(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 930111 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 930111

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C10L 1/30

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.04.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.01.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.01.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **15.04.1992 PCT/US1992/003180**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.05.1991 US 699423

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **The Lubrizol Corporation,** 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Daly, Daniel T.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Adams, Paul Ernest,** Willoughby, OH 44094, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Huang, Nai Z.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Jolley, Scott T.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • **Koch, Frederick W.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 • **Kolp, Christopher J.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
7 • **Stoldt, Stephen H.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
8 • **Walsh, Reed H.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
9 • **Denis, Richard A.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Organometallisen kompleksin ja hapettumisenestoaineen yhdistelmiä sekä niitä sisältäviä konsentraatteja ja dieselöljyjä

Kombinationer av organometalliska komplex och antioxidanter samt dessa innehållande koncentrat och dieseloljer

Organometallisen kompleksin ja hapettumisenestoaineen yhdistelmiä sekä niitä sisältäviä konsentraatteja ja dieselöljyjä

Keksinnön tekninen kenttä

Tämä keksintö koskee (A) organometallisten kompleksien ja (B) hapettumisenestoaineiden yhdistelmiä. Kyseisiä yhdistelmiä voidaan käyttää dieselöljyissä, jotka on tarkoitettu käyttämään dieselmoottoreita, jotka on varustettu pakokaasujärjestelmään sisällytettävillä hiukkaserottimilla. Aineosien A ja B yhdistelmä on käyttökelpoinen erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilan alentamisessa. Organometallinen kompleksi A on dieselöljyyn liukeneva tai dispergoitavissa siihen stabiilisti ja se saadaan (i) orgaanisesta yhdisteestä, joka sisältää vähintään kaksi hiilivetyketjuun liittynyttä funktionaalista ryhmää, ja (ii) metallireaktantista, joka kykenee muodostamaan kompleksin orgaanisen yhdisteen (i) kanssa. Metalli voi olla mikä tahansa sellainen metalli, joka kykenee alentamaan pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa; käyttökelpoisia metalleja ovat Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, Sb ja kahden tai useamman edellä mainitun metallin seokset.

Keksinnön tausta

Dieselmoottoreita on käytetty maantiekulkuneuvojen moottoreina polttoaineen suhteellisen alhaisen hinnan ja pienemmän kilometrikulutuksen vuoksi. Käyttöominaisuuksiensa johdosta dieselmoottoreista purkautuu suurempia määriä nokihiukkasia tai niistä muodostuneita hyvin hienoja hiukkastiivistymiä tai agglomeraatteja kuin bensiinimoottoreista. Näitä hiukkasia tai tiivistymiä kutsutaan joskus "dieselnoeksi", ja sellaisten hiukkasten tai noen emissio johtaa saastumiseen ja on ei-toivottua. Dieselnoen on lisäksi havaittu sisältävän runsaasti fuusioituneita moniytimisiä hiilivetyjä, ja jotkut niistä on todettu kar-

sinogeenisiksi. Niinpä on suunniteltu sellaisia hiukkaserottimia tai -suodattimia, jotka kykenevät keräämän noen ja hiukkastiivistymät, käytettäviksi dieselmoottoreiden yhteydessä.

