



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00025**

(22) Data de depozit: **21/01/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. **3/2020**

(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;
- **ILIE ADRIAN COSMIN**, STR.TIMIȘ NR.18, BL.32, SC.A, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **RĂDULESCU MATILDA**, BLD.LIVIU REBREANU, NR.2/1, SC.B, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **MIȘCĂ CORINA DANA**, STR. MUREȘ NR. 32, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **BUJANCĂ GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGSĂU MARE, NR.298, COM.SĂCĂLAZ, TM, RO;
- **BERCEANU VĂDUVA DELIA MIRA**, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH, NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, TM, RO;
- **NUSSBAUM LAURA ALEXANDRA**, PIAȚA VICTORIEI, NR.7, SC.G, AP.37, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **LEVAI MIHAELA CODRINA**, STR.NICOLAE LABIȘ, BL.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **GRIGORAȘ MIRELA LOREDANA**, SPL.NISTRULUI, NR.17, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STĂNA LOREDANA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **ȘIȘU ALINA MARIA**, STR. SEMENIC, NR.11, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STANCU GEORGĂ SILVIU**, BULEVARDUL EROILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, 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;
- **ILIE ADRIAN COSMIN**, STR.TIMIȘ NR.18, BL.32, SC.A, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **RĂDULESCU MATILDA**, BLD.LIVIU REBREANU, NR.2/1, SC.B, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **MIȘCĂ CORINA DANA**, STR. MUREȘ NR. 32, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **BUJANCĂ GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGSĂU MARE, NR.298, COM.SĂCĂLAZ, TM, RO;
- **BERCEANU VĂDUVA DELIA MIRA**, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH, NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, TM, RO;
- **NUSSBAUM LAURA ALEXANDRA**, PIAȚA VICTORIEI, NR.7, SC.G, AP.37, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **LEVAI MIHAELA CODRINA**, STR.NICOLAE LABIȘ, BL.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **GRIGORAȘ MIRELA LOREDANA**, SPL.NISTRULUI, NR.17, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STĂNA LOREDANA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **ȘIȘU ALINA MARIA**, STR. SEMENIC, NR.11, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STANCU GEORGĂ SILVIU**, BULEVARDUL EROILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **CLORURI DE N,N-DIMETIL-N-ALCHIL-N-β-ALCHILOXI (N = 0) ȘI β-ALCHILPOLIETILENOXI (N = 3-18)-α-METIL-PROPIONAMIDOETIL AMONIU OMOGENE, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la structuri neionice-cationice omogene având caracteristici coloidale. Structurile conform invenției au formula generală (I), în care R reprezintă un radical alchil C9...C19 saturat linear și/sau ramificat, n este gradul de oligomerizare al oxidului de etilenă cu

valori de 0, 3, 6, 9, 12 și 18, iar R1 reprezintă un radical alchil C1...C18 saturat linear.

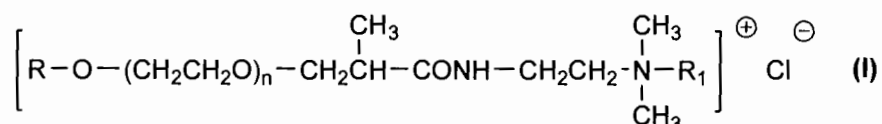
Revendicări: 9
Figuri: 2

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).



CLORURI DE N,N-DIMETIL-N-ALCHIL-N-β-ALCHILOXI (N=0) ȘI B-ALCHILPOLIETILENOXI (N=3-18)-α-METIL-PROPIONAMIDOETIL AMONIU OMOGENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Prezenta cerere de brevet de invenție (CBI) se referă la un procedeu pentru obținerea unei noi serii omologe de arhitecturi moleculare neionice-cationice omogene cu formula generală (I):



în care R reprezintă un radical alchil saturat liniar și/sau ramificat cu număr impar de atomi de carbon în intervalul 9-19, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena polioxietilenică cu valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18), iar R₁ reprezintă un radical alchil saturat liniar cu număr par și/sau impar de atomi de carbon în intervalul 1-18.

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 și ale grupării cuaternare de amoniu cu caracteristicile conformaționale confirmate ale catenelor polioxietilenice în sechestrarea (coordinarea) unor entități structurale mici. Compușii „de nișă” propuși în 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.

Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii). Evoluția compușilor tensioactivi cu performanțele lor coloidale și implicarea actuală în majoritatea domeniilor de activitate nu putea fi concepută fără existența sortimentului divers de structurii cationice (amidoamoniu) și/sau neionice de acest tip cu avantajele și limitele lor. Un număr limitat de reprezentanți ai acestora pot satisface cererile pieței mereu crescânde sortimental, cantitativ dar și calitativ.

