



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00208

(22) Data de depozit: 26/04/2021

(41) Data publicării cererii:
30/09/2021 BOPI nr. 9/2021

(71) Solicitant:

- JIANU IONEL-CĂLIN, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- JIANU ADELINA MARIA, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ILIÉ ADRIAN-COSMIN, STR. TIMIȘ NR. 18, BL. 32, SC. A, AP. 27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RĂDULESCU MATILDA, BLD. LIVIU REBREANU, NR. 2/1, SC. B, AP. 13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA-CRISTINA, STR. NICOLAE IORGA, NR. 4, ET. 2, AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BUJANCĂ GABRIEL STELIAN, SAT BEREĞSĂU MARE, NR. 298, COMUNA SĂCĂLAZ, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, 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;
- MARC MONICA-STELUȚA, STR. ARDEAL, NR. 3C, AP. 5, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- RAȚIU ADRIAN-CLAUDIU, SAT SÎNMIHAIU ROMÂN, NR. 26B, COMUNA SÎNMIHAIU ROMÂN, TM, RO;
- RAȚIU IULIA MARIA, SAT SÎNMIHAIU ROMÂN, NR. 26B, COMUNA SÎNMIHAIU ROMÂN, TM, RO;
- VELIMIROVICI DANA EMILIA, STR. IVANOVICI D. MENDELEEV, NR. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU VĂDUVA DELIA MIRA, STR. JOHANN SEBASTIAN BACH, NR. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU-VĂDUVA MARCEL-MIHAI, STR. JOHANN SEBASTIAN BACH, NR. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STREIAN CAIUS-GLAD, STR. COL. ION ENESCU, NR. 5, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

- JIANU IONEL-CĂLIN, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- JIANU ADELINA MARIA, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, ET. 4, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ILIÉ ADRIAN-COSMIN, STR. TIMIȘ NR. 18, BL. 32, SC. A, AP. 27, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RĂDULESCU MATILDA, BLD. LIVIU REBREANU, NR. 2/1, SC. B, AP. 13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA-CRISTINA, STR. NICOLAE IORGA, NR. 4, ET. 2, AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BUJANCĂ GABRIEL STELIAN, SAT BEREĞSĂU MARE, NR. 298, COMUNA SĂCĂLAZ, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAT COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, 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;
- MARC MONICA-STELUȚA, STR. ARDEAL, NR. 3C, AP. 5, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- RAȚIU ADRIAN-CLAUDIU, SAT SÎNMIHAIU ROMÂN, NR. 26B, COMUNA SÎNMIHAIU ROMÂN, TM, RO;
- RAȚIU IULIA MARIA, SAT SÎNMIHAIU ROMÂN, NR. 26B, COMUNA SÎNMIHAIU ROMÂN, TM, RO;
- VELIMIROVICI DANA EMILIA, STR. IVANOVICI D. MENDELEEV, NR. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU VĂDUVA DELIA MIRA, STR. JOHANN SEBASTIAN BACH, NR. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU-VĂDUVA MARCEL-MIHAI, STR. JOHANN SEBASTIAN BACH, NR. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STREIAN CAIUS-GLAD, STR. COL. ION ENESCU, NR. 5, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) STRUCTURI SUPERFICIAL ACTIVE COPOLIMERE IONICE-NEIONICE MIXTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor structuri de tip alcanol-amide ale acizilor β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) metacrilici cu formula generală: în care R reprezintă un radical alchil liniar cu 12-18 atomi de carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare al oxidului de etenă în catena polioxietilenică cu valorile: 3, 6, 9, 12 și 18, m

reprezintă gradul de oligomerizare al oxidului de propenă în catena polipropilenică heterogenă cu valoare medie: 3, 6, 9, 12, 18, R_1 reprezintă un atom de hidrogen sau un radical metil, p are valoarea 1 sau 2, precum și la un procedeu de obținere al acestor structuri.

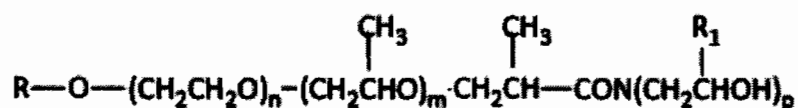
Revendicări: 10

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 SUPERFICIAL ACTIVE COPOLIMERE IONICE-NEIONICE MIXTE

Prezenta cerere de brevet invenție (CBI) se referă la un procedeu pentru obținerea unei noi serii omologe de arhitecturi moleculare copolimere mixte neionice (polioxietilenice omogene/polioxipropilenice heterogene) - ionice superficialactive din categoria alcanolamidelor acizilor β-alkil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18) metacrilici cu formula generală:



în care R reprezintă un radical alchil saturat liniar cu 12-18 atomi carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena polioxietilenică cu valoare strict determinată (3,6,9,12,18), m reprezintă gradul de oligomerizare al oxidului de propenă din catena polioxipropilenică heterogenă cu valoare medie (distribuție statistică) (3,6,9,12,18), R₁ reprezintă un atom de hidrogen sau un radical metil, iar p are valoarea 1 sau 2.