Hiukkaserottimet tai -suodattimet koostuvat tavanomaisesti lämmönkestävästä suodatinelementistä, joka on muodostettu huokoisesta keraamisesta tai metallikuidusta, ja suodatinelementtiin kerääntyneen, hiiltä sisältävän, hiukkasmaisen aineksen kuumentamiseen ja sytyttämiseen tarkoitetusta sähkökuumentimesta. Kuumennin tarvitaan, koska dieselmoottoreiden pakokaasujen lämpötila ei normaaleissa käyttöolosuhteissa ole riittävä suodattimeen tai erottimeen kerääntyneen noen polttamiseksi pois. Yleensä vaaditaan noin lämpötila 450 - 600 °C, ja kuumennin saa aikaan erottimeen kerääntyneiden hiukkasten sytyttämiseksi ja erottimen regeneroimiseksi välttämättömän poistumislämpötilan kohoamisen. Muussa tapauksessa tapahtuu noen kasaantumista ja erotin tukkeutuu lopulta, mikä aiheuttaa toiminnallisia ongelmia pakokaasujärjestelmään muodostuvan vastapaineen vuoksi. Edellä kuvatut kuumennettavat erottimet eivät ratkaise ongelmaa täydellisesti, koska pakokaasujen lämpötila on alempi kuin hiiltä sisältävän hiukkasmaisen aineksen syttymislämpötila ajoneuvon kulkiessa normaaleissa olosuhteissa ja sähkökuumentimen tuottama lämpö häviää virtaavien pakokaasujen mukana, kun pakokaasuvirtauksen volyymi on suuri. Vaihtoehtoisesti erottimessa voidaan saavuttaa korkeampi lämpötila rikastamalla dieselmoottorissa poltettavaa ilman ja polttoaineen seosta aika ajoin, jolloin saadaan aikaan korkeampi pakokaasun lämpötila. Sellaiset korkeammat lämpötilat voivat kuitenkin aiheuttaa hallitsematonta regeneroitumista ja johtaa suuriin paikallisiin lämpötiloihin, jotka voivat vaurioittaa erotinta.

On myös esitetty, että hiukkasten kerääntymistä erottimiin voidaan säädellä alentamalla hiukkasmaisen ai-

neksen syttymislämpötilaa, jotta hiukkaset alkavat palaa alimmassa mahdollisessa lämpötilassa. Yksi menetelmä syttymislämpötilan alentamiseksi sisältää palamista edistävän aineen lisäämisen pakokaasun hiukkasmaiseen ainekseen, ja käytännöllisin tapa toteuttaa palamista edistävän aineen lisäys hiukkasmaiseen ainekseen on lisätä se polttoaineeseen. Palamista edistäviksi aineiksi polttoaineisiin, dieselöljyt mukaan luettuina, on ehdotettu kupariyhdisteitä.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) on arvioinut, että valtatieajossa käytettävän dieselöljyn keskimääräinen rikkipitoisuus on noin 0,25 paino-%, ja on vaatinut tämän tason alentamista 1. päivään lokakuuta 1993 mennessä vähintään 0,05 paino-%:iin. EPA on myös edellyttänyt, että mainitun dieselöljyn setaaniluku on vähintään 40 (eli aromaattisten aineosien pitoisuus on korkeintaan 35 %). Tämän määräyksen tarkoituksena on pienentää hiukkasmaisten sulfaattipitoisten sekä hiukkasmaisten, hiiltä sisältävien ja orgaanisten ainesten päästöjä. Ks. Federal Register, vol. 55, nro 162, 21. elokuuta 1990, s. 34120 - 34151. Vähärikkisiä dieselöljyjä ja tekniikkaa, joka täyttäisi mainitut päästövaatimukset, ei ole vielä otettu kaupalliseen käyttöön. Yksi lähestymistapa mainittujen vaatimusten täyttämiseksi on saada aikaan vähärikkisen dieselöljyn lisäaine, jota voidaan käyttää tehokkaasti vähärikkisen dieselöljyn muodostamassa ympäristössä dieselmoottoreiden hiukkaserottimiin kerääntyvän noen syttymislämpötilan alentamiseen.

US-patenttijulkaisussa 3 346 493 on esitetty voiteluainekoostumuksia, jotka sisältävät metallikomplekseja, jotka on valmistettu hiilivetysubstituoitujen meripihkahappoyhdisteiden (esim. polyisobuteenisubstituoitujen meripihkahappoanhydridien) ja alkyleeniamiinien (esim. polyalkyleenipolyamiinien) välisistä reaktiotuotteista ja joita muodostetaan antamalla vähintään noin 0,1 ekvivalentin kompleksin muodostavaa metalliyhdistettä reagoida ky-

seisten reaktiotuotteiden kanssa. Metallit ovat metalleja, joiden järjestysluku on 24 - 30 (ts. metalleja Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ja Zn).

