



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00158

(22) Data de depozit: 25/03/2020

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. 12/2020

(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;
- 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;
- RUSU LAURA- CRISTINA, CALEA BOGDĂNEȘTILOR, NR.32, SC.B, ET.6, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BUJANCĂ GABRIEL STELIAN, SAT BEREGȘĂU MARE, NR.298, COMUNA SĂCĂLAZ, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, TM, RO;
- STÂNGĂ LIVIA CLAUDIA, STR.LIBERTĂȚII, BL.CX 27, SC.1, AP.1, BRAD, HD, RO;
- SUCIU OANA, STR. HOLDELOR, BL.B30, ET.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MARC MONICA-STELUȚA, STR.ARDEAL, NR.3C, AP.5, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- PESCARU CAMELIA-CORINA, STR.MARTIR SILVIU MOTOHON, NR.57, BL.129, ET.3, AP.7, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANOLESCU DIANA-LUMINIȚA, CALEA MARTIRILOR 1989, NR.67D1, TIMIȘOARA, TM, RO;
- LĂZUREANU ELENA-VOICHIȚA, PIAȚA ROMANILOR NR.15, AP.2, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR.CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MIU CĂTĂLIN-ADRIAN, STR.ARH. VICTOR VLAD, BL.34, SC.A, ET.1, AP.3, 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;
- 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;
- RUSU LAURA- CRISTINA, CALEA BOGDĂNEȘTILOR, NR.32, SC.B, ET.6, AP.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BUJANCĂ GABRIEL STELIAN, SAT BEREGȘĂU MARE, NR.298, COMUNA SĂCĂLAZ, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA CÔMLOȘU MARE, TM, RO;
- STÂNGĂ LIVIA CLAUDIA, STR.LIBERTĂȚII, BL.CX 27, SC.1, AP.1, BRAD, HD, RO;
- SUCIU OANA, STR. HOLDELOR, BL.B30, ET.3, AP.14, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MARC MONICA-STELUȚA, STR.ARDEAL, NR.3C, AP.5, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- PESCARU CAMELIA-CORINA, STR.MARTIR SILVIU MOTOHON, NR.57, BL.129, ET.3, AP.7, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANOLESCU DIANA-LUMINIȚA, CALEA MARTIRILOR 1989, NR.67D1, TIMIȘOARA, TM, RO;
- LĂZUREANU ELENA-VOICHIȚA, PIAȚA ROMANILOR NR.15, AP.2, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR.CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MIU CĂTĂLIN-ADRIAN, STR.ARH. VICTOR VLAD, BL.34, SC.A, ET.1, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) STRUCTURI NEIONICE-ANIONICE OMOGENE.SINTEZĂ CARACTERIZARE COLOIDALĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la structuri neionice-anionice având caracteristici coloidale și la un procedeu de obținere a acestora. Structurile, conform invenției, sunt de tip 2-[β-2-etil-polipropilenoxietil]piridin 3(6)-mono și/sau disulfonați alcalini și/sau de etanolamoni cu formula generală: în care n este gradul de omogenizare omogen al oxidului de propenă în catena polioxipropilenică cu valori de 0, 3, 6, 9, 12, 18 și M⁺ este cation alcalin și/sau etanolamoni (mono-, di- și tri-). Procedeu,

conform invenției, constă în etapele de obținere a catenelor polioxipropilenice omogene, sinteza alcoolilor 2-etilhexilici polioxipropilenici omogeni, adiția nucleofilă a acestora la vinil piridină, sulfonarea piridinelor cu acid sulfuric și salifierea controlată a acizilor mono- și/sau disulfonici rezultați cu baze anorganice și/sau organice.

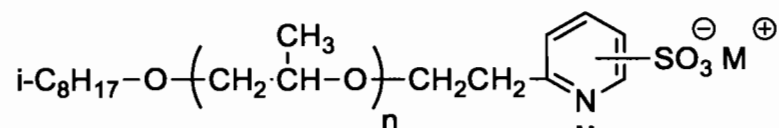
Revendicări: 13

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



STRUCTURI NEIONICE-ANIONICE OMOGENE. SINTEZĂ, CARACTERIZARE COLOIDALĂ

Prezenta cerere de brevet de invenție (CBI) se referă la un procedeu pentru obținerea unei serii omologe de 2-[β-2-etilhexil polipropilenoxi (n=0,3,6,9,12,18) etil] piridin 3(6)-mono și/sau disulfonați alcalini și/sau de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) omogene cu formula generală:



în care n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de propenă în catena polioxipropilenică cu valoare determinată (0,3,6,9,12,18), iar M⁺ cation alcalin și/sau de etanolamoniu (mono-, di-, tri-).

