



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00412

(22) Data de depozit: 12/06/2018

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2018 BOPI nr. 11/2018

(71) Solicitant:  
• STATNII IGOR, STR.RALLET DIMITRIE  
NR.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• STATNII IGOR, STR.RALLET DIMITRIE  
NR.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:  
ALACARTE IP S.R.L., ALEEA FETEȘTI  
NR.11, BL.F1, SC.C, AP.26, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI

(54) AGENT TENLIOACTIV POLIMETILAMINIC  
MULTIFUNȚIONAL, ȘI PROCEDEU DE PREPARARE  
A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un agent tensioactiv multifuncțional și la procedeul de obținere a acestuia. Procedeul conform invenției constă în reacția dintre agenți tensioactivi, de tip alcooli etoxilați și metanol, într-un raport molar 1,0:0,6, supuși condensării la o temperatură de până la 65°C, sub agitare continuă, cu controlul pH-ului.

În urma reacției rezultă polimetilamina lipsită de metanol, cu volatilitate scăzută, utilizată ca agent de suprafață anionactiv.

Revendicări: 5  
Figuri: 1



**Agent tensioactiv polimetilaminic multifuncțional și procedeul de preparare  
al acestuia**

Invenția se referă la un produs ecologic, biodegradabil și procedeul de preparare a acestui agent tensioactiv **polimetilaminic**. Acesta poate fi folosit în industria chimică în calitate de surfactant pentru obținerea detergenților chimici (pentru îngrijirea suprafețelor de sticlă și oglinzilor autoturismelor, plastic, piele și textile), surfactanti, agenți de umectare, emulgatori, agenți de spumare, dispersanți, în compoziția lichidelor tehnice de uz special și accesorii pentru autoturisme (caroserii, motoare, roți și capacele roților), precum și în producerea lacurilor și vopselelor, sau în industria automobilelor ca aditiv pentru combustibili. Analiza datelor din literatură, arată că în calitate de stabilizatori ai amestecurilor de benzină-alcool se propun să fie utilizate: alcooluri alifactice C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> cu structură normală și ramificată, alchilacetați, eteri simpli și compuși și derivați metalo-organici ai acestora, cetone, amine, agenți activi de suprafață (AAS), precum și glicoli și eteri ai acestora, aldehide, cetali, acetali, alchilcarbonați, acizi carbonici și amestecuri ale acestor compuși. Adăugarea compușilor enumerați previne stratificarea benzinei care conține alcool în intervalul de temperaturi de la minus 40 până la plus 40°C, permite sporirea proprietăților antidetonare - (cifra octanică), precum și micșorarea conținutului de componente nocive în gazele de eșapament, a depunerii rășinilor în sistemul de alimentare a motorului, prelungirea duratei de exploatare a catalizatorilor de epurare a gazelor de eșapament.

Este cunoscut faptul că îmbunătățirea indicatorilor ecologici este legată în mare măsură de tranziția la utilizarea combustibililor cu proprietăți ecologice îmbunătățite, în particular, a combustibililor care conțin alcool. Proprietățile pozitive ale combustibililor alcoolici se manifestă la utilizarea acestora în stare pură. Datorită gradului ridicat de compresiune și funcționării pe un amestec sărac, se obține o eficiență înaltă a funcționării motorului și un conținut mic de CO<sub>2</sub> în gazele lucrate la exploatarea motoarelor cu ardere internă. Pentru aceasta însă, trebuie elaborat un motor nou, care să funcționeze numai pe bază de alcool. Dacă în benzină este introdus alcool în cantități de cel mult 10 %, dezavantajele acestora devin neesențiale. Este cunoscut că atunci când conținutul de alcooluri micromoleculare (metanol și etanol) în mix-ul de combustibil este de sub 10 %, nu se impune modernizarea motoarelor și totodată nu apar dificultăți la exploatarea automobilelor. În acest context, în ultima perioadă o atenție maximă se acordă elaborării aditivilor pe bază de astfel de alcooluri. Totuși, experiența de utilizare a alcoolurilor micromoleculare în compoziția benzinelor a scos în evidență o serie de probleme. Între acestea se numără: instabilitatea fazică a combustibililor de benzină-alcool (se știe că alcoolurile C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> se amestecă cu apă în orice proporții și prezența acestuia în benzina care conține alcool este cauza separării fazice), activitatea corozivă în raport cu materialele de metal ale motorului etc. Astfel, introducerea în benzină a metanolului sau etanolului impune in-

cluderea obligatorie în compoziția acestora a unor aditivi stabilizatori care permit omogenizarea sistemului benzină-apă-alcool, și a unor aditivi anticorozivi în conformitate cu EN 228-2000.

