khi dùng làm chất làm mất ổn định bọt thạch cao trong bảng 17 khi chúng giúp tạo ra sự cân bằng một cách hiệu quả.

Độ ổn định của bọt: Phương pháp khử nước

Các dung dịch của chất hoạt động bề mặt (0,4% trọng lượng hoạt chất) được điều chế bằng cách trộn chất hoạt động bề mặt này với các loại nước có độ cứng khác nhau (nước cứng 342ppm hoặc nước chứa CaSO_4 1000ppm). Dung dịch của chất hoạt động bề mặt (100mL) được chuyển cẩn thận sang cốc trộn làm bằng thép không gỉ, sau đó được trộn ở tốc độ cao (27K vòng/phút) sử dụng máy trộn Hamilton Beach trong 10 giây. Hỗn hợp sau khi trộn được nhanh chóng rót vào ống đong dung tích 100mL đến mức 100mL, và ngay lập tức bấm đồng hồ bấm giây. Lượng chất lỏng lắng xuống đáy ống đong ghi lại mỗi 15 giây/1 lần trong 4 phút. Càng ít chất lỏng lắng xuống đáy ống đong thì độ ổn định của bọt càng cao.

Độ ổn định của bọt: Thời gian bán rã của bọt

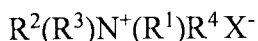
Mẫu dung dịch chất hoạt động bề mặt được điều chế như được mô tả trên đây (100g) được trộn ở tốc độ cao trong 30 giây. Hỗn hợp này được nhanh chóng rót vào ống đong dung tích 1000mL và ngay lập tức bấm đồng hồ bấm giây. Chiều cao bọt được ghi nhận. Khi 50ml chất lỏng xuất hiện trong ống đong, thời gian và chiều cao bọt lần lượt được ghi lại là thời gian bán rã của bọt (theo giây) và chiều cao bọt tại thời gian bán rã của bọt (theo mL).

Bảng 17. Tính năng tốt làm chất khử bọt trong thạch cao		
C10-22	C16-10	UTG-6
C12-22	Mix-44	

Các ví dụ trên đây chỉ nhằm mục đích minh họa. Yêu cầu bảo hộ dưới đây sẽ xác định phạm vi bảo hộ của sáng chế.

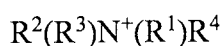
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain có (i) công thức:



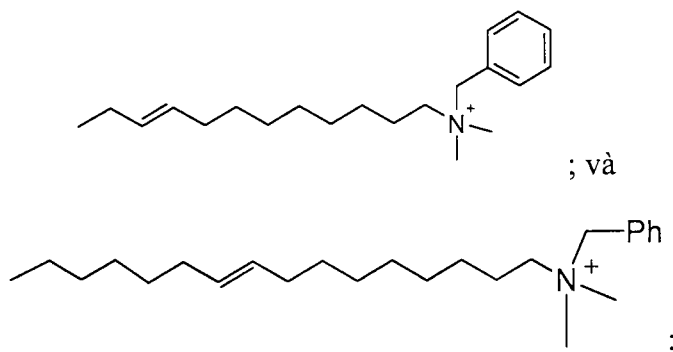
trong đó:

R^1 là $-(CH_2)_8-CH=CHR^5$ hoặc $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-N^+(R^2)(R^3)R^4 X^-$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_1-C_6 alkyl; X^- là halogenua, bicacbonat, bisulfat hoặc alkyl sulfat; và R^5 là C_1-C_7 alkyl; hoặc (ii) công thức:



trong đó:

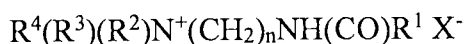
R^1 là $-(CH_2)_8-CH=CHR^5$ hoặc $-(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_8-N^+(R^2)(R^3)R^4$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_2-C_4 alkylen carboxylat, C_2-C_4 alkylen sulfonat hoặc C_2-C_4 hydroxyalkylen sulfonat; và R^5 là hydro hoặc C_1-C_7 alkyl; hoặc (iii) một trong các hợp chất có công thức sau:



và

trong đó khi R^5 là C_1-C_7 alkyl, thì hợp chất này có ít nhất 1% mol *trans*- Δ^9 không no.

2. Hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain có (i) công thức:



trong đó:

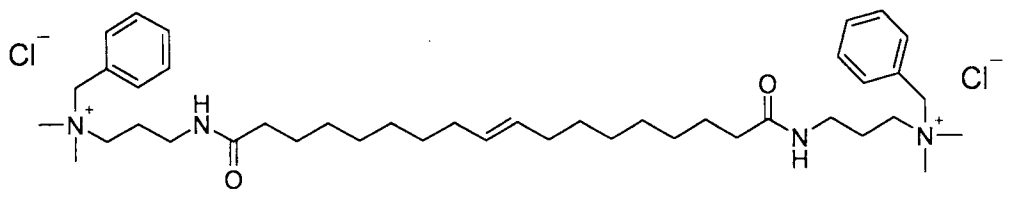
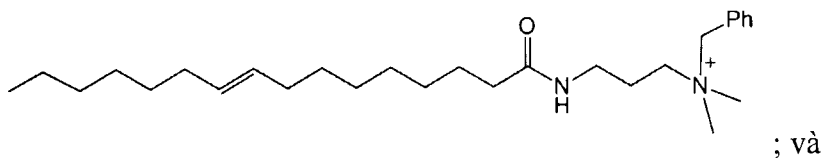
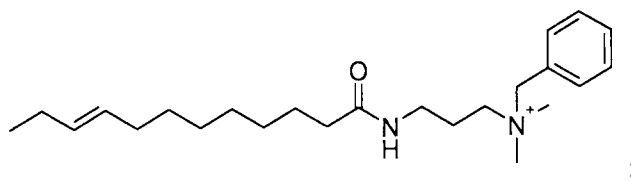
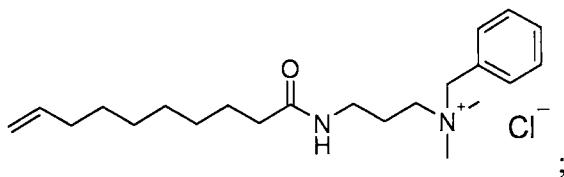
R^1 là $-(CH_2)_7-CH=CH-R^5$ hoặc $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN^+(R^2)(R^3)R^4 X^-$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_1-C_6 alkyl; X^- là halogenua, bicacbonat, bisulfat hoặc alkyl

sulfat; R^5 là hydro hoặc C_1 - C_7 alkyl; và n nằm trong khoảng từ 2 đến 8; hoặc (ii) công thức:



trong đó:

R^1 là $-(CH_2)_7-CH=CH-R^5$ hoặc $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-(CO)NH(CH_2)_nN^+(R^2)(R^3)R^4$; mỗi R^2 và R^3 độc lập là alkyl, aryl, alkenyl, oxyalkylen hoặc polyoxyalkylen; R^4 là C_2 - C_4 alkylen carboxylat, C_2 - C_4 alkylen sulfonat hoặc C_2 - C_4 hydroxyalkylen sulfonat; R^5 là hydro hoặc C_1 - C_7 alkyl; và n nằm trong khoảng từ 2 đến 8; hoặc (iii) một trong các hợp chất có công thức sau đây:



và

trong đó khi R^5 là C_1 - C_7 alkyl, thì hợp chất này có ít nhất 1% mol *trans*- Δ^9 không no.

3. Dẫn xuất được tạo ra bằng cách sulfon hóa hoặc sulfit hóa hợp chất theo điểm 1 hoặc 2.

4. Hợp chất theo điểm 2, trong đó (i) R^2 và R^3 là methyl và n bằng 3; (ii) R^2 và R^3 là ethyl và n bằng 3; (iii) R^2 và R^3 là methyl và n bằng 2; hoặc (iv) R^2 và R^3 là methyl và n bằng 4.
5. Chế phẩm glyphosat, chế phẩm diệt cỏ tan trong nước hoặc chế phẩm kháng vi sinh vật, trong đó mỗi chế phẩm này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo điểm 1 hoặc 2 hoặc dẫn xuất theo điểm 3.
6. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng, chế phẩm giặt tẩy, dầu gội đầu hoặc dầu xả hoặc chế phẩm làm sạch cá nhân hoặc xà phòng rửa tay, trong đó mỗi chế phẩm này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo điểm 1 hoặc 2 hoặc dẫn xuất theo điểm 3.
7. Chất ức chế sự ăn mòn dùng trong khai thác mỏ dầu, chất phân tán parafin dùng trong khai thác mỏ dầu hoặc chất tạo bọt cho giếng khí dùng trong khai thác mỏ dầu, trong đó mỗi chất này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo điểm 1 hoặc 2 hoặc dẫn xuất theo điểm 3.
8. Chất tạo bọt, chất phụ gia tạo bọt hoặc chất phân tán dùng cho thạch cao, bê tông hoặc ứng dụng chữa cháy, trong đó mỗi chất này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo điểm 1 hoặc 2 hoặc dẫn xuất theo điểm 3.
9. Chất nhũ hóa dạng anion dùng cho chế phẩm nông nghiệp, trong đó chất này chứa hợp chất amoni bậc bốn, betain hoặc sulfobetain theo điểm 1 hoặc 2 hoặc dẫn xuất theo điểm 3.