



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2020 00158**
(22) Data de depozit: **25/03/2020**
(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

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

(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;
- **RĂDULESCU MATILDA**, BD.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;
- **BUJANCA GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGȘAU MARE, NR.298, COM. SĂCĂLAZ, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU 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**, PIATA 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**, BD.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;
- **BUJANCA GABRIEL STELIAN**, SAT BEREGȘAU MARE, NR.298, COM. SĂCĂLAZ, TM, RO;
- **FOLESCU ROXANA**, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU 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**, PIATA 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

(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 NONIONIC-ANIONIC COLLOIDAL SYSTEMS BASED ON ALKALINE AND AMMONIUM BETA-NONYLPHENOL POLYETHYLENEOXY (n = 3-20) PROPIONATES/ DODECYLBENZENESULPHONATES WITH PROSPECTS FOR FOOD HYGIENE", CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, 6:95, 2012

(54)

COMPUS CU STRUCTURĂ NEIONICĂ- ANIONICĂ ACICLICĂ OMOGENĂ 2-[β-2-ETILHEXIL POLIPROPILENOXI ETIL]PIRIDIN 3(6)-MONO ȘI/SAU DISULFONAT ALCALIN ȘI/SAU DE ETANOLAMONIU ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE AL ACESTUIA

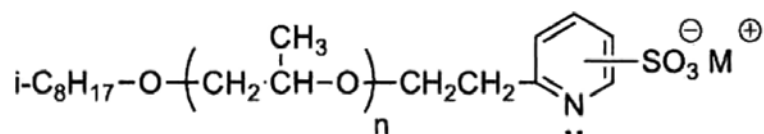
Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA



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 134636 B1

1 Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unei serii omologe de compuși cu
2 structură neionică-anionică aciclică omogenă 2-[β-2-etilhexil polipropilenoxi etil]piridin 3(6)-
3 mono și/sau disulfonat alcalin și/sau de etanolamoniu cu formula generală:



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

11 Compușii pot fi principii active în recepturi de lucru din categoria auxiliarelor datorită
12 caracteristicilor lor coloidale specifice tehnologiilor din industria: farmaceutică (antihista-
13 minice, antidepresive, psihoterapeutice, anticoagulante, tuberculostatice etc.), textilă și
14 pielărie (agenți de filare, antistatazare, avivare, coloranți, hidrofobizare, ignifugare etc.), cos-
15 metică (bacteriostatice, creme, loțiuni etc.), chimică (polimeri termoplastici, homo- și copoli-
16 meri etc.), cauciucurilor sintetice (adezivi de cord, agenți de dispersie, emulgatori etc.), fito-
17 farmaceutică (insecticide, ierbicide, fungicide etc.), fotografică (adezivi pentru aderența
18 emulsiilor fotografice etc.). Diversitatea perspectivelor de utilizare industrială poate fi
19 argumentată prin: a) frecvența menționare a proprietăților picolinelor, lutidinelor, colidinelor,
20 vinilpiridinelor ca atare sau derivatizate și/sau a sărurilor cuaternare de piridiniu în literatura
21 de profil ca materii prime de substituție obținute prin sinteze, respectiv distilarea gudroanelor
22 rezultate la procesarea pirogenetică a cărbunilor și produselor volatile (circa 0,1% „baze
23 piridinice”); b) grefarea catenelor polioxiopropilenice (n = 0,3,6,9,12,18) omogene în arhitec-
24 tura moleculară neionică-ionică; c) dezvoltarea și diversificarea producției petrochimice
25 simultan cu valorificarea integrată a coproduselor rezultate în alte etape sau procese
tehnologice.

