



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00363

(22) Data de depozit: 14/06/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/09/2020 BOPI nr. 9/2020

(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;
- ILIÉ 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;
- BERCEANU VĂDUVA DELIA - MIRA, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH, NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA CRISTINA, CALEA BOGDĂNEȘTILOR, NR.32, SC. B, ET.6, AP.28, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR.CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STĂNGĂ LIVIA CLAUDIA, STR.LIBERTĂȚII, BL.CX 27, SC.1, AP.1, BRAD, HD, RO;
- VELIMIROVICI DANA EMILIA, STR.IVANOVICI D.MENDELEEV, NR.9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- SUCIU OANA, STR.HOLDELOR, BL.B30, ET.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANA LOREDANA GABRIELA, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANCU GEORGE SILVIU, BULEVARDUL EROIILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, 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;
- ILIÉ 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;
- BERCEANU VĂDUVA DELIA - MIRA, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH, NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA CRISTINA, CALEA BOGDĂNEȘTILOR, NR.32, SC. B, ET.6, AP.28, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR.CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STĂNGĂ LIVIA CLAUDIA, STR.LIBERTĂȚII, BL.CX 27, SC.1, AP.1, BRAD, HD, RO;
- VELIMIROVICI DANA EMILIA, STR.IVANOVICI D.MENDELEEV, NR.9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- SUCIU OANA, STR.HOLDELOR, BL.B30, ET.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANA LOREDANA GABRIELA, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANCU GEORGE SILVIU, BULEVARDUL EROIILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, TM, RO

(54) SĂPUNURI POLIOXIPROPILENICE OMOGENE, SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE COLOIDALĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor săpunuri polioxipropilenice. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelare rezultând săpunuri de tip beta-nonilfenilpolioxi alfa-metilpropionați alcalini și/sau de etanol amoniu omogeni cu structură neionică-anionică cu formula generală în care n este gradul de

oligomerizare omogen al oxidului de propilenă în catena polioxopropilenică,  $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ , iar  $M^+$  este cation metalic alcalin sau cationi mono-, di- și/sau trietilamoniu.

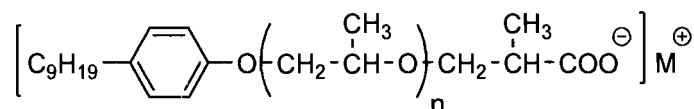
Revendicări: 6

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).



## SĂPUNURI POLIOXIPROPILENICE OMOGENE. SINTEZĂ. CARACTERIZARE COLOIDALĂ

Prezenta cerere de brevet de invenție (CBI) se referă la un procedeu pentru obținerea unor β-nonilfenil polipropilenoxi α-metilpropionați alcalini și/sau de etanol amoniu omogeni având formula generală:



în care n reprezintă gradul de oligomerizare omogen strict determinat al oxidului de propenă (propilenă) în catena polioxipropilenică (n=0,3,6,9,12,18), iar M<sup>+</sup> cation metalic alcalin sau cationii mono-, di- și/sau trietanolamoniu.

**Domeniile cu potențială aplicare ale invenției** sunt: procesarea alimentară, cosmetică, farmaceutică, postprocesarea textilă sau "preparative organic chemistry". Conceptul care a sugerat diversificarea acestor arhitecturi neionice-ionice reprezintă o nouă cumulare sinergică de competențe coloidale neionice omogene cu competențe anionice (carboxilat) specifice săpunurilor tradiționale. Compuși "de nișă" originali nesemnalați în literatura domeniului superficialactiv au caracteristici tensioactive repartizate pe un larg domeniu HLB.

### Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii).

