



(11) **RO 132484 B1**

(51) **Int.Cl.**

C11D 1/62 (2006.01),
C11D 1/835 (2006.01),
C11D 1/72 (2006.01),
C07C 213/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/05/2020** BOPI nr. **5/2020**

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

(73) Titular:

- **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 COMLOȘU 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;
- **VÂLCEANU 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 COMLOȘU 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;
- **VÂLCEANU 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

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 2014/0187819 A1; US 2003/0114533 A1; EP 1892235 A1

(54)

STRUCTURI NEIONICE-CATIONICE SUPERFICIAL ACTIVE OMOGENE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA

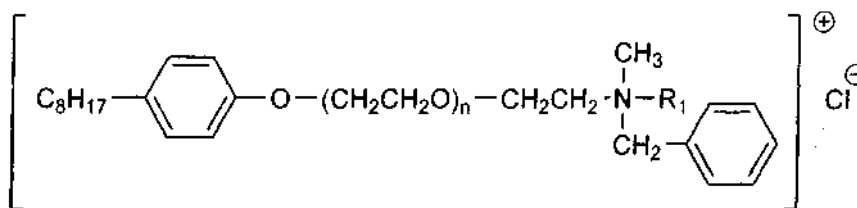


Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 132484 B1

RO 132484 B1

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



11 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 polioxi-etilenică (PEO), cu
valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18).

13 Domeniile cu potențială aplicare ale invenției sunt: procesarea alimentară, cosmetică,
farmaceutică, postprocesarea textilă (avivare-antistatizare, emoliere, umectare, egalizare
15 vopsire), procesarea minieră preliminară (flotarea) și "preparative organic green chemistry"
(catalizatori de transfer de fază, sechestrare-coordinare entități moleculare mici etc.). Con-
ceptul major care a generat ideea sintezei acestor arhitecturi a fost cumularea sinergică a
17 competențelor coloidale ale catenelor polioxi-etilenice omogene (POE) și ale grupării cuater-
nare de amoniu cu caracteristicile conformaționale confirmate ale catenelor POE în seches-
trarea (coordinarea) unor entități structurale mici. Compușii „de nișă” conform invenției (CBI),
19 neșemnați în literatura de specialitate, au caracteristici coloidale etalate pe o plajă HLB
(hidrofil-hidrofobă) largă, având suplimentar și competențele unor catalizatori de transfer de
21 fază (CTF).

23 Chimia și tehnologia compușilor tensioactivi cu performanțele lor coloidale, și impli-
carea actuală în toate domeniile de existență nu puteau fi concepute fără existența sortimen-
25 tului divers de structurii cationice (amoniu) și/sau neionice, cu avantajele și limitele lor teho-
logice aplicative. Cu toate acestea, puțini reprezentanți pot satisface solicitările mereu cres-
cânde, sortimental, cantitativ dar în special calitativ (funcțional, aplicativ, predictibil) ale cere-
27 rilor pieței în condiții de maximă eficiență economică și/sau tehnologică. Ideea cumulării într-
o singură arhitectură moleculară a caracteristicilor coloidale specifice compușilor superficiali
29 activi 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 poli-
31 etoxilate”) ca remediu la duritatea excesivă a apelor de procesare tehnologică. Interesul
coloidal constant crescător semnalat ulterior în literatura de profil pentru gruparea amoniu
33 a fost extins și la alte săruri "oniu": fosfoniu, respectiv, arsoniu. Aceasta s-a datorat în princi-
pal avantajelor aplicative (indice HLB, concentrație critică micelară) oferite de acest concept.
35 Interesul pentru structurile neionice (ciclice și aciclice) cationice superficial active apare
odată cu obținerea primilor polieteri coronarieni (eteri coroană) ca oligomeri ciclici ai oxidului
37 de etenă „uitați” ulterior timp de trei decenii, și „redescoperiți” simultan cu confirmarea
competențelor acestora de-a coordina (sechestra) diverse entități cationice cu dimensiuni
39 similare „cavității” conformaționale a acestora. Aceste clase de structuri (unele și superficial
active) au fost extinse și generalizate ulterior la compuși conținând unitatea structurală (-CH₂-
41 CH₂-Y-) (n ≥ 3, Y = O, S, N, P) (tioeteri coronarieni, compuși aza, criptanzi). Structurile
neionice ciclice superficial active (polieteri coronarieni, compușii aza, criptanzii substituiți)
43 cationice (în special amoniu) s-au remarcat predominant prin eficiența de catalizatori de
transfer de fază (CTF), mai puțin prin competențele lor coloidale în:

- 45
- 47 a) reacții micelare în sisteme bifazice;
b) reacții în topituri de săruri cuaternare de amoniu;

RO 132484 B1

c) reacții în sisteme trifazice catalizate de rășini grefate cu structuri cuaternare de amoniu superficial active; 1

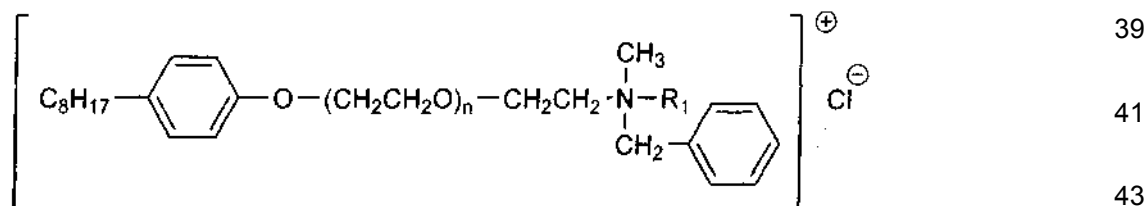
d) reacții prin extracție cu perechi de ioni. 3

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 polioxiolenice (PEO) și a rolului lor în procesul de coordonare a cationilor metalici în „matricea zigzag” și/sau „meandă” (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, din cauza riscului ridicat de toxicitate față de organismele acvatice (biodegradabilitatea scăzută a NPE cu grad de etoxilare mic). 5
7
9
11
13

Se cunoaște din literatură cererea de brevet **US 2014/0187819 A1**, care descrie un procedeu de preparare a sărurilor cuaternare de aril poli(oxialchil)amoniu, care constă în: reacția unui fenol cu un dihalopolialchilen eter în prezența unui catalizator de transfer de fază, pentru a se obține arilpoli(oxalchil) halogenura; reacția compusului din etapa anterioară cu un reactiv de aminare, sub acțiunea unui catalizator de transfer de fază, pentru a se obține amina corespunzătoare; reacția arilpoli(oxalchil) aminei cu un reactiv de alchilare, pentru a se obține sarea cuaternară. Fenolul utilizat în prima etapă de reacție poate fi selectat dintr-un număr mare de opțiuni, între care p-sec-octilfenol sau p-terț-octilfenol. Radicalii alchil din structura compușilor sunt grupări alchil cu 1 până la 16 atomi de carbon, iar anionul poate fi Br⁻, Cl⁻, I⁻. Catalizatorul de transfer de fază folosit în primele două etape ale procedurii este selectat dintre o sare cuaternară de amoniu, o sare cuaternară de fosfoniu, un polieter sau un eter coroană. De asemenea, un procedeu de obținere a unor derivați aril(polioxalchil)benzil-dimetilamoniu care constă în reacția clorurilor de aril poli(oxialchil) cu aminele terțiare corespunzătoare la temperaturi de 60...160°C este descris în cererea de brevet **US2003/0114533 A1**. Și în cererea **EP1892235 A1** este descris un procedeu de obținere a arilpoli(oxialchil)aminelor, care constă în reacția unui fenol cu o halohidrină, urmată de reacția produsului cu o halogenură de aminoalchil. 15
17
19
21
23
25
27
29