Domeniile cu potențială aplicare ale invenției. Chiar dacă nu sunt detergenți propriu-ziși cu accentuate caracteristici de spălare, reprezintă importante componente în formulări superficial active anionactive. Cu toleranță dermatologică ridicată sunt agenți de degresare avansată a pielii, stabilizatori de spumă cu capacitatea de potențare a volumului acesteia, agenți de dispersie a săpunurilor, stabilizatori de emulsii, cresc vâscozitatea, consistența și omogenitatea cremelor, loțiunilor fiind concomitent și factori de protecție anticorozivă. Procesarea alimentară, cosmetică, farmaceutică, postprocesarea textilă și "preparative organic green chemistry" (catalizatori de transfer de fază) reprezintă principalii beneficiari ai acestor calități. Compuși "de nișă" nesemnalați în literatură, au competențe coloidale repartizate pe un larg domeniu HLB (hidrofil-hidrofob) datorită multiplelor variante de asociere intramoleculară a gradelor de oligomerizare n și m din catenele polioxietilenice omogene, respectiv din catenele polioxipropilenice heterogene cu radicalul R și indicele p.

Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii). Deși alcanolamidele, (mono-, di-, tri-) etanol amidele, respectiv (mono-, di-, tri-) isopropanolamidele acizilor organici și/sau anorganici sunt semnalate structural încă din a doua jumătate a secolului al XIX-lea la un interval de câteva

decenii între ele, au fost "neglijate" până după deceniul doi al secolului XX odată cu dezvoltarea și diversificarea explozivă a compușilor tensioactivi impusă de solicitarea lor tehnologică. Prin condensarea acizilor superiori cu alcanolamine (preferate au fost dialcanolaminele) în raport molar 1:1 s-au obținut superamidele cu peste 90% randament în dialcanolamide. Condensarea cu alcanolamine (preferate au fost dialcanolaminele) în raport molar 1:2 conduce la un amestec complex de compuși cu cca. 60-70% dialcanolamide restul fiind aminoesteri, diaminoesteri, amidoesteri, inclusiv N-dialcoxipiperazin esterii. Se vor menționa unele dintre produsele de piață consacrate în literatura domeniului care au întreținut constant crescător în diversificarea acestora: ALROSOL stabilizator spumare; EMPILAN CM spumant pe bază de condensate ale acizilor superiori de cocos și monoetanolamină; EMPILAN LDE/CM spumant pe bază de condensate ale acizilor superiori de cocos și dietanolamină; ETHOMID HT12 emulgator pe bază de amide ale acizilor superiori din seul de bovine polietoxilat heterogen; ETHOMID O 15 emulgator (dispersant) pe bază de amide ale acidului oleic polietoxilat heterogen (n=5); IGEPON C auxiliar textil pe bază de dietanolamide ale acidului oleic; NINOL AA62 stabilizator de spumă pe bază de dietanolamide ale acidului lauric; NINOL HA10 agent de spălare pe bază de dietanolamide ale acizilor lauric și miristic; NINOL 201, 979, 2019 agenți de spălare, înmuiere, emoliere pe bază de dietanolamide ale acizilor lauric, miristic și stearic respectiv miristic și oleic; POLYRAD O 100, O 200 auxiliari textili și agenți de spălare pe bază de monoetanolamida și dietanolamida acidului hidroabietic; SOROMIN AF, AFK, N, A, AFZ auxiliari textili pe bază de etanolamide polietoxilate heterogen ale unor amestecuri de acizi superiori (fără precizări structurale suplimentare); TREPOLINE 505, CN-61, L/LM46; S4;M3 auxiliari textili pe bază de etanolamide ca atare și polietoxilate heterogene ale unor acizi superiori saturați și nesaturați (fără precizări structurale suplimentare).

Dezavantajele majore care au impulsionat cercetări ulterioare s-au datorat în principal caracterului exclusiv heterogen al acestor produse comerciale (amestec de acizi superiori; grad de oligomerizare polidispers al catenelor polioxiptilenice; multiple produse secundare datorate reactivității variate a alcanolaminelor; absența catenelor polioxiptilenice heterogene, etc.).

Problema tehnică propusă spre soluționare (obiective) constă în diversificarea gamei de structuri aparținând alcanol (etanol/i-propanol) amidelor superioare grefate pe catene mixte polietilenoxi (n=3-18) omogene și polipropilenoxi (n=3-18) heterogene superficialactive.