Din brevetul UA 73613 U sunt cunoscuți polimetilați de etanolamină cu formula

$\{[NRR_1-(CH_2-CH_2-OH_2)_k]^+(CH_3O)_k\}_n$ , în care  $R=R_1=H$ ,  $k=1$  sau  $R=H$ ,  $R_1=CH_2-CH_2-OH_2$ ,  $k=2$  sau  $R=R_1=CH_2-CH_2-OH_2$ ,  $k=3$   $n=200-2000$ , sub formă de soluții apoase utile ca detergenți neionici (dispersanți PME).

Dezavantajele procedurii redată în stadiul tehnicii constau în faptul că se lucrează cu metanol care este un solvent toxic, iar în urma reacției chimice metanolul persistă în produs, având efecte toxice asupra organismului uman și reprezintă un risc major pentru sănătatea umană.

Metanolul având un grad de toxicitate - 3, fiind Acut Tox. 3 H301 Toxic în caz de înghițire. Acut Tox. 3 H311 Toxic în contact cu pielea. -Acute Tox. 3 H331 Toxic în caz de inhalare.

De asemenea procedeul implică utilizarea drept catalizatori a unor substanțe chimice, cum ar fi: nonilfenol oxietilat- denumire chimică și cu denumirea comercială de NEONOL, respectiv alcool primar sintetic oxietilat cu denumirea comercială de SINTANOL care sunt substanțe interzise în Europa.

De asemenea, din cererea de brevet **EP0592947** se cunoaște un detergent care conține ca agent tensioactiv un derivat de mono, di sau trietaolamină precum și un agent tensioactiv neionic etoxilat. Conform invenției produsul conține surfactanți sulfurați anionici. Aceștia au un impact asupra căilor respiratorii, deoarece în timpul procesului de fabricație sunt eliberate în mediul înconjurător toxine precum benzenul, ce face parte din categoria substantelor cancerigene și a celor periculoase pentru sistemul reproducător. **Fosfații** – au rolul de a spori eficiența detergenților prin atenuarea durtății apei și de a combate depunerea mizeriei pe rufe în timpul spălării. Partea lor negativă este că, ajunși în mediul acvatic, stimulează înmulțirea algelor, ceea ce duce la scăderea conținutului de oxigen în apă, făcând imposibilă viața faunei acvatice.

**Fenolii** – substane extrem de periculoase pentru persoanele care au alergii, la ele putându-le provoca chiar decesul. Se absoarbe ușor de organism, având efecte negative asupra sistemului nervos central, inimă, vasele de sânge, ficat și rinichi.

**Înălbitorii optici** – aceste substanțe creează iluzia de alb, sporind de fapt strălucirea hainelor, prin convertirea razelor în spectrul UV (ultraviolet) la lumină (fără niciun efect asupra gradului de curățenie a rufelor). La om, provoacă iritații ale pielii în cazul expunerii îndelungate la soare. Studiile arată că sunt foarte toxici pentru pești și provoacă mutații bacteriene.

**Parfumuri artificiale** – de proveniență petrochimică, nu sunt biodegradabile. Studiile au demonstrat efectele negative asupra peștilor și a mamiferelor. Adesea provoacă alergii, iritații ale pielii și ochilor.

Problema tehnică pe care își propune să rezolve prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de preparare a unui agent tensioactiv (surfactant) polimetilaminic, prin care să se obțină un produs lipsit de metanol, și drept consecință datorită volatilității scăzute, să nu dăuneze mediului ambiant și sănătății umane, fapt care condiționează utilizarea largă a acestora în așa zisa „chimia verde”. Condițiile principale ale „chimiei verzi” sunt:

- utilizarea cât mai completă a materialelor inițiale în procesul de sinteză;
- utilizarea minimă a substanțelor auxiliare (dizolvanți, agenți de extracție etc.);
- utilizarea materiilor prime regenerabile;
- aplicarea metodelor cu substanțe mai puțin toxice;
- excluderea stadiilor auxiliare (protecția grupurilor funcționale, introducerea substituenților etc.);
- aplicarea sistemelor catalitice;
- metode de control analitice în timp real pentru a preveni formarea de substanțe nocive;
- minimizarea consumurilor de energie;
- alegerea corectă a stării de agregare a substanțelor pentru a preveni scurgerea, exploziile, incendiile;
- înlocuirea eficientă a utilizării, purificării prin prevenirea degajărilor și a produselor secundare.

Acest aditiv multifuncțional cu conținut de oxigen polimetilamina (PMTA), posedă proprietăți de **surfactant** (substanță tensioactivă), care micșorează tensiunea superficială a lichidelor, favorizând dispersia altor substanțe care în mod normal nu se dizolvă în lichidul respectiv și nu formează spumă stabilă.

