



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00660

(22) Data de depozit: 03/11/2021

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(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;
- ILIE OVIDIU-CĂLIN, STR.GIORGIO OSTROGOVICH, NR.1, SC.A, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RĂDULESCU MATILDA, BD.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 BEREGSĂU 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;
- STANA LOREDANA, STR.FRUCTELOR, NR.6, SC.A, ET.1, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STOIN DANIELA, STR.IOACHIM MILOIA, BL.B5, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- OANCEA ROXANA, STR.CONSTRUCTORILOR, NR. 11F, AP.1, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- SFEATCU IONELA-RUXANDRA, STR.POET THEODOR DUMITRU NECULUȚĂ NR.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- MESAROȘ ANCA-ȘTEFANIA, STR. HAȚEG, BL.LAMĂ G, SC.A, ET.2, AP.10, CLUJ-NAPOCA, CJ, 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;
- ILIE OVIDIU-CĂLIN, STR.GIORGIO OSTROGOVICH, NR.1, SC.A, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RĂDULESCU MATILDA, BD.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 BEREGSĂU MARE, NR.298, COM. 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;
- STANA LOREDANA, STR.FRUCTELOR, NR.6, SC.A, ET.1, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STOIN DANIELA, STR.IOACHIM MILOIA, BL.B5, AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;
- OANCEA ROXANA, STR.CONSTRUCTORILOR, NR.11F, AP.1, SAT DUMBRĂVIȚA, COMUNA DUMBRĂVIȚA, TM, RO;
- SFEATCU IONELA-RUXANDRA, STR.POET THEODOR DUMITRU NECULUȚĂ NR.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- MESAROȘ ANCA-ȘTEFANIA, STR.HAȚEG, BL.LAMĂ G, SC.A, ET.2, AP.10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) BENZOAȚI NEIONICI TENSIOACTIVI OMOGENI. OBȚINERE, CARACTERIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei serii omologe de structuri tensioactive neionice-anionice din categoria p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil]benzoaților alcalini și sau de alchilamoniu omogeni cu formula generală: în care radicalul i-C₈H₁₇ reprezintă catena 2-etil-hexil, n este gradul de oligomerizare omogen al oxidului de etilenă în catena poli-

oxietilenică, cu valorile:3, 6, 9, 12, 18, Me⁺ un cation metalic alcalin, MEA⁺cationiul monoetanolamoniu, DEA⁺ cationul dietanolamoniu, TEA⁺ cationul trietanolamoniu, utilizate ca săpunuri hibrid neionice-anionice omogene.

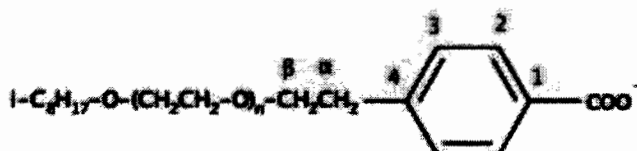
Revendicări: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



BENZOAȚI NEIONICI TENSOACTIVI OMOGENI. OBTINERE, CARACTERIZARE

Prezenta cerere de brevet invenție (CBI) se referă la un procedeu pentru obținerea unei noi serii omologe de structuri tensioactive neionice-anionice omogene din categoria p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil] benzoaților alcalini și/sau de alchilolamoniu (mono-, di-, tri-) omogeni cu formula generală:



(Me⁺; MEA⁺; DEA⁺; TEA⁺)

în care radicalul i-C₈H₁₇ reprezintă catena 2-etil-hexil, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen, valoare strict nominalizată (3, 6, 9, 12, 18) a oxidului de etenă în catena polioxietilenică, Me⁺ un cation metalic alcalin, MEA⁺ cationul monoetanolamoniu, DEA⁺ cationul dietanolamoniu, TEA⁺ cationul trietanolamoniu.

1. Domeniile cu potențială aplicare a invenției. Săpunurile polietoxilate lansate pe piața produselor de igienizare la începutul celei de-a doua conflagrații mondiale datorită penuriei de resurse naturale grase au cunoscut o dezvoltare și diversificare explozivă postbelică simultan cu petrochimia. Procesarea alimentară, cosmetică, farmaceutică, postprocesarea textilă și "preparative organic chemistry" prin cataliza de transfer interfazic au beneficiat major și de această categorie de structuri neionice-anionice de nișă. Modificarea controlată a balanței hidrofil/hidrofobe prin gradul de oligomerizare omogen (strict impus) asigură acestor noi structuri un viitor tehnologic.

2. Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii). Gazul de sinteză cu componentele sale principale CO și H₂ ocupă un loc cheie în sinteza organică deoarece multe filiere de accesare a formelor de energie primară (cărbune fosil, gaze naturale, țiței) asigură și chimizează spre metanol, prin hidroformilare, procese Fischer-Tropsch, alcool 2-etil-hexilic, hidrocarburi de substituție, etc. Oxidul de etenă intermediar, apreciat de asemenea datorită structurii (ciclu oxiranic) și reactivității sale accentuate deși cunoscut încă din secolul XIX a fost neglijat industrial până după 1925 când a generat o "revoluție" și revelație în petrochimie prin structurarea compușilor superficialactivi neionici. Chimia și tehnologia coloizilor de asociație macromoleculari a cunoscut și ea un salt calitativ odată cu aplicarea pe scară largă a principiului cumulării sinergice a competențelor coloidale neionice omogene cu cele ionice (cationice, anionice).

3. Problema tehnică propusă spre soluționare este diversificarea sortimentului de arhitecturi superficialactive cu balanță hidrofil/hidrofobă (HLB) strict monitorizată alături de optimizarea

cineticii de coordinare și transfer de interfață a unor principii active și/sau intermediari de reacție cu dimensiuni capabile să modeleze conformația tridimensională a catenelor polioxieterenice din structură.

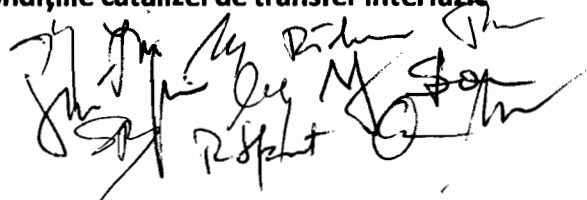
4. Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse în problema tehnică cuprinde succesiv următoarele etape: a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a participanților majori ai schemei de procesare (alcool 2-etilhexilic, catene polioxieterenice omogene $n=3,6,9,12,18$); b) sinteza, purificarea și caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a catalizatorilor de transfer de fază accesați (clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=6$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă și clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octilfenil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă); c) structurarea "pas cu pas" a catenelor polioxieterenice omogene ($n=3,6,9,12,18$) prin sinteza Williamson optimizată, în condițiile catalizei de transfer interfazic; d) PEG-ilare succesivă monitorizată și dirijată a alcoolilor 2-etil-hexil polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) adiția nucleofilă în cataliza bazică a alcoolilor 2-etil-hexil polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) omogeni la acid 4-vinil benzoic în prezența catalizatorilor de transfer interfazic;

5. Principalele elemente de noutate propuse de prezenta CBI raportate la stadiul actual al cunoașterii din acest domeniu de "nișă" se caracterizează prin: a) diversificarea sortimentelor de săpunuri hibrid neionice-anionice omogene; b) valorifică integrat oxidul de etenă produs de procesarea petrochimică și vector major de toxicitate conform directivei 2003/53/CE; c) extinde sortimentul compușilor vinilici activați prin efecte $-I_s$; $-E_s$ capabili de adiții nucleofile; d) elimină etape intermediare de sinteză a săpunurilor neionice omogene specifice altor brevete de invenție care accesează adiția nucleofilă a alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați ($n=3-18$) omogeni; e) accesează în premieră acidul 4-vinil-benzoic ca monomer vinilic activat; f) propun noi catalizatori de transfer interfazic în structurarea catenelor polioxieterenice ($n=3-18$) omogene, clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi ($n=6$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă și clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N- β -octilfenil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă; g) valorifică integral tensioactiv alcoolul 2-etil-hexilic (produs de sinteză "oxo") aflat la limita inferioară a catenelor hidrofobe specifice apariției caracteristicilor coloidale; h) noile structuri hibrid prin puritate, randamente se constituie în serie omologă de referință (etalon) pentru formularea unor relații structură-activitate coloidală (tensiune superficială, concentrație critică micelară, putere de udare-etalare, emulsionare, rezistență la duritatea apei, etc.); i) caracterul omogen certifică predictibilitate în nominalizarea diverselor aplicații tehnologice solicitate de piață de ex. igienizare în sisteme integrate de tip CIP (Clean In Place).

