



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00363**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

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

(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**, BD.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;
- **STÂNGĂ 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 LOREDĂNA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STÂNCU GEORGE SILVIU**, BULEVARDUL EROIILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU 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;
- **ILIE ADRIAN COSMIN**, STR. TIMIȘ NR.18, BL.32, SC.A, AP.27, TIMIȘOARA, TM, RO;

- **RĂDULESCU MATILDA**, BD.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;
- **STÂNGĂ 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 LOREDĂNA GABRIELA**, STR. FRUCTELOR NR. 6, SC. A, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **STÂNCU GEORGE SILVIU**, BULEVARDUL EROIILOR DE LA TISA, NR.7A, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

JIANU C. ȘI COLAB., "NONIONIC-ANIONIC COLLOIDAL SYSTEMS BASED ON ALKALINE AND AMMONIUM 2-ETIL-HEXYL POLYETHYLENEOXY (n = 3-18) PROPIONATES/DI-BUTYL-NAPHTALENESULPHONATES", REVISTA DE CHIMIE NR. 10, VOL. 64, PP. 1072-7077, 2013; **JIANU C. ȘI COLAB.**, "SYNTHESIS OF NANIONIC-ANIONIC COLLOIDAL SYSTEMS BASED ON ALKALINE AND AMMONIUM BETA-NONYLPHENOL POLYETHYLENEOXY (n = 3-20) PROPIONATES/ DODECYLBENZENESULPHONATES WITH PROSPECTS FOR FOOD HYGIENE", CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, 2012; EP 0440542 B1

(54)

SĂPUNURI POLIOXIPROPILENICE OMOGENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE AL ACESTORA

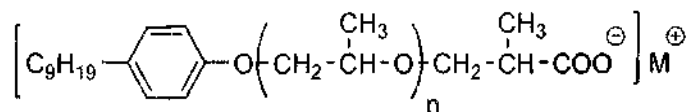
Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA



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

RO 134446 B1

1 Invenția se referă la săpunuri polioxipropilenice de tip β -nonilfenil polipropilenoxi α -
2 metilpropionați alcalini sau de etanolamoniu omogeni, cu structură neionică-anionică
3 reprezentată prin formula generală:



8 în care $n=0, 3, 6, 9, 12, 18$ este gradul de oligomerizare omogenă strict determinat
9 al oxidului de propilenă în catena polioxipropilenică,

10 M este un cation metalic alcalin sau un cation mono-, di- sau trietanolamoniu și
11 procedează de obținere al acestora care pot fi utilizate în procesarea alimentară, cosmetică,
12 farmaceutică, postprocesarea textilă sau chimia organică preparativă. Conceptul care a
13 sugerat diversificarea acestor structuri neionice-ionice reprezintă o nouă cumulare sinergică
14 de competențe coloidale neionice omogene cu competențe anionice (carboxilat) specifice
15 săpunurilor tradiționale. Compuși "de nișă" originali, nesemnalați în literatura domeniului
16 superficial activ, aceștia au caracteristici tensioactive repartizate pe un domeniu larg HLB.