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea etapelor și parametrilor de lucru pentru elaborarea unui procedeu de obținere a unor anumite structuri neionice aciclice cationice unitare (omogene) cu caracteristici de compuși activi de suprafață și sechestrante, care să decurgă apoi cu randamente îmbunătățite și puritate ridicată a produșilor finali. 31
33
35

Clorura de N-metil-N-benzil-N-alchil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu, cu structură neionică-cationică aciclică omogenă, conform invenției, are formula structurală generală: 37



în care R₁ reprezintă un radical alchil liniar cu 1-18 atomi de carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogenă cu valori strict determinate 0, 3, 6, 9, 12, 18. 45

RO 132484 B1

1 Procedeul de obținere a clorurii de N-metil-N-benzil-N-alkil-N-β-octilfenilpolietilenoxi
etilamoniului definită mai sus, conform invenției, constă în aceea că se alchilează exhaustiv
3 N-(R₁)-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamina terțiară omogenă, în care R₁ este un
radical alchil liniar saturat cu 1-18 atomi de carbon, cu clorură de metil la 100°C și 10 atm,
5 timp de 3 h și un raport molar al reactanților de 1:1, în prezența alcoolului n-propilic ca mediu
de procesare.

7 Într-o variantă preferată a procedurii, N-(R₁)-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etil-
amina terțiară omogenă se obține prin alchilarea N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilaminei
9 secundare omogene cu halogenuri de alchil liniar cu 1-18 atomi de carbon, în solvent polar
la 80...90°C, timp de 2 h, la un raport molar al reactanților de 1:1.

11 Într-o altă variantă, N-benzil-N-R-octilfenilpolietilenoxi etilamina secundară omogenă
se obține prin reacția N-β-octilfenilpolietilenoxi etilaminei primare omogene cu clorură de
13 benzil la 80...90°C, timp de 2...3 h, la un raport molar al reactanților de 1:1, în mediu protic
polar.

15 Într-o etapă a procedurii, N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamina primară omogenă se
obține prin degradarea Hofmann a β-octilfenilpolietilenoxi propionamidei omogene corespun-
17 zătoare, în atmosferă inertă controlată, în mediu apos, cu adaos de solvenți protici, NaOH
30%, pH = 8...9, hipoclorit de sodiu, la 60...80°C, timp de 1 h.

19 Într-o altă etapă, N-β-octilfenilpolietilenoxi propionamida omogenă se obține prin
adiția nucleofilă directă a p-octilfenolului polietoxilat omogen corespunzător la acrilamida
21 monomer, în cataliză bazică de N,N-dimetilformamidă la 50...60°C, timp de 2...3 h.

Conform unei variante preferate p-octilfenolul polietoxilat omogen se obține prin
23 grefarea polietilenglicolului la un grad de oligomerizare strict determinat, și anume, 3, 6, 9,
12, 18, pe catene de p-octilfenol polietoxilat tosilat omogen.

25 Într-o altă variantă preferată, p-octilfenolul polietoxilat omogen tosilat se obține prin
reacția p-octilfenolului polietoxilat corespunzător cu clorură de tosil în atmosferă inertă,
27 solvent toluen, la temperatura camerei, timp de 5...6 h, în soluție apoasă NaOH 30%.

În procedeul conform invenției, polietilenglicolul omogen cu un grad de oligomerizare
29 n = 3, 6, 9, 12, 18 se obține prin reacția succesivă, dirijată în atmosferă inertă controlată,
dintre sarea monosodică a unui polietilenglicol omogen inferior și derivatul diclorurat al altui
31 polietilenglicol omogen inferior adecvat, la 90...180°C, timp de 5...6 h.

Într-o variantă preferată, sarea monosodică a polietilenglicolului omogen inferior se
33 obține prin reacția în atmosferă inertă controlată a polietilenglicolului corespunzător și sodiu
metalic purificat de oxizi la 40...45°C, timp de 1...2 h în metanol absolut.

35 Într-o altă variantă preferată, derivatul diclorurat al polietilenglicolului omogen inferior
se obține în atmosferă inertă controlată prin reacția polietilenglicolului corespunzător și
37 clorurii de tionil, în piridină anhidră.