Chimia și tehnologia tensidelor neionice-ionice aparține în pondere limitată la marea categorie a compușilor coloidali. S-au impus prin caracteristici superficialactive în premieră încă din deceniul patru al secolului trecut. O bună practică de igienă este importantă pe plan mondial pentru a preveni proliferarea infecțiilor. Pentru protecție suplimentară procesatorii au dezvoltat recepturi antimicrobiene cu specificitate definită pentru industrie și populație (utilizatori casnici) care nu sunt dezinfectanți propriu-ziși ci agenți care restricționează sever numărul microorganismelor nocive pe piele sau în general pe suprafețe de contact sub nivelul de agresivitate specific al acestora. Sunt majoritar produse tensioactive fluide bacteriostatice, bactericide, degresante. În SUA evoluția lor este reglementată de două organisme federale EPA (Environmental Protection Agency) respectiv FDA (Food and Drug Administration). Sanitația în procesarea alimentară, cosmetică și/sau farmaceutică are două obiective majore complementare supervizate de Codul Reglementărilor Federale: să nu

afecteze prin nocivitate valoarea de utilizare a produsului alimentar, cosmetic sau farmaceutic; să nu afecteze siguranța și securitatea consumatorului casnic. Clasicele săpunuri (săruri alcaline ale acizilor grași) sunt cunoscute și folosite de sute de ani, fiind probabil cei mai vechi compuși superficialactivi. Recepturile de spălare/igienizare comercializate astăzi pe piața mondială conțin în pondere variabilă sortimente de săpun cu rolul de a potența capacitatea de spălare dar și de a regla puterea de spumare excesivă a tensidelor de igienizare de mare tonaj. 1939 este practic unanim acceptat anul de apariție în premieră a săpunurilor neionice (Hausmann, H. de la I.G. FarbenIndustrie) ca o consecință a penuriei de materii grase specifică perioadei dar și a sensibilității săpunurilor tradiționale la duritatea excesivă a apelor de procesare tehnologică și nu numai. Perioada postbelică sporește interesul (manifestat preferențial printr-o bogată literatură de brevete) față de aceste arhitecturi neionice-anionice simultan cu dezvoltarea explozivă a petrochimiei. Se remarcă folosirea oxidului de propenă ca atare sau copolimerizat cu oxidul de etenă, alchilfenolii superiori față de alcoolii superiori, respectiv carboxialchilarea C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> față de carboximetilarea exclusivă. La ora actuală principalele procedee de operare în sinteza săpunurilor neionice sunt: a) oxidarea alcoolilor superiori liniari, saturați polietoxilați (n=3-20) respectiv a alchil (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) fenolilor polietoxilați (n=3-20) cu acid cromic și/sau azotic în cataliza dioxidului de titan; b) reacția alcoolilor superiori liniari, saturați polietoxilați (n=3-20) în mediu bazic cu sărurile anhidre cu metalele alcaline și/sau alcalino-pământoase ale acizilor monocloracetic și/sau monoclorpropionic la 20-140°C, presiune atmosferică, raport molar 1/0,7-1/1,25; c) reacția nonilfenolilor polietoxilați (n=2-50) salefiați cu NaOH la 100-120°C cu  $\gamma$ -butirolactonă și/sau  $\gamma$ -propiolactonă. Între 1966-1974 Yoshiro Abe și colaboratorii obțin structuri neionice-anionice accesând cianoetilarea funcției hidroxil.

### **Problema tehnică propusă spre soluționare**

Săpunurile polioxipropilenice generic ar putea reprezenta încă un domeniu nou de structuri tensioactive cu audiență și mai restrânsă datorită unor aspecte specifice marcate de: a) caracterul heterogen din seria omologă a catenei hidrofile polioxipropilenice (distribuție statistică a gradului de oligomerizare); b) caracteristicile conformaționale specifice ale catenelor polioxipropilenice și implicarea lor în sfera de aplicare; c) prezența produselor secundare (nonilfenol liber, polipropilenglicoli liberi, apă). Dacă ultimele pot fi eliminate (cu costuri incomplet evaluate încă) prin extracții repetate în sisteme de solvenți cu polaritate dirijată, caracterul heterogen polidispers nu poate fi eliminat decât prin structurarea unor

catene polioxipropilenice omogene ("polipropilenglicolarea" nonilfenolului). Operație similară PEG-ilării (Abuchowski, A. 1977) presupune atașarea succesivă a unor unități polipropilenglicolice omogene printr-o variantă de sinteză Williamson.