Ideea cumulării într-o singură arhitectură moleculară a caracteristicilor coloidale specifice compușilor superficialactivi neionici și ionici (anionici și/sau cationici) cu grupări funcționale diferite este semnalată în premieră încă din deceniul patru al secolului trecut.

Structurile neionice ciclice și/sau aciclice supreficialactive (polieteri coronarieni, compuși aza, criptanzii substituiți) cationice (în special amoniu) s-au remarcat predominant și prin eficiența de catalizatori de transfer de fază dar și 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 și prin capacitate sechestrantă.

Amidele superioare cu etanolamine ca derivați funcționali ai acizilor grași caracterizate prin bazicitate redusă asociată cu competențe slab acide au fost printre primele arhitecturi structurale ale domeniului care s-au impus și diversificat încă din deceniile cinci și șase ale secolului XX. Fără intenția unei prezentări exhaustive se vor menționa câteva produse de piață semnificative pionieratului din domeniu care au inițiat și menținut interesul constant crescător în extinderea sferei de cunoaștere (denumire comercială/concern/competențe coloidale de bază): ALROSOL/Aerosole Chem. Co./stabilizator spumare; EMPILAN CM/Marchon/spumant pe bază de condensate ale acizilor superiori de cocos și monoetanolamină; EMPILAN LDE/Marchon/spumant de bază pe bază de condensate ale acizilor de cocos și dietanolamină; ETHOMID HT12/ Armour Chem. Co./emulgator pe bază de amide ale acizilor superiori din seul de bovine polietoxilați heterogen; ETHOMID O 15/Armour Chem. Co./emulgator (dispersant) pe bază de amide ale acidului oleic polietoxilat heterogen (n=5); IGEPON C/I.G. FarbenIndustrie/auxiliar textil pe bază de dietanolamide ale acidului oleic; NINOL AA62/Stepan Chem. Co./stabilizator de spumă pe bază de dietanolamide ale acidului lauric; NINOL HA10/Stepan Chem. Co./agent de spălare pe bază de dietanolamide ale acizilor lauric și miristic; NINOL 201, 279, 2019/Stepan Chem. Co./agenți de spălare, înmuiere, emoliere pe bază de dietanolamide ale acizilor lauric, miristic și stearic respectiv miristic și oleic; POLYRAD O 100, O 200/Hercules Powder/auxiliari textili și agenți de spălare pe bază de monoetanolamida și dietanolamida acidului hidroabietic; SOROMIN AF, AFK, AFZ/BASF/auxiliari textili pe bază de etanolamide polietoxilate heterogen ale unor amestecuri de acizi superiori (fără precizări structurale suplimentare); TREPOLINE 505, CN-61, L/Treplow

Products/auxiliari textili pe bază de etanolamide ca atare și polietoxilate heterogen ale unor amestecuri de acizi superiori saturați și nesaturați (fără precizări structurale suplimentare).

Dezavantajele majore care au impulsionat cercetări ulterioare s-au datorat în principal caracterului exclusiv heterogen al acestor produse comerciale (amestec de acizi superiori; grad de oligomerizare polidispers al catenelor polioxiptilenice; multiple produse secundare datorate reactivității variate a etanolaminelor; etc.).

Literatura domeniului care conține informații despre aminoamide superficialactive ca atare și/sau cuaternare, cu sau fără catene polioxiptilenice remarcă următoarele caracteristici structurale majore ale acestora: catene hidrofobe (hidrocarbonate) liniare cu număr par de atomi de carbon, respectiv catene polioxiptilenice heterogene (distribuție statistică a gradului de oligomerizare, n , al oxidului de etenă spre deosebire de caracteristicile structurale majore propuse de prezenta CBI: catene hidrofobe (hidrocarbonate) liniare (minim 31%) și parțial ramificate de sinteză chimică (oxo) cu număr impar de atomi de carbon. Printre principalele concerne procesatoare de alcooli oxo în ultimele decenii amintim: Ruhrchemie, BASF (Germania), Schell, Union Carbide (SUA), Kuhlman (Franța), Mitsubishi (Japonia). Fundamentarea tehnologiilor oxo bazate pe hidroformilare a fost inițiată în epoca carbochimică din Germania, dar dezvoltarea lor explozivă aparține perioadei petrochimice din necesitatea valorificării tehnologice a propenei coprodus de procesare a etenei.

Problema tehnică propusă spre soluționare este diversificarea sortimentului de arhitecturi de tipul amidoamoniu superficialactive cu balanță hidrofil/hidrofobă (HLB) strict monitorizată alături de optimizarea cineticii de coordinare și transfer de interfață a unor principii active și/sau intermediari de reacție cu dimensiuni capabile să modeleze conformația tridimensională a catenelor polioxiptilenice din structură.

În figura 1 se argumentează suplimentar consecințele superficialactive ale arhitecturilor moleculare propuse spre brevetare cu considerații specifice clasificării funcționale (SR ISO/TR 896:1995).