În procedeul conform invenției, reacțiile decurg în prezența unui catalizator de trans-
39 fer interfazic, și anume, clorura de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etil-
amoniului, cu un grad de polietoxilare n=12.

41 Obținerea derivaților conform invenției a presupus corelarea parametrilor de operare
originali și/sau optimizați: puritatea materiilor prime, catalizatorii de transfer de fază, randa-
43 mente de procesare, raporturile molare ale reactanților etc., astfel încât să rezulte noi arhitec-
turi neionice aciclice-cationice unitare (omogene) cu competențe coloidale superficial active
45 și sechestrante definite, nesemnificate în literatură.

Protocoalele comune majore de obținere a compușilor „oniu” (amoniu, fosfoniu,
47 arsoniu), cunoscute și practicate astăzi, constau în alchilarea derivaților terțiarilor respectivi
(amine, fosfine, arsine). Pentru soluționarea obiectivelor formulate în prezenta cerere de bre-
49 vet s-a accesat și optimizat o schemă de reacții prin parametrii de operare după cum
urmează:

RO 132484 B1

a) structurarea „pas cu pas” a catenelor polioxielilenice (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-R-octilfenilpolietilenoxi (n = 3) etilamoniu omogenă), simbol OF(EO) ₃ O ₂ ⁺ ; CTF ₂ (clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n = 6) etilamoniu omogenă) simbol OF(EO) ₆ Q ₂ ⁺ ;	1 3 5
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) ₆ Q 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);	7 9
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);	11
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);	13
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);	15
g) obținerea clorurilor de N-metil-N-achil-N-benzil-N-β-p-octilfenoxi- și/sau polietilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) etilamoniu [OF(EO) _n Q _m ⁺ Cl ⁻] omogene.	17
Principalele elemente de noutate raportate la stadiul cunoașterii din acest domeniu de „nișă” se caracterizează prin:	19
a) obținerea unei serii omologe noi de structuri neionice-cationice superficial active aciclice omogene (comparativ cu semnalări menționate anterior exclusiv heterogene);	21
b) accesează ca materie primă octilfenolul purificat;	23
c) respectarea prevederilor directivei EU 2003/53/CE (deversări sub 0,1% în mediul înconjurător);	25
d) propunerea unor parametri de operare noi și/sau optimizați (puritate octilfenol, catalizatori de transfer de fază, randamente de procesare, raporturi molare reactanți etc.);	27
e) optimizarea schemei de procesare (adiția nucleofilă a funcției hidroxil la monomerii acrilici în condițiile CTF);	29
f) obținerea de structuri neionice-cationice aciclice omogene, cu competențe coloidale, sechestrante predictibile (dirijate) în funcție de cerințele domeniului de utilizare;	31
g) obținerea de noi catalizatori de transfer interfazic performanți.	33
Avantajele invenției, raportate la stadiul actual al cunoașterii, sunt:	33
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;	35
b) reducerea și/sau eliminarea progresivă a existenței și proliferării de noi surse de „vectori de toxicitate” deversați în mediul înconjurător;	37
c) posibilitatea de structurare (proiectare) dirijată, predictibilă de arhitecturi moleculare superficial active mixte, în funcție de caracteristicile impuse de sfera de aplicare.	39
Se prezintă în continuare exemple de realizare a invenției, cu intenția ilustrării acesteia, fără a avea un caracter limitativ.	41
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.	43 45 47

RO 132484 B1

1 2. *Prepararea polietilenglicolului omogen (n = 3) monosodic (PEG₃-Na)*. Într-un vas
de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă controlată, se dizolvă
3 precaut în circa 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 circa 1,5 h, după care
5 alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare (circa 20 mm col. Hg). Conținutul de
trietilenglicol monosodic purificat prin cristalizări repetate în atmosferă inertă se determină
7 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
9 polietilenglicoli omogeni monosodici (n = 6, 9, 12, 18).