Cumularea sinergică astfel realizată favorizează posibilitatea de caracterizare coloidală accentuat personalizată. O evaluare comparată între structuri exclusiv heterogene este neconcludentă din cauza pronunțatelor "efecte de vecinătate" induse de "efectele de simpatie funcțională". Pentru a asigura premisele acestei CBI problema tehnică de bază devine obținerea celor două serii omologe de catene neionice (omogenă și heterogenă) urmată de jonțiunea lor.

Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse în problema tehnică cuprinde succesiv următoarele etape: a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a reactanților principali ai schemei bloc de operații: seria omologă de alcooli superiori liniari, saturați $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ dietilenglicol și/sau trietilenglicol; seria omologă a polipropilenglicolilor ($n=3,6,9,12,18$); metacrilonitril; alcanoli (etanol și/sau i-propanol amine); b) sinteza, purificarea și caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică (coloidală) a catalizatorilor de transfer interfazic: clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecilpolietilenoxi ($n=18$) α -metil propionamidoetil amoniu omogenă; clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă; c) sinteza succesivă a catenelor polioxietilenice ($n=3,6,9,12,18$) omogene respectiv a catenelor polipropilenoxi ($m=3,6,9,12,18$) heterogene prin metoda Williamson adaptată și optimizată în condițiile catalizei de transfer de fază cu clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă și/sau clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -octilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă; d) PEG-ilarea omogenă monitorizată succesivă a alcoolilor superiori liniari, saturați $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) PPG-ilarea (polipropilenglicolarea) heterogenă dirijată succesiv a alcoolilor superiori liniari, saturați $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ PEG-ilați omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic; f) adiția nucleofilă (metilcianoetilarea) în cataliză bazică a alcoolilor superiori liniari, saturați $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ PEG-ilați omogen și PPG-ilați heterogen; g) hidroliza acidă exhaustivă în condițiile catalizei de transfer interfazic a β -alchil ($C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$) homopolietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) heteropolipropilenoxi ($m=3,6,9,12,18$) α -metil propionitrililor; h) condensarea acizilor β -alchil ($C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$) homopolietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) heteropolipropilenoxi ($m=3,6,9,12,18$) α -metilpropionici cu alcanolamine (etanol, i-propanol) în condițiile catalizei de transfer interfazic.

Principalele elemente de noutate raportate la etapa actuală a cunoașterii din domeniu sunt:

a) obține structuri superficialactive copolimere cu componente neionice mixte (omogene și

heterogene); b) realizează metilcianoetilarea alcoolilor superiori $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ liniari, saturați grefați cu catene polioxietilenice ($n=3,6,9,12,18$) respectiv cu catene polioxipropilenice ($m=3,6,9,12,18$) heterogene; c) condensează alchilol (etanol, i-propanol) amine cu acizi β -alchil ($C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$) homopolietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) heteropolipropilenoxi ($m=3,6,9,12,18$) α -metilpropionici; d) respectă directiva UE 2003/53 CE; e) metodologia de operare elimină produsele secundare specifice acestui lanț de transformări; f) se obține o serie omologă de compuși cu competențe sechestrante predictibile prin modificarea controlată a balanței hidrofil/hidrofobe; g) structurează în premieră catene neionice mixte prin sinteză Williamson adaptată și optimizată cu noi catalizatori de transfer interfazic, clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă și/sau N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă.

Avantajele majore ale prezentei solicitări de brevetare, raportate la stadiul actual al cunoașterii sunt: a) diversificarea gamei de structuri superficial active copolimere neionice-ionice mixte (omogene/heterogene); b) diversificarea posibilităților de valorificare integrată a noi materii prime petrochimice de substituție în acord cu legislația europeană în vigoare referitoare la eliminarea unor potențiali "vectori de toxicitate"; c) respectă principiile de operare "green chemistry".

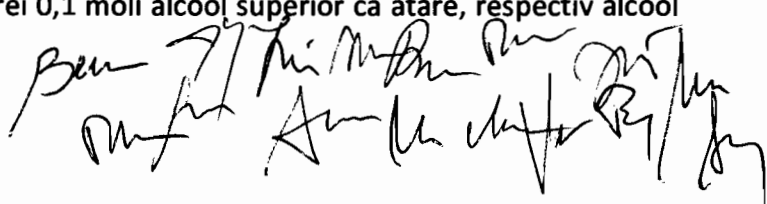
Exemple de realizare a invenției:

- 1. Caracterizarea chimică și fizico-chimică a principalilor reactanți.** Alcolii superiori $C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$ liniari saturați au fost evaluați gazcromatografic pe o coloană de sticlă cu lungimea de 1 m încărcată cu Chromosorb W80/100 mesh impregnat cu 10% ulei silionic SE-30; detector cu ionizare în flacără, gradient de temperatură $10^{\circ}C/min$ în intervalul de temperatură $90-240^{\circ}C$, indice de hidroxil (mg KOH/g), hidrocarburi aciclice saturate (sub 0,1%), indice de brom (sub 0,1%), culoare (sub 5 unități Hazen), indice de refracție (Abbe) la $20^{\circ}C$ (DIN 51757 sau ASTM D2111), vâscozitate la $20^{\circ}C$ (CP). Alcanolaminele (etanolaminele și/sau i-propanolaminele) sunt amestecuri mono-, di- și tri- derivați cu pondere variabile. Dietanolamina (produs tehnic) a fost caracterizată chimic și/sau fizico-chimic cu următorii indicatori de calitate: culoare (APHA) (DIN53409, ASTM D 1209 (mg Pt/L) max. 10, greutate specifică (DIN51757, ASTM D 2111) $1,090\pm 0,001$, indice de refracție (DIN51757, ASTM D 2111) 1,474, monoetanolamina prin titrare potențiomtrică (metoda van Slyke) (% masă) absentă, dietanolamina prin oxidare cu acid periodic (HIO_4)

în exces care este ulterior redus cu arsenit de sodiu (NaAsO_2) în exces care este titrat cu soluție de I_2 0,1n, iar trietanolamina prin titrare potențiomtrică în mediu neapos (acid acetic), conținut în apă prin metoda Karl Fischer (DIN51757, ASTM D 2111). Diisopropanolamina, bis-(2-hidroxiopropil)-amina, aspect (masă solidă cristalină albă), culoare (APHA) topitură (max 30 mg Pt/L), greutate specifică 0,992-0,996, indice de refracție cca 1,455, conținut în monoizopropanol amină (max. 0,5% masă), conținut în diizopropanolamină (min. 98% masă), conținut în triizopropanolamină (max. 1% masă), conținut în apă (max. 0,5% masă).

- 2. Prepararea alcoxizilor superiori ca atare și/sau polietoxilați alcalini omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L N_2 /oră), 200 mL soluție toluenică anhidră 0,1 m a alcoolului superior sau a alcoolului superior polietoxilat omogen respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă sau clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă, iar în nacela extractorului atașat instalației se cântăresc 0,28 at. g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se assemblează restul instalației apoi se încălzește precaut timp de 2-3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau polietoxilați omogeni, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H_2SO_4 0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se păstrează în continuare sub atmosferă inertă la 30-90°C, deoarece solubilitatea alcoxizilor impari superiori ca atare și/sau polietoxilați alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub agitare ușoară.
- 3. Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă sau clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă, apoi precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 31,78 g (2,67 moli) clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 minute, apoi se răcește la 20-25°C. Produsul de

- reacție de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de etilenă de 66,88% (calculat 68,96%), temperatură de fierbere 169-170°C/0,1 mm (literatură 168-169°C/ 0,1 mm) și temperatură de solidificare (-12,4°C), literatură (-12,4°C). Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen introdus este cuprins între 90-95%.
4. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxiopropilenglicolului 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 dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxiopropilenglicol omogen, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,001 moli N-metil-N-benzil-N-hexil-N-β-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă. Se adaugă precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 31,78 g (2,67 moli) clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 minute, apoi se răcește la 20-25°C. Produsul de reacție de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de propenă și temperatură de solidificare. Randamentul față de hexaoxiopropilenglicolul omogen introdus este cuprins între 91-94%.
5. **Procesarea octadecaetaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 197,78 g (0,62 moli) sare monosodică a hexaoxaetilenglicolului omogen, apoi precaut (circa 2 ore) la 130-145°C, 97,6 g (0,306 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-β-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă. Amestecul se încălzește la 175-180°C, timp de 5-6 ore până la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție care conține octadecaetaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen introdus este cuprins între 70-74 %.
6. **Prepararea alcoolilor superiori polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei 0,1 moli alcool superior ca atare, respectiv alcool



superior polietoxilat omogen ($n=3,6,9,12,18$), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă, 18,66 mL soluție apoasă NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul de reacție se menține sub agitare la 30-35°C, timp de 5-6 ore. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispare. Tosilații purificați, sub atmosferă inertă controlată prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-au caracterizat prin indice de esterificare și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm^{-1} . Valorile obținute corespund datelor din literatură.