US-patenttijulkaisussa 4 673 412 on esitetty polttoainekoostumuksia (esim. dieselöljyjä, tislattuja polttoaineita, lämmitysöljyjä, masutteja, raskaita polttoöljyjä), jotka sisältävät metalliyhdistettä ja oksiimia. Mainittu julkaisu antaa ymmärtää, että kyseistä yhdistelmää sisältävät polttoaineet kestävät varastointia ja vähentävät tehokkaasti noen muodostumista polttomoottorin pakokaasuun. Yksi edullinen metalliyhdiste on Mannich-emäksen siirtymämetallikompleksi, joka Mannich-emäs saadaan (A) aromaattisesta fenolista, (B) aldehydista tai ketonista ja (C) hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävät amiinista. Toivottavia metalleja mainitaan olevan Cu, Fe, Zn, Co, Ni ja Mn.

US-patenttijulkaisussa 4 816 038 on esitetty polttoainekoostumuksia (esim. dieselöljyjä, tislattuja polttoaineita, lämmitysöljyjä, masutteja, raskaita polttoöljyjä), jotka sisältävät hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävän aromaattisen Mannich-yhdisteen siirtymämetallikompleksin ja Schiff-emäksen välistä reaktiotuotetta. Mainittu julkaisu antaa ymmärtää, että kyseistä yhdistelmää sisältävät polttoaineet kestävät varastointia ja vähentävät tehokkaasti noen muodostumista polttomoottorin pakokaasuun. Mannich-yhdiste saadaan (A) hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä aromaattisesta yhdisteestä, (B) aldehydista tai ketonista ja (C) hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävät amiinista. Toivottavia metalleja mainitaan olevan Cu, Fe, Zn ja Mn.

Kansainvälisessä patenttijulkaisussa WO 88/02 392 on esitetty menetelmä pakokaasujärjestelmään sisällytettävällä hiukkaserottimella varustetun dieselmoottorin käyttämiseksi niin, että erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten muodostumista saadaan vähennetyksi. Menetelmä

käsittää dieselmoottorin käyttämisen polttoaineella, joka sisältää sellaisen määrän titaani- tai zirkoniumyhdistettä tai -kompleksia, joka alentaa tehokkaasti erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa.

Yhteenveto keksinnöstä

Tämä keksintö koskee (A) organometallisten kompleksien ja (B) hapettumisenestoaineiden yhdistelmiä. Kyseisiä yhdistelmiä voidaan käyttää dieselöljyissä, jotka on tarkoitettu käyttämään dieselmoottoreita, jotka on varustettu pakokaasujärjestelmään sisällytettävillä hiukkaserottimilla. Aineosien A ja B yhdistelmä on käyttökelpoinen erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilan alentamisessa. Organometallinen kompleksi A on dieselöljyyn liukeneva tai dispergoitavissa siihen stabiilisti ja peräisin (i) orgaanisesta yhdisteestä, joka sisältää vähintään kaksi hiilivetyketjuun liittynyttä funktionaalista ryhmää, ja (ii) metallireaktantista, joka kykenee muodostamaan kompleksin orgaanisen yhdisteen (i) kanssa, joka metalli voi olla mikä tahansa sellainen metalli, joka kykenee alentamaan pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa. Mainittuja funktionaalisia ryhmiä ovat =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, =NR, =NXR, =N-R*-XR, $-N-(R^*N)_a-R$, -P(X)XR, -P(X)XR,

R	R	XR	R

-CN, -N=NR ja $-N=CR_2$, joissa X on O tai S, R on H tai hydrokarbyyliryhmä, R* on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja a on jokin luku (esim. nollasta noin kymmeneen). Käyttökelpoisia metalleja ovat Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, Sb ja kahden tai useamman edellä mainitun metallin seokset. Tämä keksintö koskee myös konsentraatteja ja dieselöljyjä sekä menetelmiä pakokaasujärjestelmään sisällytettävällä hiukkaserottimella varustetun dieselmoottorin käyttämiseksi.