Posedă proprietăți de agent activ de suprafață anionactiv, care permite omogenizarea sistemului benzină-apă-alcool. Pe lângă sporirea rezistenței la detonare a benzinelor auto și a stabilității fizice a combustibililor de benzină-alcool, produsul are proprietăți de aditiv anticoroziv.

Procedeu conform invenției prezintă avantajul că, metanolul se consumă în totalitate și nu mai este prezent în produsul obținut. Ca urmare, agentul activ polimetilaminic obținut prin aceasta metoda este un produs nepericulos, lipsit de efecte toxice pentru organismul uman. În plus ca surfactant (substanță tensioactivă), nu formează cristale de gheață și nu îngheață la temperaturi foarte scăzute; face parte din agenți activi de suprafață (surfactanți), care îmbină rezistența la acțiunile termice cu proprietăți active de suprafață ridicate; ca și aditiv în combustibili, reduce degajările nocive (Noxe) ale gazelor de eșapament în atmosferă. De asemenea, ca aditiv pentru benzină, ridică cifra octanică al acesteia iar ca aditiv în motorină, previne formarea particulelor de gheață, fiind și un produs anticoroziv.



în care:

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

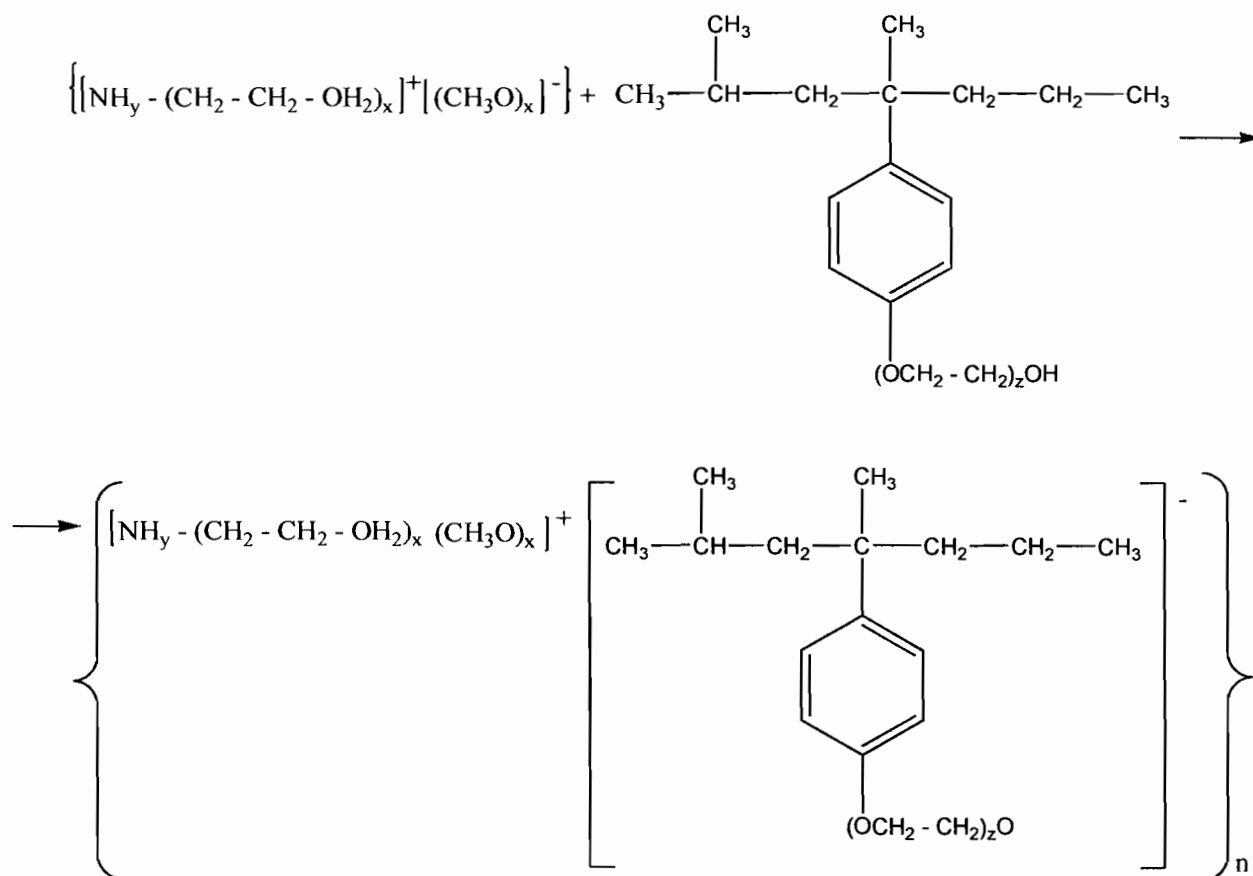
$$x+y = 3$$

În funcție de condițiile create, se pot realiza ambele mecanisme ale reacției, totodată, stadiul de limitare include atacul nucleofil al alcoolului sau apei asupra atomului de carbon din grupul NCO, cu strămutarea atomului de hidrogen în complexul activat la azot sau la oxigen.