7. **Prepararea alcoolilor superiori homopolietoxilați ($n=3,6,9,12,18$) tosilați omogeni heteropolipropilenici ($m=3,6,9,12,18$) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei 0,1 moli alcool superior ca atare, respectiv alcool superior polietoxilat omogen ($n=3,6,9,12,18$), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă sau clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă, 18,66 mL soluție apoasă NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul de reacție se menține sub agitare la 30-35°C, timp de 5-6 ore. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispare. Tosilații purificați, sub atmosferă inertă controlată prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-au caracterizat prin indice de esterificare și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm^{-1} . Valorile obținute corespund datelor din literatură.
8. **Prepararea alcoolilor superiori polietoxilați omogeni ($n=3$) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a trietilenglicolului în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă sau clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă. Se încălzește la reflux timp de 5-6 ore (până la reacție neutră față de fenolftaleină) și se îndepărtează pe baie de apă toluenul (18-25°C/10-20 mm col. Hg). Rezultă un produs consistent, fluid, de culoare slab gălbuie, din care se distilă (10^{-2} - 10^{-3}

mm col. Hg) alcoolul superior polietoxilat omogen. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a alcoolilor superiori polietoxilați omogeni ($n=6,9,12,18$).

9. Prepararea β -alchil homopolioetilenoxi ($n=0,3,6,9,12,18$) heteropolipropilenoxi ($m=0,3,6,9,12,18$) α -metil-propionitrilul 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 alcool superior polietoxilat ($n=0,6,9,12,18$) omogen, se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă sau clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamido etilamoniu omogenă și se suspendă 0,0025 moli FeSO_4 anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut, în decurs de 30-45 minute, 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 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție CH_3COOH 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 alcoolul superior homopolietoxilat ($n=0,6,9,12,18$) heteropolipropoxilat ($m=0,6,9,12,18$) introdus este practic cantitativ.

10. Prepararea β -alchil polietilenoxi ($n=0,6,9,12,18$) propionitrililor 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 alcool superior polietoxilat ($n=0,6,9,12,18$), se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic metoxid de sodiu, 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă și se suspendă apoi 0,0025 moli sulfat feros anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut 0,11 moli α -metacrilonitril monomer astfel că temperatura amestecului de reacție să nu depășească valoarea prescrisă, în decurs de 30-45 minute (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă-gheață). Se mențin aceste condiții încă 2 ore pentru perfectarea reacției, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție acid acetic 5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai metacrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de alcoolul superior polietoxilat

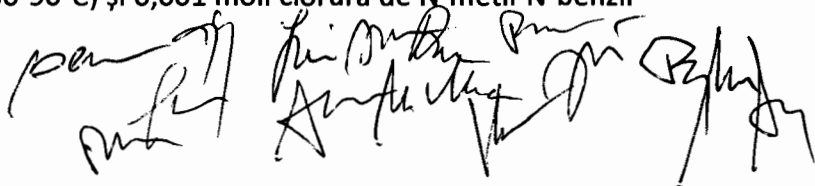
(n=0,6,9,12,18) omogen introdus este practic cantitativ.

11. **Prepararea acizilor β -alchil oxi- și/sau β -alchil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18) α -metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -alchil oxi- și/sau 0,1 moli β -alchil homopolietilenoxi (n=3-18) α -metil propionitrili sau α -metilpropionamide omogene, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric concentrat. Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu cca. 20% soluție apoasă hidroxid de sodiu. Se filtrează sărurile formate și produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, absența benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm⁻¹ specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.
12. **Prepararea acizilor β -tridecil/pentadecil oxi- și/sau polietilenoxi (n=3-18) α -metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -tridecil/pentadecil oxi- și/sau (n=3-18) metil propionitrili sau α -metilpropionamide omogene, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric concentrat. Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu soluție apoasă hidroxid de sodiu 20%. Se filtrează sărurile formate și produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, absența benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm⁻¹ specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.
13. **Prepararea acizilor β -heptadecil/nonadecil oxi- și/sau polietilenoxi (n=3-18) α -metil propionici omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare,

refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -heptadecil/nonadecil oxi- și/sau polietilenoxi ($n=3-18$) α -metil propionitrili sau α -metilpropionamide omogene, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric (soluție 30%). Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu 20% soluție apoasă hidroxid de sodiu. Se filtrează sărurile formate și produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, absența benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm^{-1} specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.

14. Prepararea acizilor β -tridecil/pentadecil oxi- și/sau β -tridecil/pentadecil polipropilenoxi ($n=3-18$) α -metil propionici heterogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică (mediu heterogen), termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli β -alchil oxi- și/sau β -alchil polietilenoxi ($n=3-18$) α -metil propionitrili sau α -metilpropionamide heterogeni, se adaugă precaut la 60-70°C (pentru a evita spumarea abundentă). 0,22 moli apă respectiv 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă și 0,1 moli acid clorhidric concentrat. Treptat se ridică temperatura masei de reacție la 100-120°C și se menține sub agitare eficace în aceste condiții încă 2-3 ore, după care se răcește și se neutralizează catalizatorul acid cu soluție apoasă hidroxid de sodiu 20%. Se filtrează sărurile formate iar produsul de hidroliză, se purifică prin extracții alcoolice repetate și se caracterizează chimic și fizico-chimic (indice de aciditate, absența benzii de absorbție IR de la 2100-2200 cm^{-1} specifice grupei funcționale nitril, etc.) Randamentele sunt cuprinse între 91-97%.

