



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 76115
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent julkaistu 01.08.1983

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 10 L 1/14

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

| | |
|---|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning | 832802 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 03.08.83 |
| (23) Alkupäivä - Giltighetsdag | 03.08.83 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 10.02.84 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.05.88 |
| (86) Kv. hakemus - Int. ansökan | |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet | 09.08.82 |
| USA(US) 404845 Toteennäytetty-Styrkt | |

(71) The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio, USA(US)

(72) Casper John Dorer, Jr., Lyndhurst, Ohio,
Katsumi Hayashi, Mentor, Ohio, USA(US)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Hydrokarbyylillä substituoidun, karboksyyliasyloimisaineen johdannaisia sisältävät koostumukset ja tällaisia sisältävät polttoaineet - Derivat av med hydrokarbyl substituerat, karboxylacylerande medel innehållande sammansättningar, och bränslen som innehåller sådana

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on lisäainekoostumus, joka alentaa hiilivetyypolttoväainesten jähmeistettä sekä edistää polttoväaineteissa kylmässä syntyvien vahakiteiden dispergoitumista ja suspensoitumista. Lisäainekoostumus on kaksikomponenttinen, joista ensimmäinen komponentti on joko (i) öljyliukoinen etyleenirunkoinen polymeeri, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella noin 500-50 000, (ii) hydrokarbyylisubstituoitu fenoli, jonka kaava on $(R^*)_a-Ar-(OH)_b$, tai (i):n ja (ii):n seos, sekä toisena komponenttina on hydrokarbyylisubstituoidun karboksyyllisen asylointineen reaktiotuote yhden tai useamman amiinin, yhden tai useamman alkoholin, tai yhden tai useamman amiinin ja/tai yhden tai useamman alkoholin seoksen kanssa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en tillsatsämnessammansättning, vilken sänker stelningspunkten för kolvätebränslen samt befrämjar dispersion och suspension av i bränslen under kyla bildade vaxkristaller. Tillsatsämnessammansättningen består av två komponenter, av vilka en första komponent är antingen (i) en oljelöslig polymer på etylenbas, vars molekyylvikt i medeltal är inom intervallet ca. 500 - 50 000, (ii) en hydrokarbylsubstituerad fenol, vars formel är $(R^*)_a-Ar-(OH)_b$ eller en blandning av (i) och (ii), samt en andra komponent är en reaktionsprodukt av ett hydrokarbylsubstituerat karboxyliskt acyleringsämne med en eller flera aminer och/eller en eller flera alkoholblandningar.

Hydrokarbyylillä substituoidun, karboksyyliasyloimisaineen johdannaisia sisältävät koostumukset ja tällaisia sisältävät polttoaineet - Derivat av med hydrokarbyl substituerat, karboxylacylerande medel innehållande sammansättningar, och bränslen som innehåller sådana

Tämä keksintö liittyy lisäainekoostumuksiin tai -yhdistelmiin, joilla parannetaan hiilivetyypolttoainekoostumusten virtausominaisuuksia kylmässä. Tarkemmin sanottuna tämä keksintö liittyy lisäaineyhdistelmiin tällaisten polttoainekoostumusten jähmepisteen alentamiseksi ja tällaisten polttoaineseosten kylmetessä muodostuvien vahakiteiden dispergoimiseksi tai suspensoimiseksi.

Öljyn jähmepiste määritellään alimmaksi lämpötilaksi, jossa öljy juoksee tai virtaa, kun sitä jäähdytetään häiritsemättä tarkkaan määritellyissä olosuhteissa. Jähmepisteen suhteen syntyvät ongelmat liittyvät tavallisesti raskasöljyjen, kuten voiteluöljyjen varastointiin ja käyttöön, mutta viimeaikainen lisääntynyt tislepolttoöljyjen käyttö on tuonut esiin samanlaisia ongelmia myös näillä kevyemmällä, juoksevammilla aineilla. Jähmepisteongelmat syntyvät kiinteiden tai puolikiinteiden vahamaisten hiukkasten muodostumisesta öljykoostumukseen. Polttoöljyjen tai dieselöljyjen varastoinnissa voivat lämpötilat esimerkiksi talvikuukausina laskea aina -25 - -35°C :seen asti. Alhaiset lämpötilat aiheuttavat usein vahan kiteytymistä ja kiinteytymistä polttoöljytisleaseen. Lämmitysöljyjen jakelu pumppaamalla tai juoksuttamalla tulee vaikeaksi tai mahdottomaksi lämpötilojen ollessa öljyn jähmepisteen tienoilla tai sen alapuolella. Lisäksi tällaisessa lämpötilassa öljyn virtaus suodattimien läpi ei ole mahdollista ja tuloksena on käyttölaitteiston vaurioituminen.

Näitä vaikeuksia on parannettu joissakin tapauksissa käyttämällä polttoöljyinä kevyempiä jakeita, ts. alentamalla maksimitislauslämpötilaa, jossa tislause jäähdytetään. On myös ehdotettu, että tislepolttoöljyistä poistettaisiin vaha esimerkiksi urea-vahanpoistolla. Nämä parannuskeinot ovat

kuitenkin, erikseen tai yhdistettyinä, taloudellisista syistä mahdottomia. Toisin sanoen loppupisteiden uudelleenasetus aiheuttaa häviöitä tislepolttoaineiden arvokkaissa seosaineissa, ja vahanpoistotoimenpiteet ovat kalliita.

5 Toinen tapa lähestyä ongelmaa on ollut sellaisen jähmepisteen alentajan etsiminen, joka alentaa tislepolttoöljyn jähmepistettä. Valitettavasti jähmepisteen alentajat, jotka normaalisti ovat tehokkaista voiteluöljyissä ja muissa ras-

10 kasöljyissä, ovat yleensä tehottomia tislepolttoöljyssä. Tällaiset jähmepisteen alentajat ovat myös monissa tapauksissa tehottomia dispergoimaan tai suspensoimaan polttoöljyyn muodostuvat vahakiteet, ja usein ne kulkeutuvat muiden lisä-

15 aineiden mukana varastosäiliön pohjalle vahakiteiden kanssa. Tämä jälkimmäinen haitta koskee erityisesti etyleenivinyyli-asetaatin kopolymeereja erilaisissa olosuhteissa.

Etyleeniä sisältäviä kopolymeerilisäaineita, jotka on tarkoitettu käytettäväksi jähmepisteen alentajina polttoöljyissä, on kuvattu US-patenteissa 3 037 850, 3 048 479, 3 069 245, 3 093 623, 3 126 364, 3 131 168, 3 159 608, 20 3 254 063, 3 309 181, 3 341 309, 3 388 977, 3 449 251, 3 565 947 ja 3 627 838.

Lisäaineyhdistelmiä, joihin kuuluu etyleenikopolymeereja, joita voidaan käyttää jähmepisteen alentajina ja/tai vahasuspensio- tai -dispersioaineina polttoöljyissä, on kuvattu US-patentissa 3 638 349, 3 642 459, 3 658 493, 3 660 058, 25 3 790 359, 3 955 940, 3 961 916, 3 981 850, 4 087 255, 4 147 520, 4 175 926, 4 211 543, 4 230 811 ja 4 261 703.

Hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyliasylointiaineet, joissa on ainakin 30 alifaattista hiiliatomiä substituentissa, ovat tunnettuja. Tällaisten karboksyylisten asylointi-

30 aineiden käyttöä lisäaineina tavallisesti nestemäisissä polttoaineissa ja voiteluaineissa on käsitelty US-patenteissa 3 288 714 ja 3 346 354. Näitä asylointiaineita voidaan käyttää myös välituotteina lisäaineiden valmistamiseksi käytettäväksi tavallisesti nestemäisissä polttoaineissa ja voitelu-

35

öljyissä, kuten US-patenteissa 2 892 786, 3 087 936, 3 163 603,
 3 172 892, 3 189 544, 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587,
 3 235 503, 3 272 746, 3 306 907, 3 306 908, 3 331 776,
 3 342 542, 3 346 354, 3 374 174, 3 379 515, 3 381 022,
 5 3 413 104, 3 450 715, 3 454 607, 3 455 728, 3 476 686,
 3 513 095, 3 523 768, 3 630 904, 3 632 511, 3 697 428,
 3 755 169, 3 804 763, 3 836 470, 3 862 981, 3 936 480,
 3 948 909, 3 950 341 sekä FR-patentissa 2 223 415 on kuvattu.
 Tällaisten substituoitujen karboksyylihappoasylointiaineiden
 10 valmistaminen on tunnettua. Tällaiset asylointiaineet valmis-
 tetaan tyypillisesti antamalla yhden tai useamman olefiini-
 polymeerin, jotka sisältävät keskimäärin esimerkiksi noin 30
 noin 300 alifaattista hiiliatomia, reagoida yhden tai useam-
 man tyydyttämättömän karboksyylihappoasylointiaineen kanssa.
 15 Kloorin käyttöä tällaisten asylointiaineiden valmistuksessa
 on ehdotettu keinona parantaa olefiinipolymeerien ja tyydyt-
 tämättömien karboksyylihappoasylointiaineiden reaktion muu-
 tosastetta. Menetelmiä substituoitujen karboksyylihappoasy-
 lointiaineiden valmistamiseksi tällä menetelmällä on käsitel-
 20 ty US-patenteissa 3 215 707, 3 219 666, 3 231 587, 3 787 374
 ja 3 912 764.

Tällaisten substituoitujen karboksyylisten asylointi-
 aineiden reaktioita amiinien ja/tai alkoholien kanssa lisä-
 aineiden muodostamiseksi käytettäväksi polttoaineissa ja/tai
 25 voiteluaineissa on kuvattu US-patenteissa 3 219 666, 3 252 908,
 3 255 108, 3 269 946, 3 311 561, 3 364 001, 3 378 494,
 3 502 677, 3 658 707, 3 687 644, 3 708 522, 4 097 389,
 4 225 447, 4 230 588 ja Re. 27 582.

Vaikka monia jähmepisteen alentaja/vahasuspensiolisä-
 30 ainekoostumuksia on ehdotettu, tehdään samanaikaisesti jat-
 kuvasti yrityksiä uusien lisäaineiden tai lisäainekoostumus-
 ten löytämiseksi, jotka olisivat taloudellisempia ja tehok-
 kaampi kuin alalla tunnetut lisäaineet ja lisäainekoostumuk-
 set.

35 Tämän keksinnön mukaisesti on aikaansaatu lisäaineyh-

distelmiä, jotka lisättynä polttoöljykoostumuksiin parantavat tällaisten koostumusten kylmävirtausominaisuuksia alentamalla tällaisten koostumusten jähmepistettä ja suspensioimalla ja/ tai dispergoimalla vahakiteitä, jotka muodostuvat tällaisten polttoöljykoostumusten kylmetessä. Tällaisten yhdistelmien jähmepisteen alentamiskomponentin, kuten myös polttoöljyn muiden lisäaineiden dispergoituminen paranee myös, ts. tällaisen alentamisaineen ja muiden lisäaineiden pyrkimys laskeutua varastosäiliön pohjalle vähenee suuresti.

10 Yleisesti määriteltynä tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada koostumus, joka käsittää

(A) ensimmäisen komponentin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää

(i) öljyliukoisen etyleenirunkoisen polymeerin, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella noin 500 - noin 50 000;

(ii) hydrokarbyylisubstituoidun fenolin, jonka kaava on



20 missä R* on hydrokarbyyliryhmä, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää noin 8 - noin 30 hiiliatomin hydrokarbyyliryhmiä, ja ainakin 30 hiiliatomin polymeerejä, Ar on aromaattinen osa, jossa on 0-4 mahdollista substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, joka käsittää alemman alkyylin, alemman alkoksyylin, nitron, halon tai kahden tai useamman sanotuista mahdollisista substituentteita yhdistelmät, ja a ja b ovat kumpikin itsenäisesti kokonaisluku, joka on 1:stä aina 5:een kertaa aromaattisten ydinten lukumäärä, jotka ovat läsnä Ar:ssa, edellyttäen, että a:n ja b:n summa ei ylitä Ar:n tyydyttämättömiä valensseja;

(iii) (i):n ja (ii):n seokset; ja

(B) toisena komponenttina hydrokarbyylisubstituoidun karboksyyllisen asylointiaineen (B) (I) reaktiotuotteen yhden tai useamman amiinin, yhden tai useamman alkoholin, tai yhden tai useamman amiinin ja/tai yhden tai useamman alkoholin

seoksen (B) (II) kanssa, (B) (I):n hydrokarbyylisubstituentin ollessa valittu ryhmästä, joka käsittää

(i') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinin;

5 (ii') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinin seokset yhden tai useamman ainakin 30 hiiliatomin olefiinipolymeerin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien polymeerit tai tällaisten polymeerien klooratut tai bromianalogit, kanssa;

10 ja

(iii') yhden tai useamman ainakin 30 hiiliatomin olefiinipolymeerin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää

(a) noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien polymeerit;

15 (b) 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien sekapolymeerit noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien kanssa;

(c) yhden tai useamman 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien seoksen noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien kanssa; ja

20 (d) (a):n, (b):n tai (c):n klooratut tai bromianalogit.

Tämän keksinnön mukaisesti on myös aikaansaatu polttoöljykoostumukset ja lisäainekonsentraatit, joihin sisältyy edellisiä lisäaineyhdistelmiä.

25 Tässä käytettynä termi "hydrokarbyyli" (ja vastaavat termit, kuten hydrokarbyloksi, hydrokarbyylimerkapto jne.) sisältää olennaisesti hydrokarbyyliryhmät (esimerkiksi olennaisesti hydrokarbyloksi, olennaisesti hydrokarbyylimerkapto jne.) sekä puhtaasti hydrokarbyyliryhmät. Näiden ryhmien kuvaus olennaisesti hydrokarbyyliksi tarkoittaa, etteivät ne sisällä mitään ei-hydrokarbyylisubstituentteja tai ei-hiiliatomeja, jotka olennaisesti vaikuttavat tällaisten ryhmien hydrokarbyyliluoteeseen tai ominaisuuksiin liittyen niiden tässä kuvattuun käyttöön. Esimerkiksi tämän keksinnön puitteissa puhtaasti hydrokarbyyli C_{40} alkyyliiryhmät ovat ominaisuuksiltaan olennaisesti samanlaisia niiden käyttöön nähden

35 tässä keksinnössä, ja ovat siten hydrokarbyylejä.

Ei-rajoittavia esimerkkejä substituenteista, jotka eivät merkittävästi muuta tämän keksinnön hydrokarbyyliryhmien yleisluontoista hydrokarbyyliluonnetta tai ominaisuuksia, ovat seuraavat:

5 Eetteriryhmät (erityisesti hydrokarbyloksi, kuten fenoksi, bentsyloksi, metoksi, n-butoksi, jne., ja varsinkin alkoksiryhmät aina kymmeneen hiiliatomiin asti).

Oksoryhmät (esim. -O- sidokset päähiiliketjussa).

Nitroryhmät.

10 Tioeetteriryhmät (erityisesti C₁₋₁₀-alkyyli tioeetteri).

Tiaryhmät (esim. -S- sidokset päähiiliketjussa).

Karbohydrokarbyloksiryhmät (esim. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-hydrokarbyyli}$)

Sulfonyyliryhmät (esim. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-S-hydrokarbyyli}$)

Sulfinyyliryhmät (esim. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-S-hydrokarbyyli}$)

15 Tämä luettelo on tarkoitettu pelkästään havainnollistamiseksi eikä se ole täydellinen, ja tietyn substituenttiluokan puuttumisen ei ole tarkoitettu vaativan sen poissulkemista. Yleensä jos tällaisia substituentteja on läsnä, niitä ei ole enempää kuin kaksi kutakin kymmentä hiiliatomia kohti
20 olennaisesti hydrokarbyyliryhmässä ja mielellään ei enempää kuin yksi kutakin kymmentä hiiliatomia kohti, koska tämä substituenttimäärä tavallisesti ei olennaisesti vaikuta ryhmän hydrokarbyyliluoteeseen ja ominaisuuksiin. Kuitenkaan hydrokarbyyliryhmissä ei tavallisesti ole ei-hiilivetyryhmiä ta-
25 loudellisista syistä johtuen; ts. ne ovat puhtaasti hydrokarbyyliryhmiä käsittäen vain hiili- ja vetyatomeja.

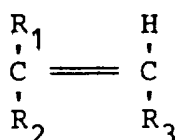
Tässä selityksessä ja vaatimuksissa käytettynä termi "alempi", kun sitä käytetään liittyen sellaisiin termeihin kuten alkyyli, alkenyyli, alkoksi jne., on tarkoitettu kuvaamaan sellaisia radikaaleja, jotka sisältävät hiiliatomeja kokonaismäärältään seitsemään asti.

30 Komponentti (A) (i):

Komponentit (A) (i) ovat yhden tai useamman etyleenises-

ti tyydyttämättömän monomeerin homopolymeerejä tai sekapoly-
meerejä, ja niiden numerokeskimääräinen molekyylipaino on
alueella noin 500-50 000, suositeltavasti noin 500-10 000 ja
suositeltavammin noin 1000-6000. Erityisen edullisessa suori-
5 tusmuodossa keskimääräinen molekyylipaino on alueella noin
1500-3000, suoriteltavasti 2000-2500.

Tyydyttämättömiin monomeereihin kuuluvat tyydyttämättö-
mät mono- ja diesterit, yleiseltä kaavaltaan:



missä R_1 on vety tai C_1-C_6 -hydrokarbyyli, suositeltavasti al-
10 kyyli, kuten metyyli; R_2 on $-OOCR_4-$ tai $-COOR_4-$ ryhmä, missä
 R_4 on vety tai C_1-C_{30} , suositeltavasti C_1-C_{16} ja suositelta-
vammin C_1-C_4 , suora- tai haaraketjuinen alkyyliryhmä; ja R_3
on vety tai $-COOR_4$. Monomeeriin, kun R_1 ja R_3 ovat vety ja R_2
on $-OOCR_4$, kuuluvat C_2-C_{17} -monokarboksyylihappojen vinyylial-
15 koholiesterit, suositeltavasti C_2-C_5 -monokarboksyylihappojen.
Esimerkkejä tällaisista estereistä ovat vinyliasettaatti, vi-
nyyli-isobutyraatti, vinyylilauraatti, vinyylimyristaatti,
vinyylipalmitaatti jne. Kun R_2 on $-COOR_4$, tällaisiin esterei-
hin kuuluvat metyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, lauryy-
20 liakrylaatti, alfametyyliakryylihapon palmityylialkoholieste-
ri, metakryylihapon C_{13} -oksoalkoholiesterit, behenyliakry-
laatti, behenylietakrylaatti, trikosenyyliaakrylaatti jne.
Esimerkkejä monomeereistä, joissa R_1 on vety ja R_2 ja R_3 ovat
- $COOR_4$ -ryhmiä, ovat tyydyttämättömien dikarboksyylihappojen
25 mono- ja diesterit, kuten mono- C_{13} -oksofumaraatti, di- C_{13} -ok-
sofumaraatti, di-isopropyylimaleaatti, dilauryylifumaraatti,
etyylimetyylifumaraatti, dieikosyylifumaraatti, laurylihek-
syylifumaraatti, didokosyylifumaraatti, dieikosyylimaleaatti,
didokosyylisitrakonaatti, monodokosyylimaleaatti, dieikosyy-
30 lisitrakonaatti, di(trikosyyli)fumaraatti, dipentakosyylisit-
rakonaatti, jne.

Suosittelussa suoritusmuodossa yksi tai useampia edel-

lisistä mono- tai diestereistä kopolymeroidaan etyleenillä. Näissä kopolymeereissä on yleensä noin 3-40, suositeltavasti 3-20 moolia etyleeniä tällais(t)en esteri(e)n moolia kohti. Erityisen edullisessa suoritusmuodossa etyleenin ja vinyyli-
5 asetaatin öljyliukoisten kopolymeerien lukukeskimääräinen molekyyli-
paino on alueella noin 1000-6000, suositeltavasti 1500-3000 ja suositeltavammin 2000-2500. Näiden etyleeni/vinyyli-
10 asetaattikopolymeerien vinyyliasetattipitoisuus on noin 20-50 painoprosenttia, suositeltavasti noin 30-40 painoprosenttia. Näissä kopolymeereissä on noin 2-10, suositeltavasti 3-6 ja suositeltavammin noin 5 metyyli-
15 päättesivuhaaraa 100 metyleeniryhmää kohti.

Toisessa suositellussa suoritusmuodossa käytetään vinyyli-
liasetaatia ja dialkyyli-
15 asetaatin ja dialkyyli-
fumaraatin kopolymeerejä suurinpiirtein yhtä suurina molaariosuuksina, ja akryyliesterien tai metakryyliesterien polymeerejä tai kopolymeerejä. Fumaraatin ja akryyli- ja metakryyliesterin valmistukseen käytetyt alkoholit ovat tavallisesti monohydriisiä tyydytetyjä suorakettuisia primäärisiä alifaattisia alkoholeja, joissa on noin 4
20 - noin 30 hiiliatomia.

Polymeroinnit, joissa on mukana etyleeniä, voidaan yleensä suorittaa seuraavasti: Ruostumattomasta teräksestä valmistettuun sekoittajalla varustettuun paineastiaan lisätään liuot-
25 tin ja osa tyydyttämättömästä esteristä, esim. 0-50, suositeltavasti 10-30 p-%, erässä käytetystä tyydyttämättömän esterin kokonaismäärästä. Paineastian lämpötila nostetaan sitten haluttuun reaktiolämpötilaan ja paineistetaan haluttuun paineeseen etyleenillä. Katalyytti, suositeltavasti liuottimeen liuotettuna, jotta se voidaan pumpata, ja tyydyttämättömän esterin
30 lisämäärät lisätään astiaan jatkuvasti, tai ainakin jaksottain, reaktioajan kuluessa, mikä jatkuva lisäys antaa homogeenisemmän kopolymerituotteen siihen verrattuna, että kaikki tyydyttämätön esteri lisättäisiin reaktion alussa. Koska
35 polymeraatioreaktio kuluttaa etyleeniä, tuodaan reaktioajan kuluessa myös lisäetyleeniä paineensäätölaitteiston kautta halutun reaktiopaineen pitämiseksi suhteellisen vakiona koko ajan. Reaktion päätyttyä paineastian nestefaasi tislataan

liuottimen ja muiden reaktioseoksen haihtuvien ainesosien poistamiseksi, jolloin jäännökseksi jää polymeeri.

Tavallisesti jos kopolymeeriä tuotetaan 100 paino-osaa, käytetään noin 100-600 paino-osaa liuotinta ja noin 1-20 paino-osaa katalysaattoria.

Liuotin voi olla jokin olennaisesti ei-reaktiivinen orgaaninen liuotin nestefaasireaktion aikaansaamiseksi, joka ei häiritse katalysaattoria tai muuten osallistu reaktioon. Esimerkkejä liuottimista, joita voidaan käyttää, ovat C_5-C_{10} -hiilivedyt, jotka voivat olla aromaattisia, kuten bentseeni, tolueeni jne.; alifaattisia, kuten n-heptaani, n-heksaani, n-oktaani, iso-oktaani jne.; sykloalifaattisia, kuten sykloheksaani, syklopentaani jne. Myös voidaan käyttää erilaisia polaarisia liuottimia, kuten hydrokarbyyliestereitä, eettereitä ja 4-10 hiiliatomin ketoneita, kuten etyyliasetaattia, metyylibutyraattia, asetonia, dioksaania jne. Vaikkakin mitä tahansa edellisistä liuottimista tai niiden seoksista voidaan käyttää, aromaattiset liuottimet ovat yleisesti ottaen vähemmän suositeltavia, koska ne pyrkivät antamaan matalammat saannot polymeeriä katalysaattorimäärää kohti kuin muut liuottimet. Erityisen suositeltava liuotin on sykloheksaani.

Reaktiossa käytettävä lämpötila on alueella $70-130^{\circ}C$, suoriteltavasti $80-125^{\circ}C$.

Suositteluja vapaaradikaalikatalysaattoreja ovat sellaiset, jotka hajoavat melko nopeasti aikaisemmin mainituissa reaktiolämpötiloissa, esimerkiksi sellaiset, joiden puoliintumisaika on suositeltavasti $130^{\circ}C$:ssa noin tunti tai vähemmän. Näihin kuuluvat yleensä C_2-C_{18} -asyyliperoksidit, haaraantuneet tai haaraantumattomat karboksyylihapot, kuten diasetyyliperoksidi (puoliintumisaika 1,1 h $85^{\circ}C$:ssa), dipropionyyliiperoksidi (puoliintumisaika 0,7 h $85^{\circ}C$:ssa), dipelargonyyliiperoksidi (puoliintumisaika 0,25 h $80^{\circ}C$:ssa), dilauroyyliiperoksidi (puoliintumisaika 0,1 h $100^{\circ}C$:ssa) jne. Alemmat peroksidit, kuten diasetyyli- ja dipropionyyliiperoksidi ovat vähemmän suositeltavia, koska ne ovat häiriöherkkiä, ja sen tähden korkeammat peroksidit, kuten dilauroyyliiperoksidi ovat erityisen suositeltavia. Keksinnön puoliintumisajaltaan ly-

hyisiin katalysaattoreihin kuuluu myös erilaisia atsovapaa-
radikaali-initiaattoreita, kuten atsodi-isobutyronitriili
(puoliintumisaika 0,12 h 100°C:ssa), atsibis-2-metyylihepto-
nitriili ja atsobis-2-metyyli-valeronitriili.