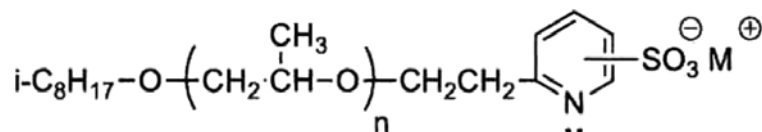
27 Chimia și tehnologia coloizilor de asociație macromoleculari cunoscută și aprofundată
28 după jumătatea secolului XIX datorită competențelor amfifile ale structurii lor au confirmat
29 statutul de produse de mic tonaj, performante la nivelul concentrațiilor critice micelare
(ordinul 10⁻³ mol/L) prin orientarea dirijată la interfața de separare a două faze. Principiul
30 cumulării sinergice a caracteristicilor coloidale neionice (catene polioxiopropilenice omogene)
31 cu cele anionice s-a confirmat și extins prin performanțele superficial active reunite în
32 aceeași arhitectură. Fără a prezenta exhaustiv domeniul se poate sintetiza că perioada
33 postbelică a secolului XX cunoaște diversificarea explozivă a structurilor neionice, cu catene
34 polioxiptilenice și polioxiopropilenice heterogene (polidisperse) - anionice (carboxilate, fosfa-
35 tate, sulfatate, sulfonate etc). Doublele legături carbon-carbon (vinilice) conjugate cu structuri
36 electrofile (2-vinil piridină) deși se comportă ca vinilologi (substraturi favorabile adiției
37 nucleofile) nu au reprezentat interes pentru funcția hidroxil a alcoolilor superiori ca atare
38 și/sau polietoxilați conform literaturii consultate. Alcoolii 2-etilhexil polietoxilați și/sau poli-
39 propoxilați nu au făcut excepție. Obținuți majoritar ca produse petrochimice prin două
40 variante de sinteză oxo: a) propenă via butiraldehidă, aldolizare (hidroformilarea olefinei) și
41 hidrogenare; b) heptan; și-au găsit mai puține utilizări tensioactive fiind situați la limita infe-
42 rioară a caracteristicilor hidrofobe impuse catenelor hidrocarbonate. „Polipropilenglicolarea”
43 ca extensie a PEG-ilării (Abuchowski, A. 1977) a permis pe de o parte depășirea acestui
44 neajuns dar și structurarea „pas cu pas” prin sinteze Williamson adaptate (Williamson, 1856)
45 a catenelor polioxiopropilenice omogene (n = 0,3,6,9,12,18). 2-vinil piridina similar altor deri-
46 vați vinilici oligomerizează, polimerizează, copolimerizează în cataliză bazică prin lanțuri ani-
47 onice (processe nedorite în contextul actualei invenții) inhibitate uzual cu 0,1% t-butilcatechol

dar și adăunează nucleofil alcoolii inferiori în cataliză bazică (Doering, A. 1947). Bază slabă din cauza hibridizării sp^2 a atomului de azot, piridina are caracter aromatic și participă ulterior și la substituții electrofile specifice.

Literatura de specialitate, Jianu, C și colab. **“Nonionic-anionic colloidal systems based on alkaline and ammonium 2-ethyl-hexyl polyethyleneoxy (n=3-18) propionates/di-butyl-naphthalenesulphonates”**, revista de Chimie, 64, nr. 10, pag. 1072-1077, 2013, - indică prezența sistemelor coloidale constituite din 2-etil-hexil polietilenoxi propionați alcalini sau de amoniu și dibutilnaftalin sulfonați, utilizate ca sisteme active de suprafață în domeniul igienei alimentare; procedeul de obținere a sistemelor coloidale 2-etil-hexil polietilenoxi propionaților alcalini și/sau de amoniu/di-butyl-naftalensulfonați are loc prin cianoetilarea alcoolilor 2-etil-hexil polietoxilați, urmată de hidroliză totală cu acid di-butyl-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, se prezintă 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 procedeului, rolul dimensiunii catenei de polioxiptilenă 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în asocierea componentelor și stabilirea etapelor și condițiilor de lucru pentru obținerea unor compuși cu structuri neionice-anionice cu rol de agenți activi de suprafață, ca alternativă a compușilor cunoscuți care valorifică totodată materii prime de natură petrochimică cu potențial de toxicitate cunoscut.

Compusul cu structură neionică-anionică aciclică omogenă 2-[β -2-etilhexil polipropilenoxi etil]piridin 3(6)-mono și/sau disulfonat alcalin și/sau de etanolamoniu, înlătură dezavantajele soluțiilor cunoscute în stadiul tehnicii fiind reprezentat prin formula structurală generală:



în care

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

Procedeul de sinteză al compusului cu structură neionică-anionică aciclică omogenă 2-[β -2-etilhexil polipropilenoxi etil]piridin 3(6)-mono și/sau disulfonat alcalin și/sau de etanolamoniu conform invenției constă în salefiera controlată cu baze alcaline și/sau organice, cum ar fi mono-, di- sau trietanolamoniu a acizilor 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni cu grad de oligomerizare n = 0,3,6,9,12,18.