11 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 pre-
13 caut 3,4...6 g (2,2 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan și se încălzește la 90...95°C (circa 72 h),
după care amestecul de reacție se neutralizează cu circa 27 mL soluție alicolică NaOH 30%.
15 Produsul de reacție, ce conține hexaoxietilenglicolul omogen, se purifică în atmosferă contro-
lată prin extracții repetate în sistem eter etilic/apă.

17 4. *Prepararea nonaoxietilenglicolului omogen (PEG₉) în condițiile catalizei de transfer
interfazic*. Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picu-
19 rare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 110...130°C, în decurs
de 2 h, 107,3 g (0,62 moli) sarea monosodică a trietilenglicolului, 43,7 g (0,306 moli)
21 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan, respectiv, 0,001 moli CTF₂ sau CTF₃ și se încălzesc circa 5 h la
150°C, până la reacție neutră la fenolftaleină. Nonaoxietilenglicolul omogen se purifică prin
23 extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este
cuprins în intervalul 90...96%.

25 5. *Prepararea dodecaoxietilenglicolului omogen (PEG₁₂) în condițiile catalizei de
transfer interfazic*. Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie
27 de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 130...135°C,
73,13 g (0,23 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (PEG₆-2Cl), respectiv,
29 0,001 moli CTF₁ sau CTF₂. Amestecul de reacție se încălzește la 170...180°C, timp de
5...6 h, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecaoxietilen-
31 glicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față
de trietilenglicolul introdus este cuprins în intervalul 89...92%.

33 6. *Prepararea octadecaoxietilenglicolului omogen (PEG₁₈) în condițiile catalizei de
transfer interfazic*. Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie
35 de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc 197,78 g (0,62 moli) sare
monosodică a hexaoxietilenglicolului omogen, apoi precaut (circa 2 h) la 130...145°C, 97,6 g
37 (0,306 moli) PEG₆-2Cl, respectiv, 0,001 moli CTF_i. Amestecul se încălzește la 175...180°C
timp de 5...6 h, până la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție ce conține
39 octadecaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă.
Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins în intervalul 88...94%.

41 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
43 mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă
35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen (PEG₆), în circa 300 mL piridină anhidră, se
45 adaugă precaut (în decurs de circa 15 min), sub agitare la 40...50°C, 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.
47 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

RO 132484 B1

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 în intervalul 80...85%. 1

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 circa 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 h. 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 bandă de absorbție în infraroșu de 1740...1750 cm⁻¹ (COOR). Valorile obținute corespund datelor din literatură. 3 5 7 9 11 13 15

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 circa 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 h (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 distilează (10⁻²-10⁻³ mm col. Hg) octilfenolul polietoxilat omogen. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins în intervalul 85...94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a octilfenolilor polietoxilați omogeni ($n = 6, 9, 12/18$). 17 19 21 23 25

10. *Prepararea octilfenoxizilor polietoxilați alcalini omogeni*. Într-un vas de reacție se introduc sub atmosferă inertă (circa 5 L N₂/h) 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 h la reflux, când se obține soluția toluenică a octilfenoxidului polietoxilat alcalin omogen, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H₂SO₄ 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. 27 29 31 33 35 37

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 (CH₃O⁻Na⁺) 0,001 moli CTF₂ și se suspendă apoi 0,0025 moli FeSO₄ anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut 5,83 g (0,11 moli) acrilonitril monomer, astfel ca temperatura amestecului de reacție să nu depășească valoarea prescrisă, în decurs de 30...45 min (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață). Se mențin aceste condiții încă 2 h, pentru perfectarea reacției, se neutralizează catalizatorul bazic cu circa 4,8 mL soluție CH₃COOH 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. 39 41 43 45 47 49