Metilații se obțin în două etape ale procedurii de preparare:

1)- prin interacțiunea metanolului cu etanolamina în raport molar 1,0:0,6;

2)- cu condensarea ulterioară cu ajutorul Rokanol-ului NL 8 (monoalchilfenoli etoxilați pe bază de trimeri de propilenă) ca sigilant, cu rolul de a încapsula substanța. În aceste condiții, desfășurarea reacției este legată de formarea, datorită legăturilor intermoleculare în stadiul de limitare, a produsului de aderare – asociatului, având structura următoare:



în care:

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

$$x+y = 3$$

z= 6 - 9

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției. În fig. 1 este redată schema instalației corespunzătoare procedurii de preparare a agent tensioactiv polimetilaminic. Instalația este formată dintr-un reactor 1, eventual prevăzut cu un malaxor destinat amestecării materiilor prime, în care are loc ambele etape ale procedurii, un aparat pentru recepționarea produsului finit (2), un vas de măsură pentru metanol (3), un vas de măsură pentru etanolamină (4), un rezervor de stocare pentru metanol (5), un rezervor de stocare pentru etanolamină (6) și un rezervor de stocare al produsului finit (7)

### **Etapa I. Obținerea metilatului al etanolaminei**

În aparatul 1 (schemă), din oțel inoxidabil, cu capacitatea de 10 m<sup>3</sup>, dotat cu malaxor cu ramă, cămașa exterioară de încălzire/răcire, este adăugat prin gura de vizitare nr.5, 3500 kg (5,0 m<sup>3</sup>) de alcool metilic tehnic. Se pornește malaxorul, cu porții a câte 1000 kg (1,0 m<sup>3</sup>) prin gura de vizitare nr.4, se adaugă 3500 kg de monoetanolamină. Totodată, are loc autoîncălzirea masei reactive iar prin pomparea apei în camașa de răcire exterioară, se menține o temperatură de 45-50<sup>0</sup> C a masei reactive din interiorul reactorului. Menținerea temperaturii până în 50<sup>0</sup> C este explicată prin faptul că, metanolul și etanolamina fiind compuși organici instabili, la temperaturi ridicate se pot descompune cu separarea unor compuși toxici. După amestecarea și menținerea în acest regim timp de 2,5 ore, se obțin metilați al etanolaminei, care se folosesc pe larg în calitate de catalizatori pentru producerea biodiesel din uleiuri vegetale și animaliere, pentru reeterificarea grăsimilor și a uleiurilor în industria alimentară, cosmetică etc. În același aparat se efectuează reacția de sigilare a masei reactive.

### **Etapa II. Sigilarea soluției de metilat al etanolaminei și obținerea polimetilaminei (PMTA)**

În aparatul 1 (schemă), din oțel inoxidabil, cu capacitatea de 10 m<sup>3</sup>, dotat cu malaxor cu ramă, cămașa exterioară de încălzire/răcire, se adaugă prin trapă 14 kg de sigilant - Rokanol NL 8. Se pornește malaxorul. Prin pomparea apei fierbinți în cămașa exterioară al aparatului, se menține o temperatură de cel mult 55- 60<sup>0</sup> C. După expunerea în acest regim timp de 1,5 oră, produsul obținut se analizează și este lăsat să curgă prin autocurgere în receptorul nr.6 al aparatului și apoi în recipientul pentru depozitare nr.7.