15. Procesarea β -alchil oxi- și/sau β -alchil polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetil aminelor primare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare și colector de apă se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO_2 sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min, 0,1 moli acizi β -alchil oxi- și/sau β -alchil polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionici omogeni, 0,1 moli etilendiamină la temperatura care să asigure fluiditatea amestecului de procesare (50-90°C) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-



N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă. Ulterior pe durata a 2-4 ore, la 120-140°C sub agitare se colectează echivalentul a 0,08-0,1 moli apă de condensare. Produsul rezultat de culoare galben-slab maronie se caracterizează chimic sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, indice de aciditate). Conținutul în dietanolamida acizilor s-a evaluat prin titrare cu HClO₄ 0,1n în mediu neapos confirmă randamente de conversie cuprinse între 90-95%.

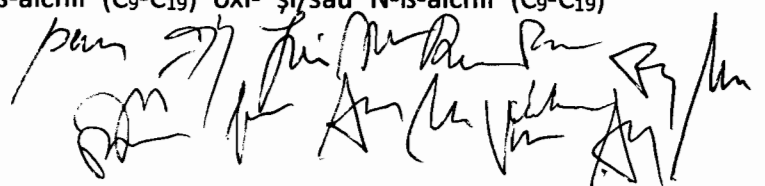
16. **Prepararea β-nonilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-etilaminelor primare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitator turbină, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se suspendă sub atmosferă inertă, 0,04 moli β-nonilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-propionamidă omogenă, în cca. 100 mL solvent (apă sau apă cu adaos de solvenți protici) se adaugă 5-10 mL soluție NaOH 30% (pH=8-9) 0,001 moli N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă, apoi la 60-80°C (precaut pentru a evita degajarea violentă de CO₂), 62,08 mL soluție hipoclorit de sodiu 10-12% proaspăt, raport molar Cl activ/polietilenoxipropionamidă = 2,5/1. Se perfectează reacția o oră în aceleași condiții, se decantează sărurile anorganice precipitate și se îndepărtează sub vid (10-15 mm col. Hg) apa. Reziduul fluid, vâscos, de culoare galben-brună, ce conține β-nonilfenoloxi- respectiv polietilenoxi-etilamina primară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate, urmate de eluare pe o coloană cu schimbători de ioni. Conținutul în amină primară se determină prin titrare cu HClO₄ 0,1 n, în mediu acetic. Randamentele sunt cuprinse între 85-95%.
17. **Prepararea N-metil-N-β-nonilfenol polietilenoxi-etil aminelor secundare omogene.** Într-o autoclavă, prevăzută cu agitare magnetică, termometru, dispozitiv pentru admisia reactanților gazoși, se dizolvă în cca. 100-200 mL alcool n-propilic, 0,1 moli N-β-nonilfenol-polietilenoxi-etilamină primară omogenă, apoi se introduc treptat, sub agitare, la 90-100°C și 10 at., 6,06 g (0,12 moli) clorură de metil sau 7,7g (0,02 moli) clorură de etil. După cca. 3 ore, se îndepărtează sub vid solventul (10-30 mm col. Hg). Conținutul în amină secundară omogenă se determină prin titrare antagonistă.
18. **Prepararea N-metil-N-benzil-N-β-nonilfenol oxi- respectiv polietilenoxi-etilaminelor terțiare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se suspendă în apă cu adaos variabil de solvenți protici, 0,1

pan
2/1
An
A

moli N-metil-N- β -nonilfenol oxi- respectiv polietilenoxi-etilamină secundară omogenă, în cca. 100 mL solvent polar, 0,001 moli N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă, se adaugă sub agitare 0,1 moli clorură de benzil, în decurs de 30-45 minute când temperatura crește la 80-90°C. După cca. 2 ore, reacția se consideră terminată și se îndepărtează sub vid (10-20 mm col. Hg) solventul. Reziduul fluid, de culoare galben-maronie, ce conține N-metil-N-benzil-N- β -nonilfenol-oxi- respectiv polietilenoxi-etilamină terțiară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate. Randamentele față de amina secundară introdusă sunt cuprinse în intervalul 90-95%.