6. Avantajele majore ale solicitării de brevetare propuse raportate la stadiul actual al cunoașterii din domeniu sunt: a) diversifică sortimentele de săpunuri hibrid neionice-anionice omogene; b) elimină etape intermediare din sinteza altor sortimente de săpunuri (hidroliza acidă parțială și/sau totală, etc.); c) valorifică integrat alcoolul 2-etil-hexilic; d) caracterul omogen care asigură predictibilitatea aplicațiilor tehnologice; e) răspunde cerințelor directivei 2003/53/CE; f) propune noi catalizatori de transfer de fază în structurarea catenelor polioxieterenice ($n=3,6,9,12,18$).

7. Exemple de realizare a invenției:

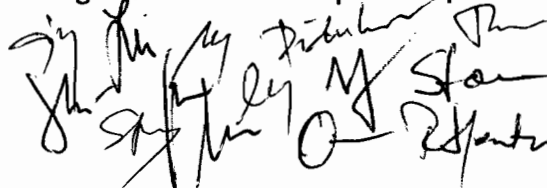
- 1. Caracterizarea chimică și fizico-chimică a principalelor materii prime.** Evaluarea alcoolului 2-etil-hexilic a fost realizată gazcromatografic cu detector de ionizare în flacără și gradient de temperatură 2°C/min pe o coloană de sticlă cu lungimea de 1m și diametrul interior de 2mm umplută cu Chromosorb W 80/100 mesh impregnat cu 2% ulei siliconic SE-30; s-au mai determinat și comparat cu valorile din literatura de profil indicele de hidroxil; indicele de carbonil; indicele de aciditate sub 1 mg KOH/g; hidrocarburi (alcani) sub 0,1%; indicele de brom sub 0,1%; culoare sub 5 unități Hazen; indice de refracție (Abbe) la 20°C; viscozitate la 20°C.
- 2. Procesarea hexaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 4 moli dietilenglicol monosodic 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă, apoi precaut 2,2 moli 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan și se încălzește la 90-95°C (cca.72 ore). Amestecul postprocesare se neutralizează cu cca. 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul de reacție brut ce conține hexaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele de procesare față de dietilenglicolul monosodic introdus sunt cuprinse între 70-80%.
- 3. Procesarea nonaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc precaut la 110-130°C, în decurs de 2 ore, 0,62 moli sare monosodică a trietilenglicolului, 0,306 moli 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan respectiv 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă și se încălzesc cca. 5 ore la 150°C până la reacția neutră față de fenolftaleină. Nonaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de trietilenglicolul sare monosodică introdusă în procesare sunt cuprinse între 60-75 %.
- 4. Procesarea dodecaoxaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic**



cu clorură de **N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă**. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 0,62 moli sare monosodică a trietilenglicolului, apoi precaut la 130-135°C, 0,23 moli 1,17-diclor-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxaheptadecan, respectiv 0,0001 moli clorură de **N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă**. Amestecul de reacție se încălzește la 170-180°C, timp de 5-6 ore, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut care conține dodecaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții lichid/lichid repetate în sistemul eter etilic / apă. Randamentele față de trietilenglicolul monosodic introdus sunt cuprinse între 65-83%.

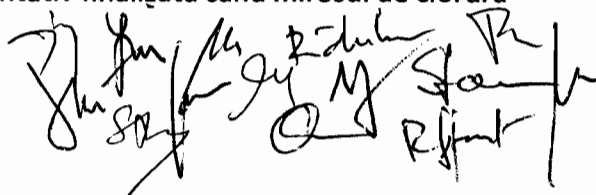
5. **Procesarea octadecaetaetilenglicolului omogen, în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă**. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă, se introduc 0,62 moli sare monosodică a hexaoxaetilenglicolului omogen, apoi precaut (circa 2 ore) la 130-145°C, 0,306 moli 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan respectiv 0,0001 moli clorură de **N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu 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 sare monosodică omogenă introdusă este cuprins între 70-74 %.

6. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă**. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,124 moli hexaoxaetilenglicol omogen, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,0001 moli clorură de **N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă**, apoi precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 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



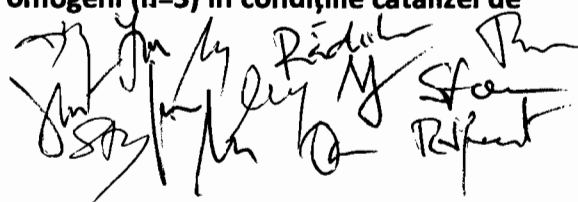
extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de etilenă de 66,88% (calculat 68,96%), temperatură de fierbere 169-170°C/0,1 mm (literatură 168-169°C/ 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%.

7. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,124 moli hexaoxaetilenglicol omogen, în cca. 300 mL piridină anhidră respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Se adaugă precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 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 91-94%.
8. **Prepararea alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei 0,1 moli alcool 2-etil-hexilic polietoxilat (n=3,6,9,12,18) omogen, 15 mL soluție toluenică 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N-β-tridecil polietilenoxi (n=6) α-metil-propionamidoetilamoniu omogenă, cca. 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.


9. **Prepararea alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați tosilați omogeni (n=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei 0,1 moli alcool 2-etil-hexilic ca atare, respectiv alcool 2-etil-hexilic polietoxilat omogen (n=3,6,9,12,18), 15 mL soluție toluenică 0,001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă, cca. 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.
10. **Prepararea alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați omogeni (n=3) în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi (n=6) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli alcool 2-etil-hexilic tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare monosodică a trietilenglicolului în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi (n=6) α -metil-propionamidoetilamoniu 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 2-etil-hexilic polietoxilat (n=3) omogen. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați omogeni (n=6,9,12,18).
11. **Prepararea alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați omogeni (n=3) în condițiile catalizei de**



transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli alcool 2-etil-hexilic tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare monosodică a trietilenglicolului în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α -metil-propionamidoetilamoniu 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 2-etil-hexilic polietoxilat (n=3) omogen. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 90-93%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a alcoolilor 2-etil-hexilici polietoxilați omogeni (n=6,9,12,18).

12. Prepararea alcoxizilor 2-etil-hexilici ca atare și/sau polietoxilați alcalini omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi (n=6) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă strict inertă (cca. 5 L N₂/oră), 200 mL soluție toluenică anhidră a 0,1 moli alcool 2-etil-hexilic sau 0,1 moli alcooli 2-etil-hexilici polietoxilați (n=3,6,9,12,18) omogeni respectiv 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-n-butil-N- β -tridecil polietilenoxi (n=6) α -metil-propionamidoetilamoniu 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 2-etil-hexilici ca atare și/sau polietoxilați (n=3,6,9,12,18) omogeni, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H₂SO₄ 0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se păstrează în continuare sub atmosferă inertă la 30-90°C, deoarece solubilitatea alcoxizilor alcalini ca atare și/sau polietoxilați în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub agitare ușoară.

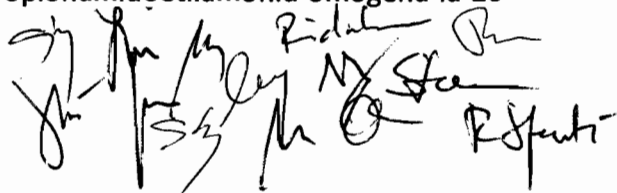
13. Prepararea alcoxizilor 2-etil-hexilici ca atare și/sau polietoxilați alcalini omogeni în condițiile catalizei de transfer interfazic cu clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi (n=18) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă. Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L N₂/oră), 200 mL soluție toluenică anhidră 0,1 moli alcool 2-etil-hexilic sau alcool 2-etil-hexilic polietoxilat (n=3,6,9,12,18) omogen



respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu 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 2-etil-hexilici ca atare și/sau polietoxilați ($n=3,6,9,12,18$) omogeni, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H_2SO_4 0,01 n sub atmosferă strict inertă. Soluția toluenică se păstrează în continuare sub atmosferă inertă la 30-90°C, deoarece solubilitatea alcoxizilor 2-etil-hexilici ca atare și/sau polietoxilați ($n=3,6,9,12,18$) omogeni alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub agitare ușoară.