5 Käytetyt paineet voivat olla alueella 35-2000 bar(y)
(500-30000 psig). Kuitenkin vinyyliestereillä, kuten vinyyli-
asetaatilla riittävät yleensä suhteellisen kohtuulliset noin
50-200 bar(y) (700-3000 psig) paineet. Kun kyseessä ovat es-
terit, joiden suhteellinen reaktiivisuus etyleeniin nähden
10 on pienempi, kuten metyyliakrylaatilla, on jonkin verran
korkeampien paineiden, kuten 200-700 bar (3000-10000 psi),
havaittu antavan parempia tuloksia kuin alempien paineiden.
Paineen tulisi yleensä olla ainakin riittävä pitämään neste-
faasiväliaineen reaktiotilassa ja pitämään halutun etyleeni-
15 konsentraation liuotinliuoksessa.

Reaktioaika riippuu ja suhteutetaan reaktiolämpötilaan,
katalysaattorin valintaan ja käytettyyn paineeseen. Yleensä
kuitenkin $\frac{1}{2}$ -10, tavallisesti 2-5 tuntia riittää haluttuun reak-
tioon.

20 Mitä tahansa tässä esitettyjen estereiden kahden tai
useamman polymeerin seosta voidaan käyttää. Nämä seokset voi-
vat olla tällaisten polymeerien yksinkertaisia seoksia, tai
ne voivat olla kopolymeerejä, jotka voidaan valmistaa polyme-
roimalla kahden tai useamman monomeeriesterin seos. Sekoitet-
25 tuja estereitä, jotka on johdettu yksittäisten tai seoshappo-
jen reaktiosta alkoholien seoksen kanssa, voidaan myös käyttää.

Esteripolymeerit valmistetaan yleensä polymeroimalla
esterin liuos hiilivetyliuottimessa, kuten heptaanissa, bent-
seenissä, sykloheksaanissa tai valkoöljyssä 60-250°C:sen läm-
30 pötilassa refluksiliuottimen tai inertin kaasun, kuten typen
tai hiilidioksidin vaipassa hapen poissulkemiseksi. Polyme-
roitumista edistetään suositeltavasti peroksidi- tai atsova-
paaradikaali-initiaattorilla, kuten bentsoyyliperoksidilla.

Tyydyttämätön karboksyylihapoesteri voidaan kopolyme-
35 roida olefiinilla. Jos käytetään dikarboksyylihapoanhydridiä,
kuten maleiininanhydridiä, se voidaan polymeroida olefiinilla
ja sitten esteröidä alkoholilla. Etyleenisesti tyydyttämättö-

män karboksyylihapon tai sen johdannaisen voidaan antaa reagoida alfaolefiinin, esim. C_8-C_{32} , suositeltavasti $C_{10}-C_{26}$ ja suositeltavammin $C_{10}-C_{18}$ olefiinin kanssa sekoittamalla olefiini ja happo, esim. maleiiniahydridi, tavallisesti yhtä suurina moolimäärinä, ja lämmittämällä vähintään noin $80^\circ C$:sen lämpötilaan, suositeltavasti ainakin $125^\circ C$:seen, vapaa-
 5 radikaalipolymeroinnin edistäjän, kuten bentsoyyliperoksidin tai t-butyylhydroperoksidin tai di-t-butyyliperoksidin läsnäollessa. Muita esimerkkejä kopolymeereistä ovat maleiini-
 10 anhydridin ja styreenin tai krakattujen vahaolefiinien väliset, jotka kopolymeerit sitten tavallisesti esteröidään täydellisesti alkoholilla, ja myös muut edelliset spesifiset esimerkit olefiiniesteripolymeereistä.

Hydrokarbyylisubstituoitu fenoli (A)(ii):

15 Vaikka komponentin (A)(ii) kuvauksessa käytetään tässä termiä "fenoli", on ymmärrettävä ettei tämä termi ole tarkoitettu rajoittamaan komponentin (A)(ii) fenoliryhmän aromaattista osaa bentseeniksi. Siten on ymmärrettävä, että komponentin (A)(ii) aromaattinen osa, jotka edustaa "Ar" kaavassa I,
 20 voi olla yksittäinen aromaattinen ydin, kuten bentseeniydin, pyridiiniydin, tiofeeniydin, 1,2,3,4-tetrahydronaftaleeniydin jne., tai polynukleaarinen aromaattinen ryhmä. Tällaiset polynukleaariset ryhmät voivat tyypiltään olla fuusioituneita, ts, missä ainakin yksi aromaattinen ydin on fuusioitunut kah-
 25 dessa pisteessä toiseen ytimeen, kuten naftaleenissa, antraseenissa, atsanaftaleenissa jne. Tällaiset polynukleaariset ryhmät voivat vaihtoehtoisesti olla kytkettyä tyyppiä, jossa ainakin kaksi ydintä (joko mono- tai polynukleaarista) on sil-
 30 tasidoksilla kytketty toisiinsa. Tällaiset siltasidokset voidaan valita ryhmästä, joka käsittää yksinkertaiset hiili-hiilidokset, eetterisidokset, ketosidokset, sulfididokset, 2-6 rikkiatomin polysulfididokset, sulfinyylidokset, sulfonyylidokset, metyleenisidokset, alkyleenisidokset, di-
 (alempialkyyli)-metyleenisidokset, alempialkyleenieetterisidokset, alkyleeniketosidokset, alempialkyleenirikkisidokset,
 35 2-6 hiiliatomin alempialkyleenipolysulfididokset, aminosidokset, polyaminosidokset ja tällaisten divalenttisten silta-

sidosten yhdistelmät. Tietyissä tapauksissa voi Ar:ssä olla läsnä useampia kuin yksi siltasidos aromaattisten ydinten välillä. Esimerkiksi fluoreeniytimessä on kaksi bentseeniydintä sidottu sekä metyleenisidoksella että kovalenttisella sidoksella. Tällaisen ytimen voidaan katsoa sisältävän 3 ydintä, mutta vain kaksi niistä on aromaattista. Normaalisti Ar kuitenkin sisältää vain hiiliatomeja aromaattisessa ytimessä per se (ja lisäksi mahdollisesti läsnäolevan alempialkyyli- tai alkoksisubstituentin).

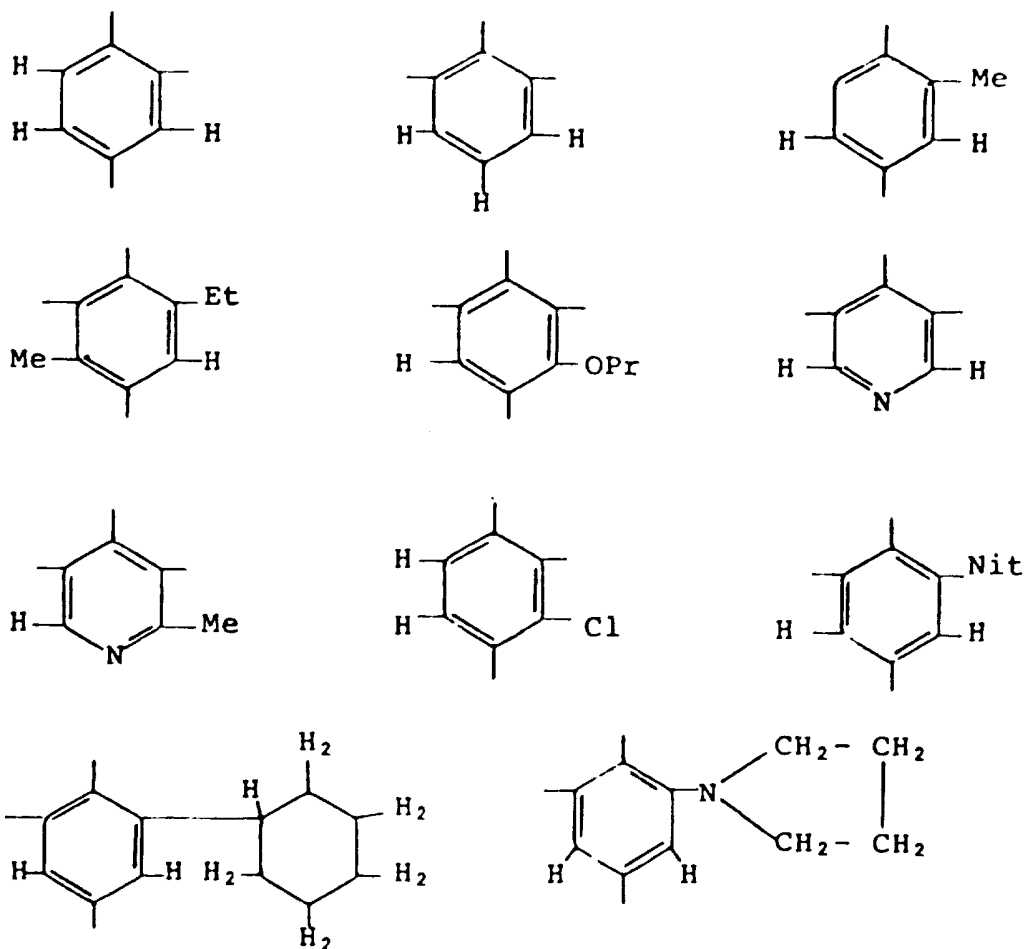
10 Aromaattisten ydinten lukumäärä Ar:ssä, olivatpa ne sitten fuusioitu, sidottu tai kumpaakin, voi vaikuttaa osaltaan määrättäessä kokonaislukujen a ja b arvoja kaavassa I. Kun Ar esimerkiksi sisältää yksinkertaisen aromaattisen ytimen, voivat a ja b itsenäisesti olla 1-5. Kun Ar sisältää
15 kaksi aromaattista ydintä, a ja b voivat kumpikin olla kokonaisluku 1-10. Kolmeytimisessä Ar-ryhmässä a ja b voivat kumpikin olla kokonaislukuja 1-15. a:n ja b:n arvoja rajoittaa luonnollisesti se tosiasia, että niiden summa ei voi ylittää Ar:n tyydyttämättömien valenssien kokonaismäärää.

20 Yksirenkaiselle aromaattiselle ytimellä, joka voi olla Ar-osuutena, voidaan esittää yleinen kaava

$$\text{ar}(Q)_m$$

jossa ar tarkoittaa yksirenkaista aromaattista ydintä (esim. bentseeniä), jossa on 4-10 hiiltä, kukin Q itsenäisesti edustaa alempialkyyli-ryhmää, alempialkoksi-ryhmää, nitro-ryhmää tai halogeeniatomia, ja m on 0-4. Halogeeniatomeihin kuuluvat fluori-, kloori-, bromi- ja jodiatomit: tavallisesti halogeeniatomit ovat fluori- ja klooriatomeja.

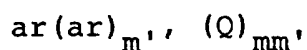
30 Spesifisiä esimerkkejä yksirenkaisista Ar-ryhmistä ovat seuraavat:



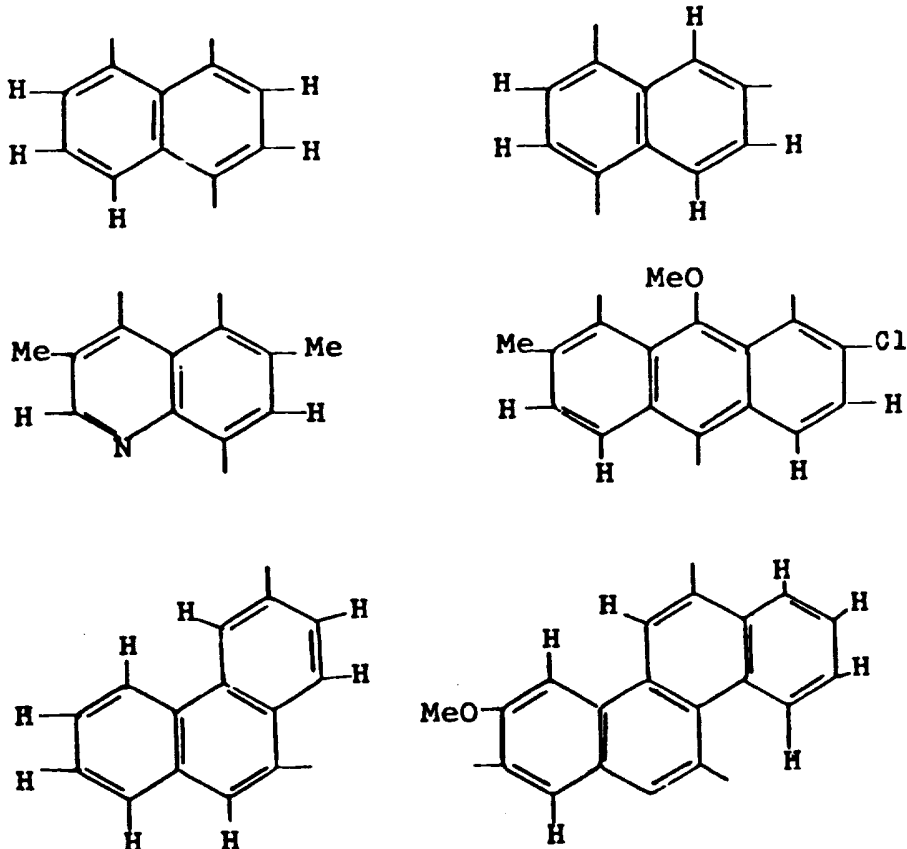
jne.

joissa Me on metyyli, Et on etyyli, Pr on n-propyyli ja Nit on nitro.

Kun Ar on polynukleaarinen aromaattinen fuusioitunut
5 rengasryhmä, sitä voidaan esittää yleisellä kaavalla

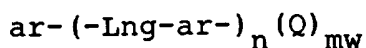


jossa ar, Q ja m tarkoittavat samaa kuin edellä, m' on 1-4 ja tarkoittaa fuusioivaa sidosparia, joka fuusioi kaksi rengasta, niin että kaksi hiiliatomia kuuluu kumpaankin vierekkäisistä
10 renkaista. Spesifisiä esimerkkejä fuusiorenkaista aromaattisista ryhmistä Ar ovat:



jne.

Kun aromaattinen osa Ar on sidottu polynukleaarinen aromaattinen ryhmä, sitä voidaan esittää yleisellä kaavalla



- 5 jossa w on kokonaisluku 1 - noin 20, suositeltavasti 1 - noin 8, suositeltavammin 1, 2 tai 3, ar tarkoittaa samaa kuin edellä edellyttäen että ar-ryhmien kokonaismäärässä on ainakin 2 tyydyttämätöntä (ts. vapaata) valenssai, Q ja m ovat kuten
- 10 edellä määritelty, ja kukin Lng on siltasidos, joka itsenäisesti on valittu ryhmästä, joka käsittää yksinkertaiset hiili-hiilisidokset, eetterisidokset (esim. -O-), ketosidokset

- (esim. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$), sulfidisidokset (esim. -S-), 2-6 rikkiatomin polysulfidisidokset (esim. $\text{-S}_2\text{-}_6\text{-}$), sulfinyylisidokset (esim. -S(O)-), sulfonyylisidokset (esim. $\text{-S(O)}_2\text{-}$), alempialkyleenisidokset (esim. $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, -CH-CH- , jne.), di(alempialkyyli)-metyleenisidokset (esim. $\text{CR}^{\text{O}}_2\text{-}$), alempialkyleenieetterisidokset (esim. $\text{-CH}_2\text{O-}$, $\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$,

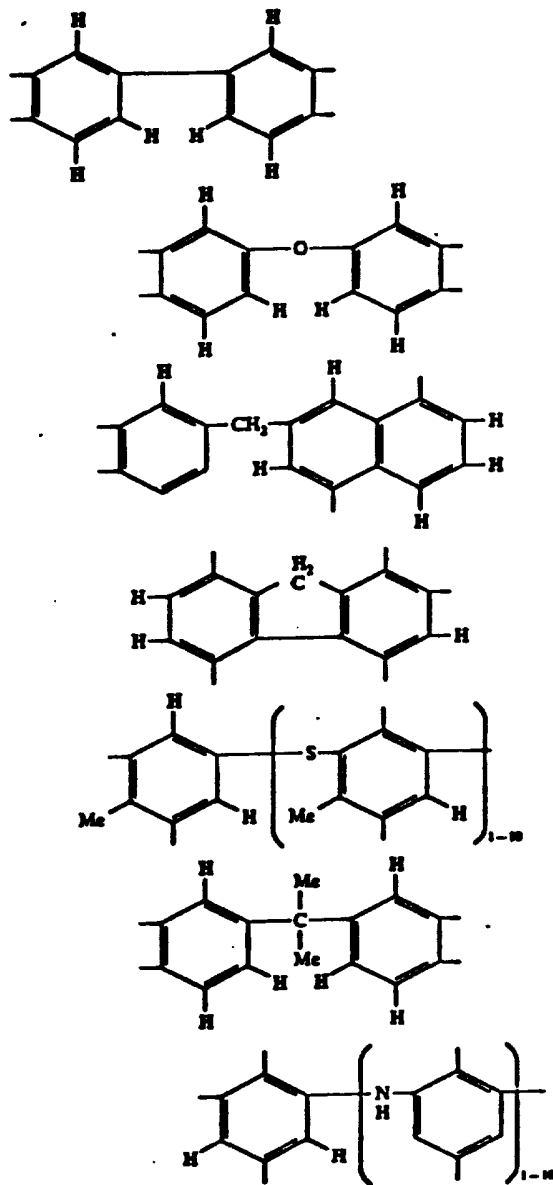
-CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CHOCH₂CH-, -CH₂CHOCHCH₂-, jne.), alempi-

alkyleenisulfididisidokset (esim. jossa yksi tai useampi -O-
alempialkyleenieetterisidoksissa on korvattu -S-atomilla),
alempialkyleenipolysulfididisidokset (esim. missä yksi tai useam-
5 pi -O- on korvattu -S₂₋₆-ryhmällä). aminosidokset (esim. -N-,
H

-N-, -CH₂N-, -CH₂NCH₂-, alk-N-, jossa alk on alempi alkylee-
R^o

ni, jne.), polyaminosidokset (esim. -N(alkN)₁₋₁₀, jossa tyy-
dyttämättömät vapaat N valenssit sisältävät H-atomeja tai R^o-
ryhmiä), ja tällaisten siltasidosten yhdistelmät (kunkin R^o:n
10 ollessa alempi alkyyli-ryhmä). On myös mahdollista korvata yk-
si tai useampia ar-ryhmiä edellisessä sidotussa ar-osassa
fuusioiduilla ytimillä, kuten ar † ar †_m,.

Spesifisiä esimerkkejä sidotuista ryhmistä ovat:



Tavallisesti kaikki nämä Ar-osuudet ovat substituomat-
tomia lukuunottamatta R* ja -O-ryhmiä (ja siltaryhmiä).

Hinta-, saatavuus-, käyttökelpoisuus- jne. tekijöistä
johtuen Ar-osa on tavallisesti bentseeniydin, alempialkylee-
5 nisillastettu bentseeniydin tai naftaleenydin.

Tämän keksinnön fenolit sisältävät suoraan aromaatti-
seen osaan Ar sidottuna ainakin yhden R*-ryhmän, joka on olen-
naisesti tyydytetty monovalenttinen hiilivetytöyhjainen, aina-
kin noin 30 alifaattisen hiiliatomin polymeeri tai noin 8 -
10 noin 30 hiiliatomin mono-olefiini. Polymeerillä voi olla kes-
kimäärin alifaattisia hiiliatomeja aina 750:neen asti. Taval-

lisesti siinä on hiiliatomeja keskimäärin aina noin 400:aan asti. Joissain tapauksissa polymeerin minimikeskimäärä on noin 50 hiiliatomia. Tällaisia R*-ryhmiä voi olla läsnä useampia kuin yksi, mutta tavallisesti aromaattisessa osassa Ar ei
5 kutakin aromaattista ydintä kohti ole useampia kuin 2 tai 3 tällaista ryhmää. Läsnaolevien R*-ryhmien kokonaismäärä on kaavassa I ilmaistu "a":n arvolla.

Polymeroidut R*-ryhmät valmistetaan yleensä mono- ja diolefiinien, joissa on 2-10 hiiliatomia, kuten etyleenin,
10 propyleenin, buteeni-1:n, isobuteenin, butadieenin, isopreenin, 1-hekseenin, 1-okseenin, jne. homo- tai sekapolymeereistä (esim. kopolymeereista, terpolymeereista). Tyypillisesti nämä olefiinit ovat 1-mono-olefiineja. Polymeroidut ryhmät voidaan myös johtaa tällaisten homo- tai sekapolymeerien ha-
15 logenoiduista (esim. klooratuista tai bromatuista) analogeista. Polymeerit voidaan kuitenkin valmistaa myös muista lähteistä, kuten monomeerisista suurimolekyyli-painoisista alkeeneista (esim. 1-tetrakonteeni) ja niiden klooratuista ja hydroklooratuista analogeista, alifaattisista maaöljyfraktioista,
20 erityisesti parafiinivahoista ja niiden krakatuista ja klooratuista ja hydroklooratuista analogeista, valkoöljyistä, synteettisistä alkeeneista, kuten sellaisista, jotka valmistetaan Ziegler-Natta-prosessilla (esim. poly(etyleeni)rasvat) ja muista alan ammattimiehen tuntemista lähteistä. Polymeroi-
25 tujen R*-ryhmien mahdollista tyydyttämättömyyttä voidaan vähentää tai se voidaan poistaa hydraamalla alalla tunnetuilla menettelytavoilla ennen jäljempänä kuvattavaa nitrausvaihetta.

Polymeroidut R*-ryhmät ovat olennaisesti tyydytetyttä, so. ne sisältävät korkeintaan yhden tyydyttämättömän hiili-
30 hiili-sidoksen kutakin kymmentä yksinkertaista hiili-hiili-sidosta kohti. Tavallisesti ne sisältävät korkeintaan yhden ei-aromaattisen tyydyttämättömän hiili-hiili-sidoksen kutakin 50 läsnäolevaa hiili-hiili-sidosta kohti.

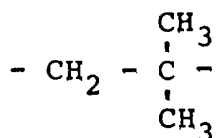
Polymeroidut R*-ryhmät ovat myös olennaisesti alifaattisia luonteeltaan, so. ne sisältävät korkeintaan yhden ei-
35 alifaattisen osaryhmän (sykloalkyyli, sykloalkenyli tai aromaattinen), jossa on kuusi tai vähemmän hiiliatomia jokaista

kymmentä R*-ryhmän hiiliatomia kohti. Tavallisesti nämä R*-ryhmät sisältävät kuitenkin korkeintaan yhden tällaisen ei-alifaattisen ryhmän jokaista 50 hiiliatomia kohti, ja usein ne eivät sisällä lainkaan tällaista ei-alifaattista ryhmää; ts. tyypilliset R*-ryhmät ovat puhtaasti alifaattisia. Nämä puhtaasti alifaattiset R*-ryhmät ovat tyypillisesti alkyylitai alkenyyliryhmiä.

Spesifisiä esimerkkejä olennaisesti tyydytetyistä hiilivetyypohjaisista R*-ryhmistä ovat seuraavat:

- 10 tetrakontanyyliryhmä,
 henpentakontanyyliryhmä,
 keskimäärin noin 35 - noin 70 hiiliatomia sisältävien poly(etyleeni/propyleeni)-ryhmien seos,
 keskimäärin noin 35 - noin 70 hiiliatomia sisältävien
 15 oksidatiivisesti tai mekaanisesti hajotettujen poly(etyleeni/propyleeni)-ryhmien seos,
 keskimäärin noin 80 - noin 150 hiiliatomia sisältävien poly(propyleeni/1-hekseeni)-ryhmien seos,
 keskimäärin 20-32 hiiliatomin poly(isobuteeni)-ryhmien
 20 seos,
 keskimäärin 50-75 hiiliatomin poly(isobuteeni)-ryhmien seos.

Ryhmän R* suositeltava lähde ovat poly(isobuteenit), jotka saadaan polymeroimalla C₄-raffinointivirta, jonka buteenipitoisuus on 35-75 paino-% ja isobuteenipitoisuus 30-60 paino-%, Lewis-happokatalysaattorin, kuten alumiinitrikloridin tai booritrifluoridin läsnäollessa. Nämä polybuteenit sisältävät hallitsevasti (yli 80 % toistoyksikköjen kokonaismäärästä) isobuteenitoistoyksikköjä muodoltaan



30 R*-ryhmää muodostettaessa käytettävät C₈₋₃₀-mono-olefiinit voivat olla sisäolefiineja (ts. olefiinisen tyydyttämättömyyden ollessa muussa kuin "1" tai alfa-asemassa) tai

suositeltavasti 1-olefiineja. Nämä C_{8-30} -mono-olefiinit voivat olla joko suoraketjuisia tai haaraantuneita, mutta suositeltavasti ne ovat suoraketjuisia. Esimerkkejä tällaisista C_{8-30} -mono-olefiineista ovat 1-okteeni, 1-dodekeeni, 1-tridekeeni, 1-tetradekeni, 1-pentadekeeni, 1-heksadekeeni, 1-heptadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-nonadekeeni, 1-eikoseeni, 1-henikoseeni, 1-dokoseeni, 1-tetrakoseeni, 1-pentakoseeni, 1-heksakoseeni, 1-oktakoseeni, 1-nonakoseeni jne. Heksadekeeni on suositeltava. Suositeltuja C_{8-30} -mono-olefiineja ovat kaupallisesti saatavat alfaolefiiniseokset, kuten C_{15-18} -alfaolefiinit, C_{12-16} -alfaolefiinit, C_{14-16} -alfaolefiinit, C_{14-18} -alfaolefiinit, C_{16-18} -alfaolefiinit, C_{16-20} -alfaolefiinit, C_{22-28} -alfaolefiinit jne. Lisäksi voidaan käyttää C_{30}^+ -alfaolefiinijakeita, esim. Gulf Oil Company'n kauppanimellä Gulftene toimittamaa.