19. Procesarea N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetilaminelor terțiare omogene, în condițiile catalizei de transfer interfazic. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare, refrigerent ascendent și sistem monitorizat de dozare se introduc în curent de azot (fără oxigen, CO₂ sau urme de apă) cu debitul de 1-2 mL/min, 0,1 moli β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metil propionamidoetilamine primare omogene în cca. 100-200 mL alcool metilic sau propilic (normal sau izo) apoi precaut 0,1-0,5 moli acid formic 80% (temperatura să nu depășească 50-60°C) și 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-octadecil-N- β -nonilfenil polietilenoxi ($n=6$) etilamoniu omogenă. Ulterior la 60-110°C se adaugă treptat 0,1-0,5 moli aldehydă formică 37%. Amestecul de reacție se agită încă 1-5 ore, se elimină sub vid (10⁻²-10⁻³ mm col. Hg) solvenții organici și apa. Produsele de reacție galben-brune caracterizate chimic și/sau fizico-chimic (conținut oxid de etenă, amidă secundară și amină terțiară) s-au obținut cu conversii de 91-96%.

20. Procesarea clorurilor de N,N-dimetil-N- β -alchil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi ($n=0$) și β -alchil(C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3-18$)- α -metil-propionamidoetil amoniu omogene. Într-o autoclavă de capacitate adecvată, echipată cu instrumente de măsură și control a parametrilor de procesare (temperatură, presiune) sistem de încălzire monitorizat, agitare prin inducție, sistem de dozare a reactanților gazoși și prelevare de probe sub presiune se introduc la presiune atmosferică 0,1 moli N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19}) polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metilpropionamidoetilamină terțiară omogenă și ulterior dozat sub presiune (1,2 atm) la 80-140°C, 0,1 moli clorură de metil. Amestecul de reacție se agită monitorizat încă 2-4 ore când se prelevează periodic probe la care se determină conținutul în clorură de N,N-dimetil-N- β -alchil (C_9-C_{19}) oxi- și/sau N- β -alchil (C_9-C_{19})

pan 27


polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$)- α -metilpropionamidoetilamoniu omogenă prin titrare antagonistă cu soluția unui tensioactiv anionic (laurilsulfat de sodiu). Produsele obținute cu randamente cuprinse între 90-97% se caracterizează IR prin benzile de absorbție de la $1100-1140\text{ cm}^{-1}$ (ν_{COO}), $940-970\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$), $1460-1470\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH}) și $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH}).

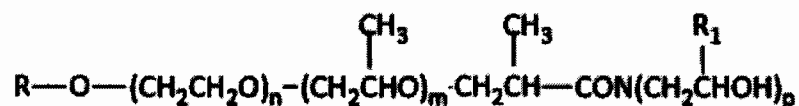
21. **Prepararea tripropilenglicolatului omogen monosodic (3,6,8 trioxo 2,5,8-trimetil-1-octoxid de sodiu).** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, atmosferă inertă controlată (5L/oră N_2 , purificat de CO_2 , O_2 , urme de apă), posibilitate de prelevare probe sub atmosferă inertă, termometru, se dizolvă precaut în cca. 80 mL alcool metilic, 0,86 at. g sodiu, liber de oxizi și 0,86 moli tripropilenglicol purificat de omologi adiacenți de oligomerizare și se încălzesc la $40-45^\circ\text{C}$ cca. 1 oră, sub agitare. Ulterior se îndepărtează exahustiv în atmosferă inertă controlată alcoolul metilic prin distilare în vid (cca. 20 mm col Hg).
22. **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 anterior cu o temperatură cuprinsă în intervalul $80-90^\circ\text{C}$, durata 2-3 ore, mediu de procesare de cca. 80 mL toluen anhidru și 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecilpolietilenoxi ($n=9$) α -metilpropionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Randamentele față de polipropilenglicolilor ($n=6,9$) omogeni introduși sunt între 90-94%.
23. **Prepararea și caracterizarea diacetil dietanolamidelor acizilor β -alchil ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) homopolioetilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionici în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, reglare automată a temperaturii, colector de apă și refrigerent ascendent se introduce sub agitare la $70-80^\circ\text{C}$ succesiv în cca. 200-250 mL toluen anhidru, 0,1 moli acid β -alchil ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) homopolioetilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionic, 0,1 moli diacetil dietanolamină, respectiv 0,001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -tridecilpolietilenoxi ($n=18$) α -metilpropionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Amestecul se aduce la reflux urmărind volumul de apă colectată (echivalentul a 0,08-0,1 moli). Ulterior se