Procedeul conform invenției este lipsit de deșeuri toxice sau periculoase, la fel și degajările în atmosferă lipsesc, asigurând astfel protecția mediului ambiant, după cum reiese din tabelul 1, în care sunt redate valorile obținute la analiza apelor reziduale. Standardul SR EN 903/2003 descrie metoda spectrometrică de determinare a conținutului de agenți de suprafață anionici prin măsurarea indicelui de albastru de metilen MBAS din apele uzate cuprins între 0,1 – 5,0 mg /L. Metoda spectrometrică poate fi folosită în cazul apelor cu un conținut de agenți de suprafață mai mare de 5,0 mg/L, prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă uzată

*Principiul metodei:* formarea de săruri colorate, în mediu alcalin, între albastrul de metilen și agenții de suprafață anionici. Extracția acestor săruri în cloroform și tratarea acidă a soluției cloroformice. Eliminarea interferențelor prin extracția complexului substanța anionică – albastru de metilen din soluția alcalină și agitarea extractului cu soluție acidă de albastru de metilen. Separarea fazei organice și măsurarea spectrometrică a absorbanței la lungimea de undă a maximumului de absorbție (650nm). Toate rezultatele obținute sunt reprezentate în tabelul de mai jos:

Denumirea apei reziduale și a substanțelor nocive din aceasta, aparatul, stațiunea	Unde se deversează	Cantitate	perioadicitate	Caracteristica apelor reziduale		Notă
		m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> în 24 de ore	Compoziția apelor reziduale		Cantitatea admisibilă de substanțe nocive
		m <sup>3</sup> pe an		Denumirea indicatorului, unitatea de măsură	destinația indicatorului	
Pierderi mecanice Aparatul 1	Pentru ardere	58	o dată în 24 de	Frația masică,%		
				Metilat al etanolaminei	00,0	



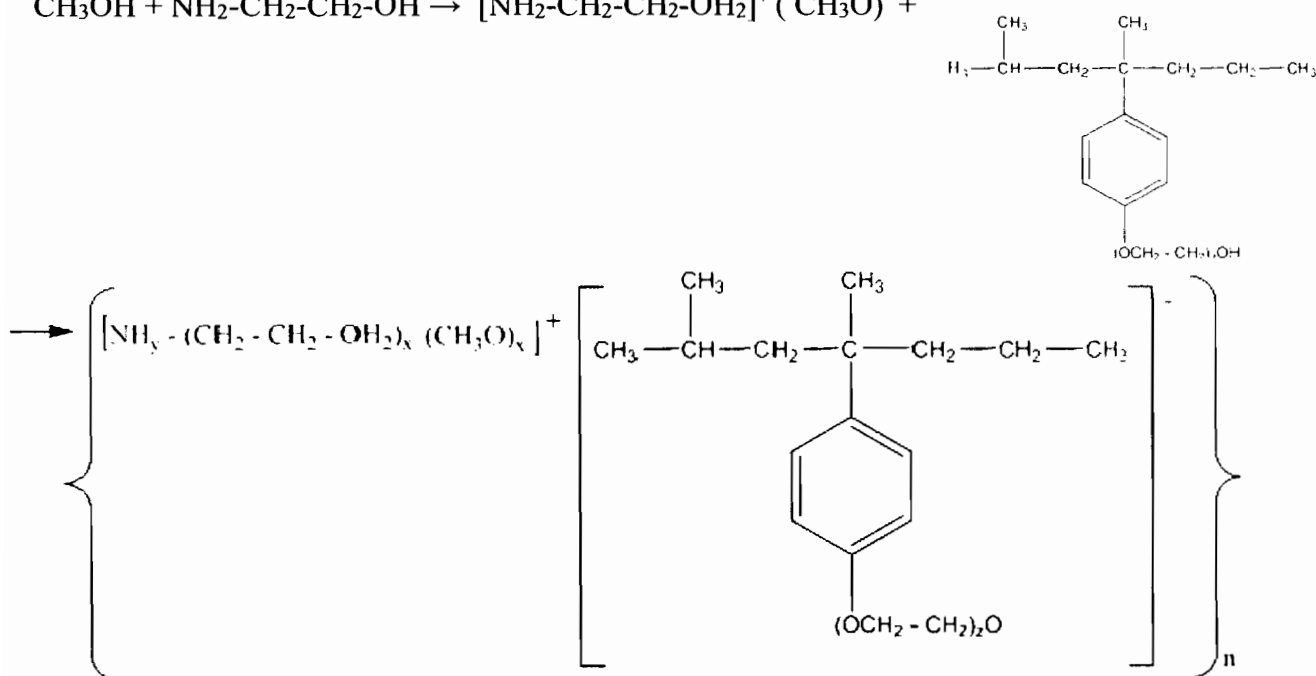
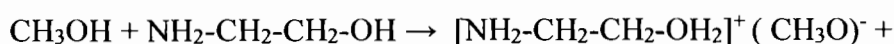
				ore				
Pierderi mecanice la îmbutelierea în ambalaj	Pentru ardere	20	0,4	o dată în 24 de ore	Frația masică, %			
					Dispergator PME	00,0		

