



(11) **RO 133981 B1**
(51) **Int.Cl.**
C11D 1/62 (2006.01).
C11D 1/835 (2006.01).
C11D 1/72 (2006.01).
C07C 13/00 (2006.01).
C07C 215/02 (2006.01).
C07C 215/40 (2006.01).
C07C 235/00 (2006.01).
C07C 231/00 (2006.01).
C07C 233/01 (2006.01).

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

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

(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;
- **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;
- **BUJANCA GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGȘĂU MARE, NR.298, COMUNA 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.NISTRĂLUI, NR.17, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STĂNA LOREDANĂ GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **SIȘU ALINA MARIA**, STR. SEMENIC, NR.11, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STANCU GEORGÉ 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;
- **BUJANCA GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGȘĂU MARE, NR.298, COMUNA 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.NISTRĂLUI, NR.17, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STĂNA LOREDANĂ GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **SIȘU ALINA MARIA**, STR. SEMENIC, NR.11, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STANCU GEORGÉ SILVIU**, BULEVARDUL EROILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RIVIȘ A. ȘI COLAB., "BASIC SURFACE-ACTIVE PROPERTIES IN THE OMOLOGOUS SERIES OF BETA-ALKYL (C_nH_{2n}/C₁₈H₃₇) POLYETHYLENEOXY (n = 0-20) PROPIONAMIDES", CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, 2013; RO 132484 A0; JIANU C. ȘI COLAB., "HYDROLYSIS OF BETA-ALKYL (C_nH_{2n}/C₁₈H₃₇) POLYETHYLENEOXY (n = 3-20) PROPIONITRILES IN PHASE TRANSFER CATALYSIS CONDITIONS (II)", JOURNAL OF AGROALIMENTARY PROCESSES AND TECHNOLOGIES, VOL. 15 (1), PP. 79-87, 2009

(54)

**COLORĂ DE N,N-DIMETIL- N-ALCHIL-N- β -
- ALCHILPOLIETILENOXI (N = 0-18)- α -
- METIL-PROPIONAMIDOETIL AMONIU OMOGENĂ,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA

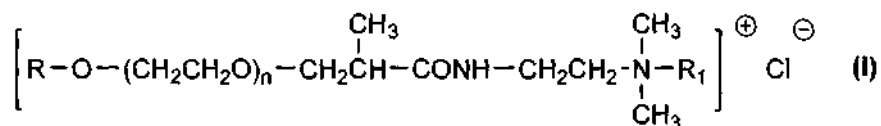


Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 133981 B1

RO 133981 B1

1 Inventția se referă la un produs, clorură de N,N-dimetil-N-alkil(R₁)-N-β-alkil(R)-
2 polietilenoxi-α-metil-propionamidoetil amoniu, reprezentat prin formula generală (I)



7 în care R reprezintă un radical alkil saturat liniar și/sau ramificat cu număr impar de atomi
8 de carbon în intervalul 9-19,

9 n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena
10 polioxi-etilenică cu valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18), iar

11 R₁ reprezintă un radical alkil saturat liniar cu număr par și/sau impar de atomi de
12 carbon în intervalul 1-18 și procedeul de obținere al acestuia. Aceștia reprezintă o nouă
13 clasă de structuri neionice - cationice aciclice.

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

25 Evoluția compușilor tensioactivi cu performanțele lor coloidale și implicarea actuală
26 în majoritatea domeniilor de activitate nu putea fi concepută fără existența sortimentului
27 divers de structuri cationice (amidoamoniu) și/sau neionice de acest tip cu avantajele și
28 limitele lor. Un număr limitat de reprezentanți ai acestora pot satisface cererile pieței mereu
29 crescând sortimental, cantitativ dar și calitativ.