Mono-olefiinit, joita voidaan käyttää R^* -ryhmää muodostettaessa, voidaan johtaa parafiinivahan krakkauksesta. Vahan krakkausprosessissa saadaan sekä parillisia että parittomia C_{6-20} -nesteolefiineja, joista 85-90 prosenttia on suoraketjuisia 1-olefiineja. Krakatut vahaolefiinit koostuvat lisäksi sisäolefiineista, haaraantuneista olefiineista, diolefiineista, aromaateista ja epäpuhtauksista. Tislaamalla vahan krakkausprosessista saadut C_{6-20} -nesteolefiinit, saadaan jakeita (ts. C_{15-18} -alfaolefiineja), joita voidaan käyttää valmistettaessa tämän keksinnön olefiinipolymeerejä.

Muita mono-olefiineja voidaan johtaa etyleeniketjun kasvatusprosessista. Tällä menetelmällä saadaan parillisia suoraketjuisia 1-olefiineja kontrolloidulla Ziegler-polymeraatiolla.

Muihin menetelmiin tämän keksinnön mono-olefiinien valmistamiseksi kuuluvat parafiinin klooraus-dehydroklooraus ja parafiinien katalyyttinen dehydraus.

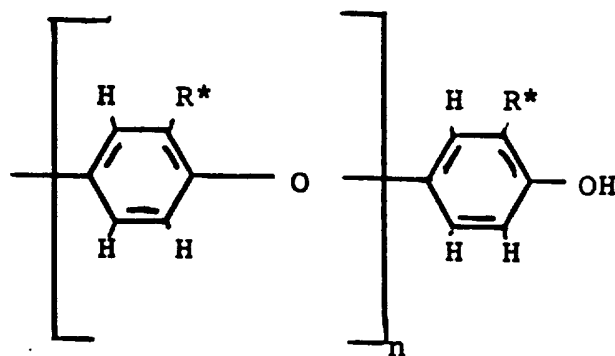
Edelliset menettelytavat mono-olefiinien valmistamiseksi ovat alan ammattimiehelle varsin tunnettuja, ja niitä kuvataan yksityiskohtaisesti luvussa "olefins" teoksessa Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Supplement, ss. 632-657, Interscience Publishers, Div. of John Wiley and Son, 1971, joka siten otetaan mukaan viitteenä

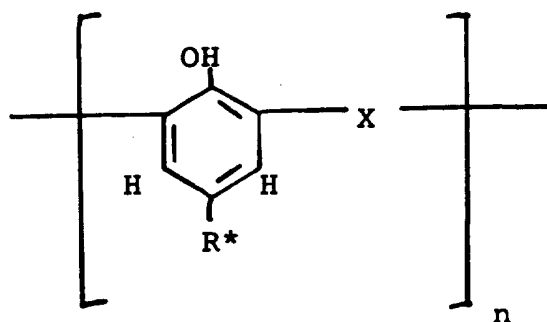
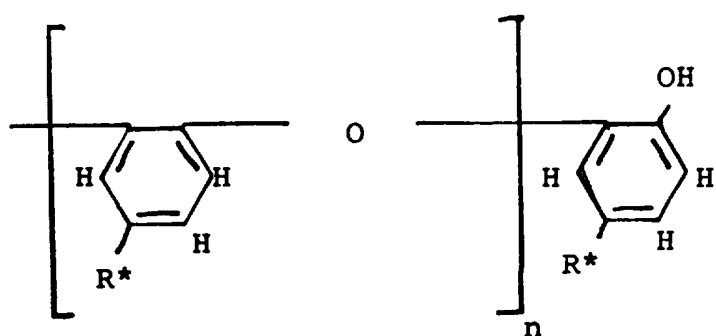
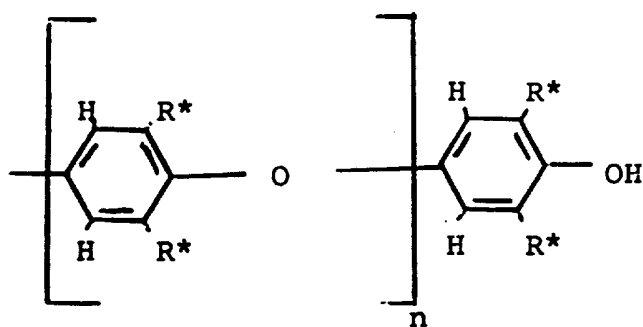
sen mono-olefiinien valmistusta koskevien osien kohdalta.

R*-ryhmän liittäminen tämän keksinnön fenolien aromaattiseen osaan Ar voidaan suorittaa useilla alan ammattimiehien hyvin tuntemilla menetelmillä. Eräs erityisen sopiva menetelmä on Friedel-Crafts-reaktio, jossa olefiinin (esim. olefiinisen sidoksen sisältävän polymeerin) tai sen halogenoidun tai hydrohalogenoidun analogin annetaan reagoida fenolin kanssa. Reaktio tapahtuu Lewis-happokatalysaattorin (esim. booritrifluoridin ja sen eetteri-, fenoli-, fluorivety-, jne. kompleksien, aluminiumkloridin, aluminiumbromidin, sinkkidikloridin jne.) läsnäollessa. Menetelmät ja olosuhteet tällaisten reaktioiden suorittamiseksi ovat alan ammattimiehille hyvin tunnettuja. Kts. esim. esitystä luvussa "Alkylation of Phenol", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol. 1, ss. 894-895, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Company, N.Y. 1963. Alan ammattimies löytää helposti muitakin yhtä käyttökelpoisia ja sopivia menetelmiä R*-ryhmän liittämiseksi aromaattiseen osaan Ar.

Kuten kaavaa I tarkasteltaessa havaitaan, tämän keksinnön fenolit sisältävät ainakin yhden sekä edellä määritellyistä hydroksyyli-ryhmästä että R*-ryhmästä. Kunkin edellisistä ryhmistä on liityttävä hiiliatomiin, joka kuuluu Ar-ryhmän aromaattiseen ytimeen. Niiden jokaisen ei kuitenkaan tarvitse liittyä samaan aromaattiseen renkaaseen, jos Ar-ryhmässä on läsnä useampi kuin yksi aromaattinen ydin.

Suosittelussa suoritusmuodossa tämän keksinnön fenolit voidaan esittää kaavoilla:





joissa N on 1-20, suoriteltavasti 1-8, suositeltavammin 1, 2 tai 3; ja X on -O-, -CH₂-, -S-, S₂₋₆-, -CH₂-O-CH₂- tai $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-$.

Hydrokarbyylisubstituoidut karboksyylliset asylointiaineet
(B) (I):

- 5 Tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoidut karboksyylliset asylointiaineet valmistetaan antamalla yhden tai useamman alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömän karboksyylihapporeagenssin, joka sisältää kahdesta noin 20:neen hiilaitomia, poisluettuna karboksyylipohjaiset ryhmät, reagoida yhden tai

useamman mono-olefiinin ja/tai olefiinipolymeerin, jotka sisältävät ainakin 30 hiiliatomia, kanssa.

Alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömät karboksyylihapporeagenssit voivat olla joko happo per se tai sen funktionaalisia johdannaisia, esim. anhydridejä, estereitä, asyloitu tyyppi, asyylihalidi, nitriileitä, metallisuoloja. Nämä karboksyylihapporeagenssit voivat luonteeltaan olla joko yksiemäksisiä tai monoarvoisia. Kun ne ovat moniarvoisia, ne ovat suositeltavasti dikarboksyylihappoja, vaikka myös tri- ja tetrakarboksyylihappoja voidaan käyttää. Esimerkkejä yksiemäksisistä alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömistä karboksyylihapporeagensseista ovat kaavaa $R-CH=C-COOH$ vastaavat



karboksyylihapot, joissa R on vety tai tyydytetty alifaattinen tai alisyklinen, aryyli-, alkylaryyli- tai heterosyklinen ryhmä, suositeltavasti vety tai alempi alkyyliryhmä, ja R_1 on vety tai alempi alkyyliryhmä. Hiiliatomien kokonaismäärän R:ssä ja R_1 :ssä ei tulisi ylittää 18 hiiliatomia. Spesifisiä esimerkkejä käyttökelpoisista yksiemäksisistä alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömistä karboksyylihapoista ovat akryylihappo, metakryylihappo, kanelihappo, krotonihappo, 3-fenyylipropenihappo, alfa-beta-dekeenihappo jne. Esimerkkejä moniarvoisista hapoista ovat maleiinihappo, fumaarihappo, mesakonihappo, itakonihappo ja sitrakonihappo.

Alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömät reagenssit voivat olla myös edellisten happojen funktionaalisia johdannaisia. Näihin funktionaalsiin johdannaisiin kuuluvat edellä kuvattujen happojen anhydridit, esterit, asylointi tyyppi, happohalidit, nitriilit ja metallisuolat. Suoriteltava alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämätön karboksyylihapporeagenssi on maleiini-anhydridi. Tällaisten funktionaalisten johdannaisten valmistusmenetelmät ovat alan ammattimiehelle hyvin tunnettuja, ja ne voidaan tyydyttävästi kuvata mainitsemalla niiden valmistukseen käytetyt reaktantit. Siten esimerkiksi tässä keksinnössä käytettävät johdannaisesterit voidaan valmistaa esteröimällä monohydrisiä tai polyhydrisiä alkoholeja tai epoksiedeja jollakin edelläkuvatuista hapoista. Näiden funk-

tionaalisten johdannaisten valmistamiseen voidaan käyttää jäljempänä kuvattavia amiineja ja alkoholeja. Tämän keksinnön tuotteita valmistettaessa käytettävät edelläkuvatun karboksyylihapon funktionaaliset nitriilijohdannaiset voidaan
5 valmistaa muuttamalla karboksyylihappo vastaavaksi nitriiliksi dehydratoimalla vastaava amidi. Jälkimmäisten valmistus on alan ammattimiehelle hyvin tunnettua, ja on yksityiskohtaisesti selvitetty teoksessa The Chemistry of the Cyano Group, toim. Zvi Rappoport, Chapter 2, joka otetaan tähän viitteenä
10 mukaan niiltä osin, jotka koskevat nitriilien valmistusmenetelmiä.

Funktionaaliset ammoniumsuola-asylointutyyppejohdannaiset voidaan myös valmistaa jostakin tämän jälkeen kuvattavista amiineista sekä niiden tertiäärisistä aminoanalogeista
15 (so. analogeista, joissa -NH-ryhmät on korvattu -N-hydrokarbyyli- tai -N-hydroksihydrokarbyyliryhmillä), ammoniakista tai ammoniumyhdisteistä (esim. NH_4Cl , NH_4OH jne.) tavanomaisella alan ammattimiehen hyvin tuntemalla tekniikalla.

Edellisten karboksyylihapporeagenssien funktionaaliset
20 metallisuolajohdannaiset voidaan myös valmistaa tavanomaisella alan ammattimiehen hyvin tuntemalla tekniikalla. Ne valmistetaan suositeltavasti metallista, metalliseoksista, tai emäksisesti reagoivasta metallijohdannaisesta, kuten metallisuolasta tai metallisuolojen seoksesta, jolloin metalli valitaan jaksollisen järjestelmän ryhmästä Ia, Ib, IIa tai IIB,
25 vaikkain ryhmien IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb ja VIII metalleja voidaan myös käyttää. Metallisuolan vastaioni voi olla epäorgaaninen, kuten halidi, sulfidi, oksidi, karbonaatti, hydroksidi, nitraatti, sulfaatti, tiosulfaatti, fosfiitti, fosfaatti jne., tai orgaaninen, kuten alempialkaani, sulfonaatti, alkoholaatti jne. Näistä metalleista ja happotuotteista
30 muodostetut suolat voivat olla "happamia", "normaaleja" tai "emäksisiä" suoloja. "Hapan" suola on sellainen, jossa happoekvivalentit ylittävät stökiometriset määrät, jotka tarvitaan
35 neutraloimaan metalliekvivalenttien määrä. "Normaali" suola on sellainen, jossa metallia ja happoa on läsnä stökiometrisesti ekvivalentit määrät. "Emäksinen" suola (esiintyy joskus

nimellä "yliemäksinen", "superemäksinen" tai "hyperemäksinen" suola) on sellainen, jossa metallia on läsnä stökiometrises-
 ti ylimäärin suhteessa karboksyylihappoyhdisteiden, joista se
 on valmistettu, stökiometristen ekvivalenttien määrään. Jäl-
 5 kimmäisten valmistus on alan ammattimiehelle hyvin tunnettua,
 ja sitä on yksityiskohtaisesti kuvattu teoksessa M.W.Ranney:
 "Lubricant Additives", ss. 67-77, joka otetaan tähän viittee-
 nä mukaan niiltä osin, jotka koskevat ylimeäksisten suolojen
 valmistusmenetelmiä.

10 Edellä kuvattujen olefiinisten karboksyylihappojen funk-
 tionaaliset happohalidijohdannaiset voidaan valmistaa happo-
 jen ja niiden anhydridien reaktiolla halogenointiaineen, kuten
 fosforitribromidin, fosforipentakloridin tai tionyylikloridin
 kanssa. Esterit voidaan valmistaa happohalidin reaktiolla edel-
 15 läkuvattujen alkoholien tai fenoliyhdisteiden, kuten fenolin,
 naftolin, oktyylifenolin jne. kanssa. Myös emidit ja imidit
 ja muut asyloidut typpijohdannaiset voidaan valmistaa happoha-
 lidin reaktiolla edelläkuvattujen aminoyhdisteiden kanssa. Nä-
 mä esterit ja asyloidut typpijohdannaiset voidaan valmistaa
 20 happohalideista tavanomaisella alan ammattimiehen hyvin tun-
 temalla tekniikalla.

Asylointiaineiden (B) (I) hydrokarbyylisubstituentit va-
 litaan ryhmästä, joka käsittää

(i') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin
 25 mono-olefiinin,

(ii') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin
 mono-olefiinin seokset yhden tai useamman ainakin 30 hiili-
 atomin olefiinipolymeerin kanssa, joka on valittu ryhmästä,
 joka käsittää 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien polymeerit
 30 tai tällaisten polymeerien klooratut tai bromatut analogit,
 ja

(iii') yhden tai useamman ainakin 30 hiiliatomin ole-
 fiinipolymeerin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää

(a) noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien poly-
 35 meerit,

(b) 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien sekapolymeerit
 noin 8 noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien kanssa,

(c) yhden tai useamman 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien seoksen noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien kanssa, ja

5 (d) (a):n, (b):n tai (c):n klooratut tai bromatut analogit.

Olefiinipolymeerit ovat luonteeltaan alifaattisia. Olefiinipolymeerien kuvaamisella alifaattisiksi on tarkoitettu painottaa sitä, ettei polymeerin hiiliatomin kokonaismäärästä
10 enempää kuin 20 % ole ei-alifaattisia hiiliatomeja; ts. hiiliatomeja, jotka kuuluvat alisykliseen tai aromaattiseen renkaaseen. Siten polymeeri, joka sisältää esim. 5 % hiiliatomistaan alisyklisissä rengasrakenteissa ja 95 % hiiliatomistaan alifaattisissa rakenteissa, olisi tämän keksinnön puitteissa alifaattinen polymeeri.
15

Esimerkkejä C_{2-8} -mono-1-olefiineista, joita voidaan käyttää edellisten olefiinipolymeerien valmistamiseen, ovat etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, isobuteeni, 1-penteeni, 2-metyyli-1-buteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 1-hekseenit, 1-hepteenit,
20 nit, 1-hepteenit, 1-okteenit ja styreeni. Suositeltavia C_{2-8} -mono-1-olefiineja ovat etyleeni, propyleeni, 1-buteeni ja erityisesti isobuteeni.

C_{8-30} -mono-olefiinit, joita voidaan käyttää muodostettaessa edelliset hydrokarbyylisubstituentit tai valmistettaessa edelliset olefiinipolymeerit, voivat olla sisäolefiineja (so. kun olefiininen tyydyttämättömyys ei ole "1"- tai alfa-
25 asemassa) tai suositeltavasti 1-olefiineja. Nämä C_{8-30} -mono-olefiinit voivat olla joko suoraketjuisia tai haaraantuneita, mutta suositeltavasti ne ovat suoraketjuisia. Esimerkkejä
30 tällaisista C_{8-30} -mono-olefiineista ovat 1-okteeni, 1-dodekeeni, 1-tridekeeni, 1-tetradekeni, 1-pentadekeeni, 1-heptadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-nonadekeeni, 1-eikoseeni, 1-henikoseeni, 1-dokoseeni, 1-tetrakoseeni, 1-pentakoseeni, 1-heksakoseeni, 1-oktakoseeni, 1-nonakoseeni jne. Suositeltuja C_{8-30} -
35 mono-olefiineja ovat kaupallisesti saatavat alfaolefiiniseokset, kuten C_{15-18} -alfaolefiinit, C_{12-16} -alfaolefiinit, C_{14-16} -alfaolefiinit, C_{14-18} -alfaolefiinit, C_{16-18} -alfaolefiinit,

C_{16-20} -alfaolefiinit, C_{22-28} -alfaolefiinit jne. Lisäksi voidaan käyttää C_{30}^+ -alfaolefiinijakeita, kuten Gulf Oil Company'n kaupanimellä Gulftene toimittamia.

5 Mono-olefiinit, joita voidaan käyttää muodostettaessa hydrokarbyylisubstituenttia tai edellisten olefiinipolymeerien valmistuksessa, voidaan johtaa parafiinivahan krakkauksesta. Vahan krakkausprosessista saadaan sekä parillisia että parittomia C_{6-20} -nesteolefiineja, joista 85-90 % on suoraketjuisia 1-olefiineja. Krakatut vahaolefiinit koostuvat lisäksi sisäolefiineista, haaraantuneista olefiineista, diolefiineista, aromaateista ja epäpuhtauksista. Tislaamalla vahankrakkausprosessista saadut C_{6-20} -nesteolefiinit saadaan jakeita (so. C_{15-18} -alfaolefiineja), joita voidaan käyttää valmistettaessa tämän keksinnön olefiinipolymeerejä.

15 Muita mono-olefiineja voidaan johtaa etyleeniketjun kasvatusprosessista. Tällä menetelmällä saadaan parillisia suoraketjuisia 1-olefiineja kontrolloidulla Ziegler-polymeraatiolla.

20 Muihin menetelmiin tämän keksinnön mono-olefiinien valmistamiseksi kuuluvat parafiinin klooraus-dehydroklooraus ja parafiinien katalyyttinen dehydraus.

Edelliset menettelytavat mono-olefiinien valmistamiseksi ovat alan ammattimiehelle hyvin tunnettuja, ja niitä kuvataan yksityiskohtaisesti luvussa "Olefins" teoksessa Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Supplement, ss. 632-657, Interscience Publishers, Div. of John Wiley and Son, 1971, joka siten otetaan tähän viitteenä mukaan sen mono-olefiinien valmistusta koskevien osien kohdalta.

30 Tässä keksinnössä käytetyt olefiinipolymeerit voivat olla C_{2-8} -mono-1-olefiinien ja C_{8-30} -mono-olefiinien sekapolymeereja. Sentähden yhden tai useamman olefiinin, jotka on valittu C_2^- , C_3^- , C_4^- , C_5^- , C_6^- , C_7^- ja C_8 -mono-1-olefiinien ryhmästä, seos voidaan polymeroida yhden tai useamman olefiinin, jotka on valittu ryhmästä, joka käsittää C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} jne. aina noin C_{30} asti monoolefiinit, seoksen kanssa. Sekapolymeeri valmistetaan esimer-

kiksi polymeroimalla keskenään yksi osa seosta, jossa on 25 % etyleeni, 50 % isobutyleeniä ja 25 % 1-okteenia, ja yksi osa 1-dodekeenia. Toinen esimerkki olisi sekapolymeeri, joka on valmistettu polymeroimalla keskenään yksi osa isobutyleeniä ja viisi osaa seosta, jossa on 31 % C_{15} -1-olefiinia, 31 % C_{16} -1-olefiinia, 28 % C_{17} -1-olefiinia ja 10 % C_{18} -1-olefiinia.

Olefiinipolymeerit voivat myös olla (a) C_{2-8} -mono-1-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien seoksia (b) C_{8-30} -mono-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien kanssa. Esimerkiksi seosta, jossa on yksi osa isobuteenin homopolymeeriä ja kaksi osaa sekapolymeeriä sisältäen 20 % 1-tetradekeeniä, 30 % 1-heksadekeeniä, 30 % 1-oktadekeeni ja 20 % 1-eikoseenia, voidaan käyttää tämän keksinnön olefiinipolymeerinä.

Kuten edellä on mainittu, tässä keksinnössä käytetyt olefiinipolymeerit voivat sisältää pieniä määriä alisyklisiä hiiliatomeja. Tällaiset alisykliset hiiliatomit voidaan joutaa syklopenteenin, syklohekseenin, etyleenisyklopenteenin, metyleenisyklohekseenin, 1,3-syklohekseenin, norborneenin, norboradieenin ja syklopentadieenin kaltaisista monomeereista.

Tässä keksinnössä käytetyt olefiinipolymeerit ovat luonteeltaan olennaisesti tyydyttyjä. Toisin sanoen niiden molekyyliissä ei ole enempää kuin 10 % olefiinista tai asetyleenistä tyydyttämättömyyttä. Siten jokaista kymmentä monovalenttista hiili-hiili-sidosta kohti polymeerien molekyyliissä ei ole enempää kuin yksi olefiininen tai asetyleeninen hiili-hiili-sidos. Tavallisesti polymeereissä ei ole lainkaan asetyleenistä tyydyttämättömyyttä. Tämän keksinnön tarkoituksiin on suositeltavaa, että olefiinipolymeerit on johdettu ainakin noin 20 paino-% tai enemmän C_{8-30} -mono-olefiineista.

Tässä keksinnössä käytetyt olefiinipolymeerit sisältävät vähintään noin 30 alifaattista hiiliatomia; suositeltavasti ne sisältävät keskimäärin aina 3500:aan hiiliatomiin asti; keskiarvo on suositeltavasti noin 50 - noin 700 hiiliatomia. Jos puhutaan molekyyliipainosta, tässä keksinnössä käytettyjen polymeerien lukukeskimääräiset molekyyliipainot gee-

lipermeaatiokromatografialla määriteltynä ovat vähintään noin 420, suositeltavammin niiden lukukeskimääräinen maksimimolekyyllipaino geelipermeaatiokromatografialla määriteltynä ei ylitä noin 50 000. E erityisen suositeltava lukukeskimääräinen molekyylipainoalue tässä keksinnössä käytetyille polymeereille on noin 750 - noin 10 000. Varsinkin suositellaan lukukeskimääräistä molekyylipainoaluetta noin 750 - noin 3000. Suositeltu painokeskimääräinen molekyylipaino geelipermeaatiokromatografialla määriteltynä on ainakin noin 420 - aina noin 100 000 asti, suositeltavammin noin 1500 - noin 20 000.

Tässä keksinnössä käytettyjen polymeerien molekyylipaino voidaan myös määritellä luontaisen viskositeetin termein. Näiden polymeerien luontainen viskositeetti (n_{inh}) on yleensä vähintään noin 0,03, suositeltavasti vähintään n. 0,07, eikä se ylitä noin 1,5, suositeltavasti 0,2 desilitraa/gramma. Nämä luontaiset viskositeetit määritetään konsentraatioissa 0,5 grammaa polymeeriä 100 ml:ssa hiilitetrakloridia ja 30°C:ssa.

Tämän keksinnön olefiinipolymeerit saadaan sopivimmin olefiinien polymerisaatiolla Friedel-Crafts polymeraatiokatalysaattorin, kuten alumiiniumkloridin, booritrifluoridin, titaanitetrakloridin jne. kanssa. Polymeerit voitaisiin myös saada käyttämällä "Ziegler-tyyppisiä" katalysaattoreita. Näihin katalysaattoreihin kuuluu yleensä siirtymämetalliyhdiste, kuten halidi, oksidi tai alkoksidi ja organometallinen yhdiste, jolloin metalli on jaksollisen järjestelmän ryhmistä I-III. Yleensä titaanitri- tai tetrakloridi tai vanadiinitrikloridi tai oksikloridi yhdistetään trialkyyli- tai dialkyyliaminiin, kuten trietyylialumiinium-, tri-isobutyyli-alumiinium- tai dietyyli-alumiiniumkloridiin.

Lisäksi tämän keksinnön olefiinipolymeerit voidaan saada olefiinien ketjupolymeraatiolla käyttämällä vapaaradikaali-initiaattoreita. Tavallisesti käytetyt vapaaradikaali-initiaattorit ovat orgaanisia peroksiedeja. Suositellut orgaaniset peroksidit ovat di-t-butyyli-peroksidi ja bentsoyyliperoksidi. Ketjupolymerointi on alan ammattimiehelle hyvin tunnettu ja sitä käsitellään täydellisemmin teoksessa Schildknecht,

E.C., Alkyl Compounds and Their Polymers, Wiley-Interscience, 1973, ss. 62-63, joka otetaan tähän viitteenä mukaan sen ketjupolymerointia ja ketjupolymeroinnissa käytettäviä vapaaradikaali-initiaattoreita koskevien osien kohdalta.

5 Uskotaan, vaikkakaan teorian sitomaksi ei haluta joutua, että on olennaista, että suoraketjuiset alkyyliryhmät, joissa on keskimäärin noin 8 - noin 30, suositeltavasti noin 12 -
noin 24 hiiliatomia, sisältävät monomeerihydrokarbyylisubsti-
10 luentin tai sisältävät sivuhaaroja polymeroidulla hydrokarbyylisubstituentilla vahakiteiden, jotka muodostuvat keksinnön polttoainekoostumusten kylmetessä, suspensioimiseksi tai dispergoimiseksi tehokkaasti. Edellisissä polymerointimenetelmissä muodostuu tällaisia sivuhaaroja.

Tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyli-
15 set asylointiaineet voidaan valmistaa saattamalla yksi tai useampia alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämätön karboksyylinen reagenssi suoraan kosketukseen yhden tai useamman mono-olefiinin ja/tai olefiinipolymeerin kanssa esim. lämpötila-alueella noin 140-300°C. Hydrokarbyylisubstituoitujen karboksyyli-
20 happoasylointiaineiden valmistusmenetelmät ovat hyvin tunnettuja alan ammattimiehelle, ja niitä on kuvattu yksityiskohtaisesti esim. US-patenteissa 3 087 936, 3 163 603, 3 172 892, 3 189 544, 3 219 666, 3 231 587, 3 272 746, 3 288 714, 3 306 907, 3 331 776, 3 340 281, 3 341 542, 3 346 354 ja
25 3 381 022, jotka siten otetaan tähän viitteenä mukaan.

Tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyli-
set asylointiainekoostumukset voidaan myös valmistaa antamalla yhden tai useamman alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömän karboksyyllisen reagenssin reagoida yhden tai useamman
30 mono-olefiinin ja/tai olefiinipolymeerin kanssa kloorin tai bromin läsnäollessa lämpötila-alueella noin 100-300°C US-patenteissa 3 215 707, 3 231 587 ja 3 912 764 kuvattujen menetelmien mukaisesti, jotka otetaan tähän viitteenä mukaan.

Edellisen olefiinipolymeerin klooratut tai bromianalogit voidaan valmistaa alan ammattimiehen hyvin tuntemalla tavanomaisella tekniikalla. Olefiinipolymeerien klooratut analogit voidaan esimerkiksi valmistaa tuomalla 1:1 moolisuhde

olefiinipolymeeria kosketukseen kloorin kanssa (so. reaktiolla) 100-200°C:ssa. Klooria voidaan käyttää ylimäärin; esim. noin 1,1-3 moolia klooria kutakin olefiinipolymeerimoolia kohti.

5 Mono-olefiinin ja/tai olefiinipolymeerin tai tällaisen polymeerin klooratun tai bromatun analogin annetaan yleensä reagoida suhteessa yksi ekvivalentti mono-olefiinia ja/tai olefiinipolymeeriä tai tällaisen polymeerin kloorattua tai bromianalogia (tämän keksinnön tarkoituksiin olefiinipolymeerin ekvivalenttipaino on sama kuin sen lukukeskimääräinen molekyyli-
10 lekyylipaino geelipermeaatiokromatografialla määritettynä) noin 0,1 - noin 5 moolia, tavallisesti noin 0,1 - noin 1 moolia tyydyttämättömää karboksyylireagenssia kohti.

Kun mono-olefiinin ja/tai olefiinipolymeerin ja tyydyttämättömien karboksyylireagenssien annetaan reagoida kloorin tai bromin läsnäollessa, reaktantisuhteet ovat samat kuin aikaisemmin kuvatut. Tyydyttämättömän karboksyyllisen reagenssin moolisuhde klooriin tai bromiin on yleensä yksi mooli
15 tällaista reagenssia noin 0,5 - noin 1,3, tavallisesti noin 1 - noin 1,05 moolia klooria tai bromia kohti.

Amiinit ja/tai alkoholit (B) (II)

Amiineille, joita voidaan käyttää reaktioon tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoitujen karboksyyllisten asylointiaineiden kanssa, on tunnusomaista niiden rakenteessa läsnä-
25 oleva ainakin yksi H-N<-ryhmä. Nämä amiinit voivat olla monoamiineja tai polyamiineja. Hydratsiini ja substituoidut hydratsiinit, jotka sisältävät substituentteja kolmeen asti, luetaan mukaan amiineihin, jotka ovat sopivia karboksyylijohdannaiskoostumusten valmistamiseen. Kahden tai useamman amiinin
30 seoksia voidaan käyttää reaktiossa yhden tai useamman tämän keksinnön asylointiaineen kanssa. Amiini sisältää suositeltavasti ainakin yhden primäärisen aminoryhmän (ts. -NH₂). Amiini on edullisesti polyamiini, erityisesti polyamiini, joka sisältää ainakin kaksi H-N-ryhmää, joista jompikumpi tai molemmat ovat primäärisiä tai sekundäärisiä amiineja. Polyamiineja
35 käytettämällä saadaan karboksyylijohdannaiskoostumuksia, jotka tavallisesti ovat dispergentti/detergenttilisäaineina te-

hokkaampia kuin monoamiineista johdetut johdannaiskoostumukset. Sopivia monoamiineja ja polyamiineja kuvataan yksityiskohtaisemmin jäljempänä.

Alkoholeihin, joiden voidaan antaa reagoida tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoitujen karboksyylisten asylointiaineiden (B) (I) kanssa, kuuluvat monohydriset ja polyhydriset alkoholit. Polyhydriset alkoholit ovat suositeltavia, koska niillä yleensä saadaan karboksyylliset johdannaiskoostumukset, jotka dispergentteinä/detergentteinä ovat tehokkaampia kuin monohydrisistä alkoholeista johdetut karboksyylijohdannaiskoostumukset. Tässä keksinnössä käytettäväksi sopivia alkoholeja kuvataan yksityiskohtaisemmin jäljempänä.

Monoamiineille ja polyamiineille, joita tässä keksinnössä voidaan käyttää, on tunnusomaista niiden rakenteessa läsnäoleva ainakin yksi H-N \bar{C} -ryhmä. Sentähden niissä on ainakin yksi primäärinen (ts. H₂N-) tai sekundäärinen amino-(ts. N-H=)-ryhmä. Amiinit voivat olla alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia tai heterosyklisiä, mukaanlukien alifaattisesti substituoidut aromaattiset, alifaattisesti substituoidut sykloalifaattiset, alifaattisesti substituoidut aromaattiset, alifaattisesti substituoidut heterosykliset, sykloalifaattisesti substituoidut alifaattiset, sykloalifaattisesti substituoidut aromaattiset, sykloalifaattisesti substituoidut heterosykliset, aromaattisesti substituoidut alifaattiset, aromaattisesti substituoidut sykloalifaattiset, aromaattisesti substituoidut heterosykliset, heterosyklisesti substituoidut alifaattiset, heterosyklisesti substituoidut sykloalifaattiset, ja heterosyklisesti substituoidut aromaattiset amiinit, ja ne voivat olla tyydytetyjä tai tyydyttämättömiä. Jos amiini on tyydyttämätön, siinä ei suositeltavasti ole asetyleenistä tyydyttämättömyyttä (ts. -C=C-). Amiineissa voi myös olla ei-hiilivetysubstituentteja tai ryhmiä nii kauan kun nämä ryhmät eivät merkittävästi osallistu amiinien reaktioon tämän keksinnön asylointireagenssien kanssa. Tällaisiin ei-hiilivetysubstituentteihin tai ryhmiin kuuluvat alemmat alkoksi-, alemmat alkyylimerkapto-, nitro-, väliryhmät, kuten -O- ja -S- (esim. sellaisissa ryhmissä kuin -CH₂CH₂-X-CH₂CH₂-,

jossa X on -O- tai -S-).

Lukuunottamatta haaraantuneita polyalkyleenipolyamiineja, polyoksialkyleenipolyamiineja ja suurimolekyyllipainoisia hydrokarbyylisubstituoituja amiineja, joita jäljempänä
 5 kuvataan täydellisemmin, tässä keksinnössä käytetyt amiinit sisältävät tavallisesti kokonaisuudessaan vähemmän kuin noin 40 hiiliatomia, eivätkä yleensä yli 20 hiiliatomia.

Alifaattisiin monoamiineihin kuuluvat monoalifaattiset ja dialifaattiset substituoidut amiinit, jolloin alifaattiset ryhmät voivat olla tyydyttyjä tai tyydyttämättömiä ja suoraketjuisia tai haaraantuneita. Ne ovat siten primäärisiä tai sekundäärisiä alifaattisia amiineja. Tällaisiin amiineihin kuuluvat esimerkiksi mono- ja dialkyyllisubstituoidut amiinit, mono- ja dialkenyyllisubstituoidut amiinit, ja amiinit,
 10 joissa on yksi N-alkenyylisubstituentti ja yksi N-alkyyli-
 substituentti, tms. Hiiliatomien kokonaismäärä näissä alifaattisissa monoamiineissa ei suositeltavasti ylitä noin 40 eikä tavallisesti noin 20 hiiliatomia. Spesifisiä esimerkkejä tällaisista monoamiineista ovat etyyliamiini, dietyyliamiini, n-butyyliamiini, di-n-butyyliamiini, allyyliamiini, isobutyyliamiini, kokoamiini, stearyyliamiini, lauryyliamiini, metyyli-
 20 lauryyliamiini, oleyyliamiini, N-metyylioktyyliamiini, dodekyyliamiini, oktadekyyliamiini tms. Esimerkkejä sykloalifaatti-substituoiduista alifaattisista amiineista, aromaattis-
 25 substituoiduista alifaattisista amiineista ja heterosyklisesti substituoiduista alifaattisista amiineista ovat 2-(sykloheksyyli)-etyyliamiini, bentsyyliamiini, fenyylietyyliamiini ja 3-(furyylipropyli)-amiini.

Sykloalifaattisia monoamiineja ovat ne monoamiinit,
 30 joissa yksi sykloalifaattinen substituentti on suoraan liittynyt aminotyyppien syklisen rengasrakenteen hiiliatomista. Esimerkkejä sykloalifaattisista monoamiineista ovat sykloheksyyliamiini, syklopentyyliamiinit, sykloheksenyliamiinit, syklopentenyliamiinit, N-etyylisykloheksyyliamiini, disykloheksyyliamiinit tms. Esimerkkejä alifaattissubstituoiduista, aromaattissubstituoiduista ja heterosyklisesti substituoiduista sykloalifaattisista monoamiineista ovat propyyli-
 35 substitui-

tuoidut sykloheksyyliamiinit, fenyylisubstituoidut syklopen-
tyyliamiinit ja pyranyyli-substituoitu sykloheksyyliamiini.

Sopiviin aromaattisiin amiineihin kuuluvat ne monoamiini-
nit, joissa aromaattisen rengasrakenteen hiiliatomi liittyy
5 suoraan aminotyyppiin. Aromaattinen rengas on tavallisesti yksiytiminen aromaattinen rengas (ts. bentseenistä johdettu),
mutta se voi olla fuusioitu aromaattinen rengas, erityisesti
naftyleenistä johdettu. Esimerkkejä aromaattisista monoamiineista ovat aniliini, di-(para-metyylifenyyli)-amiini, naftyyliamiini,
10 N-(n-butyyl)-aniliini tms. Esimerkkejä alifaattisesti substituoiduista, sykloalifaattisesti substituoiduista ja heterosyklisesti substituoiduista aromaattisista monoamiineista ovat para-etoksianiliinit, para-dodekyylaniliini, sykloheksyyli-substituoitu naftyyliamiini ja tienyyli-substituoitu
15 aniliini.

Sopivia polyamiineja ovat alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset polyamiinit, jotka ovat analogisia edellä kuvattujen monoamiinien kanssa, paitsi että niiden rakenteessa on läsnä toinen aminotyyppi. Toinen aminotyyppi voi olla primäärinen,
20 sekundäärinen tai tertiäärinen aminotyyppi. Esimerkkejä tällaisista polyamiineista ovat N-aminopropyylisykloheksyyliamiinit, N-N'-di-n-butyylipara-fenylenidiamiinit, bis-(para-aminofenyyli)-metaani, 1,4-diaminosykloheksaani tms.

Heterosyklisiä mono- ja polyamiineja voidaan myös käyttää valmistettaessa tämän keksinnön substituoituja karboksyyli-
25 lihappoasylointiainejohdannaiskoostumuksia. Tässä käytettynä termikokonaisuus "heterosyklinen (-set) mono- ja polyamiini (-t)" on tarkoitettu kuvaamaan sellaisia heterosyklisiä amiineja, jotka sisältävät ainakin yhden primäärisen tai sekundäärisen aminoryhmän ja ainakin yhden typen heteroatomina heterosyklisessä renkaassa. Kuitenkin mikäli heterosyklisissä mono- ja polyamiineissa on läsnä ainakin yksi primäärinen tai sekundäärinen aminoryhmä, renkaan hetero-N-atomi voi olla tertiäärinen aminotyyppi; ts. sellainen, jossa ei ole vetyä suoraan
30 liittyneenä rengastyyppiin. Heterosykliset amiinit voivat olla tyydyttyneitä tai tyydyttämättömiä ja ne voivat sisältää erilaisia substituentteja, kuten nitro-, alkoksi-, alkyyli-mer-

kapto-, alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkaryyli- tai aralkyyli-
lisubstituentteja. Hiiliatomien kokonaismäärä substituentteis-
sa ei tavallisesti ylitä noin 20. Heterosykliset amiinit voi-
vat sisältää muita heteroatomeja kuin typpeä, erityisesti
5 happea ja rikkiä. Ne voivat selvästikin sisältää useamman
kuin yhden typpiheteroatomia. Viisi- ja kuusijäseniset hete-
rosykliset renkaat ovat suositeltavia.

Heterosykleistä ovat sopivia mm. atsiridiinit, atseti-
diinit, atsolidiinit, tetra- ja di-hydropyridiinit, pyrrolit,
10 indolit, piperidiinit, imidatsolit, di- ja tetra-hydroimidat-
solit, piperatsiinit, isoindolit, puriinit, morfoliinit, tio-
morfoliinit, N-aminoalkyyli-morfoliinit, N-aminoalkyyli-tiomor-
foliinit, N-aminoalkyyli-piperatsiinit, atsepiinit, atsokiinit,
atsoniinit, atsekiinit ja kunkin edellisen tetra-, di- ja per-
15 hydrojohdannaiset sekä seokset, joissa on kaksi tai useampia
näistä heterosyklisistä amiineista. Suositeltuja heterosykli-
siä amiineja ovat tyydyttyt 5- ja 6-jäseniset heterosykli-
set amiinit, jotka sisältävät vain typpeä, happea ja/tai rik-
kiä heterorenkaassa, erityisesti piperidiinit, piperatsiinit,
20 tiomorfoliinit, morfoliinit, pyrrolidiinit tms. Piperidiini,
aminoalkyyli-substituoidut piperidiinit, piperatsiini, amino-
alkyyli-substituoidut piperatsiinit, morfoliini, aminoalkyyli-
substituoidut morfoliinit, pyrrolidiini ja aminoalkyyli-substi-
tuoidut pyrrolidiinit ovat erityisen suositeltavia. Tavalli-
25 sesti aminoalkyyli-substituentit substituoidaan heterorenkaan
osan muodostavaan typpi-atomiin. Spesifisiä esimerkkejä täl-
laisista heterosyklisistä amiineista ovat N-aminopropyyli-mor-
foliini, N-aminoetyyli-piperatsiini ja N,N'-aminoetyyli-pipe-
ratsiini.

30 Edelläkuvatuille analogiset hydroksiamiinit, sekä mono-
että polyamiinit ovat myös käyttökelpoisia tässä keksinnössä
edellyttäen, että ne sisältävät ainakin yhden primäärisen tai
sekundäärisen aminoryhmän. Hydroksibustuoidut amiinit, jois-
sa on vain tertiäärinen aminotyyppi, kuten trihydroksietyyli-
35 amiinissa, ovat siten amiinina poissuljettuja, mutta niitä voi-
daan käyttää alkoholina kuten jäljempänä kuvataan. Ajatellut
hydroksisubstituoidut amiinit ovat sellaisia, joissa hydroksi-

substituentit on suoraan sidottu muuhun hiiliatomiin kuin karbonyylihiiliatomiin; ts. niissä on hydroksiryhmiä, jotka voivat toimia alkoholeina. Esimerkkejä tällaisista hydroksi-

5 substituoituista amiineista ovat etanoliamiini- di-(3-hydrok-

sipropyyli)-amiini, 3-hydroksibutyyliamiini, 4-hydroksibutyy-

liamiini, dietanoliamiini, di-(2-hydroksipropyyli)-amiini,

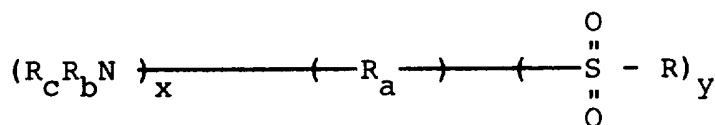
N-(hydroksipropyyli)-propyyliamiini, N-(2-hydroksietyyli)-

sykloheksyyliamiini, 3-hydroksisyklopentyyliamiini, para-hyd-

roksianiliini, N-hydroksietyyli-piperatsiini tms.

10 Termit hydroksiamiini ja aminoalkoholi kuvaavat samaa yhdisteluokkaa, minkä vuoksi niitä voidaan käyttää keskenään vaihdettavasti. Tämän jälkeen on selityksessä ja patenttivaatimuksissa termiin hydroksiamiini ymmärrettävä sisälletyn sekä aminoalkoholit että hydroksiamiinit.

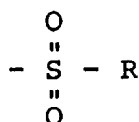
15 Amiineina sopivia ovat myös aminosulfonihapot ja niiden johdannaiset vastaten kaavaa



missä R on -OH, -NH₂, ONH₄ jne., R_a on polyvalenttinen orgaaninen radikaali, jonka valenssi on x+y, R_b ja R_c ovat itsenäisesti kumpikin vety, hydrokarbyyli ja substituoitu hydrokar-

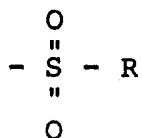
20 byyli, edellyttäen, että ainakin yksi R_b:stä ja R_c:stä on vety aminosulfonihappomolekyyliä kohti. x ja y ovat kumpikin kokonaislukuja, jotka ovat yhtäsuuria tai suurempia kuin yksi. Kaavasta käy ilmeiseksi, että kullekin aminosulfonireaktantille on tunnusomaista ainakin yksi HN⁻ tai H₂N-ryhmä ja aina-

25 kin yksi



ryhmä. Nämä sulfonihapot voivat olla alifaattisia, sykloalifaattisia, tai aromaattisia aminosulfonihappoja ja sulforyhmän vastaavia funktionaalisia johdannaisia. Erityisesti aminosulfonihapot voivat olla aromaattisia aminosulfonihappoja,

so. jolloin R_a on polyvalenttinen aromaattinen radikaali, kuten fenyleeni, jossa ainakin yksi



ryhmä on liittynyt suoraan aromaattisen radikaalin hiiliydin-
 atomiin. Aminosulfonihappo voi myös olla mono-amino-alifaat-
 5 tinen sulfonihappo, ts. happo, jossa x on yksi ja R_a on poly-
 valenttinen alifaattinen radikaali, kuten etyleeni, propylee-
 ni, trimetyleeni ja 2-metyleenipropyleeni. Muita sopivia ami-
 nosulfonihappoja ja niiden johdannaisia joita voidaan käyt-
 10 tää amiineina tässä keksinnössä, on kuvattu US-patenteissa
 3 926 820, 3 029 250 ja 3 367 864, jotka otetaan tähän viit-
 teenä mukaan.

Hydratsiinia ja substituotua hydratsiinia voidaan myös
 käyttää amiineina tässä keksinnössä. Ainakin yhdessä hydrat-
 siinin tyypessä on oltava suoraan siihen sidottu vety. Suosi-
 15 teltavasti hydratsiinityypen on suoraan sidottu ainakin kak-
 si vetyä ja suositeltavammin molemmat vedyt samaan tyypeen.
 Substituentteihin, jotka voivat olla läsnä hydratsiinissa,
 kuuluvat alkyyli, alkenyyli, aryyli, aralkyyli, alkaryyli tms.
 Tavallisesti substituentteja ovat alkyyli, erityisesti alempi-
 20 alkyyli, fenyyli ja substituoitu fenyyli, kuten alempialkoksi-
 substituoitu fenyyli tai alempialkyylisubstituoitu fenyyli.
 Spesifisiä esimerkkejä substituoiduista hydratsiineista ovat
 metyylihydratsiini, N,N-dimetyylihydratsiini, N,N'-dimetyyli-
 hydratsiini, fenyylihydratsiini, N-fenyyli-N'-etyylihydrat-
 25 siini, N-(para-tolyyli)-N'-(n-butyli)-hydratsiini, N-(para-
 nitrofenyyli)-hydratsiini, N-(para-nitrofenyyli)-N-metyylihyd-
 ratsiini, N,N'-di-(para-kloorifenoli)-hydratsiini, N-fenyyli-
 N'-sykloheksyylihydratsiini tms.

Suurimolekyyliainokset hydrokarbyyliamiinit, sekä mono-
 30 amiinit että polyamiinit, joita voidaan käyttää amiineina täs-
 sä keksinnössä, valmistetaan yleensä antamalla klooratun po-
 lyolefiinin, jonka molekyyliaino on vähintään noin 400, rea-

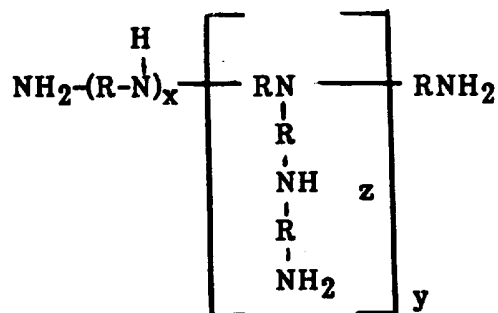
goida ammoniakkin tai amiinin kanssa. Tällaiset amiinit ovat alalla tunnettuja, ja niitä on kuvattu esimerkiksi US-patenteissa 3 275 554 ja 3 438 757, jotka molemmat otetaan tähän viitejulkaisuina mukaan varsinkin niiltä osin, jotka koskevat näiden amiinien valmistusta. Kaikki mitä näiden amiinien käyttämiseksi vaaditaan, on se, että niissä on ainakin yksi primäärinen tai sekundäärinen aminoryhmä.

Toinen ryhmä tässä keksinnössä käytettäväksi sopivia amiineja ovat haaraantuneet polyalkyleenipolyamiinit, Haaraantuneet polyalkyleenipolyamiinit ovat polyalkyleenipolyamiineja, joissa haaraantunut ryhmä on sivuketju, joka sisältää keskimäärin ainakin yhden typpisidotun aminoalkyleeni



ryhmän pääketjussa läsnäolevaa yhdeksää aminoyksikköä kohti, esim. 1-4 tällaista haaraantunutta ketjua yhdeksää pääketjun yksikköä kohti, mutta suositeltavasti yhden sivuketjuyksikön yhdeksää primääristä pääaminoryhmää ja ainakin yhtä tertiäristä aminoryhmää kohti.

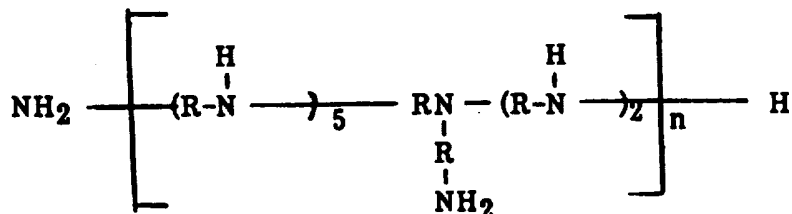
Nämä reagenssit voidaan ilmaista kaavalla



jossa R on alkyleeniryhmä, kuten etyleeni, propyleeni, butyleeni ja muut homologit (sekä suoraketjuiset että haaraantuneet) jne., mutta suositeltavasti etyleeni; ja x, y ja z ovat kokonaislukuja, x:n ollessa esim. 4-24 tai enemmän, mutta suositeltavasti 6-18, y:n ollessa esim. 1-6 tai enemmän, mutta suositeltavasti 1-3 ja z:n ollessa esim. 0-6, mutta suositeltavasti 0-1. x- ja y-yksiköt voivat olla sarjassa, valinnai-

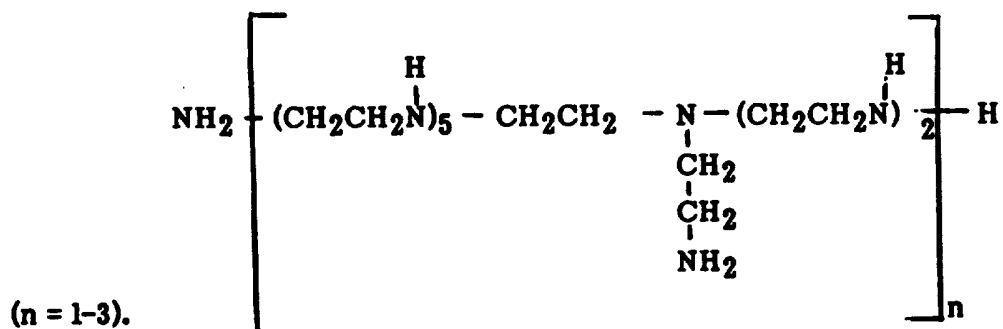
sesti, säännöllisesti tai satunnaisjakeentuneet.

Tällaisten polyamiinien suositellun luokan kaava on



jossa n on kokonaisluku, esim. 1-20 tai enemmän, mutta suositeltavasti 1-3, ja R on suositeltavasti etyleeni, mutta voi olla propyleeni, butyleeni jne. (suoraketjuinen tai haaraantunut).

Suositteluja suoritusmuotoja esittää seuraava kaava:

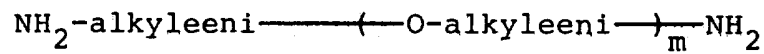


Hakasuluissa olevat radikaalit voidaan liittää päästä päähän tai päästä takapäähän. Tämän kaavan esittämiä yhdisteitä, joissa n = 1-3, valmistetaan ja myydään Polyamiineina N-400, N-800, N-1200 jne. Polyamiinilla N-400 on edellinen kaava, jossa n = 1.

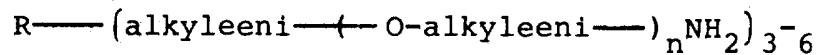
US-patentit 3 200 106 ja 3 259 578 otetaan tähän viitteenä mukaan niiltä osin kuin ne koskevat tällaisten polyamiinien valmistusta ja menetelmiä niiden antamiseksi reagoida karboksyylihapposylointiaineiden kanssa.