Edullisten suoritusmuotojen kuvaus

Termi "hydrokarbyyli" ja samaa alkuperää olevat termit "hydrokarbyleeni", "hydrokarbylideeni", "hiilivety-

pohjainen" jne. tarkoittavat kemiallista ryhmää, jossa on suoraan molekyylin loppuosaan sitoutunut hiiliatomi ja joka tämän keksinnön yhteydessä on luonteeltaan hiilivety tai hallitsevassa määrin hiilivety. Sellaisia ryhmiä ovat seuraavat:

(1) Hiilivetyryhmät, so. alifaattiset (esim. alkyyli- ja alkenyyli-), alisykliset (esim. sykloalkyyli- ja sykloalkenyyli-), aromaattiset, alifaattisilla tai alisyklisillä ryhmillä substituoidut aromaattiset ja aromaattisilla ryhmillä substituoidut alifaattiset ja alisykliset ryhmät sekä vastaavat samoin kuin sykliset ryhmät, joissa rengas muodostuu täydelliseksi molekyylin toisen osan avulla (so. esimerkiksi mitkä tahansa kaksi mainituista substituenteista voivat muodostaa yhdessä alisyklisen ryhmän). Sellaiset ryhmät ovat ammattimiehille tuttuja. Esimerkkejä niistä ovat metyyli-, etyyli-, oktyyli-, dekyyli-, oktadekyyli-, sykloheksyyli- ja fenyyliryhmä jne.

(2) Substituoidut hiilivetyryhmät, so. ryhmät, jotka sisältävät sellaisia ei-hiilivetysubstituentteja, jotka tämän keksinnön yhteydessä eivät muuta ryhmän hallitsevaa hiilivetyluonnetta. Sopivat substituentit ovat ammattimiehille tuttuja. Esimerkkejä niistä ovat halogeenit, hydroksyyli-, nitro-, syaani-, alkoksyyli- ja asyyliryhmät jne.

(3) Heteroryhmät, so. ryhmät, jotka sisältävät ketjussaan tai renkaassaan, joka koostuu muuten hiiliatomeista, muitakin atomeja kuin hiiltä, vaikka ne tämän keksinnön yhteydessä ovatkin luonteeltaan hallitsevasti hiilivetyjä. Sopivat heteroatomit ovat ammattimiehille selviä ja niihin kuuluvat esimerkiksi typpi, happi ja rikki.

Yleensä substituentteja tai heteroatomeja on läsnä korkeintaan noin 3, edullisesti korkeintaan yksi, kutakin kymmentä hydrokarbyyliryhmässä esiintyvää hiiliatomia kohden.

Sellaisilla ilmaisuilla kuin "alkyylipohjainen", "aryylipohjainen" jne. on vastaava merkitys kuin edellä on

esitetty mutta sovellettuna alkyyliryhmiin, aryyliryhmiin jne.

Ilmaisulla "alempi" tarkoitetaan tässä sellaisten termien kuin hydrokarbyyli, alkyyli, alkenyyli, alkoksyyli ja vastaavat yhteydessä käytettynä ryhmiä, jotka sisältävät yhteensä korkeintaan 7 hiiliatomia.

