



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00556**

(22) Data de depozit: **09/08/2017**

(41) Data publicării cererii:
27/04/2018 BOPI nr. **4/2018**

(71) Solicitant:
• **JIANU IONEL CĂLIN**, 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;
• **STANA LOREDANA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, TM, RO;
• **URSONIU SORIN**, BD.REVOLUȚIEI 1989, NR.19, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **ȘELARU MIRCEA**, STR.AȘTRILOR NR.11, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **VĂLCEANU ANDREI-PAUL**, INTRAREA PLANTELOR NR.1, SC.C, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **MIȘCĂ CORINA DANA**, STR. MUREȘ NR. 32, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **CIUCĂ IOANA-MIHAIELA**, STR.NICOLAE TABLE NR.4, BL.C, SC.2, AP.10, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **BUJANCĂ GABRIEL-STELIAN**, NR. 299A, SAT BEREGSĂU MARE, COMUNA BEREGSĂU MARE, TM, RO;
• **GRIGORAȘ MIRELA LOREDANA**, ALEEA AVRAM IMBROANE NR. 62, AP. 2, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **MAGHIARI ANCA-LAURA**, STR.IASPIC NR.6, SAT DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
• **MOISE LIVIU-MARIUS**, CALEA TIMIȘOAREI NR.102/3, AP.2, SAT GIROC, TM, RO;
• **ILIE OVIDIU CĂLIN**, STR. GHEORGHE OSTROGOVICH NR. 1, SC. A, AP. 3, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• **JIANU IONEL CĂLIN**, 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;
• **STANA LOREDANA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, TM, RO;
• **URSONIU SORIN**, BD.REVOLUȚIEI 1989, NR.19, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **ȘELARU MIRCEA**, STR.AȘTRILOR NR.11, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **VĂLCEANU ANDREI-PAUL**, INTRAREA PLANTELOR NR.1, SC.C, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **MIȘCĂ CORINA DANA**, STR. MUREȘ NR. 32, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **CIUCĂ IOANA-MIHAIELA**, STR.NICOLAE TABLE NR.4, BL.C, SC.2, AP.10, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **BUJANCĂ GABRIEL-STELIAN**, NR. 299A, SAT BEREGSĂU MARE, COMUNA BEREGSĂU MARE, TM, RO;
• **GRIGORAȘ MIRELA LOREDANA**, ALEEA AVRAM IMBROANE NR. 62, AP. 2, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **MAGHIARI ANCA-LAURA**, STR.IASPIC NR.6, SAT DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
• **MOISE LIVIU-MARIUS**, CALEA TIMIȘOAREI NR.102/3, AP.2, SAT GIROC, TM, RO;
• **ILIE OVIDIU CĂLIN**, STR. GHEORGHE OSTROGOVICH NR. 1, SC. A, AP. 3, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **STRUCTURI NEIONICE-CATIONICE SUPERFICIAL ACTIVE OMOGENE ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la structuri neionice aciclice cationice omogene și la un procedeu pentru obținerea acestora. Structurile, conform invenției, sunt de tip clorură de N-metil-N-benzil N-alchil-N-β octilfenoxi etilamoniu și N-metil-N-benzil-N- alchil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteza catenelor polioxi-etilenice omogene, PEG-lăarea/cianoetilarea p-octilfenolilor ca atare și polietoxilați, hidroliza acidă parțială a β-p-octilfeniloxi-

și/sau polietilenoxi etilaminelor primare omogene, obținerea etilaminelor terțiare respective, urmată de obținerea clorurilor de N-metil-N-alchil-N-benzil-N- β-p-octilfenoxi- și/sau poli-etilenoxi-etilamoniu, toate etapele având loc în prezența catalizatorilor de transfer de fază uzuali.

