



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00435**

(22) Data de depozit: **15/06/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2012** BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:

- **JIANU IONEL CĂLIN**, CALEA ȘAGULUI NR.21, SC.A, ET.4, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **JIANU IONEL VASILE**, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **JIANU ADELINA MARIA**, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **RUSU MUGUREL CONSTANTIN**, STR. ANASTASIE PANU NR. 1, BL. A2, SC. 2, AP. 32, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **IMAN VLAD-FRANCISC**, STR. MUNCITORILOR NR. 30, SAT GIROC, TM, RO;
- **ILIE ADRIAN COSMIN**, STR. TIMIȘ NR.18, BL.32, SC.A, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **OANCEA ROXANA**, ALEEA CONSTRUCTORILOR NR. 11F, AP. 1, SAT DUMBRĂVIȚA, TM, RO

(72) Inventatori:

- **JIANU IONEL CĂLIN**, CALEA ȘAGULUI NR.21, SC.A, ET.4, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **JIANU IONEL VASILE**, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA,

TM, RO;

- **JIANU ADELINA MARIA**, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **RUSU MUGUREL CONSTANTIN**, STR. ANASTASIE PANU NR. 1, BL. A2, SC. 2, AP. 32, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **IMAN VLAD-FRANCISC**, STR. MUNCITORILOR NR. 30, SAT GIROC, TM, RO;
- **ILIE ADRIAN COSMIN**, STR. TIMIȘ NR.18, BL.32, SC.A, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **OANCEA ROXANA**, ALEEA CONSTRUCTORILOR NR. 11F, AP. 1, SAT DUMBRĂVIȚA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

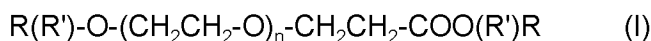
**JIANU C., POPA M., BIRON R., COCAN I., RUJESCU C., RUJESCU C., JIANU I., "LIPIDS MIMETICS WITH MONITORISED HLB VALUES AND HOMOGENOUS BETA-LAURYL/MYRISTIL (7/3) POLYETHYLENEOXY (n=0-20) PROPIONIC ACIDS IN TOMATOES AND PLUMS", CERCETĂRI AGRONOMICE ÎN MOLDOVA, VOL. 4 (132), PP. 21-28, UNIVERSITY OF AGRICULTURAL SCIENCES AND VETERINARY MEDICINE OF TIMIȘOARA, 2007**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NOI  
DIALCHIL/ALCHILARIL POLIETILENGLICOLI OMOGENI**



# RO 127955 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru prepararea unor agenți de  
2 coordonare-sechestrare din clasa alchil/alchilaril polietilen-glicolilor omogeni, de tipul  
3 alchilpolietilenoxi, respectiv, alchil/alchilaril polietilenoxi-derivaților cu formula generală I:



7 în care R și R' reprezintă o grupare alchil cu 8...20 atomi de carbon, ramificată sau liniară,  
8 respectiv, alchil/alchilaril mononucleară cu 8...12 atomi de carbon, identice sau nu ( $R \equiv R'$ ;  
9  $R \neq R'$ ), simbolul n reprezintă o cifră strict determinată în intervalul 0...18, reprezentând  
10 gradul de oligomerizare omogen al catenei polioxietilenice.

11 Domeniile tehnice majore de aplicare a invenției cuprind totalitatea proceselor de  
12 transfer de masă la nivel de interfață (perete celular, membrane etc.), prin sechestrarea  
13 (coordonarea) entității și deplasarea acesteia pe bază de diferență de potențial de  
14 concentrație. Structurile propuse spre brevetare vor fi încastate în arhitectura membranară.

15 Se cunosc procedee pentru prepararea unor dialchil/alchilaril polietilenglicolilor  
16 heterogeni (cu n grad de oligomerizare dispers) diderivatizați cu alte fragmente terminale  
17 (glime, oligoglime).

18 Chimia coordonării cationilor metalici, ca parte a chimiei bioanorganice, este  
19 percepută prin comportamentul macromoleculilor din sisteme biologice (vegetale și animale)  
20 heterogene, parte a „chimiei supramoleculare”, deși numai aceste argumente nu pot sugera  
21 integral amploarea perspectivelor conceptuale ale domeniului (**Lehmukel, A. și colab.,**  
22 **1977; Balasubramanian, D. și colab., 1979**), confirmă rolul coordonant al unor glime cu  
23 diferite mărimi de catenă polioxietilenică.

24 Eficacitatea de coordonare a dimetileter oligoetilenglicolilor (glime, oligoglime) crește  
25 cu concentrația ligandului, iar la valoare constantă este direct proporțională cu mărimea  
26 catenei polioxietilenice (PEO) (gradul de oligomerizare, n). Autorii remarcă în premieră  
27 mărimea minimă de catenă sub care competențele coordonante sunt slabe (practic  
28 inexistente) (di-, triglime). La concentrații similare, polieterii aciclici au proprietăți coordonante  
29 inferioare polieterilor coronarieni (18-coroană-6), situație care poate fi compensată prin  
30 creșterea acesteia.

31 În procesul esterificării glicolilor cu diferite grade de oligomerizare (polimerizare), cu  
32 clorură de metil sau dimetilsulfat, în sistem bifazic solid-lichid (NaOH-benzen sau eter de  
33 petrol-xilen), glicolul poate asigura, inițial, rolul de catalizator de transfer interfazic,  
34 coordonând ionul de sodiu; pe măsură ce procesul evoluează, acesta este substituit de  
35 eterul rezultat (**Zupancic, B. și colab., 1979**).