Tabel 1. Date obținute în urma analizei apei reziduale

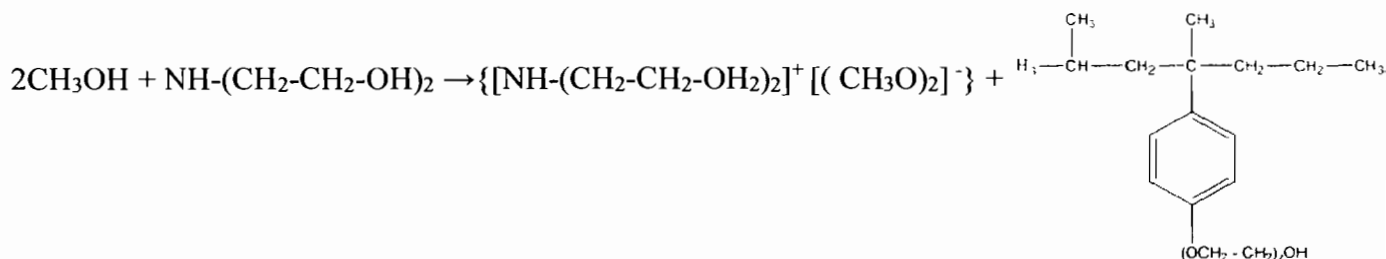
## REVENDICĂRI

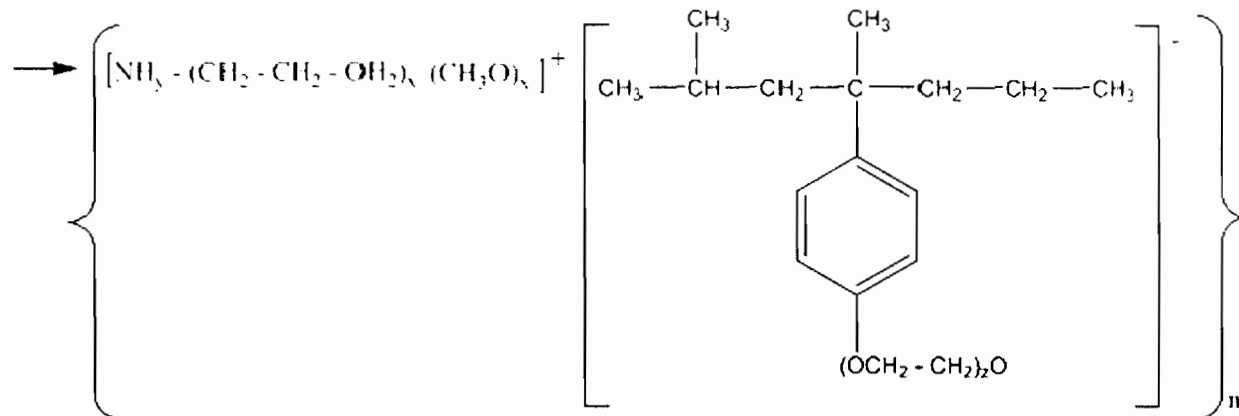
1) Agent tensioactiv polimetilaminic multifuncțional, ecologic cu proprietăți de substanță tensioactivă (surfactant) caracterizat prin aceea ca:

a) Prin interacțiunea metanolului cu monoetanolamina în raport molar 1,0:0,6 se obține metilat al monoetanolaminei – ca produs intermediar, condensarea ulterioară cu ajutorul nonilfenol etoxilat (Rokanol NL8) ca sigilant ca agent activ de suprafață neionogen se obține un **agent tensioactiv polimetilaminic**.