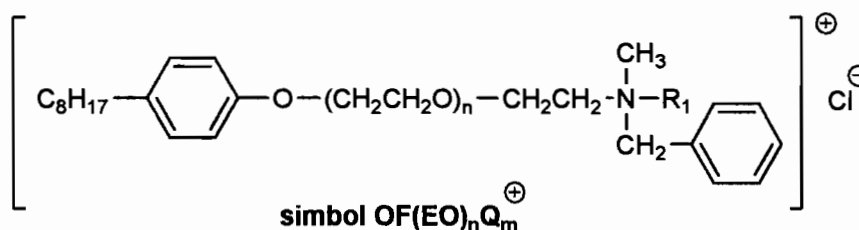
Revendicări: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



STRUCTURI NEIONICE-CATIONICE SUPERFICIALACTIVE OMIGENE ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTORA

Prezența invenției se referă la obținerea unor cloruri de N-metil-N-benzil-N-alkil-N-β-octilfenoxi și β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu omogene cu formula generală:



în care R₁ reprezintă un radical alchil liniar saturat cu 1-18 atomi de carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena polioxietilenică (PEO), cu valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18) iar m mărimea radicalului R₁, OF - octilfenol, EO - oxid de etenă, (EO)_n - catenă polioxietilenică omogenă, Q⁺ sare cuaternară de amoniu.

Domeniile cu potențială aplicare ale invenției sunt: procesarea alimentară, cosmetică, farmaceutică, postprocesarea textilă (avivare-antistatizare, emoliere, umectare, egalizare vopsire), procesarea minieră preliminară (flotarea) și "preparative organic green chemistry" (catalizatori de transfer de fază, sechestrare-coordinare entități moleculare mici, etc.). Conceptul major care a generat ideea sintezei acestor arhitecturi a fost cumularea sinergică a competențelor coloidale ale catenelor polioxietilenice omogene (POE) și ale grupării cuaternare de amoniu cu caracteristicile conformaționale confirmate ale catenelor POE în sechestrarea (coordinarea) unor entități structurale mici. Compușii „de nișă” propuși în prezenta cerere de brevet de invenție (CBI) nesemnalați în literatura de specialitate au caracteristici coloidale etalate pe o plajă HLB (hidrofil-hidrofobă) largă având suplimentar și competențele unor catalizatori de transfer de fază (CTF).

Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii): Chimia și tehnologia compușilor tensioactivi cu performanțele lor coloidale și implicarea actuală în toate domeniile de existență nu putea fi concepută fără existența sortimentului divers de structuri cationice (amoniu) și/sau neionice cu avantajele și limitele lor tehnologice aplicative. Cu toate acestea puțini reprezentanți pot satisface solicitările mereu crescânde sortimental, cantitativ dar în special calitativ

(funcțional, aplicativ, predictibil) cererile pieței în condiții de maximă eficiență economică și/sau tehnologică. Ideea cumulării într-o singură arhitectură moleculară a caracteristicilor coloidale specifice compușilor superficialiactivi neionici și ionici/anionici și/sau cationici este semnalată în premieră încă din deceniul al patrulea al secolului trecut. Inițial au apărut structurile neionice-anionice („săpunurile polietoxilate”) ca remediu la duritatea excesivă a apelor de procesare tehnologică. Interesul coloidal constant crescător semnalat ulterior în literatura de profil pentru gruparea amoniu a fost extins și la alte săruri „oniu”: fosfoniu respectiv arsoniu. Aceasta s-a datorat în principal avantajelor aplicative (indice HLB, concentrație critică micelară) oferite de acest concept. Interesul pentru structurile neionice (ciclice și aciclice) cationice superficialactive apare odată cu obținerea primilor polieteri coronarieni (eteri coroană) ca oligomeri ciclici ai oxidului de etenă „uitați” ulterior timp de trei decenii și „redescoperiți” simultan cu confirmarea competențelor acestora de-a coordona (sechestra) diverse entități cationice cu dimensiuni similare „cavității” conformaționale a acestora. Aceste clase de structuri (unele și superficialactive) au fost extinse și generalizate ulterior la compuși conținând unitatea structurală $(-CH_2-CH_2-Y)_n$ ($n \geq 3$, $Y=O,S,N,P$) (tioeteri coronarieni, compuși aza, criptanzi). Structurile neionice ciclice superficialactive (polieteri coronarieni, compușii aza, criptanzii substituiți) cationice (în special amoniu) s-au remarcat predominant prin eficiența de catalizatori de transfer de fază (CTF) mai puțin prin competențele lor coloidale în: a) reacții micelare în sisteme bifazice; b) reacții în topituri de săruri cuaternare de amoniu; c) reacții în sisteme trifazice catalizate de rășini grefate cu structuri cuaternare de amoniu superficialactive; d) reacții prin extracție cu perechi de ioni. Structurile neionice aciclice-cationice s-au remarcat concomitent prin competențe coloidale dar și prin capacitate sechestrantă. Preocuparea pentru confirmarea și elucidarea proprietăților conformaționale ale catenelor polioxietilenice (PEO) și a rolului lor în procesul de coordonare a cationilor metalici în „matricea zig-zag” și/sau „meandru” (elicoidală) și/sau „sandwich” a fost marcată în numeroase recenzii, monografii. În iulie 2003 UE adoptă directiva 2003/53/EC cu aplicabilitate obligatorie din ianuarie 2005 referitoare la producerea și utilizarea de recepturi tehnologice care să nu conțină peste 0,1% nonilfenol (NF) respectiv nonilfenolpolietoxilat (NPE) în compoziție a amestecurilor tensioactive, datorită riscului ridicat de toxicitate față de organismele acvatice (biodegradabilitatea scăzută a NPE cu grad de etoxilare mic).