17 Chimia și tehnologia tensidelor neionice-ionice aparține în pondere limitată marii
18 categorii a compușilor coloidalii. S-au impus prin caracteristici superficiale active în premieră
19 încă din deceniul patru al secolului trecut. O bună practică de igienă este importantă pe plan
20 mondial pentru a preveni proliferarea infecțiilor. Pentru protecție suplimentară procesatorii
21 au dezvoltat recepturi antimicrobiene cu specificitate definită pentru industrie și populație
22 (utilizatori casnici) care nu sunt dezinfectanți propriu-ziși ci agenți care restricționează sever
23 numărul microorganismelor nocive pe piele sau în general pe suprafețe de contact sub
24 nivelul de agresivitate specific al acestora. Sunt majoritar produse tensioactive fluide bac-
25 teriostatice, bactericide, degresante. În SUA evoluția lor este reglementată de două
26 organisme federale EPA (Environmental Protection Agency) respectiv, FDA (Food and Drug
27 Administration), Sanitația în procesarea alimentară, cosmetică și/sau farmaceutică are două
28 obiective majore complementare supervizate de Codul Reglementărilor Federale: să nu
29 afecteze prin nocivitate valoarea de utilizare a produsului alimentară, cosmetic sau
30 farmaceutic; să nu afecteze siguranța și securitatea consumatorului casnic. Clasicile
31 săpunuri (săruri alcaline ale acizilor grași) sunt cunoscute și folosite de sute de ani, fiind
32 probabil cei mai vechi compuși superficial activi. Recepturile de spălare/igienizare comer-
33 cializate astăzi pe piața mondială conțin în pondere variabilă sortimente de săpun cu rolul
34 de a potența capacitatea de spălare dar și de a regla puterea de spumare excesivă a
35 tensidelor de igienizare de mare tonaj. 1939 este practic unanim acceptat anul de apariție
36 în premieră a săpunurilor neionice (Hausmann, H. de la I.G. FarbenIndustrie) ca o
37 consecință a penuriei de materii grase specifică perioadei dar și a sensibilității săpunurilor
38 tradiționale la duritatea excesivă a apelor de procesare tehnologică și nu numai. Perioada
39 postbelică sporește interesul (manifestat preferențial printr-o bogată literatură de brevete)
40 față de aceste structuri neionice-anionice simultan cu dezvoltarea explozivă a petrochimiei.
41 Se remarcă folosirea oxidului de propenă ca atare sau copolimerizat cu oxidul de etenă,
42 alchilfenolii superiori față de alcoolii superiori, respectiv carboxialchilarea C_2 - C_4 față de
43 carboximetilarea exclusivă. La ora actuală principalele procedee de operare în sinteza
44 săpunurilor neionice sunt: a) oxidarea alcoolilor superiori liniari, saturați polietoxilați
45 ($n = 3-20$) respectiv a alchil(C_8 - C_{12}) fenolilor polietoxilați ($n = 3-20$) cu acid cromic și/sau
46 azotic în cataliza dioxidului de titan; b) reacția alcoolilor superiori liniari, saturați polietoxilați
47 ($n = 3-20$) în mediu bazic cu sărurile anhidre cu metalele alcaline și/sau alcalino-pământoase

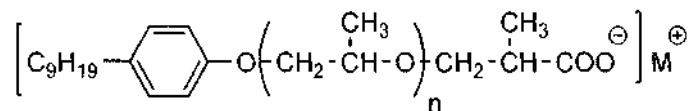
RO 134446 B1

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 y-butirolactonă și/sau y-propiolactonă. Între 1966-1974 Yoshiro Abe și colaboratorii obțin structuri neionice-anionice accesând cianoetilarea funcției hidroxil.

Se cunosc din literatura de specialitate, compuși similari structural, dar ale căror proprietăți tensioactive nu satisfac întru-totul cerințele domeniilor de aplicabilitate enunțate. Astfel, **Jianu, C și colab.** "Nonionic-anionic colloidal systems based on alkaline and ammonium 2-etil-hexyl polyethyleneoxy (n=3-18) propionates/di-butyl-naphtalenesulphonates", revista de Chimie, 64, nr. 10, pag. 1072-1077, 2013, au descris un procedeu de obținere a sistemelor coloidale 2-etil-hexil polietilenoxi propionaților alcalini și/sau de amoniu/di-butil-naftalensulfonați prin cianoetilarea alcoolilor 2-etil-hexil polietoxilați, urmată de hidroliză toată cu acid di-butil-naftalen sulfonic în prezența sau absența catalizatorilor de transfer de fază. De asemenea, în **Jianu, C. și colab.**, "Synthesis of nonionic-anionic colloidal systems based on alkaline and ammonium β-nonylphenol polyethyleneoxy (n=3-20) propionates/dodecylbenzenesulphonates with prospects for food hygiene", Chemistry Central Journal, 2012, 6:95, este descrisă obținerea unor sisteme binare de componente active de suprafață cu utilizare în domeniul igienei alimentare. Sinteza β-nonilfenol polietilenoxi (n=3-20) propionaților alcalini/de amoniu decurge printr-o schemă de reacții clasică și anume, cianoetilare, hidroliză acidă totală și neutralizare stoechiometrică cu baze alcaline și/sau de amoniu. Studiul efectuat a urmărit influența parametrilor de lucru și a celor structurali asupra randamentului procedurii, rolul dimensiunii catenei de polioxiolenă asupra specificității conformaționale și capacității de sechestrare a cationilor alcalini, dar și rolul catalizatorului de transfer interfazic, acidul dodecilbenzensulfonic, în hidroliza exhaustivă a β-nonilfenol polietilenoxi (n=3-20) propionitrililor, care ulterior devine al doilea component superficial activ al sistemului binar. Brevetul **EP 0440542 B1** se referă la o compoziție de spălare pentru întreținerea pielii sau a părului cuprinzând un poliorganosiloxan și un compus tensioactiv de tip eter polialchilen-carboxilic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asocierea componentelor și stabilirea etapelor și condițiilor de lucru pentru obținerea unor săpunuri polioxiopropilenice cu structură omogenă printr-un procedeu de obținere care valorifică materii prime de natură petrochimică cu potențial de toxicitate cunoscut.