Sopivia amiineja ovat myös polyoksialkyleenipolyamiinit, esim. polyoksialkyleenidiamiinit ja polyoksialkyleenitriamiinit, joiden keskimääräinen molekyylipaino on alueella noin 200-4000 ja suositeltavasti noin 400-2000. Kuvaavia esimerkkejä näistä polyoksialkyleenipolyamiineista voidaan luonneh-

tia kaavoilla:

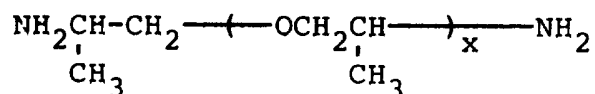


jossa m:n arvo on noin 3-70 ja suositeltavasti noin 10-35; ja

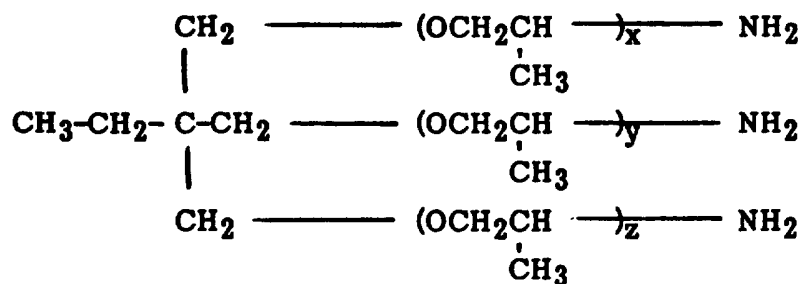


5 jossa n on sellainen, että kokonaisarvo on noin 1-40 edellyttäen, että kaikkien n:ien summa on noin 3 - noin 70 ja yleensä noin 6 - noin 35, ja R on polyvalenttinen tyydytetty hydrokarbyyliradikaali, jossa on hiiliatomeja aina 10 asti ja jonka valenssi on 3-6. Alkyleeniryhmät voivat olla ketjultaan
10 olevat eri alkyleeniryhmät voivat olla samoja tai erilaisia.

Spesifisempiä esimerkkejä näistä polyamiineista ovat:



jossa x:n arvo on noin 3-70 ja suositeltavasti noin 10-35, ja



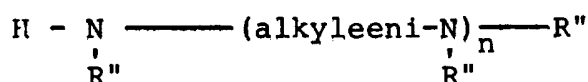
jossa kokonaisarvo $x + y + z$ on alueella 3-30 ja suositeltavasti noin 5-10.

15 Suositeltuja polyoksialkyleenipolyamiineja ovat polyoksietyleni- ja polyoksipropyleenidiamiinit ja polyoksipropyleenitriamiinit, joiden keskimääräiset molekyyllipainot ovat alueella noin 200-2000. Polyoksialkyleenipolyamiinit ovat

kaupallisesti saatavia, ja niitä toimittaa esim. Jefferson Chemical Company, Inc. kauppanimellä "Jess-amines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403 jne."

5 US-patentit 3 804 763 ja 3 948 800 otetaan tähän viitteenä mukaan niiltä osin kuin ne koskevat tällaisia polyoksi-alkyleenipolyamiineja ja menetelmiä niiden asyloimiseksi karboksyylihapoasylointiaineilla.

10 Suositeltuja amiineja ovat alkyleenipolyamiinit, mukaanlukien polyalkyleenipolyamiinit, kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin kuvataan. Alkyleenipolyamiineihin kuuluvat seuraavan kaavan mukaiset:



jossa n on 1 - noin 10; kukin R'' on itsenäisesti vetyatomi, hydrokarbyyliryhmä tai hydroksisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, jossa on hiiliatomeja aina noin 30:een asti, ja "alkyleeni"-ryhmässä on noin 1 - noin 10 hiiliatomia, mutta suositel-
15 ty alkyleeni on etyleeni tai propyleeni. Erityisen suositeltavia ovat alkyleenipolyamiinit, joissa kukin R'' on vety, etyleenipolyamiinien ja etyleenipolyamiinien seosten ollessa suoritelluimpia. Tavallisesti n:n keskimääräinen arvo on noin 2
20 noin 7. Tällaisiin alkyleenipolyamiineihin kuuluvat metyleenipolyamiinit, etyleenipolyamiinit, butyleenipolyamiinit, propyleenipolyamiinit, pentyleenipolyamiinit, heksyleenipolyamiinit, heptyleenipolyamiinit jne. Mukaanluetaan myös tällaisten amiinien korkeammat homologit ja vastaavat aminoal-
25 kyyli-substituoidut piperatsiinit.

Alkyleenipolyamiineja, joita voidaan käyttää karboksyylijohdannaiskoostumusten valmistuksessa, ovat etyleenidiamiini, trietyleenitetramiini, propyleenidiamiini, trimetyleendiamiini, heksametyleenidiamiini, dekametyleenidiamiini, okta-
30 metyleenidiamiini, di-(heptametyleeni)-triamiini, tripropyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, trimetyleenidiamiini, pentaetyleeniheksamiini, di-(trimetyleeni)-triamiini, N-(2-aminoetyyli)-piperatsiini, 1,4-bis-(2-aminoetyyli)-piperat-

siini tms. Korkeampia homologeja, joita saadaan kondensoimalla kaksi tai useampia edellä kuvatuista alkyleeniamineista, voidaan käyttää amiineina tässä keksinnössä, kuten myös seoksia, joissa on kahta tai useampaa joistakin edellä kuvatuista polyamiineista.

Etyleenipolyamiinit, kuten edellä mainitut, ovat niiden hinnan ja tehokkuuden huomioonottaen erityisen käyttökelpoisia. Tällaisia polyamiineja kuvataan yksityiskohtaisesti luvussa "Diamines and Higher Amines" teoksessa The Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Volume 7, ss. 27-39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965, joka tähän otetaan viitteena mukaan sillä osin kuin se koskee käytettäviä polyamiineja. Tällaisia yhdisteit^ä valmistetaan mukavimmin alkyleenikloridin reaktiolla ammoniakkin kanssa, tai etyleeni-iminin reaktiolla renkaanavaavan reagenssin, kuten ammoniakkin kanssa jne. Nämä reaktiot johtavat alkyleenipolyamiinien jonkinverran kompleksisten seosten muodostumiseen, mukaanlukien sykliset kondensaatiotuotteet, kuten piperatsiinit.

Hydroksialkyylialkyleenipolyamiineja, joiden typpiatomissa on yksi tai useampia hydroksialkyyli substituentteja, voidaan myös käyttää valmistettaessa tämän keksinnön koostumuksia. Suositeltavia hydroksialkyyli substituoituja alkyleenipolyamiineja ovat sellaiset, joissa hydroksialkyyli ryhmä on alempi hydroksialkyyli ryhmä, ts. siinä on vähemmän kuin kahdeksan hiiliatomia. Esimerkkejä tällaisista hydroksialkyyli substituoituista polyamiineista ovat N-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiini, N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiini, 1-(2-hydroksietyyli)-piperatsiini, monohydroksipropyylisubstituoitu dietyylitriamiini, dihydroksipropyylisubstituoitu tetraetyleenipentamiini, N-(3-hydroksibutyyli)-tetraetyleenidiamiini jne. Korkeampia homologeja, joita saadaan edellä kuvattujen hydroksialkyleenipolyamiinien kondensaatiosta aminoradikaaleilla tai hydroksiradikaaleilla, voidaan samoin käyttää tämän keksinnön amiineina. Kondensaatio aminoradikaaleilla johtaa korkeampiin amiineihin, jolloin samalla poistuu ammoniakkaa, ja kondensaatio hydroksiradikaaleilla johtaa

tuotteisiin, jotka sisältävät eetterisidoksia, samalla poistuessa vettä.

Karboksyylisistä johdannaiskootumuksista, jotka on valmistettu tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoitujen karboksyylisten asylointiaineiden ja edellä kuvattujen amiinien reaktiolla, saadaan asyloituja amiineja, joihin kuuluvat amiinisuolat, amidit, imidit ja imidatsolit sekä niiden seokset. Karboksyylisten johdannaisten valmistamiseksi asylointiaineista ja amiineista yksi tai useampia asylointiaineita ja yksi tai useampia amiineja kuumennetaan, mahdollisesti tavallisesti nestemäisen olennaisesti inertin orgaanisen nesteliuotimen/laimentimen läsnäollessa, lämpötiloissa, jotka ovat alueella noin 80°C - aina hajoamispisteeseen asti (hajoamispiste on lämpötila, jossa tapahtuu jonkin reaktantin tai tuotteen niin suurta hajoamista, että se vaikuttaa halutun tuotteen valmistukseen), mutta tavallisesti lämpötila-alueella noin $100 - \text{noin } 300^{\circ}\text{C}$, edellyttäen että 300°C ei ylitä hajoamispitettä. Tavallisesti käytetään noin $125 - \text{noin } 250^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloja. Asylointiaineen ja amiinin annetaan reagoida määrinä, jotka ovat riittäviä antamaan noin puolesta ekvivalentista noin 2 mooliin amiinia asylointiaine-ekvivalenttia kohti. Tämän keksinnön tarkoituksia varten amiinin ekvivalentti on se amiinimäärä, joka vastaa amiinin kokonaispainoa jaettuna läsnäolevien tyyppien kokonaislukumäärällä. Siten oktyyliamiinin ekvivalenttipaino on sama kuin sen molekyylipaino, etyleeniamiinin ekvivalenttipaino on puolet sen molekyylipainosta ja aminoetyylipiperatsiinin ekvivalenttipaino on kolmannes sen molekyylipainosta. Myös esimerkiksi kaupallisesti saatavan polyalkyleenipolyamiiniseoksen ekvivalenttipaino voidaan määrittää jakamalla typen atomipaino (14) polyamiinin sisältämällä N-%:lla. Siten polyamiiniseoksen, jonka N-% on 34, ekvivalenttipaino olisi 41,2. Asylointiaineen ekvivalenttien lukumäärä riippuu asylointiaineessa läsnäolevien karboksyylisten funktioiden (esim. karboksyylihaporyhmien tai niiden funktionaalisten johdannaisten) lukumäärästä. Siten asylointiaine-ekvivalenttien lukumäärä vaihtelee läsnäolevien karboksyyliyhymien lukumäärän mukaan. Määritettäessä asylointi-

aineiden ekvivalenttien lukumäärää jätetään pois ne karboksyyli­funktiot, jotka eivät voi reagoida karboksyylihappo­asylointiaineena. Yleensä kuitenkin kutakin karboksiryhmää koh­ti asylointiaineessa on yksi ekvivalentti asylointiainetta.

5 Esimerkiksi asylointiaineissa, jotka on johdettu yhden moolin olefiinipolymeeriä ja yhden moolin maleiinianhydridiä reak­tiosta, olisi kaksi ekvivalenttia. Tavanomaisia menetelmiä voidaan hyvin käyttää karboksyyli­funktioiden lukumäärän (esim. happoluvun, saippuomisluvun) ja siten amiinin kanssa reagoi­

10 maan käytettävissä olevan asylointiaineen ekvivalenttien mää­rän määrittämiseksi.

Koska tämän keksinnön asylointiaineita voidaan käyttää samalla tavalla kuin aikaisemmin tunnettuja suurimolekyyli­pai­noisia asylointiaineita valmistettaessa voiteluainekoostumus­ten lisäaineiksi sopivia asyloituja amiineja, US-patentit

15 3 172 892, 3 219 666 ja 3 272 746 otetaan tähän mukaan viit­teenä niiltä osin kuin ne koskevat menettelytapoja, joita voi­daan soveltaa annettaessa tämän keksinnön substituoitujen kar­boksyylihappoasylointiaineiden reagoida amiinien kanssa, kuten

20 edellä on kuvattu. Sovellettaessa näiden patenttien menette­lyjä tämän keksinnön hydrokarbyylisubstituoi­tuihin asylointi­aineisiin, jälkimmäiset voivat korvata ekvivalenttisesti näis­sä patenteissa kuvatut suurimolekyyli­painoiset karboksyyli­happoasylointiaineet. Toisin sanoen silloin kun näissä mukaan­

25 otetuissa patenteissa esitettyjä suurimolekyyli­painoisia kar­boksyyli­isiä asylointiaineita käytetään yksi ekvivalentti, voi­daan käyttää yhtä ekvivalenttia tämän keksinnön asylointi­ainetta. Nämä patentit otetaan myös mukaan viitteenä niiltä osien kuin ne koskevat näin valmistettujen asylointujen amii­

30 nien käyttöä lisäaineina voiteluöljykoostumuksissa. Voitelu­öljyille voidaan antaa dispergentti/detergenttiominaisuuksia ottamalla mukaan asyloituja amiineja, jotka on valmistettu tämän keksinnön asylointiaineiden ja edellä kuvattujen amii­nien välisellä reaktiolla, samassa painosuhteessa näissä pa­

35 tenteissa kuvattujen asyloituja amiinien kanssa.

Alkoholeihin, joita voidaan käyttää valmistettaessa tä­män keksinnön karboksyyli­isiä johdannaiskoostumuksia aikaisem­

min kuvatuista asylointiaineista, kuuluvat sellaiset yhdisteet, joiden yleinen kaava on:



jossa R_1 on monovalenttinen tai polyvalenttinen orgaaninen radikaali, joka on liittynyt -OH ryhmiin hiili-happi sidoksilla (ts. -COH, jossa hiili ei ole karboksyyli-ryhmän osa) ja m on kokonaisluku 1 - noin 10, suositeltavasti 2 - noin 6. Kuten amiinireaktanteilla, alkoholit voivat olla alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia ja heterosyklisiä, mukaanluettuna alifaattisesti substituoidut sykloalifaattiset alkoholit, alifaattisesti substituoidut aromaattiset alkoholit, alifaattisesti substituoidut heterosykliset alkoholit, sykloalifaattisesti substituoidut alifaattiset alkoholit, sykloalifaattisesti substituoidut aromaattiset alkoholit, sykloalifaattisesti substituoidut heterosykliset alkoholit, heterosyklisesti substituoidut alifaattiset alkoholit, heterosyklisesti substituoidut sykloalifaattiset alkoholit, ja heterosyklisesti substituoidut aromaattiset alkoholit. Polyoksi-alkyleenialkoholeja lukuunottamatta kaavaa $R_1-(=H)_m$ vastaavat mono- ja polyhydri-alkoholit eivät tavallisesti sisällä enempää kuin noin 40 hiiliatomia, eivätkä yleensä enempää kuin noin 20 hiiliatomia. Alkoholit voivat sisältää samantyyppisiä ei-hiilivetysubstituentteja kuin edellä amiinien suhteen mainittiin, ts. ei-hiilivetysubstituentteja, jotka eivät häiritse alkoholi-reaktiota tämän keksinnön asylointireagenssien kanssa. Polyhydri-alkoholit ovat yleensä suositeltavia.

Polyoksi-alkyleenialkoholidemulgoijat vesiemulsioista varten kuuluvat tämän keksinnön karboksyylisten johdannaiskoostumusten valmistuksessa käytettäväksi sopiviin polyoksi-alkyleenialkoholeihin. Tässä käytettynä termiyhdistelmä "demulgoija vesiemulsioita varten" on tarkoitettu kuvaamaan sellaisia polyoksi-alkyleenialkoholeja, jotka voivat estää tai hidastaa vesiemulsioiden muodostumista tai "rikkoa" vesiemulsiota. Termi "vesiemulsio" on yhteinen öljy vedessä ja vesi-öljyssä emulsioille.

Monia kaupallisesti saatavia polyoksi-alkyleenialkoholidemulgoijia voidaan käyttää. Käyttökelpoisia demulgoijia ovat erilaisten orgaanisten amiinien, karboksyyli-happoamidien ja

kvaternääristen ammoniumsuolojen reaktiotuotteet etyleenioksidin kanssa. Tällaisia polyoksietyloituja amiineja, amideja ja kvaternäärisiä suoloja toimittaa Armour Industrial Chemical Co nimillä ETHODUOMEEN T, N-alkyylialkyleenidiamiinin
5 etyleenioksidikondensaatiotuotetta nimellä DUOMEEN T; ETHOMEENS, tertiäärisiä amiineja, jotka ovat primääristen rasva-amii-
mien etyleenioksidikondensaatiotuotteita; ETHOMIDS, rasvahap-
poamidien etyleenioksidikondensaatteja; ja ETHOQUADS, polyok-
sietyloituja kvaternäärisiä ammoniumsuoloja, kuten kvaternää-
10 risiä ammoniumklorideja.

Suosittelavia demulgoijia ovat nestemäiset polyoksial-
kyleenialkoholit ja niiden johdannaiset. Ajateltuja johdan-
naisia ovat hydrokarbyylieetterit ja karboksyylihappoesterit,
jotka on saatu alkoholien reaktiolla eri karboksyylihappojen
15 kanssa. Kuvaavia hydrokarbyyliryhmiä ovat alkyyli, sykloal-
kyyli, alkyyliaryyli, aralkyyli, alkyyliaryylialkyyli jne.,
jotka sisältävät hiiliatomeja aina noin 40 asti. Spesifisiä
hydrokarbyyliryhmiä ovat metyyli, butyyli, dodekyyli, tolyy-
li, fenyyli, naftyyli, dodekyylifenyyli, p-oktyylifenyyli-
20 etyyli, sykloheksyyli tms. Karboksyylihappoja, joita voidaan
käyttää esterijohdannaisten valmistuksessa, ovat mono- tai
polykarboksyylihapot, kuten etikkahappo, valeriaanahappo,
lauriinihappo, steariinihappo, meripihkahappo, ja alkyyli- tai
alkenyylisubstituoidut meripihkahapot, joissa alkyyli- tai al-
25 kenyyliryhmä sisältää hiiliatomeja aina noin kahteenkymmeneen
asti. Tähän luokkaan kuuluvia alkoholeja on kaupallisesti saa-
tavissa useista tähteistä; esim. PLURONIC polyoleja Wyandotte
Chemicals Corporation'ilta; POLYGLYCOL 112-2, etyleenioksidis-
ta ja propyleenioksidista johdettu nestetrioli Dow Chemical
30 Co'ltä; ja TERGITOLS, dodekyylifenyyli- tai nonyylifenyylipo-
lyetyleeniglykolieettereitä, ja UCONS, polyalkyleeniglykoleja
ja niiden eri johdannaisia, molempia Union Carbide Corpora-
tion'ilta. Käytetyissä demulgoijissa täytyy kuitenkin olla kes-
kimäärin ainakin yksi vapaa alkoholinen hydroksyyliiryhmä poly-
35 oksialkyleenialkoholimolekyylillä kohti. Kun tarkoitus on kuva-
ta näitä polyoksialkyleenialkoholeja, jotka ovat demulgoijia,
alkoholinen hydroksyyliiryhmä on sellainen, joka kiinnittyy

hiiliatomiin, joka ei muodosta aromaattisen ytimen osaa.

Tässä suositeltujen polyoksialkyleenialkoholien luokassa ovat sellaiset polyolit, jotka on valmistettu "lohko"-kopolymeereina. Siten hydroksisubstituoidun yhdisteen $R_2-(OH)_q$ (missä q on 1-6, suositeltavasti 2-3, ja R_2 on mono- tai polyhydrinen alkoholi- tai mono- tai polyhydroksifenoli-, -naftoli jne. jäännös) annetaan reagoida alkyleenioksidin $R_3-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}-R_4$ kanssa hydrofobisen perusaineen muodostamiseksi,

R_2 :n ollessa alempi alkyyliryhmä, jossa on hiiliatomeja aina neljään asti, R_4 :n ollessa H tai sama kuin R_3 , edellyttäen, että alkyleenoksidi ei sisällä enempää kuin kymmenen hiiliatomia. Tämän perusaineen annetaan sitten reagoida etyleenioksidin kanssa hydrofiilisen osan muodostamiseksi, mistä on tuloksena molekyyli, jossa on sekä hydrofobiset että hydrofiiliset osat. Näiden osien suhteellisia kokoja voidaan säätää säätelemällä reaktanttisuhdetta, reaktioaikaa jne., kuten alan ammattimiehelle on ilmeistä. Alan tietämykseen kuuluu sellaisten polyolien valmistaminen, joiden molekyyille on tunnusomaista hydrofobiset ja hydrofiiliset osat, jotka ovat läsnä siinä suhteessa joka tekee ne sopiviksi demulgoijiksi vesiemulsioille erilaisissa voiteluainekoostumuksissa ja siten sopiviksi tämän keksinnön alkoholeina. Siten kun tietyssä voiteluainekoostumuksessa tarvitaan lisää öljyliukoisuutta, hydrofobista osuutta voidaan lisätä ja/tai hydrofiilistä osuutta vähentää. Jos tarvitaan suurempaa vesiemulsion rikkomiskykyä, hydrofiilisiä ja/tai hydrofobisia osia voidaan säädellä tämän aikaansaamiseksi.

$R_1-(OH)_q$:ta kuvaavia yhdisteitä ovat alifaattiset polyolit, kuten alkyleeniglykolit ja alkaanipolyolit, esim. etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, trimetyleeniglykoli, glyseroli, pentaerytritoli, erytritoli, sorbitoli, mannitoli tms. ja aromaattiset hydroksiyhdisteet, kuten alkyloidut mono- ja polyhydriset fenolit ja naftolit, esim. kresolit, heptyylifenolit, dodekyylifenolit, dioktyylifenolit, triheptyylifenolit, resorsinoli, pyrogalloli jne.

Erityisen suositeltavia ovat polyoksialkyleeniglyolidemulgoijat, joissa on kaksi tai kolme hydroksyyliiryhmää ja

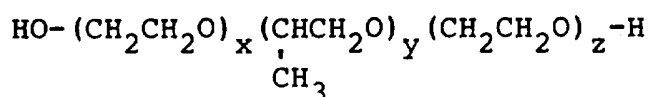
molekyylejä, jotka käsittävät olennaisesti hydrofobisia osia joihin sisältyy $-\text{CHCH}_2\text{O}-$, jossa R_1 on alempi alkyyliliaina kol-

meen hiiliatomiin asti, ja hydrofiilisiä osia joihin sisältyy $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ryhmiä. Tällaisia polyoleja voidaan valmistaa antamalla ensin kaavan $\text{R}_1-(\text{OH})_q$ mukaisen yhdisteen, jossa q on 2-3, reagoita kaavan $\text{R}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ päätealkyleenioksidin kanssa

ja sitten antamalla tämän tuotteen reagoita etyleenioksidin kanssa. $\text{R}_1-(\text{OH})_q$ voi olla esimerkiksi TMP (trimetylolipropaanili), TME (trimetyloliettaani), etyleeniglykoli, trimetyleeniglykoli, tetrametyleeniglykoli, tri-(beta-hydroksipropyyli)-amiini, 1,4-(2-hydroksietyyli)-sykloheksaani, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroksipropyyli)-etyleenidiamiini, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiini, naftoli, alkyloitu naftoli, resorsinoli, tai jonkin aikaisemmin mainituista kuvaavista esimerkeistä.

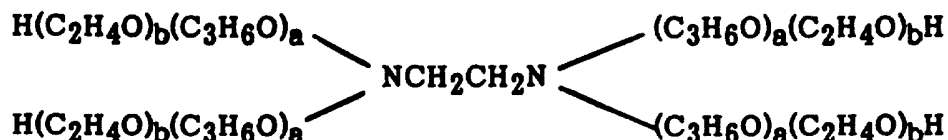
Polyoksialkyleenialkoholidemulgoijilla tulisi olla keskimääräinen molekyylipaino 1000 - noin 10 000, suositeltavasti noin 2000 - noin 7000. Etyleenioksiiryhmät (ts. $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) muodostavat normaalisti noin 5 % - noin 40 % keskimääräisestä kokonaismolekyylipainosta. Eriytyisen käyttökelpoisia ovat sellaiset polyoksialkyleenipolyolit, joissa etyleenioksiiryhmät muodostavat noin 10 - noin 30 % keskimääräisestä kokonaismolekyylipainosta. Polyoksialkyleenipolyoleilla, joiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 2500 - noin 600, jolloin suurinpiirtein 10-20 % molekyylipainosta voidaan osoittaa etyleenioksiiryhmille, voidaan muodostaa estereitä, joiden demulgointiominaisuudet ovat erityisesti parantuneet. Näiden polyolien esterijohdannaisia voidaan myös käyttää.

Tällaisia polyoksialkyleenipolyoleja edustavat nestepolyolit, joita Wyandotte Chemicals Company toimittaa nimellä PLURONIC Polyols, ja muut samanalaiset polyolit. Nämä PLURONIC Polyols polyolit vastaavat kaavaa



jossa x, y ja z ovat ykköstä suurempia kokonaislukuja siten, että -CH₂CH₂O-ryhmät muodostavat noin 10-15 % glykolin kokonaismolekyyllipainon painosta, sanottujen polyolien keskimääräisen molekyyllipainon ollessa noin 2500 - noin 4500. Tämän tyyppinen polyoli voidaan valmistaa antamalla propyleeniglykolin reagoida propyleenioksidin ja sitten etyleenioksidin kanssa.

Toisen ryhmän polyolsialkyleenialkoholidemulgoijia, joka kuvaa edellä käsiteltyä suositeltua luokkaa, muodostavat kaupallisesti saatavat TETRONIC-nestepolyolit, joita myy Wyandotte Chemicals Corporation. Näitä polyoleja edustaa yleinen kaava

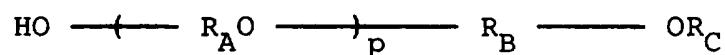


Tällaisia polyoleja kuvataan US-patentissa 2 979 528, joka otetaan tähän viitteenä mukaan. Sellaiset edellistä kaavaa vastaavat polyolit ovat suositeltavia, joiden keskimääräinen molekyyllipaino on aina 10 000 asti ja etyleenioksiryhmiä osuus kokonaismolekyyllipainosta on edellä käsitellyissä prosenttirajoissa. Spesifinen esimerkki olisi sellainen polyoli, jonka keskimääräinen molekyyllipaino on noin 8000 ja etyleenioksiryhmiä osuus 7,5-12 % kokonaismolekyyllipainon painosta. Tällaisia polyoleja voidaan valmistaa antamalla alkyleenidiamiiniin, kuten etyleenidiamiiniin, propyleenidiamiiniin, heksametyleenidiamiiniin jne. reagoida propyleenioksidin kanssa kunnes hydrofobisen osan haluttu paino on saavutettu. Sitten syntyneen tuotteen annetaan reagoida etyleenioksidin kanssa halutun määrän hydrofiilisiä yksiköjä lisäämiseksi molekyyleihin.