Problema tehnică propusă spre soluționare a fost obținerea în condițiile unor parametrii de operare originali și/sau optimizați (puritate materii prime, catalizatori de transfer de fază, randamente de procesare, raporturi molare reactanți, etc.) noi arhitecturi neionice aciclice-cationice unitare (omogene) cu competențe coloidale superficialactive și sechestrante definite, neseemnalate în literatură.

Metodologia de soluționare a obiectelor formulate în problema tehnică: Protocelele comune majore de obținere a compușilor „oniu” (amoniu, fosfoniu, arsoniu) cunoscute și practicate astăzi constau în alchilarea derivaților terțiari respectivi (amine, fosfine, arsine). Pentru soluționarea obiectivelor formulate în prezenta cerere de brevet s-a accesat și optimizat o schemă de reacții prin parametrii de operare după cum urmează: a) structurarea „pas cu pas” a catenelor polioxielene (PEO) omogene ($n=6,9,12,18$) prin sinteză Williamson optimizată (în condițiile catalizei de transfer interfazic) CTF_1 (clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- β -octilfenilpolietilenoxi ($n=3$) etilamoniu omogenă) simbol $OF(EO)_3Q_2^+$; CTF_2 (clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- β -octilfenilpolietilenoxi ($n=6$) etilamoniu omogenă) simbol $OF(EO)_6Q_2^+$; b) PEG-ilarea succesivă, monitorizată și dirijată a p-octilfenolului (purificat de izomerii o-octilfenol; 2,4-; 2,6-; 3,5-dioctilfenol) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu $CTF_2:OF(EO)_6Q_2^+$; CTF_3 (clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- β -octilfenilpolietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă) simbol $OF(EO)_{12}Q_2^+$, accesând catene PEO omogene ($n=3,6,9,12,18$); c) cianoetilarea p-octilfenolilor ca atare ($n=0$) și polietoxilați omogen ($n=3,6,9,12,18$) în condițiile catalizei de transfer interfazic (CTF_2 ; CTF_3); d) hidroliza acidă parțială a β -p-octilfeniloxi- și/sau polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) etilaminelor primare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic (CTF_3); f) obținerea N-metil-N-benzil-N- β -p-octilfeniloxi- și/sau polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) etilaminelor terțiare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic (CTF_3); g) obținerea clorurilor de N-metil-N-achil-N-benzil-N- β -p-octilfeniloxi- și/sau polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) etilamoniu $[OF(EO)_nQ_m^+Cl^-]$ omogene.