RO 134636 B1

1 Invenția permite diversificarea variantelor de structuri neionice-anionice superficial
active prin sinteza unei noi serii omologe de compuși polioxipropilenici omogeni
3 (n = 0,3,6,9,12,18) piridin sulfonici, valorificând integrat materii prime petrochimice (alcool
2-etilhexilic, oxid de propenă, polipropilenglicoli) și de substituție (2-vinil piridină) în acord cu
5 legislația europeană în vigoare care actualizează constant lista potențialilor „vectori de
toxicitate” și principiile de operare ale „green chemistry” pentru ecosisteme. Seria omologă,
7 unitară, de referință oferă posibilitatea caracterizării coloidale de bază și pentru orientarea
dirijată a compușilor neionici-anionici heterogeni în perspectiva ulterioarelor aplicații
9 tehnologice.

Soluția tehnică aleasă raportată la alte variante relevante semnalate de literatura de
11 specialitate diferă principial prin faptul că: a) dibutilnaftalinsulfonații, respectiv dodecil-
benzensulfonații sunt exclusiv catalizatori micelari în etapa de hidroliză acidă exhaustivă a
13 2-etil-hexil (EH) polietilenoxi (n = 3-18) propionitrililor, iar în final prin salefiere devin com-
ponente superficial active asociate săpunurilor neionice propriu-zise; b) clorura de N-metil-N-
15 benzil-N-etil-N-R-tridecilpolietilenoxi (n = 9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă din
prezenta CBI este exclusiv catalizator de transfer de fază pentru obținerea polipropil-
17 englicolaților alcalini omogeni, a 2-etil-hexil polipropilenoxi (n = 3,6,9,12,18) tosilaților
omogeni, a clor polipropilenoxi (n = 3,6,9,12,18) glicolilor omogeni, respectiv a polipropilenoxi
19 (n > 6) glicolilor omogeni etc., cu rolul de-a optimiza parametrii de operare (cinetică, randa-
mente, puritate) specifici acestora, fără a deveni partener superficial activ alături de produsul
21 piridinic anionic final.

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

25 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
27 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;
29 c) adiția 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
31 omogene; e) salefierea acizilor 2-[β-2-etilhexil polipropilenoxi (n = 0,3,6,9,12,18) etil] piridin-
3(6) mono- și/sau di-sulfonici omogeni.

33 Principalele elemente de noutate ale invenției sunt: a) diversificarea structurilor
neionice-anionice omogene prin grefarea heterociclului piridinic ca potențial suport de
35 derivatizare (sulfonare) ulterioară; b) valorificarea integrată de coproduse rezultate din pro-
cesări carbochimice pirogenice („bazele piridinice”) și petrochimice (alcooli izo C₈ oxo, oxid
37 de propenă, polipropilenglicoli); c) extinde arealul perspectivelor de aplicare industrială prin
cunoașterea de caracteristici coloidale de bază a unor noi structuri neionice-anionice omo-
39 gene (de referință) ce respectă principiile „green chemistry” și recomandările directivelor UE.

Totodată soluția tehnică propusă de invenție diferă principial de alte variante
41 publicate prin faptul că: a) dibutilnaftalinsulfonații, respectiv dodecilbenzensulfonații sunt
exclusiv catalizatori micelari în etapa de hidroliză acidă exhaustivă a 2-etil-hexil (EH)
43 polietilenoxi (n = 3-18) propionitrililor, respectiv a R-nonilfenol polietilenoxi (n = 3-20)
propionitrililor, iar final prin salefiere devin componente superficial active asociate săpunurilor
45 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
47 transfer de fază pentru obținerea polipropilenglicolaților alcalini omogeni, a 2-etil-hexil
polipropilenoxi (n = 3,6,9,12,18) tosilaților omogeni, a clor polipropilenoxi (n = 3,6,9,12,18)

RO 134636 B1

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 (coordonare) 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.

Exemplul 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 (5 L/h N_2 purificat de CO_2 , O_2 , urme de apă), posibilitate de prelevare probe sub atmosferă inertă, termometru, se dizolvă precaut în circa 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 circa 1 h sub agitare. Ulterior se îndepărtează exhaustiv în atmosferă inertă controlată alcoolul metilic prin distilare în vid (circa 20 mm col. Hg).

Exemplul 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 h, mediu de procesare circa 80 mL toluen anhidru și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-B-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%.