Cumularea sinergică impusă în arhitectura structurală a grupeii funcționale amidă prin grefarea pe de o parte a unei catene polioxiptilenice (hidrofile) omogene cu diferite grade de oligomerizare (n) dar și a unei catene hidrocarbonate R (hidrofobe) C_{13} respectiv C_{15} liniare (normale) și/sau ramificate (izo) și inserarea cu o grupă funcțională amino substituie (R_1) conduce la posibilitatea de caracterizare coloidală de bază mult mai personalizată. O analiză comparată cu eventuale arhitecturi moleculare similare, dar heterogene este hazardată,

neconcludentă datorită pronunțatei manifestări a "efectelor de vecinătate" structurală sursa "efectelor de simpatie funcțională". De aceea în cazul prezentei CBI predictibilitatea accentuată se justifică prin nominalizarea precisă a indicelui HLB în jalonarea foarte definită a ariei de utilizare coloidală (noutate).

Materiile prime (R) accesate pentru sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (R_1)-N- β -alchil (R) oxi ($n=0$) și β -alchil (R) polietilenoxi ($n=3-18$)- α -metil-propionamidoetil amoniu omogene sunt: alcoolii superiori liniari și ramificați oxo; catenele polioxietilenice omogene structurate din di-/trietilenglicol prin sinteză Williamson adaptată condițiilor catalizei de transfer interfazic; polietilenglicolii omogeni cu grad de oligomerizare, n, cuprins în intervalul 3-18 unități structurale de oxid de etenă; metacrilonitril (α -metilacrilonitril) monomer cu puritatea minimă 98% (fără urme de acid acrilic, formic, acetic, acetonitril, metacroleină) stabilizat cu cca. 0,05% p-tert-butilpirocatechină, metilamină sau α -nitrozo- β -naftol contra polimerizării datorată luminii sau altor inițiatori accidental prezenți; etilendiamină cu puritate minimă 99%, respectiv cloruri de alchil (C_1-C_{18}).

Intreaga gamă de materii prime reprezintă produse de procesare petrochimică secundară și/sau terțiară: alcoolii superiori oxo (Roelen, O și alții după 1938) din olefine inferioare C_3, C_4 și gaz de sinteză, oxidul de etenă și dimerii săi di-/trietilenglicol, cunoscuți din secolul XIX, produși pe scară industrială în diferite variante tehnologice prin oxidarea catalitică directă a etenei (Lefort, H. 1931), α -metil acrilonitrilul (amonoliza oxidativă a izobutenei), etilendiamina (amonoliza 1,2-diclorețanului obținut industrial prin procedeul Transcat și variante tehnologice optimizate ulterior).

Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse în problema tehnică cuprinde succesiv următoarele etape (figura 2): a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a participanților majori ai schemei de procesare (alcoolilor oxo, metacrilonitril, etilendiamină, catene polioxietilenice omogene $n=3,6,9,12,18$); b) sinteza, purificarea și caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a catalizatorilor de transfer de fază accesați în CBI: clorură de N,N-dimetil-N-butyl-N- β -noniloxi ($n=0$)- α -metil propionamidoetil amoniu omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-n-butyl-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=6$) α -metil-propionamidoetilamoniou omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -pentadeciloxi ($n=0$) α -metil-propionamidoetilamoniou omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniou omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N- β -nonadecil polietilenoxi ($n=3$) α -metil-propionamidoetilamoniou omogenă, clorură de N-metil-N-benzil-N-

hexil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă, clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=18) etilamoniu omogenă, clorură de N-metil-N-benzil-N-dodecil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=9) etilamoniu omogenă, clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=6) etilamoniu omogenă; c) structurarea "pas cu pas" a catenelor polioxielienice omogene (n=3,6,9,12,18) prin sinteza Williamson optimizată, în condițiile catalizei de transfer interfazic; d) PEG-ilare succesivă monitorizată și dirijată a alcoolilor superiori cu număr impar de atomi de carbon liniari și/sau ramificați C₉-C₁₉ în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) adăugarea nucleofilă în cataliza bazică a alcoolilor superiori impari liniari și/sau ramificați, ca atare și/sau PEG-ilați la metacrilonitril (metilcianoetilare) în prezența catalizatorilor de transfer interfazic; f) hidroliza acidă exhaustivă a β -alchil (C₉-C₁₉) oxi- și/sau β -alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18) α -metilpropionitrililor în condițiile catalizei de transfer interfazic; g) condensarea acizilor β -alchil (C₉-C₁₉) oxi- și/sau β -alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18) α -metilpropionici omogeni cu etilendiamină în condițiile catalizei de transfer interfazic; h) sinteza N,N-dimetil-N- β -alchil (C₉-C₁₉) oxi- și/sau N- β -alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)- α -metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic; i) sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (C₁-C₁₈)-N- β -alchil (C₉-C₁₉) oxi- și/sau N- β -alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)- α -metil propionamidoetilamoniu omogene.