Problematika propusă spre soluționare în prezenta CBI a fost sinteza și caracterizarea coloidală de bază a unor noi structuri neionice (polioxipropilenice)-anionice (săpunuri) neamențate în literatura domeniului valorificând produse (materii prime) de origine petrochimică (nonilfenol, polipropilenglicoli,  $\alpha$ -metil acrilonitril) nominalizate de legislația europeană (2003/53/CE) și nu numai ca potențiali "vectori de toxicitate", printr-o schemă de reacții clasice adaptate și optimizate prin parametrii de lucru, catalizatori de transfer interfazic, unități structurale omogene (unitare).

**Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse** cuprinde succesiv următoarele etape majore: a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a reactanților și intermediarilor principali ai schemei de procesare (nonilfenol, di-, tri- și polipropilenglicoli omogeni,  $\alpha$ -metil acrilonitril, catene polioxipropilenice omogene ( $n=6,9,12,18$ ), mono-, di-, trietanolamine); b) sinteza, purificarea și caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a catalizatorilor de transfer interfazic, clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=3$ ) etilamoniu respectiv clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu; c) structurarea "pas cu pas" a catenelor polioxipropilenice ( $n=6,9,12,18$ ) omogene prin sinteză Williamson în condițiile catalizei de transfer interfazic; d) "polipropilenglicolarea" succesivă dirijată a nonilfenolului în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) adiția nucleofilă în cataliză bazică (metilcianoetilarea) nonilfenolilor polipropilenglicolați în prezența catalizatorilor de transfer interfazic; f) hidroliza acidă exhaustivă a  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metil propionitrililor omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic.

**Principalele elemente de noutate** care fundamentează prezenta CBI raportate la stadiul actual al cunoașterii din acest areal sunt: a) respectarea directivei 2003/53/CE referitoare la potențiali "vectori de toxicitate" (nonilfenol, polipropilenglicoli,  $\alpha$ -metil acrilonitril); b) accesarea metilcianoetilării (extindere a cianoetilării clasice) pentru nonilfenoli polipropilenglicolați omogeni; c) obținerea catenelor polioxipropilenice ( $n=6,9,12,18$ )

omogene; d) testarea reușită a unor parametri de operare noi sau optimizați; e) sinteza unor noi sortimente de săpunuri neionice (polioxipropilenice) omogene.

**Avantajele majore ale prezentei solicitări de brevetare, raportate la stadiul actual al cunoașterii sunt:** a) obținerea unei noi categorii de săpunuri neionice cu solubilitate ridicată în flotele de spălare (ape tehnologice) cu duritate mare prin sechestrarea cationilor alcalino-pământoși în conformația specifică a catenelor polioxipropilenice de diferite coordonate, "sandwich", "cușcă", "tunel elicoidal"; b) caracteristica omogenă a acestor arhitecturi care permite formularea de corelări structură-competențe coloidale (tensiune superficială, concentrație critică micelară, capacitate de udare-etalare, emulsionare, spumare, spălare, igienizare, avivare-antistatazire etc.). Acest avantaj asigură în perspectivă predictibilitatea arealelor de aplicare industrială și pentru săpunurile neionice heterogene (cu polidispersie avansată a omologilor de catenă polioxietilenică și/sau polioxipropilenică)

#### **Exemple de realizare a invenției:**

- 1. Purificarea p-nonilfenolului de izomeri de poziție.** Nonilfenolul ca produs de procesare petrochimică (obținut prin alchilarea Friedel-Crafts a fenolului cu 1-nonenă) este un amestec de izomeri de poziție (majoritar para, urmat de orto- și urme de 2,4-; 2,6; 3,5-dinonilfenoli). Aceștia au fost izolați prin eluare cu sisteme binare și/sau ternare de solvenți cu polaritate dirijată pe coloană cromatografică preparativă cu silicagel G. Puritatea izomerului para a fost confirmată prin analiză spectrală IR.
- 2. Prepararea tripropilenglicolului omogen monosodic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă controlată, se dizolvă precaut în cca. 70 mL solvent protic, 0,86 at. g sodiu, liber de oxizi și 0,86 moli tripropilenglicol omogen, se încălzește la 40-45°C cca. 1,5 ore, după care alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare în vid. Conținutul în tripropilenglicol omogen monosodic purificat prin cristalizări repetate în atmosferă inertă, se determină prin titrare acid-bază în atmosferă similară. Randamentele față de tripropilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 90-95%. Procedând similar s-au obținut și alți polipropilenglicoli omogeni monosodici (n=6,9,12,18).
- 3. Prepararea hexapropilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă

controlată, se introduc 2 moli dipropilenglicolat omogen monosodic, 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu, apoi precaut 1,1 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-2,5,6-trimetil-octan (diclordipropilenglicol) și se încălzește la 90-95°C cca. 72 ore. Amestecul se neutralizează cu cca. 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul ce conține hexapropilenglicolul omogen se purifică în atmosferă controlată prin extracții repetate în sistem eter etilic/apă.

4. **Prepararea nonapropilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 110-130°C în decurs de 2 ore, 0,62 moli sarea monosodică a tripropilenglicolului omogen, 0,306 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-2,5,6-trimetil-octan respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu sau N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu și se încălzesc cca. 5 ore la 150°C până la reacție neutră la fenolftaleină. Nonapropilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de tripropilenglicolul monosodic introdus este cuprins între 90-96%.

5. **Prepararea dodecapropilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut 0,46 moli sare monosodică a tripropilenglicolului omogen apoi la 130-135°C, 0,23 moli 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxa-2,5,8,11,14,17 hexametil-heptadecan omogen respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu sau N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu. Amestecul se încălzește la 170-180°C, 5-6 ore, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecapropilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de tripropilenglicolul omogen monosodic introdus este cuprins între 89-92%.

6. **Prepararea derivatului diclorurat al hexapropilenglicolului omogen.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată se dizolvă 0,124 moli hexapropilenglicol omogen în cca. 300 mL piridină anhidră, și se adaugă precaut în decurs de cca. 15 minute la 40-50°C sub agitare, 2,67 moli clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 minute, apoi

se răcește la 20-25°C. Produsul 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 propilenă, 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 hexaoxapropilenglicolul omogen introdus este cuprins între 80-85%.

7. **Prepararea octadecapropilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc 0,62 moli sare monosodică a hexapropilenglicolului omogen, apoi precaut (cca. 2 ore) la 130-145°C, 0,306 moli derivat diclorurat al hexapropilenglicolului omogen respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu. Amestecul se încălzește la 175-180°C 5-6 ore până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul obținut ce conține octadecapropilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexapropilenglicolul omogen monosodic introdus este cuprins între 88-94%.
8. **Prepararea nonilfenolilor polipropoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei, 0,1 moli nonilfenol polipropoxilat omogen (n=0,3,6,9,12,18), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu, cca. 20 mL soluție NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul se menține sub agitare la 30-35°C, 5-6 ore. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispare. Nonilfenolii polipropoxilați tosilați omogeni purificați, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-au caracterizat decisiv prin indice de esterificare și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm<sup>-1</sup>. Valorile obținute corespund datelor din literatură.
9. **Prepararea nonilfenolului polipropoxilat omogen (n=3), în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli

nonilfenol polipropoxilat tosilat omogen, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare monosodică a tripropilenglicolului omogen în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu. Se încălzește la reflux 5-6 ore până la reacție neutră față de fenolftaleină și se îndepărtează exhaustiv toluenul (18-25°C/10-20 mm col. Hg). Rezultă un produs consistent, de culoare slab gălbuie, din care se distilă în vid nonilfenolul polipropoxilat omogen (n=3). Randamentul față de tripropilenglicolul monosodic omogen introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a nonilfenolilor polipropoxilați omogeni (n=6,9,12,18).