Domeniile cu potențială aplicare ale invenției. Pot fi principii active în recepturi de lucru din categoria auxiliarelor datorită caracteristicilor lor coloidale specifice tehnologiilor din industria: farmaceutică (antihistaminice, antidepresive, psihoterapeutice, anticoagulante, tuberculostatice etc.), textilă și pielărie (agenți de filare, antistatizare, avivare, coloranți, hidrofobizare, ignifugare, etc.), cosmetică (bacteriostatice, creme, loțiuni, etc.) chimică (polimeri termoplastici, homo- și copolimeri, etc.), cauciucurilor sintetice (adezivi de cord, agenți de dispersie, emulgatori, etc.), fitofarmaceutică (insecticide, ierbicide, fungicide, etc.), fotografică (adezivi pentru aderența emulsiilor fotografice, etc.). Diversitatea perspectivelor de utilizare industrială poate fi argumentată prin: a) frecvența menționare a proprietăților picolinelor, lutidinelor, colidinelor, vinilpiridinelor ca atare sau derivatizate și/sau a sărurilor cuaternare de piridiniu în literatura de profil ca materii prime de substituție obținute prin sinteze, respectiv distilarea gudroanelor rezultate la procesarea pirogenetică a cărbunilor și produselor volatile (cca. 0,1% „baze piridinice”); b) grefarea catenelor polioxipropilenice (n=0,3,6,9,12,18) omogene în arhitectura moleculară neionică-ionică; c) dezvoltarea și diversificarea producției petrochimice simultan cu valorificarea integrată a coproduselor rezultate în alte etape sau procese tehnologice.

Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii). Chimia și tehnologia coloizilor de asociație macromoleculare cunoscută și aprofundată după jumătatea secolului XIX datorită competențelor amfifile ale structurii lor și-au confirmat statutul de produse de mic tonaj,

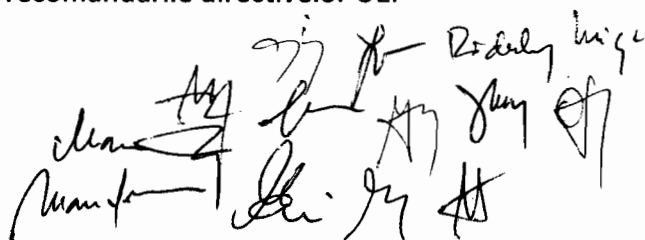
Handwritten signatures and notes:
 14/10/2020
 Diderly
 3/11/2020
 10/11/2020

Soluția tehnică aleasă raportată la alte variante relevante semnalate de literatura de specialitate diferă principial prin faptul că: a) dibutilnaftalinsulfonații, respectiv dodecilbenzensulfonații sunt exclusiv catalizatori micelari în etapa de hidroliză acidă exhaustivă a 2-etil-hexil (EH) polietilenoxi ($n=3-18$) propionitrililor, iar în final prin salefieri devin componente superficial active asociate săpunurilor neionice propriu-zise; b) clorura de N-metil-N-benzil-N-etil-N- β -tridecilpolietilenoxi ($n=9$) α -metil propionamidoetilamoniu omogenă din prezenta CBI este exclusiv catalizator de transfer de fază pentru obținerea polipropilenglicolaților alcalini omogeni, a 2-etil-hexil polipropilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) tosiolaților omogeni, a clor polipropilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) glicolilor omogeni, respectiv a polipropilenoxi ($n \geq 6$) glicolilor omogeni, etc., cu rolul de-a optimiza parametrii de operare (cinetică, randamente, puritate) specifici acestora, fără a deveni partener superficial activ alături de produsul piridinic anionic final.

Aspectul menționat se poate constitui în element de noutate absolută și prin competența de sechestrare (coordinare) a unor unități structurale în chimia organică preparativă.

Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse cuprinde următoarele etape: a) structurarea „pas cu pas” a catenelor polioxipropilenice ($n=3,6,9,12,18$) omogene în condițiile catalizei de transfer de fază; b) sinteza alcoolilor 2-etilhexilici polioxipropilenici ($n=6,9,12,18$) omogeni prin „polipropilenglicolarea” în condițiile catalizei de transfer de fază; c) adăugarea nucleofilă a alcoolilor 2-etilhexilici polioxipropilenici ($n=0,3,6,9,12,18$) omogeni la 2-vinil piridină; d) sulfonarea 2-[β -2-etilhexil polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil] piridinelor omogene; e) salefierul acizilor 2-[β -2-etilhexil polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil] piridin – 3(6) mono- și/sau di- sulfonici omogeni.

Principalele elemente de noutate ale CBI sunt: a) diversificarea structurilor neionice-anionice omogene prin grefarea heterocicului piridinic ca potențial suport de derivatizare (sulfonare) ulterioară; b) valorificarea integrată de coproduse rezultate din procesări carbochimice pirogenetice („bazele piridinice”) și petrochimice (alcooli izo C_8 oxo, oxid de propenă, polipropilenglicoli); c) extinde arealul perspectivelor de aplicare industrială prin cunoașterea de caracteristici coloidale de bază a unor noi structuri neionice-anionice omogene (de referință) ce respectă principiile „green chemistry” și recomandările directivelor UE.

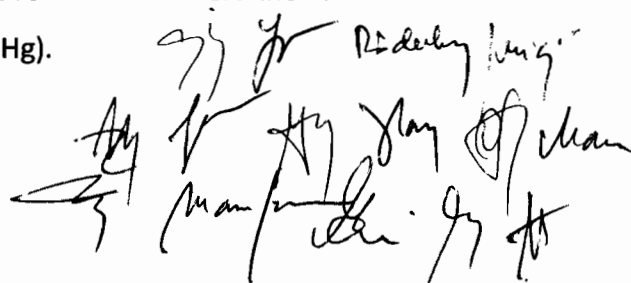


Totodată soluția tehnică propusă de prezenta CBI diferă principial de alte variante publicate prin faptul că: a) dibutilnaftalinsulfonații, respectiv dodecilbensensulfonații sunt exclusiv catalizatori micelari în etapa de hidroliză acidă exhaustivă a 2-etil-hexil (EH) polietilenoxi (n=3-18) propionitrililor, respectiv a β -nonilfenol polietilenoxi (n=3-20) propionitrililor, iar final prin salefieri devin componente superficial active asociate săpunurilor neionice propriu-zise; b) clorura de N-metil-N-benzil-N-etil-N- β -tridecilpolietilenoxi (n=9) α -metil propionamido etil amoniu omogenă din prezenta CBI este exclusiv catalizator de transfer de fază pentru obținerea polipropilenglicolaților alcalini omogeni, a 2-etil-hexil polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) tosiolaților omogeni, a clor polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) glicolilor omogeni, respectiv a polipropilenoxi (n \geq 6) glicolilor omogeni, etc. cu rolul de a optimiza parametrii de operare (cinetică, randamente, puritate) specifici acestora, fără a deveni partener superficial activ alături de produsul piridinic anionic final. Aspectele menționate se pot constitui în element de noutate absolută și prin competența de sechestrare (coordinare) a unor unități structurale în chimia organică preparativă.

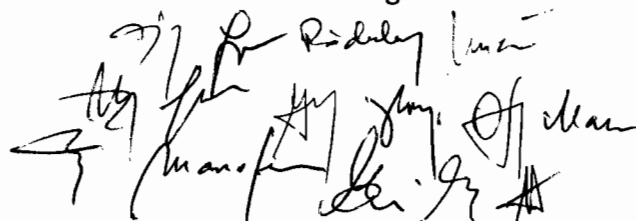
Avantajele majore ale prezentei solicitări de brevetare, raportate la stadiul actual al cunoașterii sunt: a) pune la dispoziția domeniilor tehnologice noi posibilități de optimizare a performanțelor aplicative; b) recomandă o nouă serie omologă de arhitecturi neionice-anionice omogene care permit formularea de corelații structură-activitate coloidală (tensiuni superficiale, interfaciale, concentrații critice micelare, capacitate de emulsionare, solubilizare micelară, etc.).