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

33 Structurile neionice ciclice și/sau aciclice superficial active (polieteri coroană,
34 compușii aza, criptanzii substituiți) cationice (în special amoniu) s-au remarcat predominant
35 și prin eficiența lor în utilizarea drept catalizatori de transfer de fază dar și prin competențele
36 lor coloidale în: a) reacții micelare în sisteme bifazice; b) reacții în topituri de săruri
37 cuaternare de amoniu; c) reacții în sisteme trifazice catalizate de rășini grefate cu structuri
38 cuaternare de amoniu superficial active; d) reacții prin extracție cu perechi de ioni. Structurile
39 neionice-cationice aciclice s-au remarcat concomitent și prin capacitate sechestrantă.

40 Amidele superioare cu etanolamine ca derivați funcționali ai acizilor grași carac-
41 terizate prin bazicitate redusă asociată cu competențe slab acide au fost printre primele arhi-
42 tecturi structurale ale domeniului care s-au impus și diversificat încă din deceniile cinci și
43 șase ale secolului XX. Fără intenția unei prezentări exhaustive se vor menționa câteva pro-
44 duse de piață semnificative pionieratului din domeniu care au inițiat și menținut interesul con-
45 stant crescător în extinderea sferei de cunoaștere (denumire comercială/concern/competențe
46 coloidale de bază): ALROSOL/Aerosole Chem. Co./stabilizator spumare; EMPILAN
47 CM/Marchon/spumant pe bază de condensate ale acizilor superiori de cocos și mono-
48 etanolamină; EMPILAN LDE/Marchon/spumant de bază pe bază de condensate ale acizilor

RO 133981 B1

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 HAIO/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 cercetările ulterioare s-au datorat în principal caracterului exclusiv heterogen al acestor produse comerciale (amestec de acizi superiori; grad de oligomerizare polidispers al catenelor polioxielilenice; multiple produse secundare datorate reactivității variate a etanolaminelor etc).

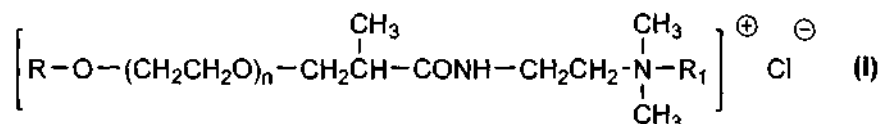
Literatura din domeniu care conține informații despre aminoamide superficial active ca atare și/sau cuaternare, cu sau fără catene polioxielilenice remarcă următoarele caracteristici structurale majore ale acestora: catene hidrofobe (hidrocarbonate) liniare cu număr par de atomi de carbon, respectiv catene polioxielilenice heterogene (distribuție statistică a gradului de oligomerizare, n, al oxidului de etenă spre deosebire de caracteristicile structurale majore ale compușilor conform invenției: catene hidrofobe (hidrocarbonate) liniare (minimum 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 prelucrare a etenei.

Literatura de specialitate descrie compuși cu structuri neionice-cationice, cu proprietăți similare celor din invenție, dar care nu ating performanțele acestora. Astfel, **Riviș, A., și colab.**, în “**Basic surface-active properties in the homologous series of β -alkyl(C₁₂H₂₅/C₁₈H₃₇)polyethyleneoxy (n = 0-20) propionamides**”, **Chemistry Central Journal**, **decembrie 2013**, prezintă un studiu al comportamentului unor derivați heterogeni de propionamide - β -alchil (C₁₂H₂₅/C₁₈H₃₇)polietilenoxi (n=0-20) propionamide ca agenți activi de suprafață. De asemenea, cererea de brevet **RO132484 A0**, descrie cloruri de N-metil-N-benzil-N-alchil-N- β -octilfenoxi etilamoniu, respectiv, N-metil-N-benzil-N-alchil-N- β -octilfenilpolietilenoxi etilamoniu și procedeul de obținere al acestora, în timp ce **Jianu, C. și colab.**, în “**Hydrolysis of β -alkyl(C₁₂H₂₅/C₁₈H₃₇) polyethyleneoxy (n=3-20) propionitriles in phase transfer catalysis conditions (II)**”, **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies 2009, 15(1), 79-87**, prezintă un studiu asupra influenței catalizatorilor de transfer de fază, a condițiilor de hidroliză, lungimii catenei polietilenoxi sau a celei hidrocarbonate etc. asupra randamentelor de hidroliză a propionitrililor.