36 Au fost semnalate relații liniare de energie liberă între mărimea catenei  
37 polioxietilenice (PEO) din glicoli (oligomeri) și constanta de stabilitate a complexului  
38 (**Bartsch, R. și colab., 1974, 1977**). Stabilitatea complexului crește cu numărul atomilor  
39 donori pentru o catenă data (heptadiglimă), și scade brusc peste această valoare. O creștere  
40 ulterioară a numărului de donori conduce la o consolidare a stabilității complexului. Deoarece  
41 constanta de coordonare este de cinci ori mai mare decât a dimetileterului Carbowax-1000,  
42 apare posibilitatea accesării amestecurilor de glime mult mai puțin scumpe, drept catalizatori  
43 de transfer interfazic și în procesarea horticolă și agroalimentară. Triglima exercită un efect  
44 de stabilizare comparabil cu cel al polieterului coronarian (15-CR-5).

45 **Vogle, F. și Weber, E., 1974**, obțin liganzi polipodici generatori de complecși similari  
46 polieterilor coroană.

47 **Lee, D. și Chang, V., 1978**, folosesc dimetilpolietilenglicolul catalizator pentru oxida-  
48 darea cu permanganat a alchenelor, deoarece poate coordona cationi alcalini și solubili-  
49 zează permanganatul de potasiu în mediu organic.

# RO 127955 B1

Monometil eter polietilenglicolii (m PEG<sub>n</sub>) grefați la polistiren sunt cosolvenți de procesare ce influențează polaritatea și mobilitatea de deplasare în microambianța canalelor catalizatorului de transfer interfazic (Regen S. și colab., 1977,1979). 1  
3

Procesarea catenelor PEG<sub>n</sub> (PEO) din oxid de etenă (EO) ca produs „cap de serie” a fost realizată industrial în premieră (Wiirtz, A., 1859) din epiclorhidrină, ulterior prin oxidarea catalitică a etenei (Lefort, T., 1935, 1942). Monografiile de referință au fost editate ulterior (Curme, G., Johnson, F., 1952; St. Pierre, L, 1963; Schonfeld. N, 1958; Kirk, R., Othmer, D., 1950 și ediții ulterioare; Schick, M. 1967; Pătai, S., 1967; Harris, J., Zalipsky, S., 1992, 1997). 5  
7  
9

Weibull, B. și colab., 1954; Natta, G. și colab., 1945, 1952, 1964, confirmă că parametrii de procesare (condensare), precum și modificarea lor controlată conduc la dispersii statistice ale gradului de oligomerizare (polimerizare) ( $\bar{n}$ , n). 11

Interesul constant crescător în explicarea definită a proprietăților coloidale ale catenelor polioxietilenice „heterogene” (polidisperse) este evident în literatura științifică după decenii șase al secolului trecut, și prin cercetări legate de obținerea, purificarea, caracterizarea catenelor polioxietilenice omogene (Staudinger, H., 1932). Se postulează două tipuri de conformații: „zig-zag” și „meandă”. 13  
15  
17

Dovezi experimentale favorabile conceptelor formulate, asociate cu progrese de investigare instrumentală în continuă dezvoltare, au stimulat interesul teoretic și aplicativ pentru compuşii tensioactivi neionici în general, pentru catenele polioxietilenice omogene și heterogene mono- și diderivatizate. 19  
21

Redescoperirea polieterilor coronarieni și a rolului lor de catalizatori de transfer interfazici (Pedersen, C, 1967) a constituit un impuls suplimentar în studierea conformațională teoretică și practică a catenelor PEO aciclice, sugerând modificări în terminologie și recunoașterea lor ca biomacromolecule cu rol fiziologic major. 23  
25

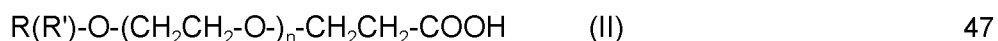
Deși oligomerii și polimerii oxidului de etenă H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH sunt încă insuficient delimitați în literatură (Schick, M, 1967), noțiunea generică de polietilenglicoli (PEG) include structurile cu  $\bar{n} \leq 150$ , față de  $\bar{n} \geq 150$ , pentru catene polioxietilenice (PEO). 27

Seria omologă a polietilenglicolilor dimetilați [CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>; ( $\bar{n} \geq 3$ )] a sugerat și termenul de glimă (oligoglimă) (glicoli metilați). Deși nu este încă unanim recunoscut, există tendința de generalizare a noțiunii și la catenele polieterice aciclice (polioxietilenice) derivatizate. 29  
31

Interesul pentru cunoașterea competențelor catenei polioxietilenice (PEO) cu diferite grade de oligomerizare ( $\bar{n}$ , n) în soluții devine esențial în cunoașterea mecanismului de sechestrare, coordonare a cationilor metalici în aceste „matrice moleculare”. Primele progrese evidente au putut fi înregistrate după dezvoltarea corespunzătoare, performantă a metodelor de investigare instrumentală modernă, iar „ipotezele speculative” formulate la jumătatea secolului al XX-lea au putut fi verificate (confirmate/infirmate) și/sau completate. 33  
35  
37

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție este de a optimiza cinetica transferului de masă pe ambele interfețe ale peretelui membranal (transferul de principii medicamentoase, nutritive etc.). Prin activitatea acestora asigură realizarea beneficilor pentru sănătate ale pacientului, consumatorului alimentar etc. 39  
41

Problema tehnică se rezolvă prin furnizarea derivaților dialchil/alchililor polietilenglicolilor cu formula generală I, prin esterificarea clasică sau azeotropă a unui compus cu formula generală II [-(β-alchilpolietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 19)-, respectiv, β-(β-alchil fenilpolietilen-oxi (n = 3, 6, 9, 12, 19)-propionici omogeni]: 43  
45



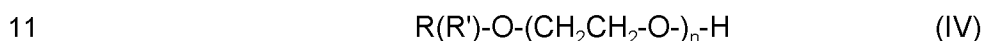
# RO 127955 B1

1 în care simbolurile R (R'), respectiv, n au semnificația de mai sus, cu un compus cu formula  
3 generală III [alcooli superiori și/sau alchilfenoli]:

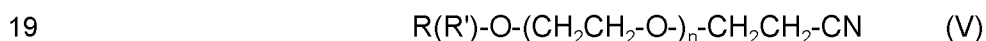


5 la temperaturi cuprinse în intervalul 100...160°C, cu sau fără solvent nemiscibil cu apa în  
7 cataliză acidă omogenă, pe durata a 2...4 h.