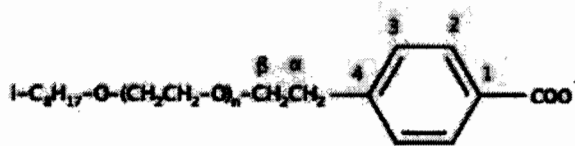
14. Prepararea p(4)-[β -2-etil-hexil polietilenoxi ($n=3-18$) etil] benzoaților alcalini și/sau de alchilol amoniu (mono-, di-, tri-) omogeni. Într-un vas de reacție cu deschidere largă și capac cu flanșă prevăzut cu agitare mecanică și KPG, sistem de dozare al reactanților, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă controlată (N_2 , 5 mL/min) se introduc la 20-50°C 0,1 moli alcoolii 2-etil-hexilici polietilenoxilați ($n=0-18$) omogeni, apoi sub agitare 0,1-0,3 moli benziltrimetilamoniu hidroxid (ca soluție metanolică 40%) și 1-3% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ raportat la alcoolii 2-etil-hexil-polietilenoxi ($n=0-18$) omogeni introduși. Ulterior se dozează precaut în decurs de 20-50 minute 0,11 moli 4-vinil benzoați de sodiu sau de alcanol amoniu (mono-, di-, tri-) stabilizați cu 0,1% t-butil-pirocatechină. După perfectarea procesului cca. 40 minute se neutralizează catalizatorul bazic cu soluție apoasă acid acetic 5%, față de fenoftaleină, se îndepărtează la temperatură adecvată sub vid (10^{-2} - 10^{-4} mm col. Hg) excesul de monomer vinilic, se filtrează sărurile precipitate, iar produsul obținut se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea analitică încrucișată a valorilor experimentale cu cromatogramele pe strat subțire și spectre de absorbție în infraroșu confirmă puritatea, structura și caracterul unitar al compușilor preparați.

15. Prepararea acizilor p(4)-[2-etil-hexil polietilenoxi ($n=3,6,9,12,18$) etil] benzoici omogeni. Într-un vas de reacție prevăzut cu agitare mecanică eficace, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă controlată (N_2 , 5 mL/min), sistem de dozare al reactanților se introduc 0,1 moli alcoolii 2-etil-hexilici polietoxilați ($n=3,6,9,12,18$) omogeni, 1-3% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, se dozează 0,11 moli acid 4-vinil benzoic și 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-nonil-N-octilfenil polietilenoxi ($n=18$) α -metil-propionamidoetilamoniu omogenă la 20-



REVENDICĂRI

1. p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil] benzoaților alcalini și/sau de alchilolamoniu (mono-, di-, tri-) omogeni cu formula:



(Me⁺; MEA⁺; DEA⁺; TEA⁺)

în care radicalul i-C₈H₁₇ reprezintă catena 2-etil-hexil, n reprezintă gradul de oligomerizare omogen, valoare strict nominalizată (3, 6, 9, 12, 18) a oxidului de etenă în catena polioxi-etilică, Me⁺ un cation metalic alcalin, MEA⁺ cationul monoetanolamoniu, DEA⁺ cationul dietanolamoniu, TEA⁺ cationul trietanolamoniu.

- 1.1. Structuri conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că au balanță hidrofil/hidrofobă (HLB) strict dirijată.
- 1.2. Structuri conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că au caracteristicile coloidale specifice "săpunurilor neionice" (solubilitate optimizată și rezistență la duritatea excesivă a apelor tehnologice).
2. Procedeu de sinteză a unor noi structuri neionice-anionice "săpunuri neionice" omogene superficialactive din categoria p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil] benzoaților alcalini și/sau de alchilolamoniu (mono-, di-, tri-), caracterizat prin aceea că sa lefiază controlat (stoechiometric) cu baze anorganice și/sau organice (mono-, di-, trietanolamine) acizii p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil] benzoici omogeni.
- 2.1. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că acizii p(4)-[β-2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) etil] benzoici omogeni se obțin prin adiția nucleofilă în cataliză bazică a alcoolilor 2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) omogeni la 4-vinil benzoații alcalini și/sau alchilolamoniu (mono-, di-, tri-) la 20-50°C cu adaos de 0,1% FeSO₄ · 7H₂O;
- 2.2. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că alcoolii 2-etil-hexil polietilenoxi (n=3-18) omogeni se obțin succesiv prin reacția alcoolilor 2-etil-hexilici tosiilați la polietilenglicoli (n=3-18) omogeni derivatizați în condițiile catalizei de

[Handwritten signatures and initials]