RO 133981 B1

1 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asocierea materiilor prime cu
2 etapele și parametrii de lucru pentru obținerea unor compuși de tip propionamido amoniu cu
3 caracteristici de compuși activi de suprafață cu balanță hidrofil/hidrofob strict monitorizată,
4 în asociere cu optimizarea cineticii de coordinare și transfer de interfață a unor principii
5 active și/sau intermediari de reacție cu dimensiuni capabile să modeleze conformația
6 tridimensională a catenelor polioxielilenice din structură.

7 Clorura de N,N-dimetil-N-alchil(R₁)-N-β-alchil(R)-polietilenoxi-α-metil-propionamidoetil
8 amoniu conform invenției înlătură dezavantajele stadiului tehnicii, fiind reprezentată de
9 formula generală (I):



12 în care R reprezintă un radical alchil saturat liniar și/sau ramificat cu număr impar de atomi
13 de carbon în intervalul 9-19,

14 n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena
15 polioxielilenică cu valoare strict determinată (0, 3, 6, 9, 12, 18), iar

16 R₁ reprezintă un radical alchil saturat liniar cu număr par și/sau impar de atomi de
17 carbon în intervalul 1-18 și procedeul de obținere al acestuia.

18 Procedeul de obținere a clorurilor N,N-dimetil-N-alchil(R₁)-N-β-alchil(R)-polietilenoxi-
19 α-metil-propionamidoetil amoniu omogene conform invenției constă în aceea că se obține
20 și se alchilează succesiv exhaustiv β-alchilpolietilenoxi (n = 0-18) α-metil-propionamido
21 etilamine primare omogene cu cloruri de alchil C₁-C₁₈.

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

26 Fig. 1 prezintă structurarea funcțională a clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (R₁)-N-β-
27 alchil (R) oxi (n = 0) și β-alchil (R) polietilenoxi (n = 3-18)-α-metil-propionamidoetil
28 amoniu omogene.

29 Fig. 2 reprezintă schema de operații în sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (R₁)-
30 N-R-alchil (R) oxi (n = 0) și β-alchil (R) polietilenoxi (n = 3-18)-α-metil-propionamidoetil
31 amoniu omogene.

32 În fig. 1 se argumentează suplimentar consecințele superficial active ale arhitecturilor
33 moleculare conform invenției cu considerații specifice clasificării funcționale (SRISO/TR
34 896:1995).

35 Cumularea sinergică impusă în arhitectura structurală a grupei funcționale amidă prin
36 grefarea pe de o parte a unei catene polioxielilenice (hidrofile) omogene cu diferite grade de
37 oligomerizare (n) dar și a unei catene hidrocarbonate R (hidrofobe) C₁₃ respectiv C₁₅ liniare
38 (normale) și/sau ramificate (izo) și inserarea cu o grupă funcțională amino substituită (R1)
39 conduce la posibilitatea de caracterizare coloidală de bază mult mai personalizată. O analiză
40 comparată cu eventuale arhitecturi moleculare similare, dar heterogene este hazardată,
41 neconcludentă datorită pronunțatei manifestări a "efectelor de vecinătate" structurală, sursa
42 "efectelor de simpatie funcțională". De aceea în cazul invenției, predictibilitatea accentuată
43 se justifică prin nominalizarea precisă a indicelui HLB în jalonarea foarte definită a ariei de
44 utilizare coloidală (noutate).

RO 133981 B1

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 circa 0,05% p-terț-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}).

Întreaga 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), etilendiamină (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 (fig. 2): a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a participanților majori ai schemei de procesare (alcooli 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 invenție: clorură de N,N-dimetil-N-butyl-N-R-noniloxi ($n = 0$) α -metil propionamidoetil amoniu omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-n-butyl-N- β -tridecil polietilenoxi ($n = 6$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -pentadeciloxi ($n = 0$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n = 18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, clorură de N,N-dimetil-N-i-propil-N- β -nonadecil polietilenoxi ($n = 3$) α -metil-propionamidoetilamoniu 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 polioxietilenice 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 C_9-C_{19} în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) adiția 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 (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n = 3, 6, 9, 12, 18$) α -metilpropionitrililor în condițiile catalizei de transfer interfazic; g) condensarea acizilor R-alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n = 3, 6, 9, 12, 18$) α -metilpropionici omogeni cu etilendiamină în condițiile catalizei de transfer interfazic; h) sinteza N,N-dimetil-N-alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n = 3, 6, 9, 12, 18$)- α -metil propionamido etilaminelor terțiare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic; i) sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil (C_1-C_{18})-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 propionamidoetilamoniu omogene.