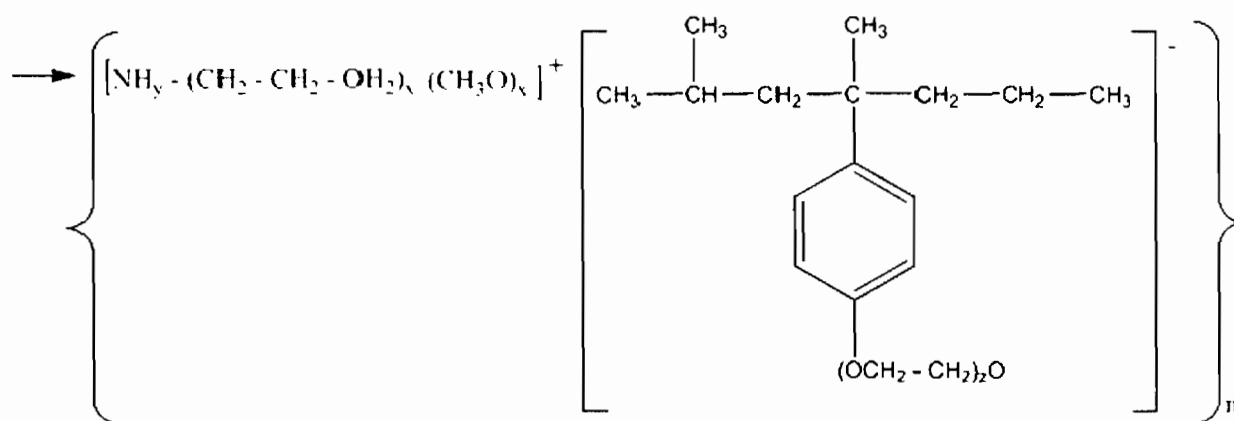
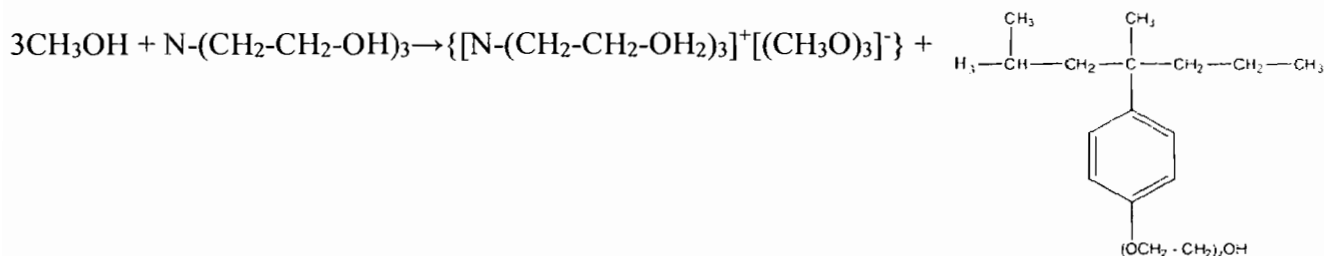


b) Prin interacțiunea metanolului cu dietanolamina în raport molar 2,0:0,5 se obține metilat al dietanolaminei – ca produs intermediar, condensarea ulterioară cu ajutorul nonilfenol etoxilat (Rokanol NL8) ca sigilant ca agent activ de suprafață neionogen se obține un **agent tensioactiv polimetilaminic**.





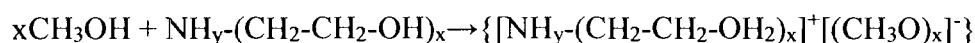
c) Prin interacțiunea metanolului cu trietanolamina în raport molar 3,0:0,4 se obține metilat al trietanolaminei – ca produs intermediar, condensarea ulterioară cu ajutorul nonilfenol etoxilat (Rokanol NL8) ca sigilant ca agent activ de suprafață neionogen se obține un **agent tensioactiv polimetilaminic**.



2) Agent tensioactiv polimetilaminic folosit ca aditiv în combustibili, caracterizat prin aceea ca reduce degajările nocive (Noxe) ale gazelor de eșapament în atmosferă, ridică cifra octanică în benzină, previne formarea cristalelor de gheață în motorină și este anticoroziv.

3) Procedeu de preparare a unui agent tensioactiv (surfactant) polimetilaminic caracterizat prin aceea că, are loc în prima etapă prin reacția dintre metanol și o etanolamină, la un raport molar

de 1,0-0,6 la 3,0-0,4 , la o temperatură de 45-50 °C până la 55 - 60 °C sub agitare, timp de 2,5 ore:



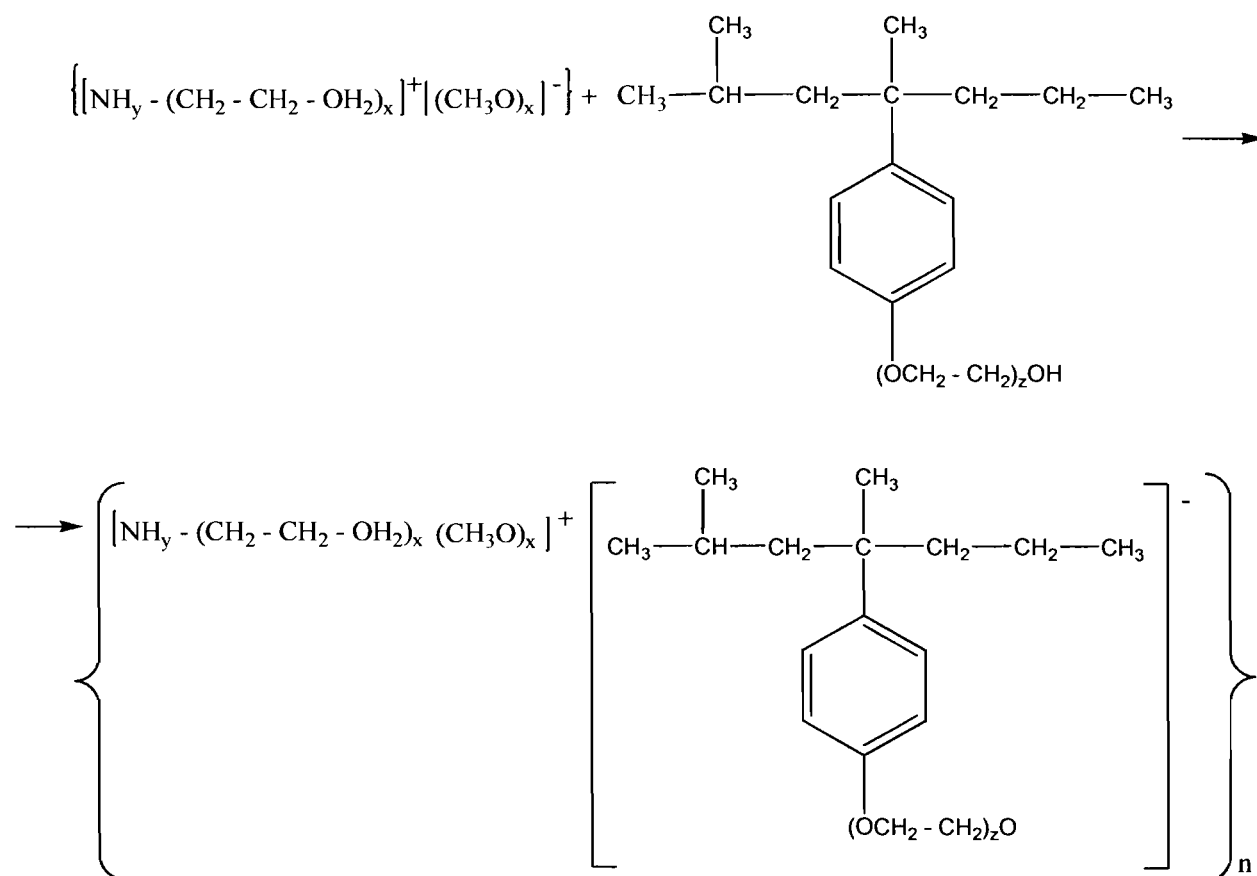
în care

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

$$x+y = 3$$

urmată de o a doua etapă în care are loc reacția dintre produsul obținut în prima etapă și nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 30 la temperatura de 55-60° C , timp de 1,5 ore.



în care:

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

$$x+y = 3$$

$$z = 6-9$$

4) Procedeu conform revendicării 3, caracterizat prin aceea că temperatura optimă este de la o temperatură de 45-50 °C până la 55 - 60 °C.

5) Procedeu conform revendicării 3, caracterizat prin aceea că raportul molar metanol:etanolamină este de 1,0-0,6 la 3,0-0,4 .

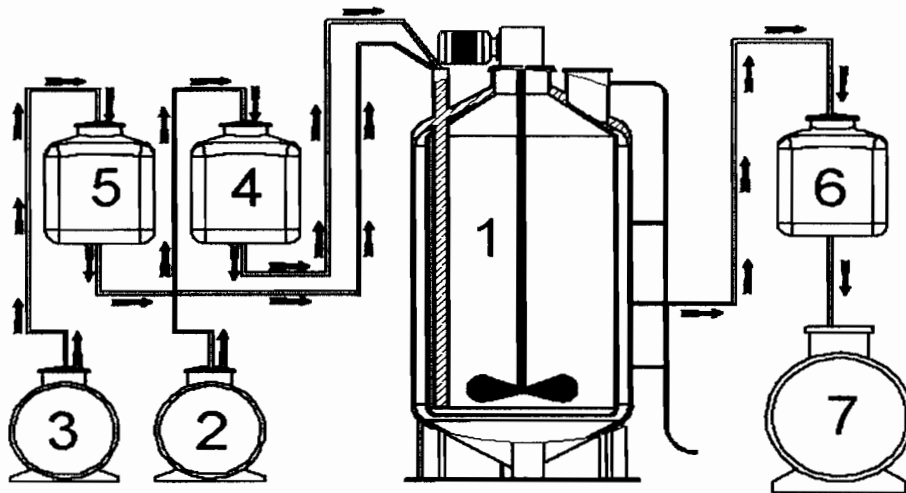


Fig. 1 Schemă tehnologică de producere a unui agent tensioactiv polimetilaminic