Exemplul 3

Prepararea 1-clor-tripropilenglicolului omogen (1-clor-3,6,8-trioxa-2,5,8-trimetil octan). Într-un vas de reacție închis prevăzut cu agitare mecanică eficace, sistem de dozare reactanți, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (5 L/h N_2) controlată, termometru se dizolvă 0,1 moli tripropilenglicol omogen 98-99% (liber de oligomeri adiacenți) în circa 300 mL piridină anhidră, se introduc monitorizat 0,12 moli clorură de tionil în decurs de 10-15 min, la 45-55°C. Se perfectează reacția la 75-80°C încă 30 min, 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%.

Exemplul 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 circa 50 mL toluen, 0,1 moli alcool 2-etilhexilic, 0,001 moli clorură N-metil-

RO 134636 B1

1 N-benzil-N-etil-N-R-tridecilpolietilenoxi ($n = 9$) α -metil propionamidoetilamoniu omogenă,
circa 20 mL soluție NaOH 30%, apoi precaut 0,11 moli clorură de tosil (p-toluensulfoclorură)
3 soluție toluenică. Amestecul se menține sub agitare la 30-40°C, 5-6 h. Reacția se consideră
orientativ finalizată când mirosul clorurii de tosil dispăre. 2-etilhexiltosilatul purificat prin
5 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
7 cm^{-1} . Valorile înregistrate corespund datelor din literatura de specialitate.

Exemplul 5

9 Prepararea alcoolilor 2-etilhexilici polipropoxilați toсилаți omogeni ($n=3,6,9,12,18$) în
condițiile catalizei de transfer interfazic. Se urmează protocolul de operare similar exemplului
11 anterior cu deosebirea că temperaturile aparțin intervalului 40-90°C, durata procesului 3-4 h.
Alcoolii 2-etilhexilici polipropoxilați ($n = 3,6,9,12,18$) toсилаți omogeni purificați au fost
13 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
15 procesare s-au încadrat în intervalul 87-95%. Suplimentar se remarcă banda de absorbție
17 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
19 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
21 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
23 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
25 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).

Exemplul 6

27 Prepararea 1-clor-nonapropilenglicolului ($n=9$) omogen 1-clor-3,6,9,12,15,18, 21,24,
29 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-hexaoxi-2,5,8,11,14,17,-hexa-
31 metil-17-hidroxi-heptadecan). Se urmează un protocol de operare similar exemplului 3 cu
temperatura cuprinsă între 85-90°C (reflux), durată 20-30 min cu adaos de 0,001 moli clorură
33 de N,N-dimetil-N-etil-N-Is-tridecilpolietilenoxi ($n = 9$) α -metil propionamidoetilamoniu
omogenă, catalizator de transfer de fază. Derivatul clorurat purificat se caracterizează chimic
35 și fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor determinate confirmă puritatea,
structura și caracterul omogen unitar al compușilor sintetizați.

Exemplul 7

37 Prepararea hexapropilenglicolului ($n = 6$) omogen, (1,3,6,9,12,15,27-heptaoxo-
39 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
41 (circa 5 L/h N₂ purificat de O₂, CO₂, urme de apă), termostatare se introduc la 50-70°C în 20
min succesiv 0,1 moli tripropilenglicolat monosodic omogen (3,6,8 trioxo-2,5,8-trimetil-1-
43 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-
45 dimetil-N-etil-N-R-tridecilpolietilenoxi ($n = 9$) α -metil propionamidoetilamoniu omogenă,
catalizator de transfer de fază. Se încălzește la reflux ulterior încă 30-40 min și se filtrează
47 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
49 chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată a valorilor obținute confirmă puritatea, structura
și caracterul omogen unitar al hexapropilenglicolului ($n = 6$) sintetizat.

RO 134636 B1

Exemplul 8

Prepararea dodecapropilenglicolului (n = 12) omogen 1,38-dihidroxi-3,6,9,12,15,18, 21,24,27,30,33,36-dodecaoxo-2,5,8,11,14,17,20,23,36,29,32,35,38-tridecаметil-octatriacontan) în condițiile catalizei de transfer interfazic. Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem KPG, refrigerent ascendent, atmosferă inertă monitorizată (circa 5 L/h N₂ purificat de O₂, CO₂, urme de apă), termostatare se introduc la 60-70°C în 20-30 min 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-decаметil-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 min după care se filtrează la cald sărurile anorganice depuse. Extractul în etanol absolut din produsul brut de reacție obținut după îndepărtarea exhaustivă în vid (10²-10⁴ 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.