recuperează prin distilare în vid (10^{-2} - 10^{-4} mm Hg) exhaustiv toluenul, iar din masa de procesare și echivalentul a 0,2 moli acid acetic format prin hidroliza menajantă în cataliză acidă a diacetil dietanolamidelor acizilor β -alchil ($C_{12}H_{25}/C_{18}H_{37}$) homopolioetilenoxi ($n=3$ -18) heteropolipropilenoxi ($m=3$ -18) α -metilpropionici. Produsul obținut purificat prin extracție solid/lichid și/sau lichid/lichid în sisteme binare de solvenți cu polaritate dirijată se caracterizează chimic și fizico-chimic prin determinarea colorimetrică la $500\mu\text{m}$ cu FeCl_3/HCl și hidroxilamină a conținutului de dietanolamide (metoda Bergman); conținutul în oxid de etenă și/sau oxid de propenă (SR:ISO 2270:1995); conținutul de dietanolamină neprocesată (metoda Critchfield-Johnson) prin determinarea colorimetrică la $430\mu\text{m}$ a complexului cupru/salicilaldehidimină extras în 1-hexanol cu acid bis(2-hidroxietyl)ditiocarbamic; confirmarea principalelor frecvențe de grup: dialcanol amide 3280 cm^{-1} (ν_{NH}), 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1539 - 1563 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 7200 cm^{-1} (ν_{NH}); catena hidrocarbonată CH_3 2872 cm^{-1} (ν_s), 2962 cm^{-1} (ν_{as}), 1389 cm^{-1} (δ_s), 1460 cm^{-1} (δ_{as}), CH_2 2853 cm^{-1} (ν_s), 2926 cm^{-1} (ν_{as}), 1467 cm^{-1} (δ_s), 720 cm^{-1} (δ_{as}); catena polioxietilenică/polioxipropilenică 3333 cm^{-1} (ν_{OH}), 1042 - 1064 cm^{-1} (ν_{OH}), 1100 - 1123 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 926 - 953 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$); 882 - 893 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$ terminal), 862 - 883 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$ terminal), prin cuplare cromatografie pe strat subțire preparativă, CHCl_3 (89)/ CH_3OH (10)/ H_2O (1) v/v/v, cu spectroscopie în infraroșu.

Handwritten signatures and initials, including a large signature at the top right and several smaller ones below it, some with arrows pointing to specific parts of the text.

REVEDICĂRI

1. Alcanol-amide ale acizilor β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) metacrilici cu formula generală:



în care R reprezintă un radical alchil saturat liniar cu 12-18 atomi carbon, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etenă în catena polioxi-etilenică cu valoare strict determinată (3,6,9,12,18), m reprezintă gradul de oligomerizare al oxidului de propenă din catena polipropilenică heterogenă cu valoare medie (distribuție statistică) (3,6,9,12,18), R_1 reprezintă un atom de hidrogen sau un radical metil iar p are valoarea 1 sau 2.

2. Procedeu de obținere a unor noi structuri superficialactive copolimere ionice-neionice mixte din categoria alcanol (etanol, i-propanol) amidelor acizilor β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) metacrilici, caracterizat prin aceea că acizii β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionici se condensează cu mono și/sau dialcanol (etanol, i-propanol) amine.
- 2.1. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că acizii β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionici se obțin prin hidroliza exhaustivă a β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionitrililor în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.
- 2.2. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că β -alchil homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) α -metilpropionitrilii se obțin prin adiția nucleofilă (metilcianoetilarea) alcoolilor homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) la α -metilacrilonitril în cataliză bazică, cu inhibitor de polimerizare în prezența clorurii de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogene catalizator de transfer interfazic.
- 2.3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) se obțin succesiv prin

condensarea alcoxizilor homopolietilenoxi ($n=3-18$) alcalini superiori cu monoclor heteropolipropilenglicolilor ($m=3-18$) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.

- 2.4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoxizii homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) alcalini superiori se obțin prin tratarea alcoolilor homopolietilenoxi ($n=3-18$) heteropolipropilenoxi ($m=3-18$) superiori cu metale alcaline (uzual sodiu metalic) în atmosferă inertă (fără CO_2 , O_2 , apă).
- 2.5. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că monoclor heteropolipropilenglicolii ($m=3-18$) se obțin prin tratarea heteropolipropilenglicolilor ($m=3-18$) cu clorură de tionil în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.
- 2.6. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii homopolietilenoxi ($n=3-18$) superiori se obțin prin reacția alchil tosiților superiori cu alcoxizii homopolietilenglicolilor ($n=3-18$) alcalini în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.
- 2.7. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alchiltosiții superiori se obțin prin reacția dintre alcoolii superiori liniari, saturați $\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ cu p-toluensulfoclorură (clorură de tosil) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.
- 2.8. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că homopolietilenglicolii ($n=3-18$) heteropolipropilenglicolii ($m=3-18$) se obțin prin condensarea adecvată în etape succesive (sinteze Williamson adaptate, optimizate) a trietilenglicolului omogen, respectiv a tripolipropilenglicolului heterogen în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-hexil-N-nonilfenil polietilenoxi ($n=12$) etilamoniu omogenă.