Principalele elemente de noutate propuse de prezenta CBI raportate la stadiul actual al cunoașterii din acest domeniu de "nișă" se caracterizează prin: a) accesarea metilcianoetilării (variantă a cianoetilării clasice) alcoolilor superiori "oxo" (impari liniari și/sau ramificați, ca atare și/sau pegilați dirijat) cu metacrilonitril; b) sinteza de amidoamine superioare, respectiv amidoamine superioare cuaternarizate compuși de "nișă"; c) respectarea prevederilor directivei EU 2003/53/CE; d) structurile propuse au competențele catalizatorilor de transfer interfazic; e) protocoalele de sinteză elimină produsele secundare care însoțesc alți produși similari semnalăți în literatură; f) accesarea unor parametri de operare noi și/sau optimizați (puritate, catalizatori de transfer de fază, randamente de procesare, raporturi molare reactanți, etc.); g) obținerea de structuri neionice-cationice aciclice omogene cu competențe sechestrante predictibile funcție de solicitările domeniului de utilizare.

Avantajele majore ale prezentei solicitării de brevetare, raportate la stadiul actual al cunoașterii sunt: diversificarea sortimentului de arhitecturi neionice cationice-aciclice omogene funcție de solicitarea calitativă și cantitativă din domeniile de aplicare, reducerea și/sau eliminarea graduală a prezenței și răspândirii de noi "vectori de toxicitate".

Prezentarea figurilor: Figura 1 prezintă structurarea funcțională a clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (R₁)-N-β-alchil (R) oxi (n=0) și β-alchil (R) polietilenoxi (n=3-18)-α-metil-propionamidoetil amoniu omogene, iar figura 2, schema de operații în sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (R₁)-N-β-alchil (R) oxi (n=0) și β-alchil (R) polietilenoxi (n=3-18)-α-metil-propionamidoetil amoniu omogene

Exemple de realizare a invenției:

1. Caracterizarea chimică și fizico-chimică a principalelor materii prime.

1.1. Amestec de alcooli superiori cu număr impar de atomi de carbon (67% C₁₃ și 33% C₁₅) cu catene normale (31% n-C₁₃ și 12,2% n-C₁₅) și ramificate (izo) (36% izo-C₁₃ și 20,8% izo-C₁₅). Evaluarea a fost realizată gazcromatografic cu detector de ionizare în flacără și gradient de temperatură 2°C/mm pe o coloană de sticlă cu lungimea de 1m și diametrul interior de 2mm umplută cu Chromosorb W 80/100 mesh impregnat cu 2% ulei siliconic SE-30; indice de hidroxil 268 mg KOH/g; indice de carboxil 80 ppm; indice de aciditate sub 1 mg KOH/g; hidrocarburi (alcani) sub 0,1%; indice de brom sub 0,1%; culoare sub 5 unități Hazen; indice de refracție (Abbe) la 20°C, 1,14407; viscozitate la 20°C, 29,1cP; interval de topire/solidificare 13-15°C.

1.2. Etilendiamina "cap de serie" în șirul oligoetilenoligoaminelor (al polietilenpoliaminelor) alături de primii omologi de catenă, dietilentetramina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, respectiv pentaetilenhexamina, sunt produse tehnice care prezintă interes științific și tehnologic în creștere. Procesate din etilenimină prin filiere similare celor întâlnite la conversia oxidului de etenă în polietilenglicoli, conduc la un amestec polidispers de compuși aciclici liniari și/sau ramificați dar și ciclici (derivați ai β-aminoetil piperazinei). Evaluată gazcromatografic, detector cu ionizare în flacără, gaz purtător (azot) 33mL/min, coloană de sticlă cu lungimea de 275cm și diametrul interior de 2mm, fază staționară carbowax 20M sau Apiezon L alcalinizat cu KOH soluție metanolică 10%, temperatura coloanei

250°C, gradient de temperatură 5°C/min, nu s-au izolat omologi de oligomerizare cu peste două unități etilenă în catenă.

- 2. Procesarea hexaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-butil-N-β-noniloxi (n=0)-α-metil propionamidoetil amoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 508 g (4 moli) dietilenglicol monosodic 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-butil-N-β-noniloxi (n=0)-α-metil propionamidoetil amoniu omogenă, 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). Amestecul postprocesare se neutralizează cu 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul de reacție brut ce conține hexaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele de procesare față de dietilenglicolul introdus sunt cuprinse între 70-80%.
- 3. Procesarea nonaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc precaut la 110-130°C, în decurs de 2 ore, 107,3g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, 43,7g (0,306 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă și se încălzesc cca. 5 ore la 150°C până la reacția neutră față de fenolftaleină. Nonaoxaetileglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de trietilenglicolul introdus în procesare sunt cuprinse între 60-75 %.
- 4. Procesarea dodecaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-pentadeciloxi (n=0) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurarea, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 107,88 g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, apoi precaut la 130-135°C, 73,13 g (0,23 moli) 1,17-diclor-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxaheptadecan, respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-pentadeciloxi (n=0) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Amestecul de reacție se încălzește la 170-180°C, timp de 5-6 ore, până la reacție neutră

față de fenolftaleină. Produsul brut care conține dodecaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic / apă. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sunt cuprinse între 65-83%.