Exemplul 9

Caracterizarea structurală gaz cromatografică (piroliză cu dispozitiv „punct CURIE”) a alcoolilor 2-etil-hexilici polipropoxilati 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/min în pirolizatorul tip „punct CURIE” al cromatografului de gaze prevăzut cu FID, coloană din sticlă cu dimensiunile 150 x 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.

Exemplul 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 s 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 x 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 respectiva 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.

Exemplul 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/

RO 134636 B1

1 acetonă/metanol absolut/amoniac 25% (40/45/10/5 v/v/v/v) urmată de dezvoltarea cu reactiv
2 Dragendorff, și benzile de absorbție IR la 676 cm^{-1} ; 770 cm^{-1} ; 1030 cm^{-1} ; 1177 cm^{-1} ;
3 1493 cm^{-1} ; 1640 cm^{-1} a confirmat prezența heterociclului piridinic.

Exemplul 12

5 Prepararea 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n = 3,6,9,12,18$) etil]-piridinelor omogene.
6 Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitate mecanică KPG eficace, sistem de dozare
7 reactanți, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată (N_2 5 L/min fără
8 oxigen, dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 20-50°C (temperatură strict monitorizată)
9 0,1 moli alcoolii 2-etil-hexil polipropilenoxi ($n = 0,3,6,9,12$) omogeni apoi sub agitare 0,1-0,3%
10 benziltrimetilamoniu hidroxid soluție metanolică 40% și 0,1% sulfat feros față de alcoolii
11 2-etil-hexilpolipropilenoxi ($n = 0,3,6,9,12,18$) omogeni introduși. Ulterior se dozează precaut
12 în decurs de 20-40 min 0,101 moli 2-vinil-piridină stabilizată cu 0,1% t-butil-pirocatechină.
13 După perfectarea procesului (circa 30-40 min) de neutralizează catalizatorul bazic cu acid
14 acetic 5% față de fenolftaleină, se îndepărtează sub vid (10^{-2} mm col Hg) excesul de mono-
15 mer vinilic, se filtrează menținând aceeași temperatură sărurile formate respectiv potențiale
16 urme de oligomeri și/sau polimeri iar produsul obținut ulterior se caracterizează chimic și
17 fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor înregistrate cu cromatogramele pe
18 strat subțire a produselor purificate în sistemele de solvenți menționate confirmă puritatea,
19 structura și caracterul unitar. Se confirmă și prin frecvențele de grup specifice funcțiilor
20 organice propoxi, alchil și piridinice.

Exemplul 13

21 Prepararea acizilor 2-[β -2-etil-hexil-polipropilenoxi ($n = 0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6)
22 mono și/sau disulfonici omogeni. Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitare
23 mecanică KPG eficace, sistem de reglare termică eficientă, rapidă (procesare exotermă), de
24 dozare fină a reactanților, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (N_2 5 L/min fără oxigen,
25 dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 70-90°C (valoare strict monitorizată) 0,1 moli 2-[β -
26 etil-hexil polipropilenoxi ($n = 0,3,6,9,12,18$) etil]-piridine omogene, apoi sub agitare se
27 suspendă 1-3% sulfat mercuric raportat la derivatul piridinic menționat. Treptat (5-10°C/min)
28 se ridică temperatura amestecului la 120-140°C când se introduc strict monitorizat 0,22 moli
29 acid sulfuric (exprimat ca volum de oleum cu 27-33% SO_3 liber) astfel încât temperatura să
30 atingă fără să depășească în 10-20 min valoarea protocolului de operare (190-230°C). Se
31 definitivează sulfonarea încă 20-22 h. Se neutralizează cu NaOH 30% față de un indicator
32 acido-bazic acidul sulfuric „epuizat” în exces și se filtrează la cald (40-60°C) sărurile anor-
33 ganice formate. Produsul brut de consistență și culoare variabilă funcție de gradul de
34 oligomerizare al oxidului de propenă se extrage în alcool etilic absolut. Acizii 2-[β -2-etil-hexil-
35 polipropilenoxi ($n = 0,3,6,9,12,18$) etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni purificați
36 se caracterizează chimic (conținut în oxid de propenă iodometric) și fizico-chimic (titrare
37 antagonistă bifazică în cloroform cu soluție de cetiltrimetil amoniu bromură 0,001 m față de
38 albastru de bromfenol soluție 0,04% în alcool etilic/apă sau bifazic în cloroform cu soluție de
39 cetiltrimetilamoniu bromură 0,005 N față de albastru de metilen soluție 0,04% în etanol 95%.