9 Compușii cu formula generală II se realizează (fig. 2) prin cianoetilarea alchil  
polieterilor omogeni, respectiv, a alchil/aryl polieterilor omogeni cu formula generală IV:



13 în care simbolurile R (R'), respectiv, n au semnificația menționată mai sus, în intervalul de  
15 temperatură 25...70°C, pe durata a 2...4 h, în atmosferă inertă (fără urme de apă, CO<sub>2</sub> și/sau  
17 oxigen) și în prezența unui inhibitor de polimerizare (0,01...0,9% față de monomerul acrilic).  
Compușii cu formula generală V [ $\beta$ -alchilpolietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 19)-, respectiv,  $\beta$ -  
alchil/aryl polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 19)-propionitrili „omogeni”]:



21 în care simbolurile R (R'), respectiv, n au semnificația de mai sus, au fost hidrolizați în  
23 cataliză acidă totală, cu acid clorhidric, în cataliză micelară sau de transfer interfazic cu  
25 clorură de N, N, N-trimetil-N- $\beta$ -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi (n = 3) amoniu, în intervalul de  
27 temperatură 90...140°C, pe durata a 2...5 h. După purificare repetată prin filtrare și extracții  
lichid/lichid în sistemul de solvenți metanol/eter etilic (7/3), se obțin compușii cu formula  
generală II. Compușii cu formula generală IV se obțin prin sinteză Williamson adaptată,  
repetată între sărurile alcaline sau derivații tosilați ai compușilor cu formula generală III și  
polietilenglicolii omogeni diclorurați corespunzători, conform schemei de reacții din fig. 1.

29 Exploatarea industrială, în sensul prezentei invenții, se referă la eficientizarea  
transferului unor entități nutritive și farmaceutice în sfera de aplicare.

31 Avantajele majore ale prezentei invenții, raportate la stadiul actual de cunoaștere,  
constau în diversificarea:

33 - sortimentului purtătorilor materiali de utilități și principii bioactive alimentare,  
farmaceutice etc.;

35 - posibilităților de condiționare, administrare accelerată a principiilor bioactive cu  
beneficii pentru sănătate;

37 - posibilităților de proiectare dirijată a alimentelor funcționale sanogenetice.

39 Fig. 1 prezintă schema de obținere a catenelor polioxietilenice omogene (n = 3, 6, 9,  
12, 18) monoderivatizate [R(R')], iar fig. 2, schema de procesare a compușilor cu formula  
generală II [R-(EO)<sub>n</sub>-PC].

41 Se dau în continuare 15 exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1. Prepararea polietilenglicolilor omogeni monosodici (PEG-n-Na)

43 Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent,  
atmosferă inertă, se dizolvă precaut, în circa 70 ml alcool metilic absolut, 19,78 g (0,86 at g)  
45 sodiu liber de oxizi, apoi se adaugă precaut 130,8 g (0,86 moli) trietilenglicol (PEG-3), se  
încălzește la 40...45°C, circa 1,5 h, după care alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare  
47 în vid (circa 20 mm col. Hg). Conținutul în trietilenglicol monosodic purificat prin cristalizări

# RO 127955 B1

repetate în atmosferă strict inertă se determină prin titrare acid-bază. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 50...70%. Procedând similar, s-au preparat polietilenglicoli „omogeni” monosodici (2; 6; 9; 12; 18). 1  
3

## **Exemplul 2. Prepararea hexaoxietilenglicolului omogen (PEG-6)**

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, atmosferă inertă, refrigerent, se introduc 508 g (4 moli) dietilenglicolat monosodic, apoi precaut 3,4...6 g (2,2 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan, se încălzește la 90...95°C (circa 72 h), după care amestecul de reacție se neutralizează cu circa 27 ml soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul de reacție, ce conține hexaoxietilenglicolul omogen, se purifică prin extracții lichid-lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de dietilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 50...60%. 5  
7  
9  
11

## **Exemplul 3. Prepararea nonaoxietilenglicolului omogen (PEG-9)**

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc precaut, la 110...130°C, în decurs de 2 h, 107,3 g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, 43,7 g (0,306 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan, se încălzesc circa 5 h la 150°C, până la reacția negativă față de fenolftaleină. Nonaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid-lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de trietilenglicolul introdus în reacție sunt cuprinse în intervalul 50...55%. 13  
15  
17  
19

## **Exemplul 4. Prepararea dodecaoxietilenglicolului omogen (PEG-12)**

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc 107,88 g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, se adaugă precaut, la 130...135°C, 73,13 g (0,23 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (PEG-6-2Cl), amestecul de reacție se încălzește la 170...180°C, timp de 5...6 h, până la reacție negativă față de fenolftaleină. Produsul brut, ce conține dodecaoxaetilenglicolul omogen, se purifică prin extracții lichid-lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 55...63%. 21  
23  
25  
27