5. **Procesarea octadecaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=18) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 197,78 g (0,62 moli) sare monosodică a hexaoxaetilenglicolului omogen, apoi precaut (circa 2 ore) la 130-145°C, 97,6 g (0,306 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=18) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Amestecul se încălzește la 175-180°C, timp de 5-6 ore până la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție care conține octadecaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen este cuprins între 70-74 %.
6. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N-β-nonadecil polietilenoxi (n=3) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** 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, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N-β-nonadecil polietilenoxi (n=3) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă, apoi 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 90-95%.
7. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-**

3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-β-octil fenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă. 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, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-β-octil fenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă. 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 91-94%.

8. **Prepararea alcoolilor superiori impari (C₉-C₁₉) polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** 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 0,1 moli alcool impar ca atare, respectiv alcool polietoxilat omogen (n=3,6,9,12,18), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă, 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. Tosilații purificați, sub atmosferă inertă controlată 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. Valorile obținute corespund datelor din literatură.

9. **Prepararea alcoolilor superiori impari (C₉-C₁₉) polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-β-octil fenil polietilenoxi (n=18) etilamoniu omogenă.** 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 0,1 moli alcool impar ca atare, respectiv alcool polietoxilat omogen ($n=3,6,9,12,18$), 15 mL soluție tolueică 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=18$) etilamoniu omogenă, 18,66 mL soluție apoasă NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție tolueică 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. Tosilații purificați, sub atmosferă inertă controlată 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} . Valorile obținute corespund datelor din literatură.

10. **Prepararea alcoolilor superiori impari (C_9-C_{19}) polietoxilați omogeni ($n=3$) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a trietilenglicolului în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. 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) alcoolul superior impar polietoxilat omogen. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a alcoolilor superiori impari (C_9-C_{19}) polietoxilați omogeni ($n=6,9,12,18$).
11. **Prepararea alcoolilor superiori impari (C_9-C_{19}) polietoxilați omogeni ($n=3$) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-dodecil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=9$) etilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a trietilenglicolului în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-dodecil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=9$) etilamoniu omogenă. 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) alcoolul superior impar polietoxilat omogen. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins între 90-93%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a alcoolilor superiori impari (C_9 - C_{19}) polietoxilați omogeni ($n=6,9,12,18$).

12. Prepararea alcoxizilor superiori impari (C_9 - C_{19}) ca atare și/sau polietoxilați alcalini omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. 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 alcoolului superior impar (C_9 - C_{19}) sau a alcoolului superior impar (C_9 - C_{19}) polietoxilat omogen respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, 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 alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau polietoxilați omogeni, 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 alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau 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.

13. Prepararea alcoxizilor superiori impari (C_9 - C_{19}) ca atare și/sau polietoxilați alcalini omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=6$) etilamoniu omogenă. 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 alcoolului superior impar (C_9 - C_{19}) sau a alcoolului superior impar (C_9 - C_{19}) polietoxilat omogen respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, 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 alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau polietoxilați omogeni, 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 alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau 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.

14. **Prepararea β -alchil (C_9 - C_{19}) oxi- propionitrilului, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N- β -nonadecil polietilenoxi (n=3) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** 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 alcool superior impar (C_9 - C_{19}), se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic metoxid de sodiu, 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N- β -nonadecil polietilenoxi (n=3) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă și se suspendă apoi 0,0025 moli sulfat feros anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut 0,11 moli metacrilonitril 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 acid acetic 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de alcoolul superior impar (C_9 - C_{19}) introdus este practic cantitativ.
15. **Prepararea β -alchil (C_9 - C_{19}) polietilenoxi (n=0,6,9,12,18) propionitrilului, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-dodecil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=9) etilamoniu omogenă.** 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 alcool superior impar (C_9 - C_{19}) polietoxilat (n=0,6,9,12,18), se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic metoxid de sodiu, 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-dodecil-N- β -octil fenil polietilenoxi (n=9) etilamoniu omogenă și se suspendă apoi 0,0025 moli sulfat feros anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut 0,11 moli metacrilonitril 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 acid acetic 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de alcoolul superior impar (C_9 - C_{19}) polietoxilat (n=0,6,9,12,18) introdus este practic cantitativ.