Principalele elemente de noutate aduse de prezenta cerere de brevet de invenție raportate la stadiul cunoașterii din acest domeniu de „nișă” se caracterizează prin: a) obținerea unei serii omologe noi de structuri neionice-cationice superficialactive aciclice omogene (comparativ cu semnalări menționate anterior exclusiv heterogene); b) accesează ca materie primă octilfenolul purificat; c) respectarea prevederilor directivei EU 2003/53/CE (deversări sub 0,1% în mediul înconjurător); d) propunerea unor parametrii de operare noi

și/sau optimizați (puritate octilfenol, catalizatori de transfer de fază, randamente de procesare, raporturi molare reactanți, etc.); e) optimizarea schemei de procesare (adiția nucleofilă a funcției hidroxil la monomerii acrilici în condițiile CTF); f) obținerea de structuri neionice-cationice aciclice omogene cu competențe coloidale, sechestrante predictibile (dirijate) funcție de cerințele domeniului de utilizare; g) obținerea de noi catalizatori de transfer interfazic performanți.

Avantajele majore ale prezentei solicitări de brevetare, raportate la stadiul actual al cunoașterii sunt: a) diversificarea sortimentului de structuri neionice aciclice-cationice cu arhitecturi omogene în strictă corelare cu cererea cantitativă și/sau calitativă mereu crescândă a domeniilor de aplicare; b) reducerea și/sau eliminarea progresivă a existenței și proliferării de noi surse de „vectori de toxicitate” deversați în mediul înconjurător; c) posibilitatea de structurare (proiectare) dirijată, predictibilă de arhitecturi moleculare superficialactive mixte funcție de caracteristicile impuse de sfera de aplicare.

Exemple de realizare a invenției:

1. **Purificarea p-octilfenolului de izomeri de poziție.** Octilfenolul (OF) ca produs de procesare petrochimică (obținut prin alchilarea Friedel-Crafts a fenolului cu 1-octenă) este un amestec de izomeri de poziție (majoritar para, urmat de orto- și urme de 2,4-; 2,6; 3,5-dioctilfenol). Aceștia au fost izolați prin eluare pe coloană cromatografică preparativă umplută cu silicagel G. Puritatea izomerului para a fost confirmată prin analiză spectrală IR.
2. **Prepararea polietilenglicolului omogen (n=3) monosodic (PEG₃-Na).** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă controlată, se dizolvă precaut în cca. 70 mL alcool metilic absolut, 19,78 g (0,86 at. g) sodiu, liber de oxizi și 130,8 g (0,86 moli) trietilenglicol (PEG₃), se încălzește la 40-45°C cca. 1,5 ore, după care alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare (cca. 20 mm col. Hg). Conținutul de trietilenglicol monosodic purificat prin cristalizări repetate în atmosferă inertă, se determină prin titrare acid-bază în atmosferă inertă monitorizată. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 90-95%. Procedând similar s-au preparat și alți polietilenglicoli omogeni monosodici (n=6,9,12,18).
3. **Prepararea hexaoxietilenglicolului omogen (PEG₆) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă controlată, se introduc 508 g (4 moli) dietilenglicolat monosodic 0,001 moli CTF₁,

apoi precaut 3,4-6 g (2,2 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan și se încălzește la 90-95°C (cca. 72 ore), după care amestecul de reacție se neutralizează cu cca. 27 mL soluție alicolică NaOH 30%. Produsul de reacție, ce conține hexaoxietilenglicolul omogen se purifică în atmosferă controlată prin extracții repetate în sistem eter etilic/apă.

4. **Prepararea nonaoxietilenglicolului omogen (PEG₉) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 110-130°C în decurs de 2 ore, 107,3g (0,62 moli) sarea monosodică a trietilenglicolului, 43,7g (0,306 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan respectiv 0,001 moli CTF₂ sau CTF₃ și se încălzesc cca. 5 ore la 150°C până la reacție neutră la fenolftaleină. Nonaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 90-96%.
5. **Prepararea dodecaoxietilenglicolului omogen (PEG₁₂) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 130-135°C, 73,13g (0,23 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (PEG₆-2Cl) respectiv 0,001 moli CTF₁ sau CTF₂. Amestecul de reacție se încălzește la 170-180°C, timp de 5-6 ore, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 89-92%.
6. **Prepararea octadecaoxietilenglicolului omogen (PEG₁₈) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduce 197,78g (0,62 moli) sare monosodică a hexaoxietilenglicolului omogen, apoi precaut (cca. 2 ore) la 130-145°C, 97,6 g (0,306 moli) PEG₆-2Cl respectiv 0,001 moli CTF₁. Amestecul se încălzește la 175-180°C timp de 5-6 ore până la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție ce conține octadecaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins între 88-94%.
7. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) (PEG₆-2Cl).** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se

dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen (PEG₆), în cca. 300 mL piridină anhidră, se adaugă precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 31,78 g (2,67 moli) clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 minute, apoi se răcește la 20-25°C. Produsul de reacție de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de etilenă de 66,88% (calculat 68,96%), 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). Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen introdus este cuprins între 80-85%.

8. **Prepararea octilfenolului ca atare și/sau a octilfenolilor polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile de transfer interfazic [OF(EO)_nTS].** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei, 18,6 g (0,1 moli) octilfenol ca atare respectiv polietoxilat omogen (n=3,6,9,12,18), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli CTF₂ sau CTF₃, 18,66 mL soluție apoasă NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul de reacție se menține sub agitare la 30-35°C, timp de 5-6 ore. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispare. Octilfenolii tosilați purificați, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-au caracterizat prin indice de esterificare și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm⁻¹ (COOR). Valorile obținute corespund datelor din literatură.
9. **Prepararea octilfenolului polietoxilat omogen (n=3), OF(EO)₃H în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli octilfenol tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a trietilenglicolului omogen în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli CTF₂ sau CTF₃. Se încălzește la reflux timp de 5-6 ore (până la reacție neutră față de fenolftaleină) și se îndepărtează pe baie de apă toluenul (18-25°C/10-20 mm col. Hg). Rezultă un produs consistent, fluid, de culoare slab gălbuie, din care se distilă (10⁻²-10⁻³ mm col. Hg) octilfenolul polietoxilat omogen. Randamentul față de

hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a octilfenolilor polietoxilați omogeni ($n=6,9,12,18$).

10. **Prepararea octilfenoxizilor polietoxilați alcalini omogeni.** Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L N_2 /oră), 200 mL soluție toluenică anhidră 0,1 m a octilfenolului sau octilfenolului polietoxilat omogen, iar în nacela extractorului atașat instalației se cântăresc 0,28 at. g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se assemblează restul instalației apoi se încălzește precaut timp de 2-3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a octilfenoxidului polietoxilat alcalin omogen, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H_2SO_4 0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se păstrează în continuare sub atmosferă inertă la 30-90°C, deoarece solubilitatea octilfenoxizilor polietoxilați alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub agitare ușoară.
11. **Prepararea β -octilfenol propionitrilului, OF-O-PN, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli octilfenol, se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic ($CH_3O^-Na^+$) 0,001 moli CTF_2 și se suspendă apoi 0,0025 moli $FeSO_4$ anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut 5,83 g (0,11 moli) acrilonitril monomer astfel că temperatura amestecului de reacție să nu depășească valoarea prescrisă, în decurs de 30-45 minute (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață). Se mențin aceste condiții încă 2 ore pentru perfectarea reacției, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție CH_3COOH 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai acrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de octilfenolul introdus este practic cantitativ.
12. **Prepararea β -octilfenol polietilenoxi ($n=3-18$) propionitrililor omogeni, OF(EO) $_n$ PN, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli octilfenol polietoxilat, purificat respectiv 0,0025 moli catalizator bazic ($CH_3O^-Na^+$) 0,001 moli CTF_3 . Se suspendă ulterior 0,0025 moli (0,38 g) $FeSO_4$ anhidru fin mojarat și se adaugă precaut sub agitare, în decurs de 30-45 minute 5,83 g (0,11 moli) acrilonitril, astfel ca temperatura amestecului să nu depășească

valoarea prescrisă (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață). Se mențin în aceleași condiții, încă 2 ore pentru perfectare, se neutralizează catalizatorul cu cca. 4,8 mL soluție CH_3COOH 5%, se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie, la nevoie se purifică de oligomerii acrilonitrilului prin eluare pe coloană de silicagel. Randamentele față de octilfenolul polietoxilat introdus sunt practic cantitative.