Toinen tähän suositeltuun luokkaan kuuluva kaupallisesti saatava polyoksisialkyleenipolyolidemulgoija on Dow Polyglykol 112-2, trioli, jonka keskimääräinen molekyyllipaino on noin 4000-5000, vaomistettu propyleenioksidaista ja etyleenioksidaista, etyleenioksiryhmiä muodostaessa noin 18 % triolin painosta. Tällaisia trioleja voidaan valmistaa antamalla ensin glyserolin, TME, TMP jne. reagoida propyleenioksidin

kanssa hydrofobisen perusaineen muodostamiseksi, ja antamalla tämän perusaineen reagoida etyleenioksidin kanssa hydrofiilisten osien lisäämiseksi.

Alkoholeihin, joita tässä keksinnössä voidaan käyttää, 5 kuuluvat myös alkyleeniglykolit ja polyoksi-alkyleenialkoholit, kuten polyoksietyleenialkoholit, polyoksi-propyleenialkoholit, polyoksi-butyleenialkoholit tms. Nämä polyoksi-alkyleenialkoholit (joita joskus kutsutaan polyglykoleiksi) voivat sisältää oksialkyleeniryhmiä aina noin 150 asti, ja alkyleeniradikaali 10 sisältää 2 - noin 8 hiiliatomeja. Tällaiset polyoksi-alkyleenialkoholit ovat yleensä dihydrisiä alkoholeja. Ts. kussakin molekyylin päässä on pääteryhmänä -OH-ryhmä. Jotta tällaisia polyoksi-alkyleenialkoholeja voitaisiin käyttää, näitä -OH-ryhmiä on oltava ainakin yksi. Jäljelle jäävä -OH-ryhmä voidaan 15 kuitenkin esteröidä yksiemäksisellä, alifaattisella tai aromaattisella karboksyylihapolla, jossa hiiliatomeja on aina noin 20 asti, kuten etikkahapolla, propionihapolla, öljyhapolla, steariinihapolla, bentsoehapolla tms. Näiden alkyleeniglykolisten ja polyoksi-alkyleeniglykolisten monoettereitä voidaan 20 myös käyttää. Näihin kuuluvat näiden alkyleeniglykolisten ja polyoksi-alkyleeniglykolisten monoaryyleetterit, monoalkyylietterit ja monoaralkyylietterit. Tätä alkoholiryhmää voidaan esittää yleisellä kaavalla



jossa R_A ja R_B ovat itsenäisesti 2-8 hiiliatomin alkyleeniradikaaleja; ja R_C on aryyli, kuten fenyyli, alempi alkoksifenyyli tai alempi alkyylifenyyli; alempi alkyyli, kuten etyyli, propyyli, tert.butyyli, pentyyli jne.; ja aralkyyli, kuten bentsyyli, fenyylietyyli, fenyylipropyyli, p-etyylifenyylietyyli jne.; p on 0 - noin 8, suositeltavasti 2-4. Erityisesti 30 voidaan käyttää polyoksi-alkyleeniglykoleja, joissa alkyleeniryhmät ovat etyleeni tai propyleeni ja p on ainakin kaksi sekä niiden monoettereitä, kuten edellä on kuvattu.

Monohydrisiin ja polyhydrisiin alkoholeihin, joita tässä keksinnössä voidaan käyttää, kuuluvat monohydroksi- ja po-

lyhydroksi-romaattiset yhdisteet. Monohydriset ja polyhydri-
set fenolit ja naftolit ovat suositeltuja hydroksiaromaatti-
sia yhdisteitä. Nämä hydroksibustituoidut aromaattiset yhdis-
teet voivat sisältää hydroksibustituuttien lisäksi muita
5 substituentteja, kuten halo, halkyyli, alkenyyli, alkoksi, al-
kyylimerkpto, nitro tms. Tavallisesti hydroksiaromaattinen
yhdiste sisältää 1-4 hydroksiryhmää. Aromaattisia hydroksiyh-
disteitä kuvaavat seuraavat spesifiset esimerkit: fenoli, p-
kloorifenoli, p-nitrofenoli, beta-naftoli, alfa-naftoli, kre-
10 solit, resorsinoli, katekoli, karvakroli, tymoli, eugenoli,
p,p'-dihydroksibifenyli, hydrokinoni, pyrogalloli, fluori-
glusinoli, heksyyliresorsinoli, orsiini, guajakoli, 2-kloori-
fenoli, 2,4-dibutyylifenoli, propeenitetrameerisubstituoitu
fenoli, didodekyylifenoli, 4,4'-metyleeni-bis-metyleeni-bis-
15 fenoli, alfa-dekyyli-beta-naftoli, polyisobutenyyli-(molekyy-
lipaino noin 1000)-substituoitu fenoli, heptyylifenolin kon-
densaatiotuote 0,5 moolin formaldehydiä kanssa, oktyylifeno-
lin kondensaatiotuote asetonin kanssa, di-(hydroksifenyyli)-
oksididi, di-(hydroksifenyyli)-sulfidi, di-(hydrokifenyyli)-di-
20 sulfidi, ja 4-sykloheksyyliifenoli. Erityisen suositeltavia
ovat fenoli itse ja alifaattiset hiilivetysubstituoidut feno-
lit, esim. alkyloidut fenolit, joissa on alifaattisia hiili-
vetysubstituentteja aina kolmeen asti. Kukin alifaattinen hii-
livetysubstituentti voi sisältää 100 tai useampia hiiliatome-
25 ja, mutta tavallisesti siinä on 1-20 hiiliatomia. Suositeltu-
ja alifaattisia hiilivetysubstituentteja ovat alkyyli- ja al-
kenyyli-ryhmät.

Spesifisiä lisäesimerkkejä monohydrisistä alkoholeista,
joita voidaan käyttää, ovat sellaiset monohydriset alkoholit
30 kuten metanoli, etanoli, iso-oktanoli, dodekanoli, syklohek-
sanoli, syklopentanoli, behenyylialkoholi, heksatriakontanoli,
neopentyylialkoholi, isobutylialkoholi, bentsyylialkoholi,
beta-fenylietyylialkoholi, 2-metyylisykloheksanoli, beta-kloo-
rietanoli, etyleeniglykolin monometyylieetteri, etyleeniglyko-
35 lin monobutyylieetteri, dietyleeniglykolin monopropyliette-
ri, trietyleeniglykolin monododekyylieetteri, etyleeniglyko-
lin mono-oleaatti, dietyyli glykolin monostearaatti, sek-pen-

tyylialkoholi, tert.butyylialkoholi, 5-bromi-dodekanoli, nitro-oktadekanoli, ja glyserolin dioleaatti. Tässä keksinnössä käytettävät alkoholit voivat olla tyydyttämättömiä alkoholeja, kuten allyylialkoholi, kanelialkoholi, 1-syklohekseni-
5 3-oli ja oleyylialkoholi.

Muita spesifisiä alkoholeja, joita tässä keksinnössä voidaan käyttää, ovat eetterialkoholit ja aminoalkoholit, kuten esimerkiksi oksialkyleeni-, oksiaryleeni-, aminoalkyleeni- ja aminoaryleenisubstituoidut alkoholit, joissa on yksi
10 tai useampia oksialkyleeni-, aminoalkyleeni- tai amino-aryleenioksi-aryleeniradikaaleja, Esimerkkejä niistä ovat Cello-solve, karbitoli, fenoksietanoli, heptyylifenyli-(oksi-propyleeni)₆-OH, oktyyli-(oksietyleni)₃₀-OH, fenyyli-(oksioktyleni)₂-OH, mono-(heptyylifenylioksi-propyleeni)-substituoitu
15 glyseroli, poly-(styreenioksidi), aminoetanoli, 3-amino-etylipentanolii, di-(hydroksietyyli)-amiini, p-aminofenoli, tri-(hydroksi-propyyli)-amiini, N-hydroksietyylietyleenidiamiini, N,N,N',N'-tetrahydroksi-trimetyleenidiamiini tms.

Polyhydriset alkoholit sisältävät suositeltavasti 2 - noin
20 10 hydroksiradikaalia. Niitä kuvaavat esimerkiksi edellä mainitut alkyleeniglykolit ja polyoksi-alkyleeniglykolit, kuten etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, tetraetyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, dibutyleeniglykoli ja muuta alkyleeniglykolit ja polyoksi-alkyleeniglykolit, joissa alkyleeniradikaalit sisältävät 2 -
25 noin 8 hiiliatomia.

Muita käyttökelpoisia polyhydrisiä alkoholeja ovat glyseroli, glyserolin mono-oleaatti, glyserolin monostearaatti, glyserolin monometyylieetteri, pentaerytritoli, 9,10-dihydroksisteariinihapon n-butyyliesteri, 9,10-dihydroksisteariinihapon metyyliesteri, 1,2-butaanidioli, 2,3-heksaanidioli, 2,4-heksaanidioli, pinakoli, erytritoli, arabitoli, sorbitoli, mannitoli, 1,2-sykloheksaanidioli ja ksyleeniglykoli.
30 Hiilihydraatteja, kuten sokereita, tärkkelyksiä, selluloosia jne. voidaan samaten käyttää. Hiilihydraateista voidaan esittää esimerkkeinä glukoosi, fruktoosi, sakkaroosi, ramnoosi, mannoosi, glyseraldehydi ja galaktoosi.

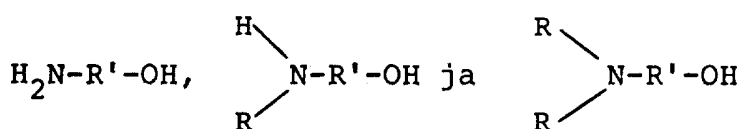
Polyhydrisiä alkoholeja, joissa on ainakin 3 hydroksyyli-ryhmää, joista jotkin, mutta eivät kaikki on esteröity alifaattisella monokarboksyylihapolla, jossa on noin 8 - noin 30 hiiliatomia, kuten oktaanihapolla, öljyhapolla, steariinihapolla, linoleenihapolla, dodekaanihapolla tai mäntyöljyhapolla, voidaan käyttää. Muita spesifisiä esimerkkejä tällaisista osittain esteröidyistä polyhydrisistä alkoholeista ovat sorbitolin mono-oleaatti, sorbitolin distearaatti, glyserolin mono-oleaatti, glyserolin monostearaatti, erytritolin di-dodekanoaatti tms.

Suositteltu tässä keksinnössä käytettäväksi sopiva alkoholiluokka ovat ne polyhydriset alkoholit, jotka sisältävät hiiliatomeja aina 12 asti, ja erityisesti sellaiset, jotka sisältävät kolmesta kymmeneen hiiliatomia. Tähän alkoholiluokkaan kuuluu glyseroli, erytritoli, pentaerytritoli, dipentaerytritoli, glukonihappo, glyseraldehydi, glukoosi, arabinoosi, 1,7-heptaanidioli, 2,4-heptaanidioli, 1,2,3-heksaanitrioli, 1,2,4-heksaanitrioli, 1,2,5-heksaanitrioli, 2,3,4-heksaanitrioli, 1,2,3-butaanitrioli, 1,2,4-butaanitrioli, 1,3,4,5-tetrahydroksisykloheksaanikarboksyylihappo (quinic acid), 2,2,6,6-tetrakis-(hydroksimetyyli)-sykloheksanoli, 1,10-dekaanidioli, digitaloosi tms. ERityisen suositeltavia ovat alifaattiset alkoholit, jotka sisältävät ainakin kolme hydroksyyli-ryhmää ja hiiliatomeja aina kymmeneen asti.

Toinen tässä keksinnössä käytettäväksi suositeltu polyhydristen alkoholien luokka on polyhydriset alkanolit, jotka sisältävät kolmesta kymmeneen hiiliatomia ja erityisesti sellaiset, jotka sisältävät kolmesta kuuteen hiiliatomia ja joissa on ainakin kolme hydroksyyli-ryhmää. Esimerkkejä tällaisista alkoholeista ovat glyseroli, erytritoli, pentaerytritoli, mannitoli, sorbitoli, 2-hydroksimetyyli-2-metyyli-1,3-propaanidioli(trimetyloliettaani), 2-hydroksimetyyli-2-etyyli-1,3-propaanidioli(trimetylopropaani), 2-hydroksimetyyli-2-etyyli-1,3-propaanidioli(trimetyylipropaani), 1,2,4-heksaanitrioli tms.

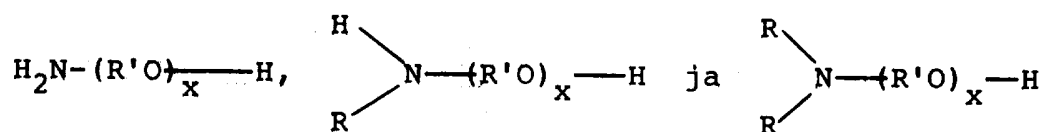
Amiinit, joita tämän keksinnön mukaisesti voidaan käyttää, voivat sisältää alkoholisia hydroksi-substituentteja ja

käyttökelpoiset alkoholit voivat sisältää primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä aminosubstituentteja. Siten hydroksi-
 amiinit voidaan luokitella sekä amiiniksi että alkoholiksi, edellyttäen, että ne sisältävät ainakin yhden primäärisen tai
 5 sekundäärisen aminoryhmän. Jos vain tertiäärisiä aminoryhmiä on läsnä, aminoalkoholi kuuluu pelkästään alkoholiluokkaan. Hydroksi-
 amiinit ovat tyypillisesti primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä alkanoliamineja tai niiden seoksia. Tällaisia amiineja voidaan vastaavasti esittää kaavoilla:



10 joissa kukin R itsenäisesti yhdestä noin kahdeksaan hiiliatomin hydrokarbyyliryhmä tai kahdesta noin kahdeksaan hiiliatomin hydroksyyli-
 substituoitu hydrokarbyyliryhmä, ja R' on noin kahdesta noin 18 hiiliatomin divalenttinen hydrokarbyyliryhmä. Ryhmä -R'-OH tällaisissa kaavoissa esittää hydroksyyli-
 15 substituoitua hydrokarbyyliryhmää. R' voi olla asyklinen, alisyklinen tai aromaattien ryhmä. Tyypillisesti se on asyklinen suora tai haaraantunut alkyleeniryhmä, kuten etyleeni-, 1,2-pro-
 pyleeni-, 1,2-butyleeni-, 1,2-oktadekyleeni- jne. ryhmä. Missä kaksi R-ryhmää on läsnä samassa molekyylissä, ne voivat
 20 liittyä suoralla hiili-hiilisiidoksella tai heteroatomien kautta (esim. hapen, typen tai rikin) muodostamaan 5-, 6-, 7- tai 8-
 jäsenen renkaarakenteen. Esimerkkejä tällaisista heterosyklisistä amiineista ovat N-(hydroksyylialempialkyyli)-morfoliinit, -tiomorfoliinit, -piperidiinit, -oksatsolidiinit,
 25 -tiatsolidiinit tms. Tyypillisesti kukin R on kuitenkin alempi alkyyli-
 ryhmä, jossa hiiliatomeja on aina seitsemään asti.

Hydroksiamiinit voivat myös olla eetteri-N-(hydroksyyli-
 substituoitu hydrokarbyyli)-amiineita. Nämä ovat edellä kuvatujen hydroksiamiinien hydroksyyli-
 30 substituoituja poly-(hydrokarbyloksi)-analogeja (näihin analogeihin kuuluvat myös hydroksyyli-
 substituoitut oksialkyleenianalogit). Tällaisia N-(hydroksyyli-
 substituoitu hydrokarbyyli)-amiineja voidaan so-
 pivasti valmistaa epoksidien reaktiolla edellä kuvattujen amiinien kanssa ja niitä voidaan esittää kaavoilla



joissa x on 2 - noin 15 ja R sekä R' ovat samat kuin edellä.

Näiden hydroksiamiinien polyamiinianalogeja, varsinkin alkoksiloituja alkyleenipolyamiineja (esim. N,N-(dietanoli)-etyleenidiamiinia) voidaan myös käyttää tämän keksinnön mukaisesti. Tällaisia polyamiineja voidaan valmistaa antamalla alkyleeniamiinien (esim. etyleenidiamiinin) reagoida yhden tai useamman 2 - noin 20 hiiliatomin alkyleenioksidin (esim. etyleenioksidin, oktadekeenioksidin) kanssa. Samanlaisia alkyleenioksidi-alkanoliamiini-reaktiotuotteita voidaan myös käyttää, kuten tuotteita, jotka on valmistettu antamalla edellä kuvattujen primääristen, sekundäärysten tai tertiäärysten alkanoliamiinien reagoida etyleenin, propyleenin tai korkeampien epoksidien kanssa 1:1 tai 1:2 molaarisessa suhteessa. Reaktantisuhteet ja lämpötilat tällaisten reaktioiden suorittamiseksi ovat alan ammattimiehelle tunnettuja.

Spesifisiä esimerkkejä alkoksiloiduista alkyleenipolyamiineista ovat N-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiini, N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiini, 1-(2-hydroksietyyli)-piperatsiini, mono-(hydroksipropyli)-substituoitu dietyleenitriamiini, di-(hydroksipropyli)-substituoitu tetraetyleenipentamiini, N-(3-hydroksibutyli)-tetrametyleenidiamiini jne. Korkeammat homologit, jotka on saatu kondensoimalla edellä kuvatut hydroksialkyleenipolyamiinit aminoradikaaleilla tai hydroksiradikaaleilla, ovat samaten käyttökelpoisia. Kondensaatio aminoradikaaleilla johtaa korkeampaan amiiniin, ja samalla poistuu ammoniakkaa, kun taas kondensaatio hydroksiradikaaleilla johtaa tuotteisiin, jotka sisältävät eetterisidoksia, ja samalla poistuu vettä. Kahden tai useamman edellä kuvatun mono- tai polyamiinin seoksia voidaan myös käyttää.

Erityisen käyttökelpoisia esimerkkejä N-(hydroksyyli-substituoitu hydrokarbyyli)-amiineista ovat mono-, di- ja trietanoliamiini, dietylietanoliamiini, di-(3-hydroksyyli-propyyli)-amiini, N-(3-hydroksyylibutyli)-amiini, N-(4-hyd-

roksyylibutylyli)-amiini, N,N-di-(2-hydroksyylipropyyli)-amiini, N-(2-hydroksyylietyyli)-morfoliini ja sen tioanalogi, N-(2-hydroksyylietyyli)-sykloheksyyliamiini, N-3-hydroksyyli-syklopentyliamiini, o-, m- ja p-aminofenoli, N-(hydroksyyli-
 5 etyyli)-piperatsiini, N,N'-di-(hydroksyylietyyli)-piperatsiini tms. Suositeltuja hydroksiamineja ovat dietanoliamiini ja trietanoliamiini.

Muita aminoalkoholeja ovat hydroksisubstituoidut primääriset amiinit, joita on kuvattu US-patentissa 3 576 743
 10 yleisellä kaavalla R_a-NH_2 , jossa R_a on monovalenttinen orgaaninen radikaali, sisältäen ainakin yhden alkoholisen hydroksiryhmän, tämän patentin mukaan, hiiliatomien kokonaismäärä R_a :ssa ei ylitä noin 20. Hydroksisubstituoidut alifaattiset primääriset amiinit, jotka sisältävät hiiliatomeja kokonaismäärältään noin kymmeneen asti, ovat erityisen käyttökelpo-
 15 sia. Erityisen suositeltavia ovat polyhydroksisubstituoidut primääriset alkanoliamiinit, joissa on läsnä vain yksi aminoryhmä (ts. primäärinen aminoryhmä), jossa on yksi alkyyli-subsituentti sisältäen hiiliatomeja 10 asti ja hydroksyyli-
 20 ryhmiä 6 asti. Nämä primääriset alkanoliamiinit vastaavat kaavaa R_a-NH_2 , jossa R_a on mono-O tai polyhydroksisubstituoitu alkyyli-ryhmä. On toivottavaa, että ainakin yksi hydroksyyli-ryhmistä on primäärinen alkoholinen hydroksyyli-ryhmä. Tris-metyliamiinometaani on erityisen suositeltava hydroksisubsti-
 25 tuoitu primäärinen amiini. Spesifisiä esimerkkejä hydroksisubstituoiduista primäärisistä amineista ovat 2-amino-1-butanoli, 1-amino-2-metyyli-1-propanoli, p-(beta-hydroksietyyli)-analiini, 2-amino-1-propanoli, 3-amino-1-propanoli, 2-amino-2-metyyli-1,3-propaanidioli, 2-amino-2-etyyli-1,3-pro-
 30 paanidioli, N-(beta-hydroksipropyyli)-N'-(beta-aminoetyyli)-piperatsiini, tris-(hydroksimetyyli)-aminometaani (tunnetaan myös trimetyliamiinometaanina), 2-amino-1-butanoli, etanoliamiini, beta-(beta-hydroksietoksi)-etyyliamiini, glukamiini, glusoamiini, 4-amino-3-hydroksi-3-metyyli-1-buteeni (joka
 35 voidaan valmistaa alalla tunnetulla menetelmällä isopreenioksidin ja ammoniakkin reaktiolla), N-3-(aminopropyyli)-4-(2-hydroksietyyli)-piperadiini, 2-amino-6-metyyli-6-heptanoli,

5-amino-1-pentanol, N-(beta-hydroksietyyli)-1,3-diaminopro-
paani, 1,3-diamino-2-hydroksipropaani, N-(beta-hydroksietok-
sietyyli)-etyleenidiamiini tms. Muita hydroksisubstituoituja
primäärisiä amiineja, joita on ajateltu käytettäväksi amii-
5 neina ja/tai alkoholeina, kuvataan US-patentissa 3 576 743,
joka niiltä osin kuin se koskee tällaisia amiineja otetaan
viitteenä mukaan.

Karboksyyliset johdannaiskoostumukset, jotka on valmis-
tettu tämän keksinnön asylointireagenssien ja alkoholien reak-
10 tiolla, ovat estereitä. Sekä happamet esterit että neutraalit
esterit on ajateltu kuuluvan tämän keksinnön piiriin. Happa-
met esterit ovat sellaisia, joissa jotkin karboksyylihappo-
funktioit asylointireagensseissa eivät ole esteröityneet vaan
ovat läsnä vapaina karboksyyliryhminä. Happamia estereitä voi-
15 daan siis ilmeisesti helposti valmistaa käyttämällä alkoholi-
määrää, joka ei riitä esteröimään kaikkia karboksyyliryhmiä
tämän keksinnön asylointireagensseissa.

Tämän keksinnön asylointiaineiden ja alkoholien reaktiot
suoritetaan tavanomaisten esteröintimenetelmien mukaisesti.
20 Tavallisesti tämä tapahtuu kuumentamalla tämän keksinnön asy-
lointiaine alkoholin kanssa, mahdollisesti tavallisesti nes-
temäisen olennaisesti inertin orgaanisen nesteliuottimen/lai-
mentimen läsnäollessa ja/tai esteröintikatalysaattorin läsnä-
ollessa. Käytetyt lämpötilat ovat vähintään noin 100°C:sesta
25 aina hajoamispisteeseen (hajoamispiste on edellä määriteltä).
Tavallisesti lämpötila on alueella noin 100 - noin 300°C as-
ti, usein käytettäessä lämpötilaa noin 140-250°C. Tavallises-
ti kutakin asylointiaine-ekvivalenttia kohti käytetään aina-
kin puoli ekvivalenttia alkoholia. Asylointireagenssin ekvi-
30 valentti on sama kuin edellä amiinireaktioiden suhteen käsi-
teltä. Alkoholien ekvivalentti on sen molekyyliainepaino jaettuna
molekyylissä läsnäolevien hydroksyyliryhmien kokonaismäärällä.
Siten etanolin ekvivalenttipaino on sen molekyyliainepaino, kun
taas etyleeniglykolien ekvivalenttipaino on puolet sen molekyy-
35 lipainosta. Aminoalkoholien ekvivalenttipaino on sama kuin mo-
lekyyliainepaino jaettuna kussakin molekyylissä läsnäolevien hyd-
roksiryhmien ja typpiatomien kokonaismäärällä.

Useissa myönnettyissä patentissa käsitellään menettelyta-
poja suurimolekyylipainoisten karboksyylihapoasylointiainei-
den ja alkoholien reaktioiksi happamien estereiden ja neutraa-
lien estereiden valmistamiseksi. Näitä samoja menetelmiä voi-
5 daan soveltaa esterien valmistamiseen tämän keksinnön asyloin-
tiaineista ja edellä kuvatuista alkoholeista. Kaikki mitä tar-
vitaan, on että näissä patentissa käsitellyt suurimolekyyli-
painoiset karboksyylihapoasylointireagenssit korvataan tämän
keksinnön asylointiaineilla, tavallisesti painon suhteen ek-
10 vivalenttisesti. Seuraavat US-patentit otetaan tähän viitejul-
kaisuina mukaan erityisesti niiltä osin kuin ne käsittelevät
sopivia menetelmiä tämän keksinnön asylointireagenssien ja
edellä kuvattujen alkoholien väliseksi reaktioiksi: 3 331 776,
3 381 022, 3 522 179, 3 542 680, 3 697 428, 3 755 169.