16. **Prepararea acizilor β -tridecil/pentadecil oxii și/sau β -tridecil/pentadecil polietilenoxi ($n=3-18$) metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -pentadeciloxi ($n=0$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -tridecil/pentadecil oxii și/sau 0,1 moli β -tridecil/pentadecil polietilenoxi ($n=3-18$) metil propionitrili sau metilpropionamide omogene, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -pentadeciloxi ($n=0$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric (soluție 30%). Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu 20% soluție apoasă hidroxid de sodiu. Se filtrează sărurile formate și produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm^{-1} specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.
17. **Prepararea acizilor β -tridecil/pentadecil oxii și/sau β -tridecil/pentadecil polietilenoxi ($n=3-18$) metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -tridecil/pentadecil oxii și/sau 0,1 moli β -tridecil/pentadecil polietilenoxi ($n=3-18$) metil propionitrili sau metilpropionamide omogene, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric (soluție 30%). Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu 20% soluție apoasă hidroxid de sodiu. Se filtrează sărurile formate și produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm^{-1} specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.

18. **Procesarea β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetil aminelor primare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -noniloxi ($n=0$)- α -metil propionamidoetil amoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare și colector de apă se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO_2 sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min, 0,1 moli acizi β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionici omogeni, 0,1 moli etilendiamină la temperatura care să asigure fluiditatea amestecului de procesare (50-90°C) și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -noniloxi ($n=0$)- α -metil propionamidoetil amoniu omogenă. Ulterior pe durata a 2-4 ore, la 120-140°C sub agitare se colectează echivalentul a 0,08-0,1 moli apă de condensare. Produsul rezultat de culoare galben-slab maronie se caracterizează chimic sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, indice de aciditate). Conținutul în amină primară și secundară evaluat prin titrare cu $HClO_4$ 0,1n în mediu neapos confirmă randamente de conversie cuprinse între 90-95%.
19. **Procesarea β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetil aminelor primare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=18$) etilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare și colector de apă se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO_2 sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min, 0,1 moli acizi β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionici omogeni, 0,1 moli etilendiamină la temperatura care să asigure fluiditatea amestecului de procesare (50-90°C) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=18$) etilamoniu omogenă. Ulterior pe durata a 2-4 ore, la 120-140°C sub agitare se colectează echivalentul a 0,08-0,1 moli apă de condensare. Produsul rezultat de culoare galben-slab maronie se caracterizează chimic sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, indice de aciditate). Conținutul în amină primară și secundară evaluat prin titrare cu acid percloric 0,1n în mediu neapos confirmă randamente de conversie cuprinse între 91-93%.
20. **Procesarea N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=6$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție,

prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare, refrigerent ascendent și sistem monitorizat de dozare se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO₂ sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min, 0,1 moli β-alchil (C₉-C₁₉) oxii și/sau β-alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)-α-metil propionamidoetilamine primare omogene în cca. 100-200 mL alcool metilic sau propilic (normal sau izo) apoi precaut 0,1-0,5 moli acid formic 80% (temperatura să nu depășească 50-60°C) și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Ulterior la 60-110°C se adaugă treptat 0,1-0,5 moli aldehydă formică 37%. Amestecul de reacție se agită încă 1-5 ore, se elimină sub vid (10⁻²-10⁻³ mm col. Hg) solvenții organici și apa. Produsele de reacție galben-brune caracterizate chimic și/sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, amidă secundară și amină terțiară) s-au obținut cu conversii de 89-97%.

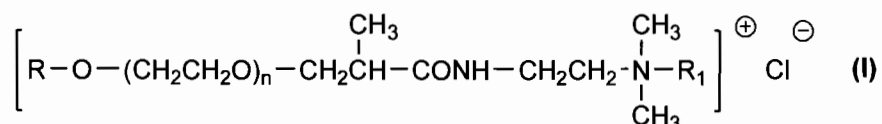
21. Procesarea N,N-dimetil-N-β-alchil (C₉-C₁₉) oxii și/sau N-β-alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)-α-metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N-β-octil fenil polietilenoxi (n=6) etilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare, refrigerent ascendent și sistem monitorizat de dozare se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO₂ sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min 0,1 moli β-alchil (C₉-C₁₉) oxii și/sau β-alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)-α-metil propionamidoetilamine primare omogene în cca. 100-200 mL alcool metilic sau propilic (normal sau izo) apoi precaut 0,1-0,5 moli acid formic 80% (temperatura să nu depășească 50-60°C) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N-β-octil fenil polietilenoxi (n=6) etilamoniu omogenă. Ulterior la 60-110°C se adaugă treptat 0,1-0,5 moli aldehydă formică 37%. Amestecul de reacție se agită încă 1-5 ore, se elimină sub vid (10⁻²-10⁻³ mm col. Hg) solvenții organici și apa. Produsele de reacție galben-brune caracterizate chimic și/sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, amidă secundară și amină terțiară) s-au obținut cu conversii de 91-96%.