Exemple de realizare a invenției:

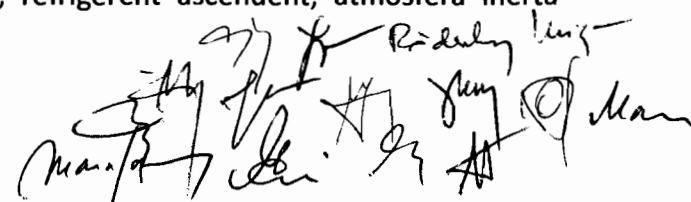
- 1. Prepararea tripropilenglicolatului monosodic omogen (3,6,8 trioxo- 2,5,8-trimetil -1-octoxid de sodiu).** Într-un vas de reacție închis prevăzut cu agitare mecanică eficace, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată (5L/oră N₂ purificat de CO₂, O₂, urme de apă), posibilitate de prelevare probe sub atmosferă inertă, termometru, se dizolvă precaut în cca. 80 mL alcool metilic absolut, 0,86 at g Na liber de oxizi, 0,86 moli tripropilenglicol purificat de omologii adiacenți de oligomerizare și se încălzesc la 45-55°C cca. 1 oră sub agitare. Ulterior se îndepărtează exhaustiv în atmosferă inertă controlată alcoolul metilic prin distilare în vid (cca. 20 mm col. Hg).



2. **Prepararea hexapropilenglicolatului (n=6) monosodic omogen (3,6,9,12,15,17 hexaoxa-2,5,8,11,14,17 hexametil-1-heptadecoxid de sodiu) și a nonapropilenglicolatului (n=9) monosodic omogen (3,6,9,12,15,18,21,24,27,29-decaoxa-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29-decametil-1-nonacosoxid de sodiu) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Se urmează un protocol de operare similar exemplului 1 cu o temperatură cuprinsă în intervalul 80-90°C, durata 2-3 ore, mediu de procesare cca. 80 mL toluen anhidru și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9)-α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Randamentele față de polipropilenglicolii (n=6,9) omogeni introduși sunt între 90-94%.
3. **Prepararea 1-clor-tripropilenglicolului omogen (1-clor-3,6,8-trioxa-2,5,8-trimetiloctan).** Într-un vas de reacție închis prevăzut cu agitare mecanică eficace, sistem de dozare reactanți, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (5L/oră N₂) controlată, termometru se dizolvă 0,1 moli tripropilenglicol omogen 98-99% (liber de oligomeri adiacenți) în cca. 300 mL piridină anhidră, se introduc monitorizat 0,12 moli clorură de tionil în decurs de 10-15 minute, la 45-55°C. Se perfectează reacția la 75-80°C încă 30 minute, ulterior se răcește la temperatura camerei. Produsul de culoare galben-brună, se extrage în sistemul binar eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu ulterior se distilă în vid avansat (10⁻²-10⁻⁴ mm col. Hg). Frațiunea colectată la 90-100°C se caracterizează fizico-chimic și chimic (temperatură de fierbere, solidificare, conținut în oxid de propenă). Randamentul față de tripropilenglicolul omogen introdus este între 82-87%.
4. **Prepararea alcoolului 2-etilhexilic tosilat în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție închis prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă monitorizată, dozare controlată a reactanților se introduc la temperatura camerei cca. 50mL toluen, 0,1 moli alcool 2-etilhexilic, 0,001 moli clorură N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, cca. 20 mL soluție NaOH 30%, apoi precaut 0,11 moli clorură de tosil (p-toluensulfoclorură) soluție toluenică. Amestecul se menține sub agitare la 30-40°C, 5-6 ore. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul clorurii de tosil dispare. 2-etilhexiltosilatul purificat prin extracții repetate în sistemul binar toluen/saturat cu apă, respectiv cloroform/eter de petrol (p.f. = 30-60°C) (1/1; v/v) s-a caracterizat prin indice de ester și absorbția IR de la 1740-1750 cm⁻¹. Valorile înregistrate corespund datelor din literatura de specialitate.