Săpunurile polioxiopropilenice de tip β-nonilfenil polipropilenoxi α-metilpropionați alcalini sau de etanolamoniu omogeni, cu structură neionică-anionică conform invenției, înlătură dezavantajele stadiului tehnicii, fiind reprezentați prin formula generală:



în care n = 0, 3, 6, 9, 12, 18 este gradul de oligomerizare omogenă strict determinat al oxidului de propilenă în catena polioxiopropilenică,

M este un cation metalic alcalin sau un cation mono-, di- sau trietanolamoniu.

Procedul de obținere al săpunurilor polioxiopropilenice conform invenției, constă în aceea că, are loc salefiera cu cationi alcalini sau mono-, di-, tri-etanolamoniu a acizilor β-nonilfenil polipropilenoxi (n = 0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metilpropionici omogeni.

Într-o variantă a procedurii, acizii β-nonilfenil polipropilenoxi (n = 0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metilpropionici omogeni se obțin prin hidroliza acidă exhaustivă a β-nonilfenil polipropilenoxi (n = 0, 3, 6, 9, 12, 18) α-metilpropionitrililor omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelară.

RO 134446 B1

1 Într-o altă variantă, β -nonilfenil polipropilenoxi ($n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$)
2 α -metilpropionitrilii omogeni se obțin prin adiție nucleofilă prin ciano(metil)etilarea în cataliză
3 bazică cu adaos de sare feroasă anhidră ca inhibitor de polimerizare sau oligomerizare a
4 α -metacrilonitrilului.

5 Conform unei alte variante preferate, β -nonilfenil polipropilenglicolii omogeni cu un
6 număr de unități propilenglicol $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin atașarea succesivă repetată
7 a numărului corespunzător de unități polipropilenglicolice omogene la nonilfenol în condițiile
8 sintezei Williamson.

9 Într-o ultimă variantă, polipropilenglicolii ($n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$) omogeni se obțin prin
10 sinteze Williamson în condițiile catalizei de transfer interfazic din di- și/sau tripropilenglicol.

11 Săpunurile polioxipropilenice generic ar putea reprezenta încă un domeniu nou de
12 structuri tensioactive cu audiență și mai restrânsă datorită unor aspecte specifice marcate
13 de: a) caracterul heterogen din seria omologă a catenei hidrofile polioxipropilenice (distribuție
14 statistică a gradului de oligomerizare); b) caracteristicile conformaționale specifice ale
15 catenelor polioxipropilenice și implicarea lor în sfera de aplicare; c) prezența produselor
16 secundare (nonilfenol liber, polipropilenglicoli liberi, apă). Dacă ultimele pot fi eliminate (cu
17 costuri incomplet evaluate încă) prin extracții repetate în sisteme de solvenți cu polaritate
18 dirijată, caracterul heterogen polidispers nu poate fi eliminat decât: prin structurarea unor
19 catene polioxipropilenice omogene ("polipropilenglicolarea" nonilfenolului). Operație similară
20 PEG-ilării (Abuchowski, A. 1977) presupune atașarea succesivă a unor unități polipropilen-
21 glicolice omogene printr-o variantă de sinteză Williamson.