RO 133981 B1

1 Principalele elemente de noutate propuse de invenție raportate la stadiul actual al
tehnicii din acest domeniu de "nișă" se caracterizează prin: a) accesarea metilcianoetilării
3 (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
5 amidoamine superioare cuaternarizate compuși de "nișă"; c) respectarea prevederilor
directivei EU 2003/53/CE; d) structurile propuse au competențele catalizatorilor de transfer
7 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
9 (puritate, catalizatori de transfer de fază, randamente de procesare, raporturi molare
reactanți, etc); g) obținerea de structuri neionice-cationice aciclice omogene cu competențe
11 sechestrante predictibile funcție de solicitările domeniului de utilizare.

Avantajele majore ale invenției, raportate la stadiul actual al tehnicii sunt: diversifi-
13 carea sortimentului de arhitecturi neionice cationice-aciclice omogene funcție de solicitarea
calitativă și cantitativă din domeniile de aplicare, reducerea și/sau eliminarea graduală a
15 prezenței și răspândirii de noi "vectori de toxicitate".

Prezentarea figurilor: fig. 1 prezintă structurarea funcțională a clorurilor de N,N-
17 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, iar fig. 2, schema de operații în sinteza clorurilor de N,N-
19 dimetil-N-alchil (R_1)-N-R-alchil (R) oxi ($n = 0$) și β -alchil (R) polietilenoxi ($n = 3-18$)- α -metil-
propionamidoetil amoniu omogene.

21 Se dau în continuare 21 exemple nelimitative de realizare a invenției.

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

23 1.1 Amestec de alcooli superiori cu număr impar de atomi de carbon (67% C_{13} și 33%
 C_{15}) cu catene normale (31% n- C_{13} și 12,2% n- C_{15}) și ramificate (izo) (36% izo- C_{13} și 20,8%
25 izo- C_{15}). Evaluarea a fost realizată gaz cromatografic cu detector de ionizare în flacără și
gradient de temperatură 2°C/mm pe o coloană de sticlă cu lungimea de 1 m și diametrul
27 interior de 2 mm umplută cu Chromosorb W 80/100 mesh impregnat cu 2% ulei silionic SE-
30; indice de hidroxil 268 mg KOH/g; indice de carboxil 80 ppm; indice de aciditate sub 1 mg
29 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; vâscozitate la 20°C, 29,1 cP; interval de
31 topire/solidificare 13-15°C.

33 1.2. Etilendiamina "cap de serie" în șirul oligoetilenoligoaminelor (al polietilenpoliami-
nelor) alături de primii omologi de catenă, dietilentetramina, trietilentetramina, tetraetilenpen-
tamina, respectiv pentaetilenhexamina, sunt produse tehnice care prezintă interes științific
35 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
37 aciclici liniari și/sau ramificați dar și ciclici (derivați ai R-aminoetil piperazinei). Evaluată gaz
cromatografic, detector cu ionizare în flacără, gaz purtător (azot) 33 mL/min, coloană de
39 sticlă cu lungimea de 275 cm și diametrul interior de 2 mm, fază staționară carbowax 20 M
sau Apiezon L alcalinizat cu KOH soluție metanolică 10%, temperatura coloanei 250°C,
41 gradient de temperatură 5°C/min, nu s-au izolat omologi de oligomerizare cu peste două
unități etilena în catenă.