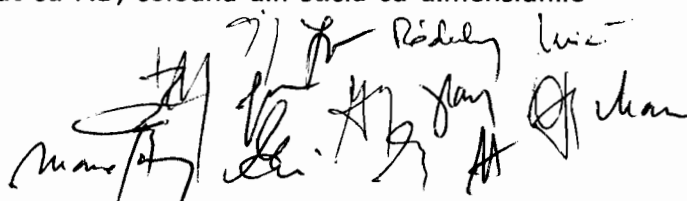


5. **Prepararea alcoolilor 2-etilhexilici polipropoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Se urmează protocolul de operare similar exemplului anterior cu deosebirea că temperaturile aparțin intervalului 40-90°C, durata procesului 3-4 ore. Alcoolii 2-etilhexilici polipropoxilați (n=3,6,9,12,18) tosilați omogeni purificați au fost caracterizați prin aceeași indicatori fizico-chimici. Valorile corespund datelor de literatură, iar randamentele față de alcoolii 2-etilhexilici propoxilați (n=3,6,9,12,18) omogeni introduși în procesare s-au încadrat în intervalul 87-95%. Suplimentar se remarcă banda de absorbție IR intensă, largă de la 1110-1140 cm⁻¹ specifică vibrației de valență C-O-C, iar între 1600-2000 cm⁻¹ trei benzi caracteristice de intensitate medie crescătoare specifice nucleului aromatic 1,4 disubstituit alături de setul de benzi de absorbție IR specifice vibrațiilor de valență și deformare C-H specifice nucleului heterociclic de la 810-830 cm⁻¹; 1000-1076 cm⁻¹; 1090-1125 cm⁻¹; 1175-1225 cm⁻¹; 1450-1460 cm⁻¹; 1510-1530 cm⁻¹; 1570-1580 cm⁻¹; 3000-3100 cm⁻¹ de intensitate medie puternică și vibrațiile de valență și deformare ale grupei funcționale -O-SO₂-de la 660-680 cm⁻¹; 1170-1220 cm⁻¹; și 1050 cm⁻¹ (parțial suprapuse cu absorbțiile aromatice IR) (grupare tosilat). Cromatograma pe strat subțire (silicagel G nach Stahl) a produsului purificat în sistem ternar cloroform/metanol/apă (89.10/1; v/v/v) și binar butanonă saturată cu apă dezvoltată cu reactiv Dragendorff confirmă caracterul omogen (existența unui singur spot).
6. **Prepararea 1-clor-nonapropilenglicolului (n=9) omogen (1-clor-3,6,9,12,15,18,21,24,27,28-decaoxo-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29 decametil-29-hidroxi-nonacosan) și a 1-clor-hexapropilenglicolului (n=6) omogen (1-clor-3,6,9,12,15,17-hexaoxo-2,5,8,11,14,17,-hexametil-17-hidroxi-heptadecan).** Se urmează un protocol de operare similar exemplului 3 cu temperatura cuprinsă între 85-90°C (reflux), durată 20-30 minute cu adaos de 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecylpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Derivatul clorurat purificat se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor determinate confirmă puritatea, structura și caracterul omogen unitar al compușilor sintetizați.
7. **Prepararea hexapropilenglicolului (n=6) omogen, (1,3,6,9,12,15,27-heptaoxo-2,5,8,11,14,17-heptametil-heptadecan), în condițiile catalizei de transfer de fază.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem KPG, refrigerent ascendent, atmosferă inertă



monitorizată (cca. 5 L/oră N₂ purificat de O₂, CO₂, urme de apă), termostatare se introduc la 50-70°C în 20 minute succesiv 0,1 moli tripropilenglicolat monosodic omogen (3,6,8 trioxo-2,5,8-trimetil-1-octoxid de sodiu) dizolvat în 70-90 mL alcool metilic absolut, 0,102 moli 1-clor-3,6,8-trioxo-2,5,8-trimetil octan (1-clor-tripropilenglicol omogen) respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Se încălzește la reflux ulterior încă 30-40 minute și se filtrează la cald sărurile anorganice. Extractul în etanol absolut din produsul brut de reacție obținut după îndepărtarea exhaustivă în vid (10⁻²-10⁻⁴ mm col Hg) a metanolului se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată a valorilor obținute confirmă puritatea, structura și caracterul omogen unitar al hexapropilenglicolului (n=6) sintetizat.