## **Exemplul 5. Prepararea octadecaoxaetilenglicolului omogen (PEG-18)**

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc 197,78 g (0,62 moli) sare monosodică a hexaoxaetilenglicolului omogen, apoi precaut (circa 2 h), la 130...145°C, 97,6 g (0,306 moli) (PEG-6-2Cl). Amestecul se încălzește la 175...180°C, timp de 5...6 h, până la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție, ce conține octadecaoxaetilenglicolul omogen, se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen este cuprins în intervalul 50...54%. 29  
31  
33  
35

**Exemplul 6. Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen ((1,17-diclor-3, 6, 9, 12, 15)-pentaoxa-heptadecan) (PEG-6-2Cl)** 37

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent, pâlnie de picurare, se dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen (PEG-6), în circa 300 ml piridină anhidră, se adaugă precaut, sub agitare la 40...50°C (în decurs de circa 15 min), 31,78 g (2,67 moli) clorură de tionil. Temperatura se menține la 75...80°C 30 min, apoi se răcește la 20...25°C. Produsul de reacție de culoare galben-brună se purifică prin extracții lichid/lichid repetate, în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu, apoi prin distilare în vid înaintat ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm col. Hg). Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin 66,88% (calculat 68,96%) conținut în oxid de etilenă, temperatură de fierbere 169...170°C, 0,1 mm (literatură 168...169°C/0,1 mm) și temperatură de solidificare (-12,4°C), literatură (-12,4°C). Randamentele față de hexaoxaetilenglicolul omogen introdus sunt cuprinse în intervalul 60...65%. 39  
41  
43  
45  
47  
49

# RO 127955 B1

1 Procedându-se în modul descris mai sus, s-a obținut, cu randamentele specificate  
în paranteză, și următorul intermediar:

3 1,8-dicloro-3,6-dioxa-octadecan omogen (PEG-2-2C1) (61...67%).

**Exemplul 7. Prepararea tosilatului de lauril prin cataliză de transfer interfazic (L-TS)**

5 Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare,  
refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc, în circa 50 ml toluen, la temperatura  
7 camerei, 18,6 g (0,1 moli) alcool lauric pur, 15 ml soluție toluenică 0,33 m clorură de N,N,N-  
trimetil-N-P-lauril/miristol (7/3), etilamoniu (catalizator de transfer interfazic), 18,66 ml soluție  
9 apoasă NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul se  
agită la 30...35°C, timp de 5...6 h. Reacția se consideră terminată când mirosul de clorură  
11 de tosil dispăre. Tosilatul de lauril purificat, prin extracții solid/lichid repetate în sistemul  
toluen/apă și cloroform/eter de petrol, s-a caracterizat prin indicele de esterificare 165 mg  
13 KOH/g (calculat 164,7 mg KOH/g) și banda de absorbție în infraroșu, cuprinsă în intervalul  
1740...1750 cm<sup>-1</sup> (COOR). Valorile obținute corespund datelor din literatură.

15 Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamentele specificate  
în paranteză, și următorii intermediari:

17 - tosilatul de miristol (M-TS) (59...63%);

- tosilatul de cetil (C-TS) (60...65%);

19 - tosilatul de stearil (S-TS) (61...64%);

- tosilatul de lauril/miristol (7/3) (LM-TS) (62...67%);

21 - tosilatul de cetil/stearil (7/3) (CS-TS) (60...66%).

**Exemplul 8. Prepararea alcoolului lauric polietoxilat omogen (n = 3) (L-(EO)<sub>3</sub>-H)**

23 Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent  
ascendent, atmosferă inertă, se dizolvă 37,4 g (0,11 moli) tosilat de lauril în circa 100 ml  
25 toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a  
trietilenglicolului omogen în 50 ml toluen anhidru, se încălzește la reflux timp de 5...6 h (până  
27 la reacție neutră față de fenolftaleină), și se îndepărtează pe baie toluenul  
(18...25°C/10...20 mm col. Hg). Rezultă un produs consistent, fluid, de culoare slab gălbuie,  
29 din care se distilează (10<sup>-3</sup> mm col. Hg) alcoolul lauric polietoxilat (n = 3) omogen. Randa-  
mentele față de alcoolul lauric introdus sunt cuprinse în intervalul 52...58%. Procedând  
31 similar, s-au preparat și alți alcooli superiori polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18), cu  
randamentele specificate în paranteză:

33 - alcoolii miristici polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18) [M(EO)<sub>n</sub>H] (53...57%);

- alcoolii cetilici polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18) [C(EO)<sub>n</sub>H] (55...57%);

35 - alcoolii stearici polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18) [S(EO)<sub>n</sub>H] (56...58%);

37 - alcoolii laurici/miristici (7/3) polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18) [LM(EO)<sub>n</sub>H]  
(54...57%);

39 - alcoolii cetilici/stearici (7/3) polietoxilați omogeni (n = 6, 9, 12, 18) [CS(EO)<sub>n</sub>H]  
(55...58%);

- alcoolii 2-etil-hexilici polietoxilați (n = 3, 6, 9, 12, 19) omogeni (57...58%)

41 Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut și următorii intermediari de  
sinteză:

43 - β-nonilfenolii polietoxilați (n = 3, 6, 9, 12, 19) omogeni (54...58%).