22. Procesarea clorurilor de N,N-dimetil-N-α-chil-N-β-alchil (C₉-C₁₉) oxii (n=0) și β-alchil(C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3-18)-α-metil-propionamidoetil amoniu omogene. Într-o autoclavă de capacitate adecvată, echipată cu instrumente de măsură și control a parametrilor de procesare (temperatură, presiune) sistem de încălzire monitorizat, agitare prin inducție, sistem de dozare a reactanților gazoși și prelevare de probe sub presiune se introduc la presiune atmosferică 0,1 moli N,N-dimetil-N-β-alchil (C₉-C₁₉) oxii și/sau N-β-alchil (C₉-C₁₉)

polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)- α -metilpropionamidoetilamină terțiară omogenă și ulterior dozat sub presiune (1,2 atm) la 80-140°C, 0,1 moli clorură de metil. Amestecul de reacție se agită monitorizat încă 2-4 ore când se prelevează periodic probe la care se determină conținutul în clorură de N,N-dimetil-N- β -alchil (C₉-C₁₉) oxi- și/sau N- β -alchil (C₉-C₁₉) polietilenoxi (n=3,6,9,12,18)- α -metilpropionamidoetilamoniu omogen prin titrare antagonistă cu soluția unui tensioactiv anionic (laurilsulfat de sodiu). Produsele obținute cu randamente cuprinse între 90-97% se caracterizează IR prin benzile de absorbție de la 1100-1140 cm⁻¹ (ν_{COC}), 940-970 cm⁻¹ ($\delta\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$), 1460-1470 cm⁻¹ (ν_{CH}) și 2000-3000 cm⁻¹ (ν_{CH}).

REVEDICĂRI

1. Cloruri de N,N-dimetil-N-alchil (R_1)-N- β -alchil (R) oxi ($n=0$) și β -alchil (R) polietilenoxi ($n=3-18$)- α -metil-propionamidoetil amoniu (structură neionică cationică aciclică) cu formula generală (I):



în care R reprezintă un radical alchil saturat liniar și/sau ramificat cu număr impar de atomi de carbon în intervalul 9-19, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena polioxi-etilenică cu valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18), iar R_1 reprezintă un radical alchil saturat liniar cu număr par și/sau impar de atomi de carbon în intervalul 1-18.

- 1.1. Structuri conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că reprezintă o nouă serie omologă de α -metil-propionamidoetil amoniu β -substituite omogene cu balanță hidrofil/hidrofobă (HLB) strict monitorizată.
- 1.2. Structuri conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că optimizează mecanismul și cinetica transferului de masă la nivel de interfețe a diferite principii active datorită flexibilității conformaționale a catenelor polioxi-etilenice omogene.
2. Procedeu de obținere optimizat a unor noi structuri neionice-cationice aciclice omogene superficialactive de tipul clorurilor N,N-dimetil-N-alchil-N- β -alchiloxi ($n=0$) și β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$)- α -metil-propionamidoetil amoniu omogene, caracterizat prin aceea că obține și alchilează succesiv exhaustiv β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionamido etilamine primare omogene cu cloruri de alchil C_1-C_{18} .
- 2.1. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionamido etilaminele primare omogene se obțin prin condensarea acizilor β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionici cu etilendiamină în condițiile catalizei de transfer interfazic.

- 2.2. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că acizii β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionici omogeni se obțin prin hidroliza acidă exhaustivă în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelare a β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionitrililor omogeni.
- 2.3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că β -alchiloxi ($n=0$) și/sau β -alchilpolietilenoxi ($n=3-18$) α -metil-propionitrilii omogeni se obțin prin adăugarea nucleofilă, ciano(metil)etilare, în cataliză bazică cu adaos de săruri feroase (Fe^{2+}) ca inhibitor de polimerizare (oligomerizare) a alcoolilor superiori impari de tip oxo liniari (min 31%) și parțial ramificați și/sau a alcoolilor superiori impari de tip oxo liniari (min 31%) și parțial ramificați polietoxilați omogen ($n=3-18$) (pegilați) la α -metil-acrilonitril (metacrilonitril).
- 2.4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii superiori impari de tip oxo liniari (min 31%) polietoxilați ($n=3-18$) omogen se obțin prin grefarea succesivă, dirijată (pegilare) în condițiile catalizei de transfer interfazic a catenelor polioxietilenice (polietilenglicolilor) omogene cu $n=3,6,9,12,18$ (grade de oligomerizare strict determinate) la alcoolii superiori impari C_9-C_{19} liniari (min 31%) și ramificați.
- 2.5. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că polietilenglicolii omogeni cu grade de oligomerizare strict determinate, $n=3,6,9,12,18$, se obțin în condițiile catalizei de transfer interfazic prin sinteze de tip Williamson adaptate din unități oxietilenice inferioare (di- și/sau trietilenglicoli) strict caracterizate.