RO 132484 B1

12. *Prepararea β -octilfenol polietilenoxi ($n = 3-18$) propionitrililor omogeni, OF(EO)_nPN, 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 (CH₃O⁻Na⁺) 0,001 moli CTF₃. Se suspendă ulterior 0,0025 moli (0,38 g) FeSO₄ anhidru fin mojarat, și se adaugă precaut, sub agitare, în decurs de 30...45 min, 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 h pentru perfectare, se neutralizează catalizatorul cu circa 4,8 mL soluție CH₃COOH 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 circa 100 mL benzen, se adaugă 0,001 CTF₂, 0,2 moli acid sulfuric soluție 50% la temperatură cuprinsă în intervalul 5...15°C. Amestecul de reacție obținut se menține în aceste condiții 2 h, după care se neutralizează cu circa 17 mL NaOH 40%, se îndepărtează în vid (circa 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 în intervalul 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 (CH₃O⁻Na⁺) în circa 50 mL N,N-dimetilformamidă, se încălzesc la 50...60°C și se adaugă precaut, sub agitare, soluția a 7,81 g (0,11 moli) acrilamidă în 50 mL N,N-dimetilformamidă. După 2...3 h de reacție, se îndepărtează sub vid (circa 10 mm col. Hg) solventul, și urmele de acrilamidă care sublimează. Randamentele față de substratul hidroxilic introdus sunt cuprinse în intervalul 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 superficiale active.

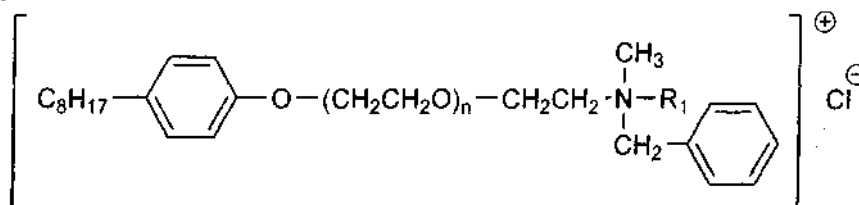
15. *Prepararea β -octilfenoloxi-, respectiv, polietilenoxi-etilaminelor primare OF-O-EP, respectiv, OF-(EO)_n-EP omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic.* Într-un vas de reacție prevăzut cu agitator turbină, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se suspendă sub atmosferă inertă 0,04 moli β -octilfenoloxi-, respectiv, polietilenoxi-propionamidă omogenă, în circa 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 CTF₃, apoi la 60...80°C (precaut, pentru a evita degajarea violentă de CO₂), 62,08 mL soluție hipoclorit de sodiu 10...12% proaspăt, raport molar Cl activ/OF-(EO)_n-PD = 2,5/1. Se perfectează reacția 1 h 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 HClO₄ 0,1 n, în mediu acetic. Randamentele sunt cuprinse în intervalul 85...95%.

RO 132484 B1

<i>Alchilarea cu cloruri de alchil inferioare (CH₃Cl, C₂H₅Cl). Prepararea N-metil-N-β-octilfenol polietilenoxi-etil aminelor secundare omogene, OF-O-ES.</i>	1
Într-o autoclavă, prevăzută cu agitare magnetică, termometru, dispozitiv pentru admisia reactanților gazoși, se dizolvă în circa 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 atm., 6,06 g (0,12 moli) clorură de metil sau 7,7g (0,02 moli) clorură de etil. După circa 3 h, se îndepărtează sub vid solventul (10...30 mm col. Hg). Conținutul în amină secundară omogenă se determină prin titrare antagonistă.	3 5 7
<i>Prepararea N-metil-N-benzil-N-β-octilfenol oxi-, respectiv, polietilenoxi-etilaminelor terțiare omogene, OF-O-ET, respectiv, OF-(EO)_n-ET, în condițiile catalizei de transfer interfazic.</i>	9
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 oxi-, respectiv, polietilenoxi-etilamina secundară omogenă, în circa 100 mL solvent polar 0,001 moli CTF ₃ , se adaugă sub agitare 0,1 moli clorură de benzil, în decurs de 30...45 min, când temperatura crește la 80...90°C. După circa 2 h, 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-oxi-, respectiv, polietilenoxi-etilamina terțiară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate. Randamentele față de amina secundară introdusă sunt cuprinse în intervalul 90...95%.	11 13 15 17 19

Revendicări

1. Clorură de N-metil-N-benzil-N-alkil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu, cu structură neionică-cationică aciclică omogenă, **caracterizată prin aceea că** are formula structurală generală:



în care R_1 reprezintă un radical alchil liniar cu 1-18 atomi de carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogenă cu valori strict determinate 0, 3, 6, 9, 12, 18.