**Exemplul 9. Prepararea alcoxizilor laurici polietoxilați (n = 3, 6, 9, 12, 18) alcalini  
45 omogeni [C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>Me<sup>+</sup>], L-O<sup>-</sup> Me<sup>+</sup> (Me = Na, K)**

47 În vasul de reacție se introduc, sub atmosferă inertă (circa 5 l N<sub>2</sub>/h), 200 ml soluție  
toluenică anhidră 0,1 m a alcoolului lauric sau alcoolului lauric polietoxilat omogen, iar în  
nacela extractorului se cântăresc 0,25 at g metal alcalin liber de oxizi. Se etanșează sifonul

# RO 127955 B1

cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se montează restul instalației și se încălzește precaut timp de 2...3 h, la reflux, când se obține soluția toluenică a alcoxidului lauric alcalin a cărui concentrație se determină prin titrare acid-bază cu $H_2SO_4$ 0,01 n.	1
Soluția toluenică se păstrează sub atmosferă inertă la 30...90°C, deoarece solubilitatea alcoxizilor alcalini superiori în toluen este redusă (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub încălzire ușoară. Randamentele raportate la substratul hidroxilic introdus au fost cuprinse în intervalul 96...99%.	3
Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamentele specificate în paranteză, și următorii intermediari de sinteză:	5
- alcoxizii miristici ( $C_{14}$ ) polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini ( $M-O^-Me^+$ ) (95...98%);	7
- alcoxizii cetilici ( $C_{16}$ ) polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini ( $C-O^-Me^+$ ) (95...99%);	9
- alcoxizii stearici ( $C_{18}$ ) polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini ( $S-O^-Me^+$ ) (96...99%);	11
- alcoxizii laurici/miristici (7/3) (LM) polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini ( $LM-O^-Me^+$ ) (97...98%);	13
- alcoxizii 2-etil-hexilici polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini (97...99%);	15
- $\beta$ -nonilfenoxizii polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) omogeni alcalini (98...99%).	17
<b>Exemplul 10. Prepararea <math>\beta</math>-lauril (<math>C_{12}</math>)-polietilenoxi (<math>n = 3, 6, 9, 12, 18</math>) propionitrililor omogeni (<math>L-(EO)_n-PN</math>)</b>	19
În vasul de procesare termostatat la temperatură convenabilă (10...60°C, în funcție de substratul hidroxilic folosit și de parametrii cinetico-termodinamici determinați anterior) se introduc, sub atmosferă inertă (circa 5 l $N_2/h$ ), 200 ml soluție toluenică anhidră 0,1 m alcool lauric polietoxilat omogen, se adaugă cantitatea necesară de catalizator bazic metoxid de sodiu ( $CH_3O^-Na^+$ ) (CAS 124-41-4) sau soluție metanolică 40% benzil trimetil amoniu hidroxid (Triton B) (CAS 100-85-6) (alcalinitatea mediului cuprinsă în intervalul $5...6 \cdot 10^{-3}$ mol/l), se introduce fiola în care, cu precizie analitică, s-a cântărit cantitatea necesară de monomer acrilic [raportul molar acrilonitril/R-(EO) $_n$ -H este cuprins în intervalul 1/10...10/1], se termostatează 20...30 min, se verifică alcalinitatea mediului de reacție prin prelevarea de probe de circa 10 ml soluție toluenică, și se sparge fiola cu ajutorul vârfului metalic adaptat în dop.	21
Probe de 5...10 ml soluție toluenică se prelevează la intervale de timp necesare (prima probă după 30 s, apoi la intervale de 30...60 s la început, și la intervale de 1...5 min către sfârșit), până ce cantitatea de monomer determinată analitic scade cu mai puțin de 5% din valoarea precedentă.	23
Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamentele specificate în paranteze, și următorii intermediari de sinteză:	25
- $\beta$ -miristil ( $C_{14}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni [ $M-(EO)_n-PN$ ] (92...98%);	27
- $\beta$ -cetil ( $C_{16}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni [ $C-(EO)_n-PN$ ] (94...98%);	29
- $\beta$ -stearil ( $C_{18}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni [ $S-(EO)_n-PN$ ] (95...99%);	31
- $\beta$ -lauril/miristil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni [ $LM-(EO)_n-PN$ ] (95-99%);	33
- $\beta$ -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni [ $CS-(EO)_n-PN$ ] (96...99%);	35

# RO 127955 B1

- 1 -  $\beta$ -2-etil-hexil polietoxilați ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni (95...98%);  
-  $\beta$ -nonilfenoxizii polietoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionitrili omogeni (96...98%).

3 **Exemplul 11. Prepararea acizilor  $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3-18$ )-propionici omogeni  $R-(EO)_n-PC$ , prin hidroliza acidă totală cu HCl**

5 Acizii  $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ )-propionici s-au obținut atât prin hidroliza acidă totală a nitrililor, cât și a  $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ )-propionamidelor.

7 Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent ascendent și pâlnie de picurare, se introduc 0,1 moli nitrili sau amide, se adaugă precaut, la  
9 60...70°C (pentru a evita spumarea abundentă sau debordarea masei de reacție), 0,4 moli (14,5 g) acid clorhidric (40...42 ml acid clorhidric concentrat) în decurs de 30...45 min. Se  
11 perfectează reacția la 90...100°C, încă 1 h, apoi amestecul se neutralizează cu circa 16 g NaOH divizat (54 ml NaOH 30% soluția apoasă). Sărurile anorganice precipitate se filtrează și se îndepărtează sub vid (10...20 mm col. Hg) apa din produsul de reacție.

13 Reziduul fluid, obținut după concentrare, se purifică prin extracții solid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă, și apoi eluare peste o coloană umplută cu schimbători de ioni. Purity  
15 Puritatea acizilor  $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ )-propionici „omogeni” se verifică prin compararea indicelui de aciditate teoretic cu cel determinat experimental, sau prin  
17 separare cromatografică pe strat subțire. Randamentele față de nitrili sau amide sunt cuprinse în intervalul 95...98%.