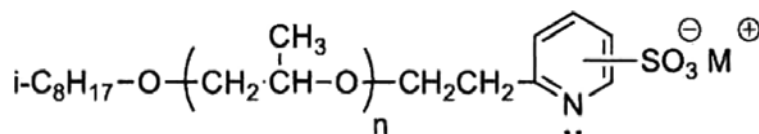
Exemplul 14

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

1. Compus cu structură neionică-anionică aciclică omogenă 2-[β-2-etilhexil polipropilenoxi etil]piridin 3(6)-mono și/sau disulfonat alcalin și/sau de etanolamoniu, caracterizat prin formula structurală generală:

3

5



7

9

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

11

2. Procedeu de obținere a unui compus cu structură neionică-anionică aciclică omogenă 2-[β-2-etilhexil polipropilenoxi etil]piridin 3(6)-mono și/sau disulfonat alcalin și/sau de etanolamoniu, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se salefiază controlat cu baze alcaline și/sau organice, cum ar fi, mono-, di-, trietanolamoni, acizii 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni cu grad de oligomerizare $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$.

13

15

17

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, acizii 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi etil]-piridin-3(6) mono și/sau disulfonici omogeni cu grad de oligomerizare $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin sulfonarea 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi etil]-piridinelor omogene cu grad de oligomerizare $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ cu acid sulfuric oleum la $190-230^\circ\text{C}$ pe durata a 20-22 h și adaus de 1-3% sulfat mercuric.

19

21

23

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, 2-[β-2-etil-hexil-polipropilenoxi etil]-piridinelor omogene cu grad de oligomerizare $n = 0, 3, 6, 9, 12, 18$ se obțin prin adiția nucleofilă a alcoolilor 2-etil-hexilici polipropoxilați omogeni cu grad de oligomerizare $n = 3, 6, 9, 12, 18$ la 2-vinilpiridină în prezența a 0,1-0,3% benziltrimetilamoniu hidroxid soluție metanolică 30% și 0,1% sulfat feros, la $20-50^\circ\text{C}$, 2-3 h, în atmosferă inertă controlată.

25

27

29

5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, alcoolii 2-etil-hexilici polipropoxilați cu grad de oligomerizare $n = 3, 6, 9, 12, 18$ omogeni se obțin succesiv prin reacția alcoolului 2-etilhexilic tosilat cu polipropilenglicoli omogeni cu grad de oligomerizare $n = 3, 6, 9, 12, 18$ derivatizați în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi-α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare $n = 9$, drept catalizator de transfer de fază.

31

33

35

6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, octadecapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoechiometrică dintre 1-clor-nonapropilenglicol omogen și nonapropilenglicolat monosodic omogen în atmosferă inertă controlată, la $70-80^\circ\text{C}$, o oră în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi-α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare $n = 9$, drept catalizator de transfer de fază.

37

39

41

7. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, 1-clor-nona-propilenglicolul omogen se obține prin reacția stoechiometrică dintre nonapropilenglicolul omogen și clorură de tionil în piridină anhidră, inițial la $40-60^\circ\text{C}$, ulterior la $70-90^\circ\text{C}$ în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi-α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare $n = 9$, drept catalizator de transfer de fază.

43

45

47

1 8. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, nonapropilenglicolatul monosodic omogen se obține prin reacția stoechiometrică dintre nonapropilenglicol omogen și sodiu metalic liber de oxizi în atmosferă inertă controlată la 5 L N₂/h în toluen anhidru inițial la temperatura camerei ulterior circa 2-3 h la reflux în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi- α -metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare n = 9, drept catalizator de transfer de fază.

7 9. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, dodecapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoechiometrică dintre 1-clor-hexapropilenglicol omogen și hexapropilenglicolatul monosodic omogen în condițiile catalizei de transfer de fază în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi- α -metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare n = 9, drept catalizator de transfer de fază.

13 10. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, hexapropilenglicolul omogen se obține prin reacția stoechiometrică dintre 1-clor-tripropilenglicol omogen și tripropilenglicolat monosodic omogen în prezența a 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-15-tridecilpolietilenoxi- α -metil propionamidoetilamoniu omogenă, grad de oligomerizare n = 9, drept catalizator de transfer de fază.

19 11. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, alcoolii 2-etilhexilici polipropilenoxi tosilați cu grad de oligomerizare n = 0,3,6,9,12,18 se obțin prin reacția stoechiometrică dintre alcool 2-etilhexilic 99% puritate gaz cromatografică și p-toluen-sulfoclorură.