2. Procedeu de obținere a clorurii de N-metil-N-benzil-N-alkil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se alchilează exhaustiv N-(R_1)-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamina terțiară omogenă, în care R_1 este un radical alchil liniar saturat cu 1-18 atomi de carbon, cu clorură de metil la 100°C și 10 atm, timp de 3 h, și un raport molar al reactanților de 1:1, în prezența alcoolului n-propilic ca mediu de procesare.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** N-(R_1)-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamina terțiară omogenă se obține prin alchilarea N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilaminei secundare omogene cu halogenuri de alchil liniar cu 1-18 atomi de carbon, în solvent polar la 80...90°C, timp de 2 h, la un raport molar al reactanților de 1:1.

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** N-benzil-N-R-octilfenilpolietilenoxi etilamina secundară omogenă se obține prin reacția N-β-octilfenilpolietilenoxi etilaminei primare omogene cu clorură de benzil la 80...90°C, timp de 2...3 h, la un raport molar al reactanților de 1:1, în mediu protic polar.

5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamina primară omogenă se obține prin degradarea Hofmann a β-octilfenilpolietilenoxi propionamidei omogene corespunzătoare, în atmosferă inertă controlată, în mediu apos, cu adaos de solvenți protici, NaOH 30%, pH = 8...9, hipoclorit de sodiu, la 60...80°C, timp de 1 h.

6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** N-β-octilfenilpolietilenoxi propionamida omogenă se obține prin adiția nucleofilă directă a p-octilfenolului polietoxilat omogen corespunzător la acrilamida monomer, în cataliză bazică de N,N-dimetilformamidă la 50...60°C, timp de 2...3 h.

7. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** p-octilfenolul polietoxilat omogen se obține prin grefarea polietilenglicolului la un grad de oligomerizare strict determinat, și anume, 3, 6, 9, 12, 18, pe catene de p-octilfenol polietoxilat tosilat omogen.

8. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** p-octilfenolul polietoxilat omogen tosilat se obțin prin reacția p-octilfenolului polietoxilat corespunzător cu clorură de tosil în atmosferă inertă, solvent toluen, la temperatura camerei, timp de 5...6 h, în soluție apoasă de NaOH 30%.

9. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** polietilenglicolul omogen cu un grad de oligomerizare $n = 3, 6, 9, 12, 18$ se obține prin reacția succesivă, dirijată în atmosferă inertă controlată dintre sarea monosodică a unui polietilenglicol omogen inferior și derivatul diclorurat al altui polietilenglicol omogen inferior adecvat, la 90...180°C, timp de 5...6 h.

RO 132484 B1

10. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** sarea monosodică a polietilenglicolului omogen inferior se obține prin reacția în atmosferă inertă controlată a polietilenglicolului corespunzător și sodiu metalic purificat de oxizi la 40...45°C, timp de 1...2 h în metanol absolut. 1
3
11. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** derivatul diclorurat al a polietilenglicolului omogen inferior se obține în atmosferă inertă controlată prin reacția polietilenglicolului corespunzător și a clorurii de tionil, în piridină anhidră. 5
7
12. Procedeu conform revendicărilor 2 până la 5 și 7 până la 9, **caracterizat prin aceea că** reacțiile decurg în prezența unui catalizator de transfer interfazic, și anume, clorura de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi etilamoniu, cu un grad de polietoxilare n = 12. 9
11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 221/2020