13. **Prepararea amidelor prin hidroliza parțială a β -octilfenoloxi-, respectiv polietilenoxi- ($n=3,6,9,12,18$) propionitrililor omogeni, OF-O-PN respectiv OF-(EO) $_n$ -PN, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru și atmosferă inertă, după caz, se suspendă sau se dizolvă 0,1 moli β -octilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-propionitril omogen în cca. 100 mL benzen, se adaugă 0,001 CTF_2 , 0,2 moli acid sulfuric soluție 50% la temperatură cuprinsă între 5-15°C. Amestecul de reacție obținut se menține în aceste condiții 2 ore, după care se neutralizează cu cca. 17 mL NaOH 40%, se îndepărtează în vid (cca. 10 mm col. Hg) solventul, iar β -octilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-propionamida omogenă, se purifică de sărurile anorganice, prin extracții alcoolice repetate și eluare pe schimbători de ioni. Randamentele de hidroliză raportate la nitril sunt cuprinse între 90-92%.
14. **Sinteza directă a β -octilfenoloxi- respectiv -polietilenoxi-propionamidelor omogene, prin adiția octilfenolului, respectiv octilfenolului polietoxilat la acrilamidă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru și atmosferă inertă, se dizolvă 0,1 moli octilfenol sau octilfenol polietoxilat și 0,004 moli catalizator bazic ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) în cca. 50 mL N,N-dimetil-formamidă, se încălzesc la 50-60°C și se adaugă precaut, sub agitare soluția a 7,81g (0,11 moli) acrilamidă în 50 mL N,N-dimetilformamidă. După 2-3 ore de reacție, se îndepărtează sub vid (cca. 10 mm col. Hg) solventul și urmele de acrilamidă care sublimază. Randamentele față de substratul hidroxilic introdus sunt cuprinse între 94-96%. β -octilfenol oxii- respectiv polietilenoxi-propionamidele omogene preparate se pot dizolva în soluții apoase de acid formic și acid acetic (raport molar HA/NF-(EO) $_n$ -PD 1/1) prin încălzire la 40-60°C, apoi în flote cu concentrația cuprinsă în intervalul 0,5-10 g/L se accesează pentru evaluarea principalelor proprietăți superficialactive.
15. **Prepararea β -octilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-etilaminelor primare OF-O-EP, respectiv OF-(EO) $_n$ -EP omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitator turbină, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent,

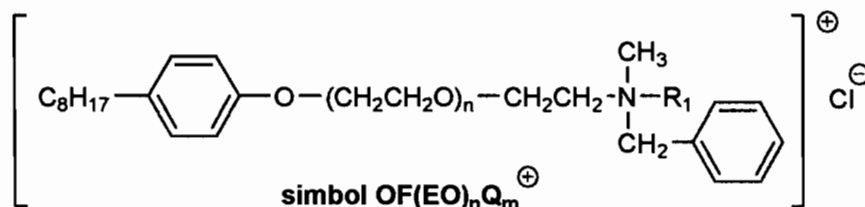
atmosferă inertă controlată, se suspendă sub atmosferă inertă, 0,04 moli β -octilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-propionamidă omogenă, în cca. 100 mL solvent (apă sau apă cu adaos de solvenți protici) se adaugă 5-10 mL soluție NaOH 30% (pH=8-9) 0,001 moli CF_3 , apoi la 60-80°C (precaut pentru a evita degajarea violentă de CO_2), 62,08 mL soluție hipoclorit de sodiu 10-12% proaspăt, raport molar Cl activ/OF-(EO)_n-PD = 2,5/1. Se perfectează reacția o oră în aceleași condiții, se decantează sărurile anorganice precipitate și se îndepărtează sub vid (10-15 mm col. Hg) apa. Reziduul fluid, vâscos, de culoare galben-brună, ce conține β -octilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-etilamina primară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate, urmate de eluare pe o coloană cu schimbători de ioni. Conținutul în amină primară se determină prin titrare cu HClO_4 0,1 n, în mediu acetic. Randamentele sunt cuprinse între 85-95%.