8. **Prepararea dodecapropilenglicolului (n=12) omogen (1,38-dihidroxi-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33,36-dodecaoxo-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38-tridecametil-octatriacontan) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem KPG, refrigerent ascendent, atmosferă inertă monitorizată (cca. 5 L/oră N₂ purificat de O₂, CO₂, urme de apă), termostatare se introduc la 60-70°C în 20-30 minute succesiv 0,1 moli nonapropilenglicolat (n=9) monosodic omogen (3,6,9,12,15,18,21,24,27,30-decaoxo-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29-decametil-1-nonacosoxid de sodiu) dizolvat în 70-90 mL alcool metilic absolut, 0,102 moli 1-clor-3,6,8-trioxo-2,5,8-trimetil octan (1-clor-tripropilenglicol omogen) respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Se refluxează amestecul de procesare ulterior încă 30-40 minute după care se filtrează la cald sărurile anorganice depuse. Extractul în etanol absolut din produsul brut de reacție obținut după îndepărtarea exhaustivă în vid (10⁻²-10⁻⁴ mm col Hg) a metanolului se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată confirmă puritatea, structura și caracterul omogen unitar al dodecapropilenglicolului (n=12) sintetizat.
9. **Caracterizarea structurală gazcromatografică (piroliză cu dispozitiv „punct CURIE”) a alcoolilor 2-etil-hexilici polipropoxilați omogeni (n=3,6,9,12,18).** Proba de analizat ampastată cu P₂O₅ se descompune termic controlat pe durata a 2-5 ore în intervalul de temperatură 40-480°C cu gradient de temperatură 24°C/minut în pirolizatorul tip „punct CURIE” al cromatografului de gaze prevăzut cu FID, coloană din sticlă cu dimensiunile



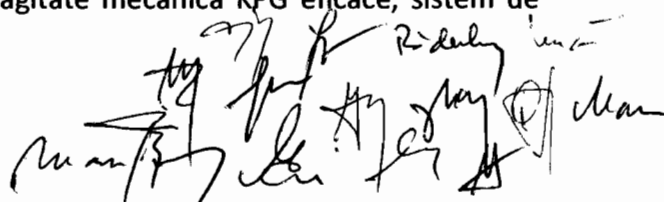
150×0,4 cm umplută cu Chromosorb G 80/100 mesh silanizat cu 10% metil silicon SE-30 lichid de repartiție, alimentare cu N₂ 100 mL/min; H₂ 46 mL/min; aer 300 mL/min. Produsele de piroliză separate confirmă față de etaloane pure prezența 2-etil-1-hexenei (olefină); 2-metil-1,3-dioxanului; 1,4-dioxanului respectiv a propionaldehidei. Eșantioanele solide de analizat (n≥9) se dizolvă inițial la cald cu acid ortofosforic 80-90%, ulterior cu adaos de P₂O₅ până la obținerea unei paste vâscoase.

10. **Caracterizarea structurală gazcromatografică (piroliză cu dispozitiv „punct CURIE”) a 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil] piridinelor omogene.** Proba de evaluat fluidă ampastată cu P₂O₅ până la o vâscozitate consistentă se descompune termic monitorizat pe durata a 3-6 secunde în intervalul 40-480°C cu gradient de temperatură între 15-24°C/min în pirolizatorul de tip „punct CURIE” al cromatografului de gaze prevăzut cu FID, coloană din sticlă cu dimensiunile 150×0,4 cm umplută cu Chromosorb G 80/100 mesh silanizat cu 10% metil silicon SE-30 lichid de repartiție, alimentare cu N₂ 100 mL/min; H₂ 45-50 mL/min; aer 300 mL/min. Produsele de piroliză separate confirmă prin benzile de absorbție în infraroșu comparate cu etaloane de referință prezența 2-etil-1-hexenei (olefină); 2-metil-1,3-dioxanului; 1,4-dioxanului respectiv a propionaldehidei și piridinei. Eșantioanele solide de analizat (n≥9) se dizolvă inițial la cald cu acid ortofosforic 80-90%, ulterior se ampastează cu P₂O₅ la consistență vâscoasă.