10. **Prepararea nonilfenoxizilor polipropoxilați (n=6,9,12,18) alcalini omogeni.** Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L N<sub>2</sub>/oră), 200 mL soluția toluenică anhidră 0,1 m a nonilfenolului sau nonilfenolului polipropoxilat (n=6,9,12,18) omogen, iar în nacela extractorului atașat instalației se cântăresc 0,28 at. g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se assemblează restul instalației apoi se încălzește precaut 2-3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a nonilfenoxidului polipropoxilat (n=6,9,12,18) alcalin omogen, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se conservă în continuare la 30-90°C, deoarece solubilitatea nonilfenolilor polipropoxilați (n=6,9,12,18) salefiați omogeni alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub agitare ușoară.
11. **Prepararea  $\beta$ -nonilfenol  $\alpha$ -metilpropionitrilului, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli p-nonilfenol, purificat de alți izomeri de poziție, se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -nonilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu și se suspendă 0,0025 moli FeSO<sub>4</sub> anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut, în decurs de 30-45 minute, 0,11 moli  $\alpha$ -metilacrilonitril monomer astfel încât temperatura amestecului să nu depășească valoarea prescrisă, la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață. Se mențin aceste condiții încă 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție

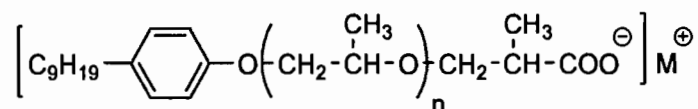


CH<sub>3</sub>COOH 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai  $\alpha$ -metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de p-nonilfenolul introdus este practic cantitativ.

12. **Prepararea  $\beta$ -nonilfenol polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18)  $\alpha$ -metilpropionitrililor omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli nonilfenol polipropoxilat (n=3,6,9,12,18), purificat respectiv 0,0025 moli catalizator bazic (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu. Se suspendă ulterior 0,0025 moli FeSO<sub>4</sub> anhidru fin mojarat și se adaugă precaut sub agitare, în decurs de 30-45 minute 0,11 moli  $\alpha$ -metacrilonitril, astfel ca temperatura să nu depășească valoarea prescrisă (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață). Se mențin aceleași condiții, încă 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul cu cca. 4,8 mL soluție CH<sub>3</sub>COOH 5%, se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid vâscos de culoare slab gălbuie în topitură, la nevoie se purifică de oligomerii  $\alpha$ -metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentele față de nonilfenolul polipropoxilat introdus sunt practic cantitative.

**REVEDICĂRI**

1. Săpunuri polioxipropilenice ( $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi  $\alpha$ -metilpropionați alcalini și/sau de etanol amoniu omogeni) cu structură neionică-anionică conform formulei generale:



în care n reprezintă gradul de oligomerizare omogen strict determinat al oxidului de propenă (propilenă) în catena polioxipropilenică ( $n=0,3,6,9,12,18$ ), iar  $\text{M}^+$  cation metalic alcalin sau cationii mono-, di- și/sau trietanolamoniu.

2. Procedeu de sinteză optimizat a unor arhitecturi neionice-anionice (săpunuri) omogene din categoria  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metilpropionaților alcalini și/sau de etanol amoniu (mono-, di-, tri) caracterizat prin aceea că salefiază cu cationi alcalini și/sau etanolamoniu (mono-, di-, tri-) acizii  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metilpropionici omogeni.
- 2.1. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea acizii  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metilpropionici omogeni se obțin prin hidroliza acidă exhaustivă a  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metilpropionitriților omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelare.
- 2.2. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că  $\beta$ -nonilfenil polipropilenoxi ( $n=0,3,6,9,12,18$ )  $\alpha$ -metilpropionitriții omogeni se obțin prin aditie nucleofilă, ciano(metil)etilarea în cataliză bazică cu adaos de sare feroasă a hidră ca inhibitor de polimerizare (oligomerizare) a  $\alpha$ -metacrilonitrilului.
- 2.3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că  $\beta$ -nonilfenil polipropilenglicolii ( $n=0,3,6,9,12,18$ ) omogeni se obțin prin "polipropilenglicolarea" nonilfenolului (atașarea succesivă repetată de unități polipropilenglicolice omogene ( $n=3,6,9,12,18$ ) în condițiile sintezei Williamson).
- 2.4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că polipropilenglicolii ( $n=0,3,6,9,12,18$ ) omogeni se obțin prin sinteze Williamson în condițiile catalizei de transfer interfazic din unități oxipropilenice inferioare (di- și/sau tripropilenglicoli) definit caracterizate fizico-chimic.