19 Procedând în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamente specificate în paranteze, și următorii intermediari de sinteză:

- 21 - acizii  $\beta$ -lauril ( $C_{12}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (95...97%);  
23 - acizii  $\beta$ -miristil ( $C_{14}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...98%);  
- acizii  $\beta$ -cetil ( $C_{16}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);  
25 - acizii  $\beta$ -stearil ( $C_{18}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...98%);  
- acizii  $\beta$ -lauril/miristil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni  
27 (96...98%);  
- acizii  $\beta$ -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni  
29 (95...97%);  
- acizii  $\beta$ -2-etil-hexil ( $C_8$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni  
31 (96...98%);  
- acizii  $\beta$ -nonilfenol polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...97%).

33 **Exemplul 12. Prepararea acizilor  $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ )-propionici omogeni  $[R-(EO)_n-PC]$  prin hidroliză totală cu acid  $p$ -toluensulfonic și/sau acid dodecilbensensulfonic (cataliză micelară)**

35 Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, se introduc 0,1 moli nitril sau amidă, se adaugă, la 60...70°C,  
37 0,4 moli catalizator acid [acid  $p$ -toluensulfonic monohidrat (CAS 6192-52-5), respectiv, și/sau acid dodecilbensensulfonic preparat și purificat din CAS 25155-30-0] și 2,77 moli (50 ml)  
39 apă. Reacția se perfectează la 90...100°C, circa 2 h, după care amestecul se salefiază cu NaOH fin divizat și se îndepărtează apa sub vid (10...20 mm col. Hg). Reziduul obținut,  
41 purificat prin extracții alcoolice repetate, sau prin eluare pe coloane cu schimbători de ioni (anionit/cationit), se salefiază exhaustiv cu baze anorganice sau organice, și se determină  
43 conținutul  $\beta$ -alchil-polietilenoxi- ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionaților prin titrare antagonistă cu soluție de clorură de alchil ( $C_8H_{17}-C_{18}H_{37}$ ) benzil dimetil amoniu (CAS 8001-54-5) (Benzalkoni  
45 chloride). Randamentele față de nitrili sau amidele introduse sunt cuprinse în intervalul 94...98%.



# RO 127955 B1

Procedând în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamente specificate în paranteze, și următorii intermediari de sinteză:	1
- acizii $\beta$ -lauril ( $C_{12}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (94...96%);	3
- acizii $\beta$ -miristol ( $C_{14}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);	
- acizii $\beta$ -cetil ( $C_{16}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (95...97%);	5
- acizii $\beta$ -stearil ( $C_{18}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);	
- acizii $\beta$ -lauril/miristol (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...99%);	7
- acizii $\beta$ -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...98%);	9
- acizii $\beta$ -2-etil-hexil ( $C_8$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);	11
- acizii $\beta$ -nonilfenol polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...99%).	13
<b>Exemplul 13. Prepararea acizilor <math>\beta</math>-alchil-polietiloxi (<math>n = 3, 6, 9, 12, 18</math>)-propionici omogeni [R-(EO)<math>_n</math>-PC] prin hidroliză acidă totală (cataliză de transfer interfazic) (CTF)</b>	15
Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli nitril sau amidă, 0,001 moli (0,474 g) clorură de N-lauril-N, N-dimetil- $\beta$ -N-lauril/miristol (7/3) oxietilamoniu (CTF) [RO 82439 (1983)], apoi cu precauție, la 70...80°C (pentru a evita spumarea abundentă sau debordarea masei de reacție), 0,2 moli (7,3 g) acid clorhidric (24...25 ml acid clorhidric concentrat), în decurs de 30...45 min. Se menține încă 30 min în aceste condiții, pentru perfectare, apoi se neutralizează cu circa 8 g NaOH fin divizat, se filtrează sărurile anorganice precipitate, și se îndepărtează sub vid (10...20 mm col. Hg) apa. Reziduul fluid, ce conține acizii $\beta$ -alchil-polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ )-propionici omogeni, se purifică prin eluare pe schimbători de ioni (anionit/cationit). Randamentele față de nitrilii introduși sunt cantitative.	17
Prezenta invenție oferă avantaje considerabile deoarece preconizează un procedeu accesibil, care permite obținerea, cu randamente și puritate ridicate, a unor noi derivați dialchil/aryl ai polietilenglicolilor omogeni cu competențe ecologice toxicologice, coloidale, sechestrante remarcabile în cercetarea organică fundamentală și/sau tehnologică.	19
Procedând în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamente specificate în paranteze, și următorii intermediari de sinteză:	21
- acizii $\beta$ -lauril ( $C_{12}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (95...97%);	23
- acizii $\beta$ -miristol ( $C_{14}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...99%);	25
- acizii $\beta$ -cetil ( $C_{16}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (96...98%);	
- acizii $\beta$ -stearil ( $C_{18}$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);	27
- acizii $\beta$ -lauril/miristol (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...99%);	29
- acizii $\beta$ -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...98%);	31
- acizii $\beta$ -2-etil-hexil ( $C_8$ ) polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...99%);	33
- acizii $\beta$ -nonilfenol polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionici omogeni (97...99%).	35
<b>Exemplul 14. Prepararea esterilor alchil (<math>C_8</math>-<math>C_{18}</math>) ai acizilor <math>p</math>-alchil (<math>C_8</math>-<math>C_{18}</math>) polietilenoxi (<math>n = 3, 6, 9, 12, 18</math>)-propionici omogeni (formula generală I) (variante azeotropă)</b>	37
Într-un vas de procesare prevăzut cu agitare mecanică eficientă, pâlnie de picurare, baie de ulei termostată, trapă de colectare apă Dean Stark cu refrigerent ascendent, se introduc 50 ml toluen anhidru (verificat prin metoda Karl Fischer) ulterior ca topitură în intervalul 50...90°C (pentru a asigura fluiditatea), 0,1 moli acid $\beta$ -alchil ( $C_8$ - $C_{18}$ ) polietilenoxi	39