11. **Caracterizarea fizico-chimică asociată (cromatografie pe strat subțire preparativă/spectroscopie în infraroșu) a 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-piridinelor omogene.** Separarea cromatografică pe strat subțire (Silicagel G nach Stahl) cu eluare ascendentă, unidimensională, în sistem ternar cloroform/metanol/apă (89/10/1 v/v/v) ulterior în sistem binar butanonă saturată cu apă și dezvoltare cu soluție alcoolică 0,1% galben de pinacriptol respectiv cu reactiv Dragendorff confirmă puritatea, caracterului omogen, unitar. Spotul detașat de pe suportul adsorbant a confirmat structura prin benzile de absorbție IR de la 930 cm⁻¹; 1010 cm⁻¹; 1110 cm⁻¹; 1370 cm⁻¹. Eluarea în sistemul cuaternar toluen/acetona/metanol absolut/ amoniac 25% (40/45/10/5 v/v/v/v) urmată de dezvoltarea cu reactiv Dragendorff, și benzile de absorbție IR la 676 cm⁻¹; 770 cm⁻¹; 1030 cm⁻¹; 1177 cm⁻¹; 1493 cm⁻¹; 1640 cm⁻¹ a confirmat prezența heterociclului piridinic.

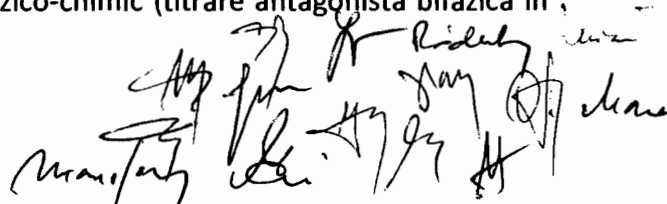
12. **Prepararea 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-piridinelor omogene.**

Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitate mecanică KPG eficace, sistem de



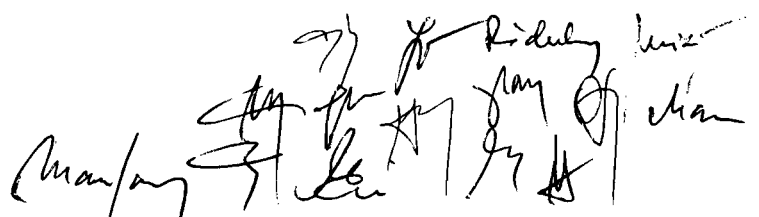
dozare reactanți, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată (N_2 5 L/min fără oxigen, dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 20-50°C (temperatură strict monitorizată) 0,1 moli alcoolii 2-etil-hexil polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12$) omogeni apoi sub agitare 0,1-0,3% benziltrimetilamoniu hidroxid soluție metanolică 40% și 0,1% sulfat feros față de alcoolii 2-etil-hexilpolipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) omogeni introduși. Ulterior se dozează precaut în decurs de 20-40 minute 0,101 moli 2-vinil-piridină stabilizată cu 0,1% t-butil-pirocatechină. După perfectarea procesului (cca. 30-40 minute) de neutralizează catalizatorul bazic cu acid acetic 5% față de fenoltalenină, se îndepărtează sub vid (10^{-2} mm col Hg) excesul de monomer vinilic, se filtrează menținând aceeași temperatură sărurile formate respectiv potențiale urme de oligomeri și/sau polimeri iar produsul obținut ulterior se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor înregistrate cu cromatogramele pe strat subțire a produselor purificate în sistemele de solvenți menționate confirmă puritatea, structura și caracterul unitar. Se confirmă și prin frecvențele de grup specifice funcțiilor organice propoxi, alchil și piridinice.

13. **Prepararea acizilor 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitare mecanică KPG eficace, sistem de reglare termică eficientă, rapidă (procesare exotermă), de dozare fină a reactanților, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (N_2 5 L/min fără oxigen, dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 70-90°C (valoare strict monitorizată) 0,1 moli 2-[β -etil-hexil polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil]-piridine omogene, apoi sub agitare se suspendă 1-3% sulfat mercuric raportat la derivatul piridinic menționat. Treptat (5-10°C/minut) se ridică temperatura amestecului la 120-140°C când se introduc strict monitorizat 0,22 moli acid sulfuric (exprimat ca volum de oleum cu 27-33% SO_3 liber) astfel încât temperatura să atingă fără să depășească în 10-20 minute valoarea protocolului de operare (190-230°C). Se definitivează sulfonarea încă 20-22 ore. Se neutralizează cu NaOH 30 % față de un indicator acido-bazic acidul sulfuric „epuizat” în exces și se filtrează la cald (40-60°C) sărurile anorganice formate. Produsul brut de consistență și culoare variabilă funcție de gradul de oligomerizare al oxidului de propenă se extrage în alcool etilic absolut. Acizii 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni purificați se caracterizează chimic (conținut în oxid de propenă iodometric) și fizico-chimic (titrare antagonistă bifazică în