43 2. Procesarea hexaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer
interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-butyl-N- β -noniloxi ($n = 0$)- α -metil propionamidoetil
45 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
47 monosodic 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-butyl-N- β -noniloxi ($n = 0$)- α -metil pro-
pionamidoetil amoniu omogenă, apoi precaut 3,4-6 g (2,2 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan și

RO 133981 B1

se încălzește la 90-95°C (circa 72 h). 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%.	1 3
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 h, 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 circa 5 h 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%.	5 7 9 11 13
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 picurare, 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 h, 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%.	15 17 19 21 23 25
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 h) 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 h 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%.	27 29 31 33 35
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 circa 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 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. 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	37 39 41 43 45 47

RO 133981 B1

1 100°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 tem-
3 peratură de solidificare (-12,4°C), literatură (-12,4°C). Randamentul față de hexaoxaetilen-
glicolul omogen introdus este cuprins între 90-95%.

5 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
7 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,
9 atmosferă inertă controlată, se dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen, în circa
300 mL piridină anhidră respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-β-octil
11 fenil polietilenoxi (n = 12) etilamoniu omogenă. Se 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
13 la 75-80°C, 30 min, 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
15 sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se
caracterizează prin conținut în oxid de etilena de 66,88% (calculat 68,96%), temperatură de
17 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
19 este cuprins între 91-94%.

21 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-
23 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,
25 atmosferă inertă controlată, se introduc circa 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
27 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
29 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
31 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
33 banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm⁻¹. Valorile obținute corespund datelor
din literatură.

35 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-
37 nonil-N-R-octil fenil polietilenoxi (n = 18) etilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție,
prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă
39 controlată, se introduc circa 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-metil-N-benzil-N-nonil-N-B-octil fenil polietilenoxi (n = 18) etilamoniu
41 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 h.
43 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
45 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.

RO 133981 B1

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 circa 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 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 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 circa 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 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 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 (circa 5 L N_2 /h), 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 h 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 (circa 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

RO 133981 B1

1 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
3 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.
5 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
7 limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic
se agită, la nevoie sub agitare ușoară.

9 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-
11 propionamidoetilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică,
termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se
13 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
15 ($n = 3$) 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
17 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
19 aceste condiții încă 2 h pentru perfectarea reacției, se neutralizează catalizatorul bazic, cu
circa 4,8 mL soluție acid acetic 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de
21 culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai metacrilonitrilului prin
eluire pe coloană cu silicagel. Randamentul față de alcoolul superior impar (C_9-C_{19}) introdus
23 este practic cantitativ.

25 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
27 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
29 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
31 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
33 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
35 catalizatorul bazic, cu circa 4,8 mL soluție acid acetic 5% se filtrează la cald sărurile precipi-
tate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai
37 metacrilonitrilului prin eluire 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.

39 16. Prepararea acizilor β -tridecil/pentadecil oxi- și/sau β -tridecil/pentadecil polietil-
enoxi ($n = 3-18$) metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu
41 clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -pentadeciloxi ($n=0$) α -metil-propionamidoetilamoniu omo-
genă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru,
43 pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -tridecil/pentadecil oxi- și/sau
0,1 moli β -tridecil/pentadecil polietilenoxi ($n = 3-18$) metil propionitrili sau metilpropionamide
45 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-
47 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

RO 133981 B1

condiții încă 2-3 h, 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 oxi- 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 oxi- 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 h, 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 -alchili (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 amoniou 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 amoniou omogenă. Ulterior pe durata a 2-4 h, 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 0,1 n 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 h, 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 0,1 n în mediu neapos confirmă randamente de conversie cuprinse între 91-93%.

RO 133981 B1

1 20. Procesarea N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19})
2 polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene, în condițiile
3 catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi
4 ($n=6$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare
5 mecanică eficientă, termostatare, refrigerent ascendent și sistem monitorizat de dozare se
6 introduc în curent de azot (fără oxigen, CO_2 sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min,
7 0,1 moli β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil
8 propionamidoetilamine primare omogene în circa 100-200 mL alcool metilic sau propilic
9 (normal sau izo) apoi precaut 0,1-0,5 moli acid formic 80% (temperatura să nu depășească
10 50-60°C) și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=6$) α -metil-
11 propionamidoetilamoniu omogenă. Ulterior la 60-110°C se adaugă treptat 0,1-0,5 moli
12 aldehydă formică 37%. Amestecul de reacție se agită încă 1-5 h, se elimină sub vid
13 ($10^{-2} - 10^{-3}$ mm col. Hg) solvenți organici și apa. Produsele de reacție galben-brune caracte-
14 rizate chimic și/sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, amidă secundară și amină terțiară)
15 s-au obținut cu conversii de 89-97%.