# RO 127955 B1

1 (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionic omogen, respectiv, 0,1 moli alcool superior ( $C_8-C_{18}$ ) și  
catalizator acid (de exemplu, HCl) (aciditatea recomandată a mediului de reacție este  
3 cuprinsă între 1 și  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

5 Se încălzește sub agitare amestecul la temperaturi cuprinse în intervalul 110...160°C,  
pe durata a 2 h, interval în care se monitorizează volumul de apă din trapă până la valoare  
7 constantă. După finalizare, masa de procesare se răcește, se neutralizează menajant  
aciditatea recomandată, se elimină la cald în vid ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mm col. Hg) toluenul și se  
9 filtrează. Produsul obținut, de culoare albă-slab gălbuie (în topitură), în funcție de mărimea  
gradului omogen de oligomerizare, se evaluează analitic [conținut în oxid de etenă (scindare  
11 cu acid iodhidric, d = 1,84); indice de esterificare, indice de hidroxil, spectre de distribuție în  
infraroșu]. Valorile obținute, comparate cu cele teoretice, permit cuantificarea randamentului  
de esterificare (intervalul 89...96%) și puritatea produsului obținut.

13 Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamentele specificate  
în paranteze, și următorii esteri:

15 -  $\beta$ -alchil ( $C_8$ ) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ ) omogeni (90...94%);

17 -  $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ ) omogeni  
(91...95%);

19 -  $\beta$ -alchil ( $C_{14}$ ) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ ) omogeni  
(90...93%);

21 -  $\beta$ -alchil ( $C_{16}$ ) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ ) omogeni  
(89...92%);

23 -  $\beta$ -alchil ( $C_{18}$ ) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ ) omogeni  
(91...95%);

25 -  $\beta$ -alchil ( $C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ ) (7/3) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ )  
omogeni (92...96%);

27 -  $\beta$ -alchil ( $C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$ ) (7/3) polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8-C_{18}$ )  
omogeni (91...95%).

29 **Exemplul 15.** Prepararea esterilor alchil ( $C_8-C_{18}$ ) ai acizilor  $\beta$ -alchil ( $C_8-C_{12}$ ) fenol  
polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18)-propionici omogeni (formula generală I) (variante azeotropă)

31 Într-un vas de procesare prevăzut cu agitare mecanică eficientă, până de picurare,  
baie de ulei termostată, trapă de colectare apă Dean Stark cu refrigerent ascendent, se  
33 introduc 50 ml toluen anhidru (verificat prin metoda Karl Fischer) ulterior ca topitură în  
intervalul 50...90°C (pentru a asigura fluiditatea), 0,1 moli acid  $\beta$ -alchil ( $C_8-C_{12}$ ) fenol  
35 polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionic omogen, respectiv, 0,1 moli alcool superior ( $C_8$ -  
 $C_{12}$ ) și catalizator acid (de exemplu, HCl) (aciditatea recomandată a mediului de reacție este  
cuprinsă între 1 și  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/l).

37 Se încălzește sub agitare amestecul la temperaturi cuprinse în intervalul 110... 160°C,  
pe durata a 2 h, interval în care se monitorizează volumul de apă din trapă până la valoare  
39 constantă. După finalizare, masa de procesare se răcește, se neutralizează menajant  
aciditatea recomandată, se elimină la cald în vid ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mm col. Hg) toluenul și se  
41 filtrează. Produsul obținut, de culoare albă-slab gălbuie (în topitură), în funcție de mărimea  
gradului omogen de oligomerizare, se evaluează analitic [conținut în oxid de etenă (scindare  
43 cu acid iodhidric, d = 1,84); indice de esterificare, indice de hidroxil, spectre de distribuție în  
infraroșu]. Valorile obținute, comparate cu cele teoretice, permit cuantificarea randamentului  
45 de esterificare (intervalul 90...96%) și puritatea produsului obținut.

47 Procedându-se în modul descris mai sus, s-au obținut, cu randamentele specificate  
în paranteze, și următorii esteri:

-  $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) propionații ( $C_8$ ) omogeni (91...92%);

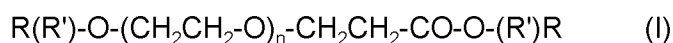
# RO 127955 B1

- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{12}$ ) omogeni (92...95%);	1
- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{14}$ ) omogeni (91...93%);	3
- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{16}$ ) omogeni (92...96%);	5
- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{18}$ ) omogeni (.....%);	7
- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ ) (7/3) omogeni (93...95%);	9
- $\beta$ -alchil ( $C_9$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$ ) (7/3) omogeni (94...96 %);	11
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_8$ ) omogeni (91...94%);	13
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{12}$ ) omogeni (92...95%);	15
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{14}$ ) omogeni (91...94%);	17
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{16}$ ) omogeni (90...94%);	19
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ ) (7/3) omogeni (93...95%);	21
- $\beta$ -alchil ( $C_{12}$ ) fenil polietilenoxi ( $n = 3, 6, 9, 12, 18$ ) propionații ( $C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$ ) (7/3) omogeni (91...93%).	23

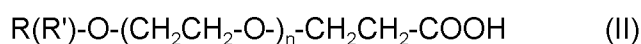
# RO 127955 B1

## Revendicare

Procedeu pentru prepararea unor dialchil/alchilaril polietilenglicoli omogeni cu formula generală I:



în care R și R' reprezintă o grupare alchil cu 8...20 atomi de carbon, ramificată sau liniară, sau alchil/aryl mononucleară cu 8...12 atomi de carbon ( $R = R'$ ;  $R \neq R'$ ), simbolul n (grad de oligomerizare omogen) reprezintă o cifră strict determinată în seria 0...18, **caracterizat prin aceea că** un compus cu formula generală II [acizi  $\beta$ -alchiloxi ( $\beta$ -alchil polietilenoxi)- respectiv  $\beta$ -alchilfenoxi-( $\beta$ -alchilfenil polietilenoxi)-propionici]:



în care simbolurile R (R'), respectiv, n au semnificația de mai sus, se esterifică în mod clasic sau azeotrop cu un compus cu formula generală III (alcooli superiori și/sau alchilfenoli):



în care simbolurile R (R'), respectiv, n au semnificațiile menționate mai sus, la temperaturi cuprinse în intervalul 100...160°C, cu sau fără solvent nemiscibil cu apa, în cataliză acidă omogenă, pe durata a 2...4 h.

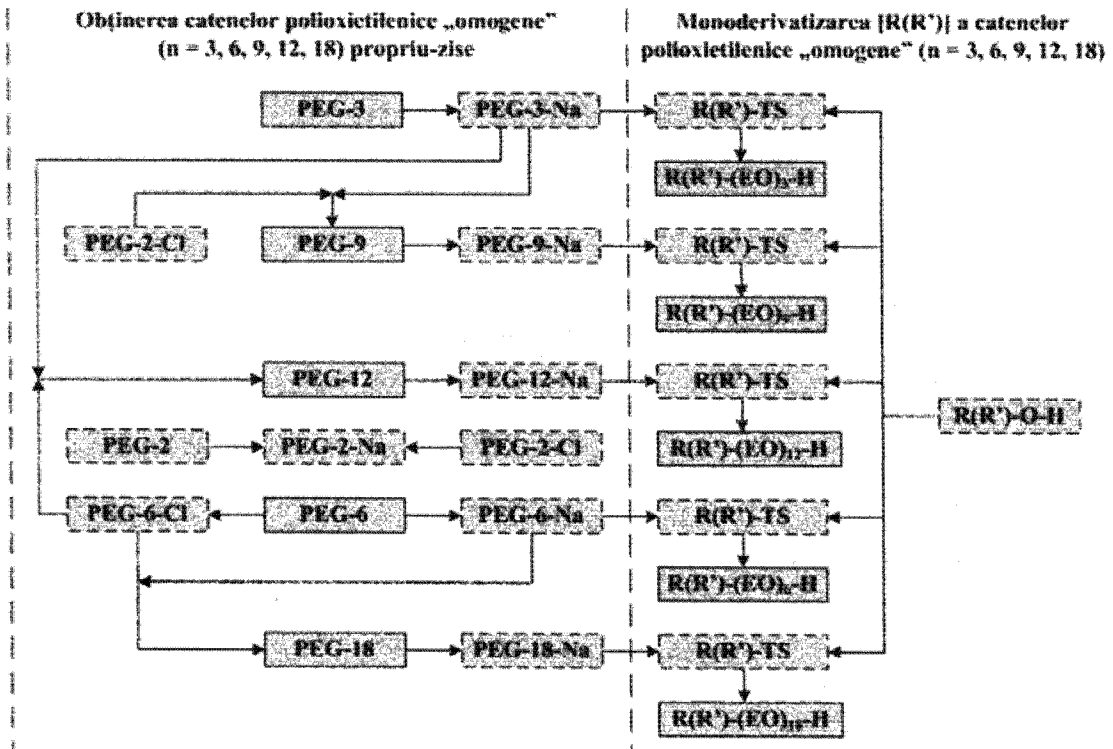


Fig. 1

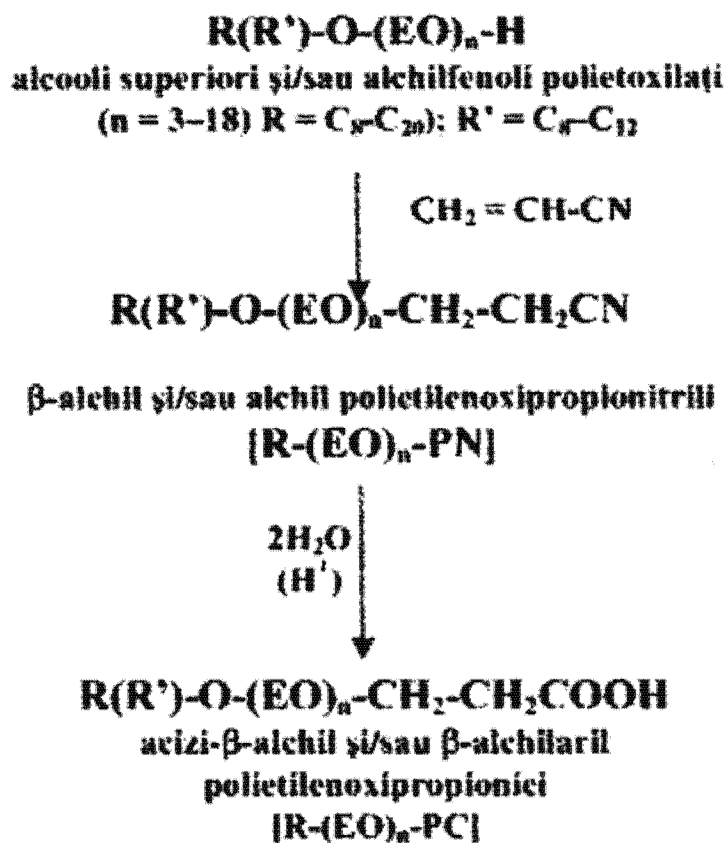


Fig. 2