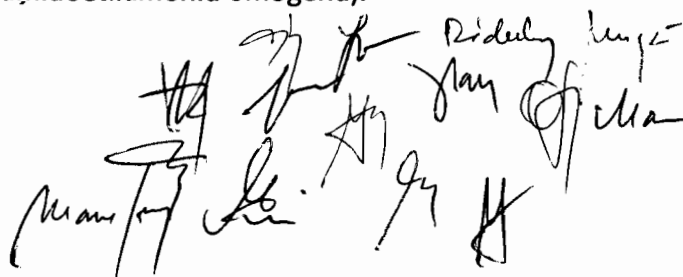
cloroform cu soluție de cetiltrimetil amoniu bromură 0,001 m față de albastru de bromfenol soluție 0,04% în alcool etilic/apă sau bifazic în cloroform cu soluție de cetiltrimetilamoniu bromură 0,005 N față de albastru de metilen soluție 0,04% în etanol 95%.

14. Prepararea 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonaților alcalini și/sau de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) omogeni. Într-un reactor din sticlă cu „deschidere” largă, agitare mecanică eficace („ancoră”), termostatare, posibilitate de introducere controlată a agenților de neutralizare, soluție apoasă 30-40% hidroxizi alcalini, etanolamine (mono-, di-, tri-), se introduc în stare fluidă (la nevoie topitură) 0,1 moli acizi 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni la temperatură adecvată menținerii fluidității și ulterior sub agitare se adaugă controlat până la pH slab alcalin 0,1-0,2 moli agent de neutralizare. Temperatura și omogenitatea amestecului se vor adapta funcție de vâscozitate.



vinilpiridină în prezența a 0,1-0,3% benziltrimetilamoniu hidroxid soluție metanolică 30%, a 0,1% sulfat feros, la 20-50°C, 2-3 ore, în atmosferă inertă controlată.

- 2.3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii 2-etil-hexilici polipropoxilați (n=3,6,9,12,18) omogeni se obțin succesiv prin reacția alcoolului 2-etilhexilic tosilat cu polipropopilenglicoli (n=3,6,9,12,18) omogeni derivatizați în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilmopolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).
- 2.4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că octadecapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoichiometrică dintre 1-clor-nonapropilenglicol omogen și nonapropilenglicolat monosodic omogen în atmosferă inertă controlată, la 70-80°C, o oră în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilmopolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).
- 2.5. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că 1-clor-nonapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoichiometrică dintre nonapropilenglicolul omogen și clorură de tionil în piridină anhidră, inițial la 40-60°C, ulterior la 70-90°C în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilmopolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).
- 2.6. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că nonapropilenglicolatul monosodic omogen se obține prin reacția stoichiometrică dintre nonapropilenglicol omogen și sodiu metalic liber de oxizi în atmosferă inertă controlată (5 L N₂/oră) în toluen anhidru inițial la temperatura camerei ulterior cca. 2-3 ore la reflux în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilmopolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).
- 2.7. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că dodecapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoichiometrică dintre 1-clor-hexapropilenglicol omogen și hexapropilenglicolatul monosodic omogen în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilmopolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).



- 2.8. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că hexapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoichiometrică dintre 1-clor-tripropilenglicol omogen și tripropilenglicolat monosodic omogen în condițiile catalizei de transfer de fază (0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecylpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă).
- 2.9. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii 2-etil-hexilici polipropilenoxi (n=0,3,6,9,12,18) tosilați se obțin prin reacția stoichiometrică dintre alcool 2-etilhexilic 99% puritate gazcromatografică și p-toluensulfoclorură.

Handwritten signature and date: 25/03/2020