15 Tämän keksinnön reaktiomenetelmissä voidaan käyttää sopi-
via olennaisesti inerttejä orgaanisia nesteliuottimia tai
laimentimia, joihin kuuluvat sellaiset suhteellisen alhaalla
kiehuvat nesteet, kuten heksaani, heptaani, bentseeni, toluee-
ni, ksyleeni jne., sekä korkealla kiehuvat aineet, kuten neut-
20 raalit liuotinöljyt, kirkkaat öljyt, ja erityyppiset synteet-
tiset ja luonnolliset voiteluöljyperusaineet. Tällaisten
aineiden valintaa ja käyttöä määräävät tekijät ovat alan am-
mattimiehen hyvin tuntemia. Tavallisesti tällaisia laimentii-
mia käytetään helpottamaan lämpötilan säätöä, käsittelyä,
25 suodatusta jne. Usein on aiheellista valita laimentimia, jot-
ka sopivat yhteen muiden aineiden kanssa, joita on läsnä ym-
päristössä, jossa tuotetta on tarkoitus käyttää.

Tässä selityksessä ja oheisissa patenttivaatimuksissa käy-
tettynä termi "olennaisesti inertti", kun sitä käytetään viit-
30 taamaan liuottimiin, laimentimiin tms., on tarkoitettu merkit-
semään että liuotin, laimennin jne. on inertti kemiallisel-
le tai fysikaaliselle muutokselle niissä oloissa, joissa sitä
käytetään, siten ettei se aineellisesti osallistu häiritse-
vällä tavalla tämän keksinnön koostumusten, lisäaineiden, yh-
35 disteiden jne. valmistukseen, varastointiin, sekoitukseen ja/
tai toimintaan sen ajatellulla käyttöalueella. Pienet liuotin-,
laimennin-, jne. määrät voivat esimerkiksi reagoida tai ha-

jota minimaalisesti, ilman että se estää keksinnön tässä kuvattua käyttöä. Toisin sanoen tällainen reaktio tai hajoaminen, vaikka teknisesti havaittavissa, ei olisi riittävä estämään alan käytännön ammattimiestä käyttämästä keksintöä sen aiottuihin tarkoituksiin. "Olellisesti inertti", kuten sitä tässä käytetään, on siten alan ammattimiehen helposti ymmärrettävissä ja huomioonotettavissa.

Kuten edellä kuvattiin, olellisesti inerttejä orgaanisia nesteliuottimia tai laimentimia voidaan käyttää tässä reaktiossa. Tämän keksinnön koostumukset voidaan haluttaessa ottaa talteen tällaisista liuotin/laimentimista standardimenetelyillä, kuten tislaamalla, haihduttamalla tms. Jos liuotin/laimennin kuitenkin on esimerkiksi funktionaalisessa nesteessä käytettäväksi sopiva perusaine, tuote voidaan jättää liuotin/laimentimeen ja sitä voidaan käyttää muodostettaessa voitelu-, poltto- tai funktionaalinen neste jäljempänä kuvattavalla tavalla. Reaktioseos voidaan haluttaessa puhdistaa tavanomaisella tavalla (esim. suodattamalla, sentrifugoimalla jne.).

Edellä selitettyä keksintöä havainnollistetaan seuraavilla spesifisillä esimerkeillä. Näissä esimerkeissä, kuten myös muualla selityksessä ja oheisissa vaatimuksissa kaikki prosentti- ja muut osuudet ovat painon mukaan (ellei nimenomaan toisin ole ilmoitettu), ja molekyylipainot ovat lukukeskimääräisiä molekyylipainoja (Mn) geelipermeaatiokromatografisesti (GPC) määritettyinä.

Esimerkki 1:

Seos, jossa on 660 osaa n-heksaania ja 25 osaa alumiinikloridia, jäähdytetään -20°C :seen. Tähän seokseen lisätään -15°C :seen jäähdytetty seos, jossa on 1090 osaa isobutyleeniä ja 1090 osaa kaupallista C_{16-18} -alfaolefiinia, jota toimittaa Gulf Oil Company. Liuos lisätään hitaasti kahden tunnin aikana, ja reaktioseos pidetään -10°C :ssa. Lisäyksen jälkeen reaktioseosta pidetään -10°C :ssa kaksi tuntia ja annetaan sitten lämmitä huoneen lämpöön. Huoneen lämmössä reaktioseokseen lisätään 40 osaa ammoniumhydroksidin vesiliuosta ja sekoitetaan kahden tunnin ajan. Reaktioseos suodatetaan piimaalla ja suo-

datinkakku pestään tolueenilla. Suodos riisutaan (stripataan) 250°C:ssa vakuuissa, jolloin jäännöksenä saadaan haluttu polymeerituote ($n_{inh} = 0,064$ (0,5 g/100 ml CCl₄, 30°C)).

Esimerkki 2:

5 Seos, jossa on 1600 osaa esimerkissä 1 valmistettua polymeeria ja 153 osaa maleiinianhydridiä, kuumennetaan 195°C:seen. 119 osaa klooria johdetaan kuplimalla 195-105°C:ssa reaktio-
seokseen 7,5 tunnin kuluessa. Reaktioseosta puhalletaan sit-
ten tyypellä 1,5 tunnin ajan 200°C:ssa. Jäännös on haluttu asy-
10 lointiaine (ASTM D-94 saippuointiluku = 56).

Esimerkki 3:

Seosta, jossa on 700 osaa (0,7 ekvivalenttia) esimerkissä
2 valmistettyä asylointiainetta, 175 osaa ksyleeniä ja 56 osaa
(1,3 ekvivalenttia) kaupallisesti saatavaa etyleenipolyamii-
15 nien seosta, jossa on keskimäärin 3-10 typpiatomia molekyyliä
kohti ja joka sisältää noin 34 % typpeä, kuumennetaan refluk-
sissa seitsemän tuntia. Refluksoinnin aikana reaktioseoksesta
poistetaan 11 osaa vettä Dean-Stark-loukkaa käyttämällä. Li-
sätään mineraaliöljyä (492 osaa) ja seos suodatetaan, jolloin
20 saadaan halutun asyloidun typpituotteen öljyä sisältävä liuos.

Esimerkki 4:

Seos, jossa on 1336 osaa metyleenikloridia ja 40 osaa alu-
miinikloridia, jäädytetään -10°C:seen. Tähän seokseen lisä-
tään -10°C:seen jäädytetty liuos, jossa on 1000 osaa isobu-
25 tyleeniä ja 1000 osaa kaupallista C₁₆₋₁₈-alfaolefiinia, jota
toimittaa Gulf Oil Company. Liuos lisätään hitaasti yli kah-
den tunnin aikana, ja reaktioseos pidetään -10-5°C:ssa. Kun
lisäys on suoritettu, reaktioseokseen lisätään 60 osaa ammo-
niumhydroksidin vesiliuosta, ja annetaan sitten lämmetä huo-
30 neen lämpöön. Reaktioseos suodatetaan piimaalla ja suodatin-
kakku pestään metyleenikloridilla. Suodos riisutaan 220°C:ssa
vakuuissa, jolloin jäännöksenä saadaan haluttu polymeerituote
($n_{inh} = 0,126$).

Esimerkki 5:

35 Seos, jossa on 1390 osaa esimerkissä 4 valmistettua polymeeriä ja 120 osaa maleiinianhydridiä, kuumennetaan 195°C:seen. Reaktioseokseen johdetaan kuplimalla 195-205°C:ssa 96 osaa

klooria 7,5 tunnin ajan. Reaktioseosta puhalletaan tyypellä kahden tunnin ajan 190°C :ssa reagoimattoman maleinianhydridin poistamiseksi. Jäännös on haluttu asylointiaine (ASTM D-94 saippuointiluku = 71,4).

5 Esimerkki 6:

Seosta, jossa on 1250 osaa (1,6 ekvivalenttia) esimerkissä 5 valmistettua asylointiainetta, 104 osaa kaupallisesti saatavaa etyleenipolyamiinien seosta, joka sisältää noin 32 % typpeä ja jossa on keskimäärin 3-10 typpiatomia molekyyliä kohti, ja 200 osaa ksyleeniä, lämmitetään refluksissa seitsemän tuntia. Refluksoinnin aikana reaktioseoksesta poistetaan 17 osaa vettä Dean-Stark-loukkua käyttämällä. Reaktioseokseen lisätään 888 osaa mineraaliöljyä ja se suodatetaan, jolloin saadaan halutun asyloidun nitroyhdisteen öljyliuos.

15 Esimerkki 7:

Seos, jossa on 630 osaa kaupallisia C_{18-24} -olefiineja, joita toimittaa Ethyl Corporation, 660 osaa n-heptaania ja 10 osaa alumiinikloridia, jäädytetään 0°C :seen käyttäen kuivaa jää-asetonihaudetta. Reaktioseokseen johdetaan kuplimalla $0-5^{\circ}\text{C}$:ssa 1260 osaa isobutyleenikaasua. Isobutyleenilisäyksen aikana lisätään vielä kolme kahden gramman osaa alumiinikloridia. Kun lisäys on suoritettu, lisätään 20 ml metanolia ja sen jälkeen 30 ml ammoniumhydrosidia. Reaktioseosta sekoitetaan kahden tunnin ajan, minkä jälkeen se suodatetaan ja riisutaan 250°C :ssa vakuuissa, jolloin saadaan haluttu polymeeri ($n_{\text{inh}} = 0,067$).

25 Esimerkki 8:

205°C :ssa ja 2,5 tunnin aikana johdetaan 85 osaa klooria kuplimalla seokseen, jossa on 1084 osaa esimerkissä 7 valmistettua polymeeria ja 106 osaa maleinianhydridiä. Reaktioseosta sekoitetaan sitten 205°C :ssa 3,5 tuntia, mitä seuraa 1,5 tunnin typpipuhallus 205°C :ssa HCl:n ja muiden haihtuvien aineiden poistamiseksi. Jäännös on haluttu asylointiaine (ASTM D-94 saippuointiluku = 88).

35 Esimerkki 9:

Seosta, jossa on 891 osaa (1,4 ekvivalenttia) esimerkissä 8 valmistettua asylointiainetta ja 95,4 osaa pentaerytritolia,

kuumennetaan 210°C :ssa 7,5 tuntia ja samalla poistetaan jatkuvasti vettä typpipuhalluksella. Reaktioseokseen lisätään 787 osaa mineraaliöljyä, minkä jälkeen se suodatetaan ja saadaan halutun esterituotteen öljyä sisältävä liuos.

5 Esimerkki 10:

Seos, jossa on 900 osaa kaupallista Gulf Oil Companyl'tä saatavaa C_{16-18} -alfaolefiinia ja 100 osaa styreeniä, lisätään seokseen, jossa on 20 osaa alumiinikloridia ja 198 osaa n-heksaania 20°C :ssa. Reaktioseos pidetään 20°C :ssa tämän lisäyksen aikana, ja kun lisäys on suoritettu, annetaan sekoitettua tunnin ajan. Reaktioseokseen lisätään 30 osaa ammoniumhydroksidia. Reaktioseos suodatetaan ja riisutaan liuottimista. Haluttu kopolymeeri saadaan tislaamalla reaktioseos 240°C :ssa ja 0,05 mm:ssä elohopeaa. Halutun polymeerin luontainen viskositeetti on 0,052.

15 Esimerkki 11:

38 osaa klooria johdetaan $195-205^{\circ}\text{C}$:ssa kuplimalla seokseen, jossa on 440 osaa esimerkissä 10 valmistettua polymeeriä ja 43 osaa maleiinianhydridiä, seitsemän tunnin aikana. Reaktioseosta puhalletaan sitten tyypellä 195°C :ssa kahden tunnin ajan. Jäännös on haluttu asylointiaine.

20 Esimerkki 12:

Seosta, jossa on 412 osaa (0,34 ekvivalenttia) esimerkissä 11 valmistettua asylointiainetta, 100 osaa ksyleeniä ja 25 35 osaa (0,81 ekvivalenttia) kaupallisesti saatavaa etyleeni-polyamiiniseosta, joka sisältää noin 32 % tyypeä ja jossa on keskimäärin 3-10 typpiatomia molekyyliä kohti, kuumennetaan refluksissa kahdeksan tunnin ajan. Reaktioseos riisutaan 175°C :ssa ja sitten lisätään 294 osaa mineraaliöljyä. Reaktioseos suodatetaan ja saadaan haluttu tuote halutun asyloidun 30 typpituotteen öljyä sisältävänä liuoksena.

Esimerkki 13:

Seos, jossa on 600 osaa kaupallista Ethyl Corporation'ilta saatavaa C_{18-26} -olefiinia ja 660 osaa n-heptaania, jäähdytetään 0° :seen kuivassa jää-asetonihauteessa. Seokseen lisätään 19 osaa alumiinikloridia ja sen jälkeen 1200 osaa isobutyleenikaasua. Kun lisäys on suoritettu, reaktioseosta sekoi-

tetaan kahdeksan tuntia 0-5°C:ssa. Sitten lisätään kahdeksan osaa metanolia ja 30 osaa ammoniumhydroksidin vesiliuosta, ja reaktioseosta sekoitetaan kahden tunnin ajan. Reaktioseos suodatetaan piimaalla ja sitten riisutaan 280°C:ssa vakuuissa, jolloin saadaan haluttu polymeeri ($n_{inh} = 0,066$).

Esimerkki 14:

Seos, jossa on 993 osaa esimerkissä 13 valmistettua polymeeriä ja 98 osaa maleiininhydriidiä, kuumennetaan 190°C:seen. 71 osaa klooria johdetaan kuplimalla 200-205°C:ssa reaktioseokseen seitsemän tunnin aikana. Reaktioseosta puhalletaan sitten tyypellä tunnin ajan 200°C:ssa. Jäännös on haluttu asylointiaine, jonka ASTM D-94 saippuointiluku on 78.

Esimerkki 15:

Seosta, jossa on 998 osaa (1,38 ekvivalenttia) esimerkissä 14 valmistettua asylointiainetta ja 123 osaa pentaerytritolia, kuumennetaan 210°C:ssa 7,5 tunnin ajan samalla poistamalla typpipuhalluksella jatkuvasti vettä. Reaktioseokseen lisätään 890 osaa mineraaliöljyä, minkä jälkeen se suodatetaan ja saadaan halutun esterituotteen öljyä sisältävä liuos.

Esimerkki 16:

Seosta, jossa on 1500 osaa esimerkissä 15 valmistettua esterituotetta, 14 osaa kaupallisesti saatavaa etyleenipolyamiiniseosta, joka sisältää noin 32 % tyyppiä ja jossa on keskimäärin 3-19 typpiatomia molekyyliä kohti, ja 200 osaa ksyleeniä, kuumennetaan refluksissa kymmenen tuntia. Reaktioseos suodatetaan, jolloin saadaan haluttu esteri-amidituote.

Esimerkki 17:

268 osaa di-t-butyyliperoksidia lisätään 120°C:ssa hitaasti 5357 osaan kaupallisesti saatavaa C₁₅₋₁₈-alfaolefiinia. Reaktioseos pidetään 130°C:ssa 24 tuntia. Sitten reaktioseos riisutaan 205°C:ssa vakuuissa, jolloin saadaan haluttu polymeeri ($n_{inh} = 0,085$).

Esimerkki 18:

Seosta, jossa on 1000 osaa esimerkissä 17 valmistettua polymeeriä, 500 osaa polybuteeni (Mn = 1000), joka on valmistettu tavanomaisesti käyttäen alumiinikloridikatalysaattoria, ja 98 osaa maleiininhydriidiä, kuumennetaan 210-240°C:ssa 16

tuntia. Kuumennusajan kahtena viimeisena tuntian poistetaan reagoimaton maleiininhydridi typpipuhalluksella. Jäännös on haluttu asylointiaine.

Esimerkki 19:

5 Seoksen, jossa on 500 osaa esimerkissä 17 valmistettua polymeeriä, 400 osaa polypropyleeniä ($M_n = 830$), jota kaupallisesti toimittaa Amoco Chemicals Corporation nimellä AMOPOL C-60, ja 75 osaa maleiininhydridiä, annetaan reagoida esimerkissä 18 kuvatun menettelytavan mukaisesti.

10 Esimerkki 20:

Esimerkin 3 menettely toistetaan, paitsi että esimerkissä 2 valmistettu asylointiaine korvataan samassa painosuhteessa esimerkissä 18 valmistetulla asylointiaineella.

Esimerkki 21:

15 Esimerkin 9 menettely toistetaan, paitsi että esimerkissä 8 valmistettu asylointiaine korvataan samassa painosuhteessa esimerkissä 20 valmistetulla asylointiaineella.

Esimerkki 22:

20 Seosta, jossa on 1200 osaa esimerkissä 15 valmistettua esteriä, 19 osaa aminopropyylimorfoliinia ja 175 osaa ksyleeniä, kuumennetaan refluksissa kahdeksan tuntia. Dean-Stark-loukkua käytetään poistamaan vesi refluksointi aikana. Sitten reaktioseos riisutaan liuottimesta ja suodatetaan halutun tuotteen saamiseksi.

25 Esimerkki 23:

30 Seosta, jossa on 900 osaa (0,9 ekvivalenttia) esimerkissä 2 valmistettua asylointiainetta, 175 osaa ksyleeniä ja 46 osaa N,N-dimetyyli-aminopropyliamiinia, kuumennetaan refluksissa seitsemän tuntia. Refluksoinnin aikana vesi poistetaan reaktioseoksesta käyttämällä Dean-Stark-loukkua. Reaktioseokseen lisätään 640 osaa mineraaliöljyä, minkä jälkeen se suodatetaan, jolloin saadaan halutun asyloidun typpituotteen öljyä sisältävä liuos.

Esimerkki 24:

35 Seos, jossa on 670 osaa metyleenikloridia ja 20 osaa alumiinibromidia, jäädytetään -5°C :seen. Tähän seokseen lisätään tiputtamalla kuuden tunnin aikana seos, jossa on 100

osaa C₈-alfaolefiinia, 100 osaa C₁₂-alfaolefiinia, 100 osaa C₁₄-alfaolefiinia, 100 osaa C₁₆-alfaolefiinia ja 100 osaa C₁₈-alfaolefiinia. Reaktioseos lämmitetään sitten huoneen lämpöön ja sekoitetaan 18 tuntia. Sitten poistetaan kataly-
 5 saattori lisäämällä 50 osaa isopropanolia, minkä jälkeen lai-
 mennetaan 600 osalla tolueenia ja suodatetaan. Suodos pestään
 neljästi vedellä, kerran 10 %:sella natriumhydroksidiliuoksel-
 la ja vielä kerran vedellä; kuivataan sitten natriumsulfaa-
 tilla; suodatetaan ja riisutaan 240°C:ssa vakuudessa, jolloin
 10 saadaan haluttu polymeeri ($n_{inh} = 0,075$).

Esimerkki 25:

Esimerkin 2 menettely toistetaan, paitsi että esimerkissä
 1 valmistettu polymeeri korvataan samassa painosuhteessa esi-
 merkissä 24 valmistetulla polymeerillä.

15 Esimerkki 26:

Esimerkin 3 menettely toistetaan, paitsi että esimerkissä
 2 valmistettu asylointiaine korvataan samassa painosuhteessa
 esimerkissä 25 valmistetulla asylointiaineella.

Esimerkki 27:

20 Seos, jossa on 1719 osaa esimerkin 1 polymeerituotteen
 kloridia, joka on valmistettu lisäämällä 119 osaa kloorikaa-
 sua 1600 osaan esimerkissä 1 valmistettua polymeeriä 80°C:ssa
 kahdessa tunnissa, ja 153 osaa maleiinianhydridiä, kuumenne-
 taan 200°C:seen 0,5 tunnissa. Reaktioseos pidetään 200-225°C:
 25 ssa kuusi tuntia, riisutaan 210°C:ssa vakuudessa ja suodate-
 taan. Suodos on haluttu polymeerisubstituoitu sukkiininen asy-
 lointiaine.

Esimerkki 28:

30 Esimerkin 3 menettely toistetaan, paitsi että esimerkissä
 2 valmistettu asylointiaine korvataan samassa painosuhteessa
 esimerkissä 27 valmistetulla asylointiaineella.

Esimerkki 29:

35 Seos, jossa on 1000 osaa n-heksaania ja 190 osaa alumiini-
 kloridia, jäädytetään -5 - -10°C:sen lämpötilaan. Seokseen
 lisätään tiputtamalla neljän-kuuden tunnin aikana 6390 osaa
 kaupallista C₁₅₋₁₈-alfaolefiinia. Seos pidetään -5 - -10°C:
 sen lämpötilassa tunnin ajan sekoittaen. Seokseen lisätään

tiputtamalla 170 osaa natriumhydroksidin vesiliuosta kataly-
saattorin deaktivoimiseksi. Seos suodatetaan. Suodos riisu-
taan, jolloin saadaan haluttu polymeerituote jäännöksenä
($n_{inh} = 0,060$ (1,0 g/100 ml CCl_4 , $30^\circ C$)).

5 Esimerkki 30:

Seos, jossa on 4862 osaa esimerkissä 29 valmistettua poly-
meeria ja 292 osaa maleiininhydriidiä, kuumennetaan $180^\circ C$:seen.
Seokseen johdetaan kuplimalla klooria $180-200^\circ C$:ssa kahdeksan
tunnin ajan. Sitten seosta puhalletaan tyypellä tunti $180^\circ C$:
10 ssa. Jäännös on haluttu asylointiaine.

Esimerkki 31:

Seos, jossa on 4352 osaa esimerkissä 30 valmistettua asy-
lointiainetta ja 1088 osaa laimennusöljyä, kuumennetaan $160^\circ C$:
seen. Ennaltasekoitetut 92,2 osaa aminopropyylimorfoliinia ja
15 33,0 osaa dietyleenitetramiinia lisätään reaktioseokseen ti-
puttamalla ohuessa typpivirrassa. Seosta pidetään $160-170^\circ C$:
ssa kaiken kaikkiaan kaksi tuntia mukaanlukien amiinilisäyk-
seen käytetty aika. Seos suodatetaan ja suodos on haluttu tuo-
te.

20 Esimerkki 32:

Seos, jossa on 2175 osaa metyleenikloridia ja 90 osaa alu-
miinikloridia, jäädytetään $-5^\circ C$:seen. Seos, jossa on 3000
osaa Gulf Oil Company'lta saatavaa kaupallista 1-dodekeenia,
31,2 osaa t-butyylidikloridia ja 2175 osaa metyleenikloridia se-
25 koitetaan ennakolta ja lisätään tiputtamalla metyylikloridin
ja aluminiumkloridin seokseen viiden tunnin aikana. Kun li-
säys on suoritettu, reaktioseosta pidetään $-5^\circ C$:ssa yksi tun-
ti. Reaktioseokseen lisätään tiputtamalla 100 osaa natrium-
hydroksidia katalyysaattorin deaktivoimiseksi. Reaktioseos suo-
30 datetaan ja riisutaan. Jäännös on haluttu polymeerituote (n_{inh}
= 0,18 (0,5 g/100 ml CCl_4 , $30^\circ C$)).

Esimerkki 33:

Seos, jossa on 1700 osaa esimerkissä 32 valmistettua poly-
meeria ja 55 osaa maleiininhydriidiä, kuumennetaan $170^\circ C$:seen.
35 Reaktioseokseen johdetaan kuplimalla klooria yhdeksän tunnin
ajan $170-190^\circ C$:ssa. Sitten reaktioseosta puhalletaan tyypellä
tunnin ajan $190^\circ C$:ssa. Jäännös on haluttu asylointiaine.

Esimerkki 34:

Seos, jossa on 975 osaa esimerkissä 33 valmistettua asy-
lointiainetta ja 1218 osaa laimenninöljyä, kuumennetaan 160°
C:seen. Seos, jossa on 20,5 osaa aminopropyylimorfoliinia ja
5 10,7 osaa pentaetyleeniheksamiinia sekoitetaan ennakolta ja
lisätään reaktioseokseen kolmenkymmenen minuutin aikana ohues-
sa typpivirrassa. Amiinien lisäyksen jälkeen reaktioseosta
kuumennetaan 160°C:ssa tunnin ajan ohuessa typpivirrassa.
Reaktioseos suodatetaan. Suodos on haluttu tuote.

10 Esimerkki 35:

268 osaa di-t-butyyliperoksidia lisätään 120°C:ssa hitaas-
ti 5357 osaan kaupallisesti saatavaa C₁₅₋₁₈-alfaolefiinia.
Reaktioseos pidetään 130°C:ssa 24 tuntia. Sitten reaktioseos
riistuaan 205°C:ssa vakuudessa, jolloin saadaan haluttu poly-
15 meeri ($n_{inh} = 0,085$).

Esimerkki 36:

Seos, jossa on 1329 osaa asylointiainetta, joka on valmis-
tettu 1:1-moolisuhteessa maleiininhydridistä ja kaupallises-
ta Ethyl Corporation'in toimittamasta C₁₈₋₂₄-alfaolefiinista,
20 220 osaa ksyleeniä ja 363 osaa trihydroksimetyyliaminometaa-
nia, kuumennetaan 135°C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa
neljä tuntia. Reaktioseos kuumennetaan puoleksi tunniksi 180°
C:seen, jona aikana poistetaan 85 osaa vettä. Reaktioseos rii-
sutaan 165-180°C:ssa ja 22-32 mmHg:ssa ksyleenin ja noin kuu-
25 den vesiosan poistamiseksi. Reaktioseos suodatetaan piimaal-
la, jolloin saadaan haluttu tuote.

Esimerkki 37:

Seos, jossa on 788 osaa asylointiainetta, joka on valmis-
tettu 1:1-moolisuhteessa maleiininhydridistä ja kaupallises-
30 ta Ethyl Corporation'in toimittamasta C₁₈₋₂₄-alfaolefiinista,
ja 33 osaa kerosiinia, kuumennetaan 25°C:seen. Reaktioseokseen
lisätään 25-61°C:ssa 210 osaa dietanoliamiinia, lisäyksen ol-
lessa eksotermisen. Reaktioseos kuumennetaan 150°C:seen viiden
tunnin aikana samalla poistaen vettä ja sitten pidetään 150°
35 C:ssa kuusi tuntia, kunnes happoluku putoaa alle 40. Refluk-
sissa käytetään typpivirtaa. Reaktioseos suodatetaan piimaal-
la halutun tuotteen saamiseksi.