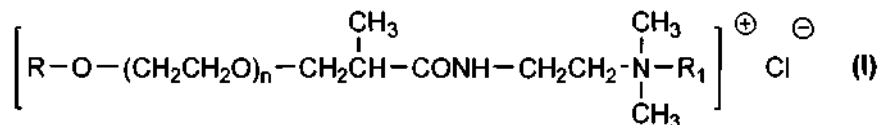
16 21. Procesarea N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19})
17 polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene, în condițiile
18 catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octil fenil
19 polietilenoxi ($n=6$) etilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică
20 eficientă, termostatare, refrigerent ascendent și sistem monitorizat de dozare se introduc în
21 curent de azot (fără oxigen, CO_2 sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min 0,1 moli R-alchil
22 (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetil-
23 amine primare omogene în circa 100-200 mL alcool metilic sau propilic (normal sau izo) apoi
24 precaut 0,1-0,5 moli acid formic 80% (temperatura să nu depășească 50-60°C) și 0,001 moli
25 clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octil fenil polietilenoxi ($n=6$) etilamoniu omogenă.
26 Ulterior la 60-110°C se adaugă treptat 0,1-0,5 moli aldehydă formică 37%. Amestecul de
27 reacție se agită încă 1-5 h, se elimină sub vid (102-103 mm col. Hg) solvenții organici și apa.
28 Produsele de reacție galben-brune caracterizate chimic și/sau fizico-chimic (conținut oxid de
29 etenă, amidă secundară și amină terțiară) s-au obținut cu conversii de 91-96%.

30 22. Procesarea clorurilor de N,N-dimetil-N- β -alchil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi ($n=0$) și
31 β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3-18$)- α -metil-propionamidoetil amoniu omogene. Într-o
32 autoclavă de capacitate adecvată, echipată cu instrumente de măsură și control a
33 parametrilor de procesare (temperatură, presiune) sistem de încălzire monitorizat, agitare
34 prin inducție, sistem de dozare a reactanților gazoși și prelevare de probe sub presiune se
35 introduc la presiune atmosferică 0,1 moli N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N-R-alchil
36 (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metilpropionamidoetilamină terțiară omogenă și
37 ulterior dozat sub presiune (1,2 atm) la 80-140°C, 0,1 moli clorură de metil. Amestecul de
38 reacție se agită monitorizat încă 2-4 h când se prelevează periodic probe la care se
39 determină conținutul în clorură de N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil
40 (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metilpropionamidoetilamoniu omogen prin titrare
41 antagonistă cu soluția unui tensioactiv anionic (laurilsulfat de sodiu). Produsele obținute cu
42 randamente cuprinse între 90-97% se caracterizează IR prin benzile de absorbție de la
43 1100-1140 cm^{-1} (V_{OOC}), 940-970 cm^{-1} ($\delta N(CH_3)_3^+$), 1460-1470 cm^{-1} (V_{CH}) și 2000-3000 cm^{-1}
(V_{CH}).

RO 133981 B1

Revendicări

1. Clorură de N,N-dimetil-N-alchil(R₁)-N-β-alchil(R)polietilenoxi-α-metil-propionamidoetil amoniu 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

R₁ reprezintă un radical alchil saturat liniar cu număr par și/sau impar de atomi de carbon în intervalul 1-18.