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

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

43 Principalele elemente de noutate care fundamentează invenția raportate la stadiul
44 actual al tehnicii din acest areal sunt: a) respectarea directivei 2003/53/CE referitoare la
45 potențiali "vectori de toxicitate" (nonilfenol, polipropilenglicoli, α -metil acrilonitril); b) acce-
46 sarea metilcianoetilării (extindere a cianoetilării clasice) pentru nonilfenoli polipropilenglicolați
47 omogeni; c) obținerea catenelor polioxipropilenice ($n = 6, 9, 12, 18$) omogene; d) testarea
48 reușită a unor parametrii de operare noi sau optimizați; e) sinteza unor noi sortimente de
49 săpunuri neionice (polioxipropilenice) omogene.

RO 134446 B1

Avantajele invenției, raportate la stadiul actual al tehnicii 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 polioxiopropilenice de diferite coordonate, "sandwich", "cușcă", "tunel elicoidal"; b) caracteristica omogenă a acestor structuri care permite formularea de corelări structură-competențe coloidale (tensiune superficială, concentrație critică micelară, capacitate de udare-etalare, emulsionare, spumare, spălare, igienizare, avivare-antistatizare etc). Acest avantaj asigură în perspectivă predictibilitatea arealelor de aplicare industrială și pentru săpunurile neionice heterogene (cu polidispersie avansată a omologilor de catenă polioxi-etilenică și/sau polioxiopropilenică).

Invenția este ilustrată în continuare prin 12 exemple nelimitative de realizare.

Exemplul 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. Purity izomerului para a fost confirmată prin analiză spectrală IR.

Exemplul 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 circa 1,5 h, 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).

Exemplul 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-R-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 circa 72 h. Amestecul se neutralizează cu circa 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul ce conține hexapropilenglicolul omogen se purifică în atmosferă controlată prin extracții repetate în sistem eter etilic/apă.

Exemplul 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 h, 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-R-octilfenilpolietilenoxi (n = 12) etilamoniu sau N-metil-N-benzil-N-etil-N-B-octilfenilpolietilenoxi (n = 3) etilamoniu și se încălzesc circa 5 h 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%.

Exemplul 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-

RO 134446 B1

1 2,5,8,11,14,17 hexametil-heptadecan omogen respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-
benzil-N-etil-N-R-octilfenilpolietilenoxi ($n = 3$) etilamoniu sau N-metil-N-benzil-N-etil-N-R-
3 octilfenilpolietilenoxi ($n = 12$) etilamoniu. Amestecul se încălzește la 170-180°C, 5-6 h, până
la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecapropilenglicolul
5 omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de
tripropilenglicolul omogen monosodic introdus este cuprins între 89-92%.

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

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare,
9 refrigerent, atmosferă inertă controlată se dizolvă 0,124 moli hexaoxapropilenglicol omogen,
în circa 300 mL piridină anhidră, și se adaugă precaut în decurs de circa 15 min la 40-50°C
11 sub agitare, 2,67 moli clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 min, apoi se
răcește la 20-25°C. Produsul de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în
13 sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frați-
unea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de propilenă,
15 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
17 omogen introdus este cuprins între 80-85%.

19 **Exemplul 7. Prepararea octadecapropilenglicolului omogen în condițiile catalizei de
transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare,
21 refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc 0,62 moli sare monosodică a hexapropil-
englicolului omogen, apoi precaut (circa 2 h) la 130-145°C, 0,306 moli derivat diclorurat al
23 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 h până la
25 reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul obținut ce conține octadecapropilenglicolul
omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de
27 hexapropilenglicolul omogen monosodic introdus este cuprins între 88-94%.