16. **Alchilarea cu cloruri de alchil inferioare (CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$). Prepararea N-metil-N- β -octilfenol polietilenoxi-etil aminelor secundare omogene, OF-O-ES.** Într-o autoclavă, prevăzută cu agitare magnetică, termometru, dispozitiv pentru admisia reactanților gazoși, se dizolvă în cca. 100-200 mL alcool n-propilic, 0,1 moli N- β -octilfenol-polietilenoxi-etilamină primară omogenă, apoi se introduc treptat, sub agitare, la 90-100°C și 10 at., 6,06 g (0,12 moli) clorură de metil sau 7,7g (0,02 moli) clorură de etil. După cca. 3 ore, se îndepărtează sub vid solventul (10-30 mm col. Hg). Conținutul în amină secundară omogenă se determină prin titrare antagonistă.

17. **Prepararea N-metil-N-benzil-N- β -octilfenol oxii- respectiv polietilenoxi-etilaminelor terțiare omogene, OF-O-ET, respectiv OF-(EO)_n-ET, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se suspendă în apă cu adaos variabil de solvenți protici, 0,1 moli N-metil-N- β -octilfenol oxii- respectiv polietilenoxi-etilamină secundară omogenă, în cca. 100 mL solvent polar 0,001 moli CF_3 , se adaugă sub agitare 0,1 moli clorură de benzil, în decurs de 30-45 minute când temperatura crește la 80-90°C. După cca. 2 ore, reacția se consideră terminată și se îndepărtează sub vid (10-20 mm col. Hg) solventul. Reziduul fluid, de culoare galben-maronie, ce conține N-metil-N-benzil-N- β -octilfenol-oxii- respectiv polietilenoxi-etilamină terțiară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate. Randamentele față de amina secundară introdusă sunt cuprinse în intervalul 90-95%.

REVEDICĂRI

1. Cloruri de N-metil-N-benzil-N-alkil-N-β-octilfenoxi și β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu, având structură neionică-cationică aciclică omogenă cu caracteristici coloidale dirijate și competențe sechestrante față de cationi metalici alcalini caracterizate prin aceea că au formula generală:



în care R₁ reprezintă un radical alchil liniar saturat cu 1-18 atomi de carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen, cu valoare strict determinată 0, 3, 6, 9, 12, 18, iar m mărimea radicalului R₁, OF - octilfenol, EO - oxid de etenă, (EO)_n - catenă polioxiетенică omogenă, Q⁺ sare cuaternară de amoniu.

2. Procedeu de obținere optimizat a unor noi structuri neionice-cationice aciclice omogene superficialactive de tipul clorurilor de N-metil-N-alkil-N-benzil-N-β-octilfenoxi și β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu, caracterizat prin aceea că alchilează succesiv exhaustiv β-octilfenoxi și β-octilfenilpoletilenoxi (n=3-18) etilamina primara omogenă cu cloruri de metil, alchil și benzil.

3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că β-octilfenoxi și β-octilfenilpoletilenoxi (n=3-18) etilamina primara omogenă se obține prin degradare Hofmann a β-octilfenoxi și β-octilfenilpoletilenoxi (n=3-18) propionamidei.

4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că a β-octilfenoxi și β-octilfenilpoletilenoxi (n=3-18) propionamida omogenă de obține fie prin hidroliza acidă parțială a a β-octilfenoxi și β-octilfenilpoletilenoxi (n=3-18) propionitrililor omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic sau în condițiile catalizei micelare, fie prin adădire nucleofilă (amidoetilarea) a octilfenolului purificat sau octilfenolului polietoxilat (n=3-18) omogen.

5. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că β -octilfenolul polietoxilat (n=3-18) omogen se obține prin pegilare în condițiile catalizei de transfer interfazic.

6. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că catenele polioxietilenice (n=3-18) omogene au fost obținute prin sinteză Williamson adaptată condițiilor de catalizei de transfer interfazic pornind de la dietilenglicol și/sau trietilenglicol.

7. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că utilizează ca și catalizatori de transfer interfazic clorurile de N-metil-N-benzil-N-alchil-N- β -octilfenoxi și β -octilfenilpolietilenoxi etilamoniu.