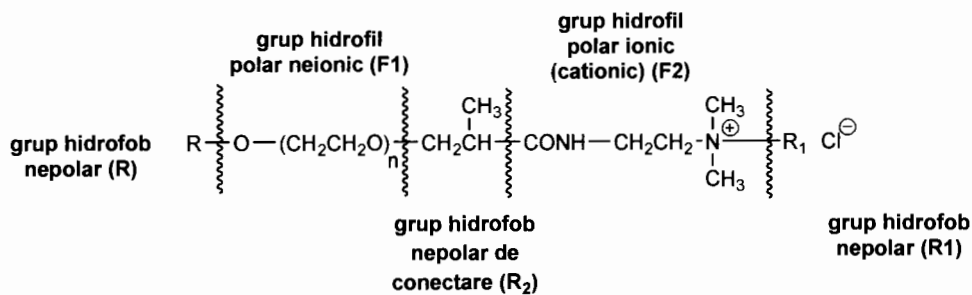


Figura 1.

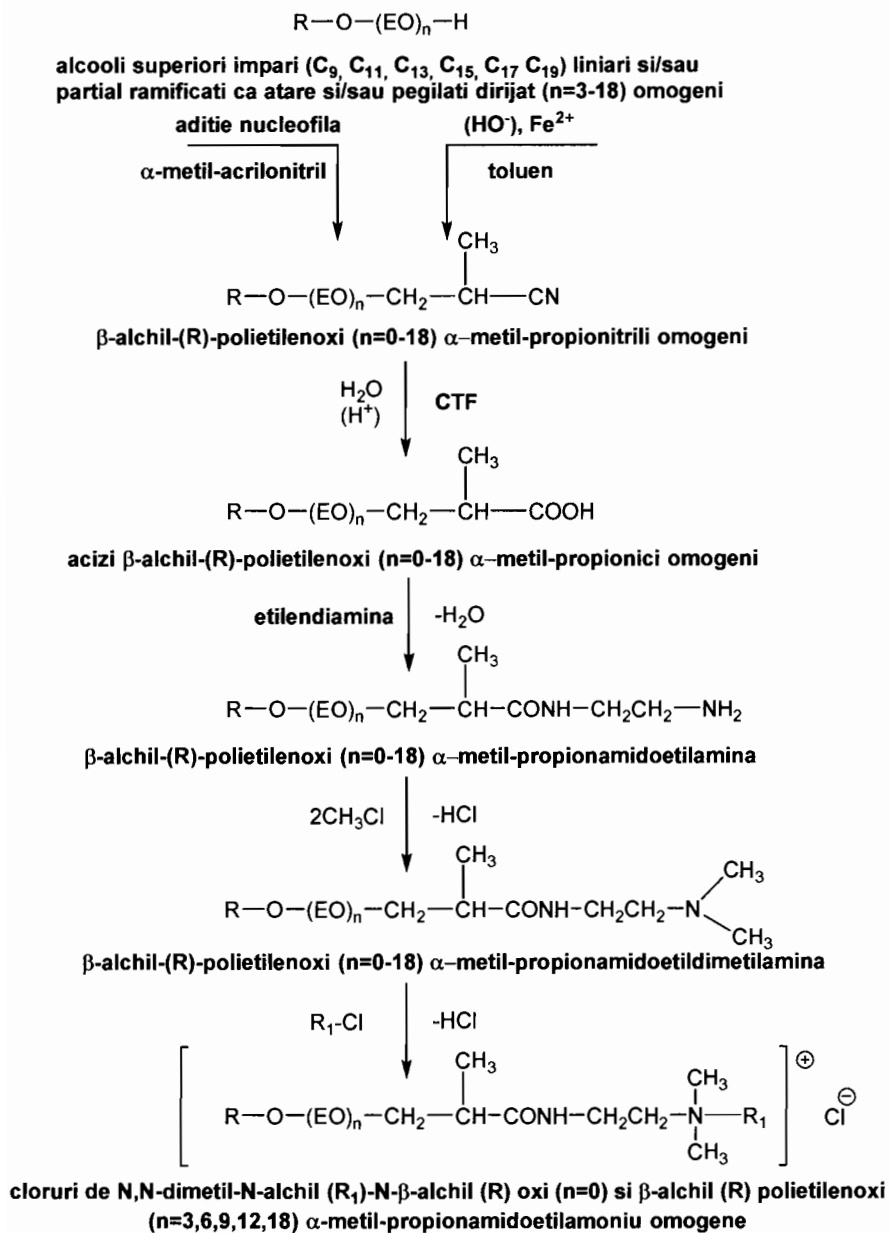


Figura 2.