2. Procedeu de obținere a clorurii de N,N-dimetil-N-alchil(R₁)-N-β-alchil(R)polietilenoxi-α-metil-propionamidoetil amoniu omogene definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se alchilează succesiv exhaustiv β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionamido etilamine primare omogene cu cloruri de alchil C₁-C₁₈.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionamido etilaminele primare omogene se obțin prin condensarea acizilor β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionici cu etilendiamină în condițiile catalizei de transfer interfazic.

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, acizii β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionici omogeni se obțin prin hidroliza acidă exhaustivă în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelare a β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionitrililor omogeni.

5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, β-alchilpolietilenoxi (n=0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metil-propionitrilii omogeni se obțin prin adăugarea nucleofilă, ciano(metil)etilare, în cataliză bazică cu adaos de săruri feroase (Fe²⁺) ca inhibitor de polimerizare a alcoolilor superiori impari de tip oxo liniari, în proporție de minimum 31% și parțial ramificați omogen cu n=0, 3, 6, 9, 12, 18 la α-metil-acrilonitril.

6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, alcoolii superiori impari de tip oxo liniari polietoxilați omogen, cu n=0, 3, 6, 9, 12, 18, se obțin prin pegilare succesivă dirijată, în condițiile catalizei de transfer interfazic a catenelor polioxi-etilenice omogene cu grade de oligomerizare strict determinate n=3,6,9,12,18 la alcoolii superiori impari C₉-C₁₉ liniari și ramificați.

7. 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 di- și/sau trietilenglicoli cu proprietăți strict caracterizate.

(51) Int.Cl.
C11D 1/62 (2006.01),
C11D 1/835 (2006.01),
C11D 1/72 (2006.01),
C07C 13/00 (2006.01),
C07C 215/02 (2006.01),
C07C 215/40 (2006.01),
C07C 235/00 (2006.01),
C07C 231/00 (2006.01),
C07C 233/01 (2006.01)

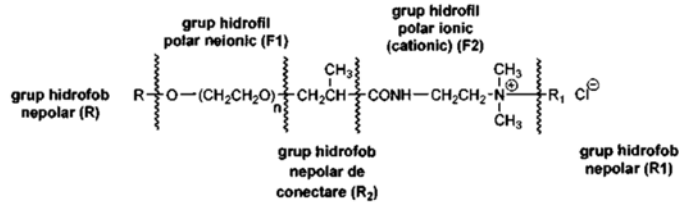


Fig. 1

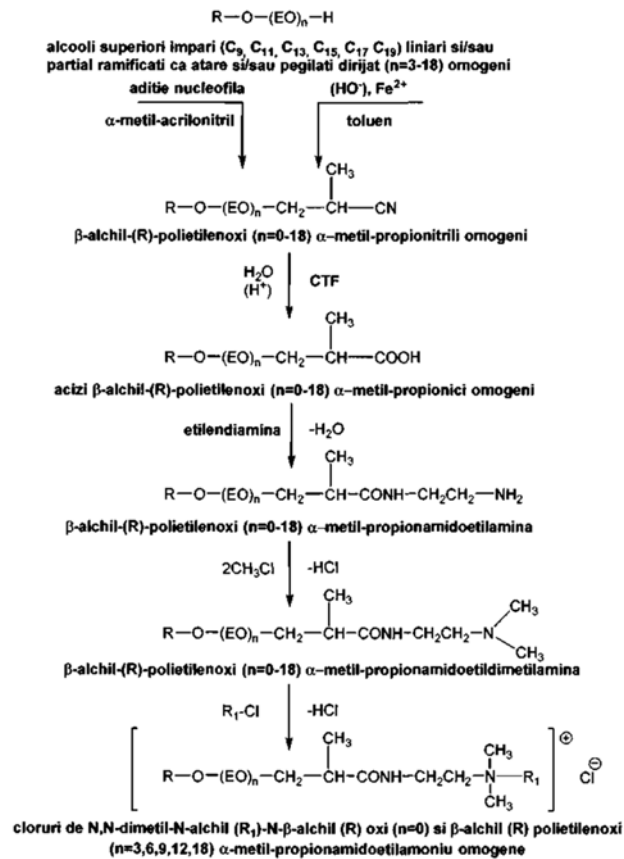


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 233/2021