29 **Exemplul 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,
31 refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc circa 50 mL toluen, la temperatura
camerei, 0,1 moli nonilfenol polipropoxilat omogen ($n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$), 15 mL soluție
33 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,
35 circa 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 h. Reacția se consideră orientativ finali-
37 zată când mirosul de clorură de tosil dispare. Nonilfenolii polipropoxilați tosilați omogeni puri-
ficați, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-au caracterizat
39 decisiv prin indice de esterificare și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm^{-1} .
Valorile obținute corespund datelor din literatură.

41 **Exemplul 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,
43 refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli nonilfenol polipropoxilat tosilat
omogen, în circa 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare mono-
45 sodică a tripropilenglicolului omogen în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli clorură de
47 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. Se încălzește la reflux 5-6 h 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).

Exemplul 10. *Prepararea nonilfenoxizilor polipropoxilați (n = 6, 9, 12, 18) alcalini omogeni.*

Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (circa 5 L N₂/h), 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 h 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 H₂SO₄ 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.

Exemplul 11. *Prepararea β-nonilfenol α-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 (CH₃O⁻Na⁺) 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-R-nonilfenilpolietilenoxi (n = 12) etilamoniu și se suspendă 0,0025 moli FeSO₄ anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut, în decurs de 30-45 min, 0,11 moli α-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 h pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul bazic, cu circa 4,8 mL soluție CH₃COOH 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai α-metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de p-nonilfenolul introdus este practic cantitativ.

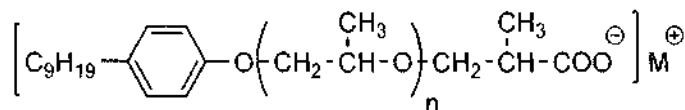
Exemplul 12. *Prepararea β-nonifenol polipropilenoxi (n = 3, 6, 9, 12, 18) α-metilpropionitrililor omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.*

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 (CH₃O⁻Na⁺) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n = 3) etilamoniu. Se suspendă ulterior 0,0025 moli FeSO₄ anhidru fin mojarat și se adaugă precaut sub agitare, în decurs de 30-45 min 0,11 moli α-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 h pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul cu circa 4,8 mL soluție CH₃COOH 5%, se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid vâscos de culoare slab gălbuie în topitură, la nevoie se purifică de oligomerii α-metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentele față de nonilfenolul polipropoxilat introdus sunt practic cantitative.

RO 134446 B1

Revendicări

1. Săpunuri polioxiopropilenice de tip β -nonilfenil polipropilenoxi α -metilpropionați alcalini sau de etanol amoniu omogeni, cu structură neionică-anionică, reprezentate prin formula generală:



în care $n=0, 3, 6, 9, 12, 18$ este gradul de oligomerizare omogenă strict determinat al oxidului de propilenă în catena polioxiopropilenică,

M este un cation metalic alcalin sau un cation mono-, di- sau trietanolamoniu.

2. Procedeu de obținere a unor săpunuri neionice-anionice omogene definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are loc salefiera cu cationi alcalini sau mono-, di-, tri-etanolamoniu a acizilor β -nonilfenil polipropilenoxi α -metilpropionici omogeni cu $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, acizii β -nonilfenil polipropilenoxi α -metilpropionici omogeni cu $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin hidroliza acidă exhaustivă a β -nonilfenil polipropilenoxi α -metilpropionitrililor omogeni cu $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ în condițiile catalizei de transfer interfazic și/sau micelară.

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, β -nonilfenil polipropilenoxi α -metilpropionitrilii omogeni cu $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin adiție nucleofilă prin ciano-metiletilarea în cataliză bazică cu adaos de sare feroasă anhidră ca inhibitor de polimerizare sau oligomerizare a α -metacrilonitrilului.

5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, β -nonilfenil polipropilenglicolii omogeni cu un număr de unități propilenglicol $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin atașarea succesivă repetată a numărului corespunzător de unități polipropilenglicolice omogene la nonilfenol în condițiile sintezei Williamson.

6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, polipropilenglicolii omogeni cu $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin sinteze Williamson în condițiile catalizei de transfer interfazic din di- și/sau tripropilenglicol.