76115

Esimerkki 38:

Seos, jossa on 863 osaa asylointiainetta, joka on valmistettu 1:1-moolisuhteessa maleiininhydridistä ja kaupallista Ethyl Corporation'in toimittamasta C_{18-24} -alfaolefiinista, ja 863 osaa aromaattista liuotinta, kuumennetaan $25^{\circ}C$:seen. Reaktioseokseen lisätään 210 osaa dietanoliamiinia, lisäyksen ollessa eksotermisen. Reaktioseos kuumennetaan $150^{\circ}C$:seen ja pidetään tässä lämpötilassa kunnes happoluku putoaa 30. Typpivirtaa käytetään ylläpitämään refluksia.

10 Esimerkki 39:

Seos, jossa on 5365 osaa kaupallista Gulf Oil Company'n toimittamaa C_{16-18} -alfaolefiinia ja 108 osaa di-t-butyyliperoksidia, kuumennetaan $130^{\circ}C$:seen 4 tunniksi. 54 osaa di-t-butyyliperoksidia lisätään reaktioseokseen, jota pidetään $130^{\circ}C$:ssa. 54 osan erää di-t-butyyliperoksidia lisätään reaktioseokseen vielä seitsemän kertaa kahden tunnin välein kunkin lisäyksen välillä. Reaktioseos kuumennetaan $150^{\circ}C$:seen tunniksi. Syntyvä tuote on C_{16-18} -alfaolefiinien polymeeri ($n_{inh} = 0,063$ (0,5 g/100 ml CCl_4 , $30^{\circ}C$)).

20 Esimerkki 40:

Seos, jossa on 1800 osaa esimerkissä 39 valmistettua polymeeriä ja 211 osaa maleiininhydridiä, kuumennetaan $190^{\circ}C$:seen. Reaktioseos pidetään $190-235^{\circ}C$:ssa 20 tuntia. Reaktioseos puhalletaan tyypellä $230^{\circ}C$:ssa reagoimattoman maleiininhydridin poistamiseksi.

Esimerkki 41:

Seosta, jossa on 4800 osaa keskimääräiseltä molekyylipainoluvultaan 300 polyisobutyleeniä ja 1568 osaa maleiininhydridiä, kuumennetaan $220-240^{\circ}C$:ssa 30 tuntia. Reaktioseos vakuumitislataan $300-320^{\circ}C$:ssa ja $0,4-0,7$ mmHg:ssä, jolloin saadaan haluttu tuote.

Esimerkki 42:

Seosta, jossa on 800 osaa esimerkin 40 tuotetta, 89 osaa esimerkin 41 tuotetta, 92,4 osaa typpipitoisuudeltaan 32,3 % etyleenipolyamiinia ja 264 osaa ksyleeniä, kuumennetaan ksyleenirefluksissa 5 tuntia. Ksyleeniä poistetaan vähitellen kunnes lämpötila saavuttaa $170^{\circ}C$. Lämpötila pidetään $170^{\circ}C$:ssa

kaksi tuntia. Seos laimennetaan tolueenilla. Lisätään liuotinpuhdistettu 100 neutraaliöljyä ja seos suodatetaan, jolloin saadaan halutun tyyppä sisältävän tuotteen 60 %:sta öljyä sisältävä liuos.

5 Tämän keksinnön normaalisti nestemäiset polttoainekoostumukset valmistetaan yleensä maaöljypohjaisesti, esim. ne voivat olla normaalisti nestemäisiä maaöljytislepolttoaineita, vaikkakin ne voivat myös olla synteettisesti Fischer-Tropsch- ja vastaavilla menetelmillä valmistettuja, orgaanisia jätteen-
10 aineita käsittelemällä tai hiiltä, ruskohiiltä tai liuskekiiveä käsittelemällä. Tällaisilla polttoainekoostumuksilla on vaihtelevat kiehumaa-alueet, viskositeetit, samenenemis- ja jäähmepisteet jne., niiden loppukäytöstä riippuen, kuten alan ammattimiehet hyvin tietävät. Tällaisiin polttoaineisiin kuulu-
15 vat yleisesti tunnetut dieselöljyt, tisleöljyt, lämmitysöljyt, jäännösöljyt, bunkkeriöljyt jne., joita tässä yhteisesti kutsutaan polttoöljyiksi. Tällaisten öljyjen ominaisuudet ovat alan ammattimiesten hyvin tuntemia, ja niitä kuvataan esimerkiksi ASTM Specifications D #396-73-selosteessa, julkaisija
20 American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa. 19103.

Tämän keksinnön polttoainekoostumukset voidaan valmistaa yksinkertaisesti dispergoimalla komponentit (A) ja (B) sopivaan polttoöljyyn halutulla konsentraatiotasolla. Yleensä,
25 riippuen käytetystä polttoöljystä, tällainen liuotus voi tarvita sekoitusta ja jonkinverran lämmittämistä. Sekoittaminen voidaan suorittaa jollakin monista kaupallisista menetelmistä, tavallisten säiliösekoittimien ollessa sopivia. Lämmittäminen ei ole ehdottoman välttämätöntä, mutta lievä lämmitys, esim.
30 25-95°C:ssa nopeuttaa dispergoitumista huomattavasti. Komponentin (A) suhde komponenttiin (B) on yleensä alueella noin 10:1 - noin 1:10, suositeltavasti noin 10:1 - noin 1:1, ja suositeltavimmin noin 2:1 - noin 1:1. Komponentin (A) lisäysmäärä tällaisiin polttoöljykoostumuksiin on yleensä alueella
35 noin 25 - noin 1500 ppm, suositeltavasti noin 25 - noin 1000 ppm. Komponentin (B) lisäysmäärä on sellainen, että pysytellen edellä esitetyissä komponenttien (A) ja (B) suhteellis-

ten lisäysten rajoissa. Käytettäessä komponenttien (A) (i) ja (A) (ii) seoksia on komponentin (A) kokonaismäärä edellä esitetyissä suhde-lisäysmäärärajoissa. Kun tällaisia seoksia käytetään, suhde (A) (i) : (A) (ii) on alueella noin 10:1 -
5 noin 1:10.

Vaihtoehtoisesti komponentit (A) ja (B) voidaan sekoittaa sopiviin liuottimiin sellaisten konsentraattien muodostamiseksi, jotka helposti voidaan liuottaa sopiviin polttoainekoostumuksiin haluttuina konsentraatioina. Liuotinta valittaessa on otettava huomioon käytännön käsittelyn aiheuttamat vaatimukset, kuten leimahduspiste. Koska konsentraatit voivat joutua kylmiin lämpötiloihin, virtaus näissä alhaisissa lämpötiloissa on myös tärkeä näkökohta. Virtausominaisuudet riippuvat pääkomponenteista (A) ja (B) ja niiden konsentraatiosta. Olennaisesti inertit tavallisesti nestenäiset orgaaniset laimentimet, kuten mineraaliöljy, nafta, bentseeni, tolueni, ksyleeni tai niiden seokset ovat suositeltavia tällaisten lisäainekonsentraattien valmistamiseen. Nämä konsentraatit sisältävät tavallisesti noin 10 - noin 90 paino-%, suositeltavasti noin 10 - noin 50 paino-% tämän keksinnön koostumusta, ja voivat sisältää lisäksi yhtä tai useampaa muuta alalla tunnettua lisäainetta.

Kuten aikaisemmin on osoitettu, tämän keksinnön koostumukset ovat erityisen sopivia haluttaessa polttoöljyille jähmepisteen alentuma- ja vahakiteytymän dispergointi- tai suspensioominaisuuksia. Vastaavasti tämän keksinnön koostumukset laajentavat tällaisten polttoöljyjen soveltuvuutta alempiin käyttölämpötiloihin. Keksinnön jähmepisteen alentaja- ja vahasuspensiolisäaineet ovat erityisen sopivia lämmitysöljyihin ja dieselöljyihin.

Keksinnön tuotteiden käyttökelpoisuuden jähmepisteen alentajina ja vahasuspensioaineina havainnollistamiseksi esimerkiksi 36 ja 38 tuotteet yhdistettiin kaupallisesti saatavaan etyleenivinyylisetaattikopolymeeriliuokseen (EVA) ja sekoitettiin kaupalliseen polttoöljyyn. Muodostuneille polttoöljykoostumuksille suoritettiin kylmäsuodatintukkeutumispiste (CFPP)-testit käyteetän "Cold Filter Plugging Point of Distil-

late Fuels"-testiä no. IP 309/76 ja jähmepisteen alenemates-
 ti käyttäen ASTM D-97-66:tta. Käytetty EVA oli kaupallisesti
 saatavaa etyleenivinyyliasetatikopolymeeriliuosta sisältäen
 42 paino-% aromaattista liuotinta ja 58 % kopolymeeria. Kopo-
 5 lymeerin vinyyliasetatipitoisuus oli 36 paino-%, lukukeski-
 määräinen molekyylipaino 2200, ja siinä oli 100 metyleeniryh-
 mää kohti noin viisi metyyliryhmää. Käytetty perusöljy oli
 Mobil Oil Company'n, France, toimittamaa no. 2 polttoöljyä.
 Varastointi kesti seitsemän päivää 0°C:ssa (2°C samennemispis-
 teen alapuolella). Näyte (1) ei sisältänyt mitään lisäainei-
 10 ta. Kukin näytteistä (2), (3) ja (4) sisälsi 500 ppm etylee-
 nivinyyliasetatikopolymeeriliuosta ja ilmaistut esimerkkien
 36 tai 38 tuotteiden lisäysmäärät. Näiden testien tulokset on
 esitetty taulukossa 1.

15 Taulukossa 1 arvot pystysarakkeessa "alku" ovat näytteis-
 tä ennen varastointia otettuja testiarvoja. Sarakkeen "33 %
 ylätil"-luvut ovat testinäytteiden seitsemän päivän varastoin-
 nin jälkeen varastosäiliön tilavuuden ylä-33 %:sta saatuja ar-
 voja. Sarakkeen "33 % pohjatil"-luvut ovat testinäytteiden
 20 seitsemän päivän varastoinnin jälkeen varastosäiliön tilavuu-
 den pohja-33 %:sta saatuja arvoja.

| Näyte | Lisäaine | Lisäys | | CFPP-tulos* (°C) | | | Jähmepiste** (°C) | | |
|-------|-----------------------|----------------|--------------|------------------|----------------|-----------------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| | | määrä (ppm) | EVA (ppm) | alku | 33 % ylätil | 33 % pohja- til | alku | 33 % ylätil | 33 % pohja- til |
| (1) | ei | ei | ei | 0 | -1 | +3 | -6 | -6 | -6 |
| (2) | Esimerkin 36 tuote | 240 | 500 | -10 | -7 | -7 | -19 | -25 | -19 |
| (3) | Esimerkin 38 tuote | 320 | 500 | -7 | -6 | -6 | -17 | -16 | -19 |
| (4) | Esimerkin 38 tuote | 240 | 500 | -8 | -7 | -6 | -22 | -19 | -22 |

* Kylmäsuodatintukkeutumispiste °C:ssa käyttäen IP 309/76 menet.

** Jähmepiste °C:ssa käyttäen ASTM D-97-66 menet.

Tämän keksinnön polttoainekoostumukset voivat sisältää
 tämän keksinnön tuotteiden lisäksi muita lisäaineita, jotka
 alan ammattimiehelle ovat hyvin tunnettuja. Näihin voivat kuu-
 25 lua setaaniparantajat, antioksidantit, kuten 2,6-di-tertiääri-

nen-butyli-4-metyylifenoli, ruosteenestoaineet, kuten alkyloidut meripihkahapot ja anhydritit, bakteriostaattiset aineet, tervamaisen jäännösöljyn inhibiittorit, metallideaktivaattorit tms.

5 Eräässä tämän keksinnön suoritusmuodossa edellä kuvatut koostumukset yhdistetään tuhkattomiin dispergentteihin polttoaineissa käyttöä varten. Tällaisia tuhkattomia dispergenttejä ovat suositeltavasti mono- tai polyoli- ja suurimolekyyllipainoisen mono- tai polykarboksyylihapoasylointiaineen esterit sisältäen ainakin 30 hiiliatomiä asyyliryhmässä. Tällaiset esterit ovat alan ammattimiehen hyvin tuntemia. Kts. 10 esim. FR-patenttia 1 396 645, GB-patentteja 981 850 ja 1 055 337 sekä US-patentteja 3 255 108, 3 311 558, 3 331 776, 3 346 354, 3 579 450, 3 542 680, 3 381 022, 3 639 242, 15 3 697 428, 3 708 522 ja GB-patenttia 1 306 529. Nämä patentit otetaan tähän viitejulkaisuina mukaan erityisesti niiltä osin kuin ne koskevat sopivia estereitä ja niiden valmistusmenetelmiä.

Eräässä toisessa tämän keksinnön suoritusmuodossa keksinnölliset lisäaineet yhdistetään Mannich-kondensaatiotuotteisiin, jotka on muodostettu substituoiduista fenoleista, aldehydeistä, polyamineista ja substituoiduista pyridiineistä. Tällaisia kondensaatiotuotteita kuvataan US-patenteissa 20 3 649 659, 3 558 743, 3 539 633, 3 704 308 ja 3 725 277, jotka otetaan tähän viitteenä mukaan liittyen niiden Mannich-kondensaatiotuotteiden valmistusta ja käyttöä polttoaineissa koskeviin kohtiin.

Vaikka keksintöä on selvitetty liittyen sen suositeltuihin suoritusmuotoihin, on selvää että alan ammattimiehelle tätä selitystä lukiessa tulee mieleen useita modifikaatioita 30 siitä, Sentähden onkin ymmärrettävä, että tässä kuvattu keksintö on tarkoitettu peittämään myös tällaiset modifikaatiot niin pitkälti kuin ne kuuluvat oheisten patenttivaatimuksien suojapiiriin.

Patenttivaatimukset:

1. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se yhdistelmänä käsittää:

(A) ensimmäisen komponentin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää

(i) öljyliukoisen etyleenirunkoisen polymeerin, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella noin 500 - noin 50 000;

(ii) hiilivetysubstituoidun fenolin, jonka kaava on



missä R* on hiilivetyryhmä, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää noin 8 - noin 30 hiiliatomin hiilivetyryhmiä ja vähintään 30 hiiliatomin polymeerejä, Ar on aromaattinen osa, jossa on 0-4 mahdollista substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, joka käsittää alemman alkyylin, alemman alkoksyylin, nitron, halon tai kahden tai useamman sanotuista mahdollisista substituentaista yhdistelmät ja a ja b ovat kumpikin itsenäisesti kokonaislukua, joka on 1:stä aina 5:een kertaa Ar:ssä läsnäolevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen että a:n ja b:n summa ei ylitä Ar:n tyydyttymättömiä valensseja;

(iii) (i):n ja (ii):n seokset; ja

(B) toisena komponenttina, hiilivetysubstituoidun karboksyyllisen asylointiaineen (B)(I) reaktiotuotteen yhden tai useamman amiinin, yhden tai useamman alkoholin, tai yhden tai useamman amiinin ja/tai yhden tai useamman alkoholin seoksen (B)(II) kanssa, sanotun aineen (B)(I) hiilivetysubstituentin ollessa valittu ryhmästä, joka käsittää

(i') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinin,

(ii') yhden tai useamman noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien seokset yhden tai useamman ainakin 30 hiiliatomin olefiinipolymeerin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien polyeerit tai tällaisten polyeerien klooratut tai bromatut analogit, kanssa, ja

(iii') yhden tai useamman ainakin 30 hiiliatomin ole-

fiinipolymeerin, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää

(a) noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien polymeerit;

(b) 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien sekapolymeerit noin
5 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien kanssa;

(c) yhden tai useamman 2-8 hiiliatomin mono-1-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien seoksen noin 8 - noin 30 hiiliatomin mono-olefiinien homopolymeerien ja/tai sekapolymeerien kanssa; ja

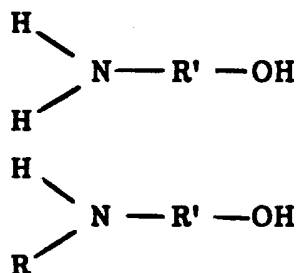
10 (d) (a):n, (b):n tai (c):n klooratut tai bromianalogit.

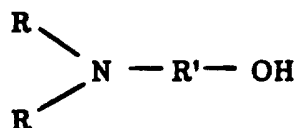
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että sanottu asylointiaine (B) (I) on muodostettu yhdestä tai useammasta alfa-beta-olefiinisesti tyydyttämättömästä karboksyyllisestä reagenssista, joka sisältää noin 20
15 hiiliatomia, poisluettuna karboksyyliperustaiset ryhmät.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että sanottu karboksyylinen reagenssi on valittu ryhmästä, joka käsittää akryylihapon, metakryylihapon, fumarihapon, maleiinihapon, tällaisten happojen alempialkyyliesterit, maleiinianhydridin, ja kahden tai useamman jonkin
20 näistä seokset.

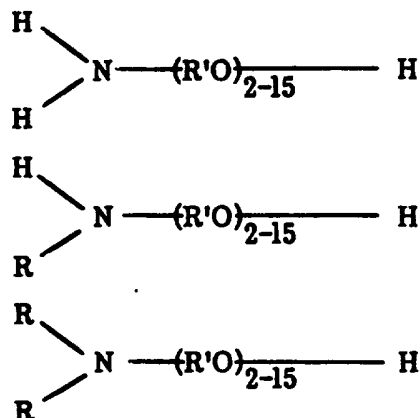
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (B) (II) sisältää ainakin yhden amiinin, jolle on tunnusomaista, että sen rakenteessa on läsnä
25 ainakin yksi H-N<-ryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (B) (II) on valittu ryhmästä, joka käsittää (a) primääriset, sekundääriset ja tertiääriset alkanoliamiinit, joita vastaavasti voidaan esittää kaavoilla:



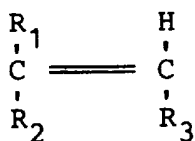


(b) sanottujen alkanoliamiinien hydroksyyli-substituoidut oksialkyleenianalogit, joita esittävät kaavat:



joissa kukin R on itsenäisesti yhden - noin 8 hiiliatomin hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyyli-substituoitu 2 - noin 8 hiiliatomin hydrokarbyyliryhmä, ja R' on divalenttinen 2 - noin 18 hiiliatomin hydrokarbyyliryhmä, ja (c) kahden tai useamman näistä seokset.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) (i) on seuraavan kaavan mu-
10 kaisten etyleenisesti tyydyttämättömien alkyyliesterien homopolymeeri tai sekapolymeeri:



jossa R₁ on vety tai C₁-C₆-hydrokarbyyli, R₂ on -OOCR₄ tai -COOR₄-ryhmä, R₃ on vety tai -COOR₄, ja R₄ on vety tai C₁-C₃₀-alkyyli-ryhmä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A) (i) on etyleenin ja vinyylia-
15 setaatin kopolymeeri, ja sanotussa kopolymeerissä on noin 30 - noin 40 painoprosenttia vinyylia-asetaattia ja lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella noin 1500 - noin 3000, ja

siinä on noin sataa metyleeniryhmää kohti noin 3 - noin 6 metyylipäätteistä sivuhaaraa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (A)(i) on vinyyliasetaatin ja dialkyylifumaraatin kopolymeeri.

9. Lisäainekonsentraatti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 10 - noin 90 % painosta jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukaista koostumusta, ja olennaisesti inerttiä tavallisesti nestemäistä orgaanista laimenninta.

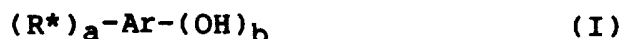
10. Polttoainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pääosin tavallisesti nestemäistä polttoainetta ja vähäisemmin osin jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukaista koostumusta.

Patentkrav:

1. Komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den i kombination innefattar:

(A) en första komponent utvald ur gruppen bestående av:

- (i) en oljelöslig etylenskelettpolymer med en numerär medelmolekylvikt inom intervallet cirka 500 till cirka 50 000;
- (ii) en kolvätesubstituerad fenol med formeln



vari R^* är en kolvätegrupp utvald ur gruppen bestående av kolvätegrupper av från cirka 8 till cirka 30 kolatomer och polymerer av minst 30 kolatomer, Ar är en aromatisk enhet med 0 till 4 eventuella substituent utvalda ur gruppen bestående av lägre alkyl, lägre alkoxy, nitro, halo eller kombinationer av två eller flera av nämnda eventuella substituent och a och b vardera är oberoende ett helt tal av 1 upp till 5 gånger antalet aromatiska kärnor närvarande i Ar , med det förbehållet att summan av a och b ej överstiger de icke upptagna valenserna i Ar ;

(iii) blandningar av (i) och (ii); och

(B) som en andra komponent reaktionsprodukten av (B)(I) ett kolvätesubstituerat karboxylacycleringsmedel med (B)(II) en eller flera aminer, en eller flera alkoholer eller en blandning av en eller flera aminer och/eller en eller flera alkoholer, varvid kolvätesubstituenten av (B)(I) är utvald ur gruppen bestående av

(i') ett eller flera monoolefiner av från cirka 8 till cirka 30 kolatomer;

(ii') blandningar av ett eller flera monoolefiner av från cirka 8 till cirka 30 kolatomer med en eller flera olefinpolymerer av minst 30 kolatomer utvald ur gruppen bestående av polymerer av mono-1-olefiner med från 2 till 8 kolatomer eller de klorerade eller bromerade analogerna av sådana polymerer; och

(iii') en eller flera olefinpolymerer av minst 30 kolatomer utvald ur gruppen bestående av

(a) polymerer av monoolefiner med från cirka 8 till cirka 30 kolatomer;

(b) interpolymorer av mono-1-olefiner med från 2 till 8 kolatomer med monoolefiner med från cirka 8 till cirka 30 kolatomer;

(c) en eller flera blandningar av homopolymerer och/eller interpolymorer av mono-1-olefiner med från 2 till 8 kolatomer med homopolymerer och/eller interpolymorer av monoolefiner med från cirka 8 till cirka 30 kolatomer; och

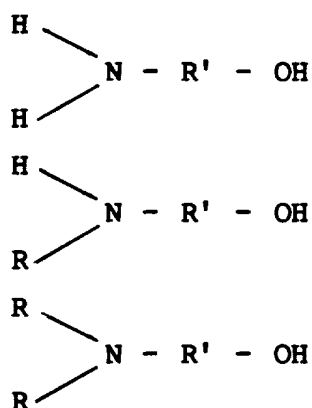
(d) klorerade eller bromerade analoger av (a), (b) eller (c).

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att nämnda acyleringsmedel (B)(I) är härlett från ett eller flera alfa-beta-olefiniskt omättade karboxyliska reagens innehållande 2 till cirka 20 kolatomer utom de karboxylbaserade grupperna.

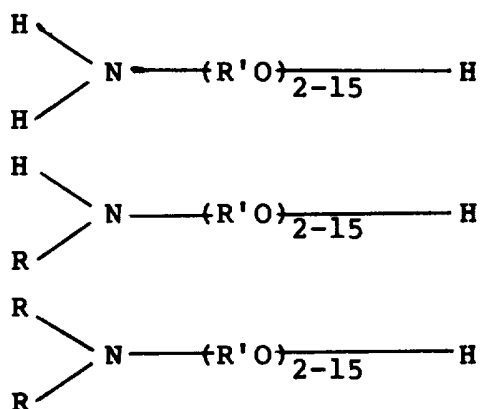
3. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k - n a d därav, att nämnda karboxyliska reagens är utvalt ur gruppen bestående av akrylsyra, metakrylsyra, fumarsyra, maleinsyra, lägre alkylestrar av sådana syror, maleinsyraanhydrid och blandningar av två eller flera av dessa.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att komponenten (B)(II) innefattar minst en amin karakteriserad av närvaron i sin struktur av minst en grupp H-N .

5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att komponenten (B)(II) är utvald ur gruppen bestående av (a) primära, sekundära och tertiära alkanolaminer som kan representeras med formlerna:

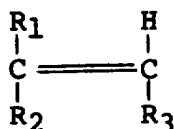


(b) hydroxylsubstituerade oxialkylenanaloger av nämnda alkanolaminer representerade med formlerna:



vari varje R oberoende är en kolvätegrupp med en till cirka 8 kolatomer eller hydroxylsubstituerad kolvätegrupp med 2 till cirka 8 kolatomer och R' är en tvåvärd kolvätegrupp med 2 till cirka 18 kolatomer, och (c) blandningar av två eller flera därav.

6. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att komponenten (A)(i) är en homopolymer eller interpolymer av en etyleniskt omättad alkylester med formeln:



vari R₁ äv väte eller C₁-C₆-kolväte; R₂ är en -OOCR₄- eller -COOR₄-grupp; R₃ är väte eller -COOR₄; och R₄ är väte eller en C₁- till C₃₀-alkylgrupp.

7. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -

n a d därav, att komponenten (A)(i) är en sampolymer av eten och vinylacetat, vilken sampolymer har cirka 30 till cirka 40 viktprocent vinylacetat, en numerär medelmolekylvikt inom intervallet cirka 1500 till cirka 3000 och cirka 3 till cirka 6 metylavslutade sidogrenar per 100 metylengrupper.

8. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d därav, att komponenten (A)(i) är en sampolymer av vinylacetat och dialkylfumarat.

9. Ett tillsatskoncentrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innefattar cirka 10 % till cirka 90 viktprocent av kompositionen enligt något av patentkraven 1-8 och en i huvudsak inert, normalt flytande organisk diluent.

10. Bränslekomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innefattar till övervägande delen ett normalt flytande bränsle och en mindre del av kompositionen enligt något av patentkraven 1-8.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 288 714 (252-57),
3 346 354 (44-63).