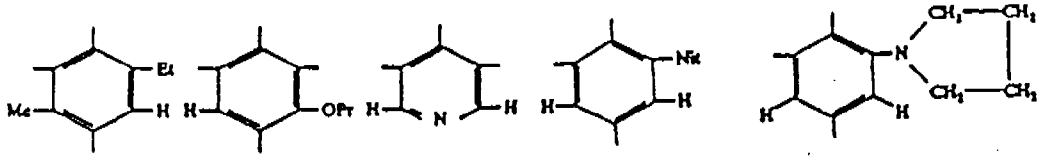
Aromaattiset ryhmät, joihin tässä selityksessä ja oheisissa patenttivaatimuksissa viitataan tämän keksinnön mukaisten organometallisten kompleksien rakenteen yhteydessä ja joita eräissä tapauksissa edustaa esitetyissä kaavoissa symboli "Ar", voivat olla yksiytimisiä, kuten esimerkiksi fenyyli-, pyridyyli- tai tienyyliryhmiä, tai moniytimisiä. Moniytimiset ryhmät voivat tyypiltään fuusioituneita, jolloin aromaattinen ydin on fuusioitunut kahdesta kohdasta toiseen ytimeen, kuten on asia naftyyliryhmässä, antranyyliryhmässä, atsanaftyyliryhmässä jne. Moniytiminen ryhmä voi olla tyypiltään myös kytkeytynyt, jolloin vähintään kaksi ydintä (joko yksi- tai moniytimistä) on kytkeytynyt toisiinsa siltoina toimivien sidosten välityksellä. Mainitut siltasidokset voivat olla yksinkertaisia hiili-hiilisidoksia, eetterisidoksia, ketosidoksia, sulfidisidoksia, polysulfidisidoksia, jotka sisältävät kahdesta noin kuuteen rikkiatomia, sulfinyylisidoksia, sulfonyylisidoksia, alkyleenisidoksia, alkylideenisidoksia, alempia alkyleenieetterisidoksia, alkyleeniketosidoksia, alempia alkyleenirikkisidoksia, alempia alkyleenipolysulfidisidoksia, jotka sisältävät kahdesta noin kuuteen rikkiatomia, aminosidoksia, polyaminosidoksia tai sellaisten divalenttisten siltasidosten sekoituksia. Eräissä tapauksissa kahden aromaattisen ytimen välillä voi esiintyä useampia kuin yksi siltasidos, esimerkkinä fluoreeniydin, joka sisältää kaksi bentseeniydintä, jotka ovat kytkeytyneet yhteen sekä metyleenisidoksella että kovalenttisella sidoksella. Sellaisen ytimen voidaan katsoa sisältävän kolme ydintä, mutta vain kaksi niistä on aromaattisia.

Tavallisesti aromaattinen ryhmä sisältää itse aromaattisissa ytimissä (sekä mahdollisesti läsnä olevassa alkyyli- tai alkoksyylisubstituentissa) kuitenkin vain hiiliatomeja.

Aromaattinen ryhmä voi olla yksirenkainen aromaattinen ryhmä, jota kuvaa kaava

$$ar(Q)_m,$$

jossa ar on yksirenkainen aromaattinen ydin (esim. bentseeniydin), joka sisältää 4 - 10 hiiliatomia, kukin Q on itsenäisesti alempi alkyyliryhmä, alempi alkoksyyliryhmä tai nitroryhmä ja m on 0 - 4. Erikoisesimerkkejä yksirenkaisista aromaattisista ryhmistä ovat seuraavat:

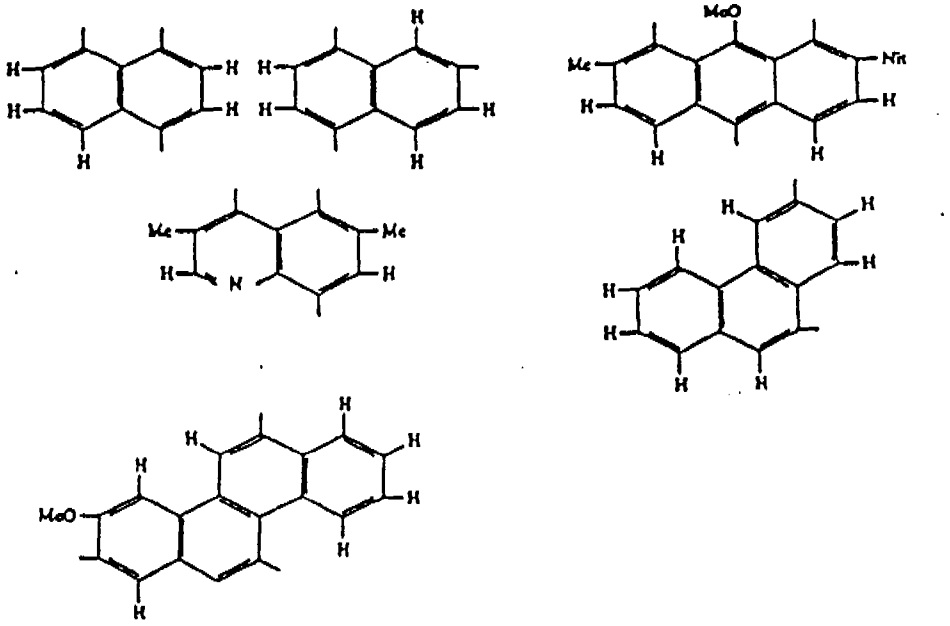


jne., joissa Me on metyyliryhmä, Et on etyyliryhmä, Pr on propyyliryhmä ja Nit on nitroryhmä.

Aromaattisen ryhmän ollessa moniytiminen, fuusioituneista renkaista koostuva aromaattinen ryhmä sitä voidaan kuvata yleiskaavalla

$$ar\subset ar\supset m',(Q)mm'$$

jossa ar, Q ja m ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia, m' on 1 - 4 ja vaakakaaret tarkoittavat fuusiosidosparia, joka fuusioi kyseiset kaksi rengasta toisiinsa niin, että kahdesta hiiliatomista tulee osa kumpaakin vierekkäistä rengasta. Erikoisesimerkkejä fuusioituneita renkaita sisältävistä aromaattisista ryhmistä ovat seuraavat:



Aromaattisen ryhmän ollessa moniytiminen, kytkeytynyt, aromaattinen ryhmä sitä voidaan kuvata yleiskaavalla

$$ar\text{-}(\text{-}Lng\text{-}ar\text{-})_w(Q)_{mw}$$

jossa w on jokin luku yhdestä noin 30:een, ar on edellä kuvatun kaltainen sillä edellytyksellä, että ar-ryhmissä on yhteensä vähintään kaksi tyydyttämätöntä (ts. vapaata) valenssia, Q ja m ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia ja kukin Lng on siltana toimiva sidos, joista siltasidoksista kukin erikseen voi olla yksinkertainen hiili-hiilisidos, eetterisidos (esim. -O-), ketosidos (esim.



sulfidisidos (esim. -S-), 2 - 6 rikkiatomia sisältävä polysulfidisidos (esim. $-S-_{2-6}$), sulfinyylisidos [esim.

-S(O)-], sulfonyylisidos [esim. $-S(O)_2-$], alempi alkyleenisidos (esim.

$$-CH_2-,\ -CH_2-CH_2-,\ -CH_2-CH_2-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R^\circ$$

jne.), di(alempi alkyyli)metyleenisidos (esim. CR°_2-), (alempi alkyleeni)eetterisidos (esim.

$$-CH_2O-,\ -CH_2O-CH_2-,\ -CH_2-CH_2-O-,$$

$$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-,\ -CH_2CHOCH_2CH-,\ -CH_2CHOCHCH_2-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\quad\ |\qquad\qquad |\ \ |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R^\circ\quad R^\circ\qquad\quad R^\circ\ R^\circ$$

jne.), (alempi alkyleeni)sulfidisidos [esim. sidos, jossa yksi tai useampi (alempi alkyleeni)eetterisidoksissa esiintyvistä atomeista -O- on korvautunut atomilla -S-], (alempi alkyleeni)polysulfidisidos (esim. sidos, jossa yksi tai useampi -O- on korvautunut ryhmällä $-S-_{2-6}$), aminosidos (esim.

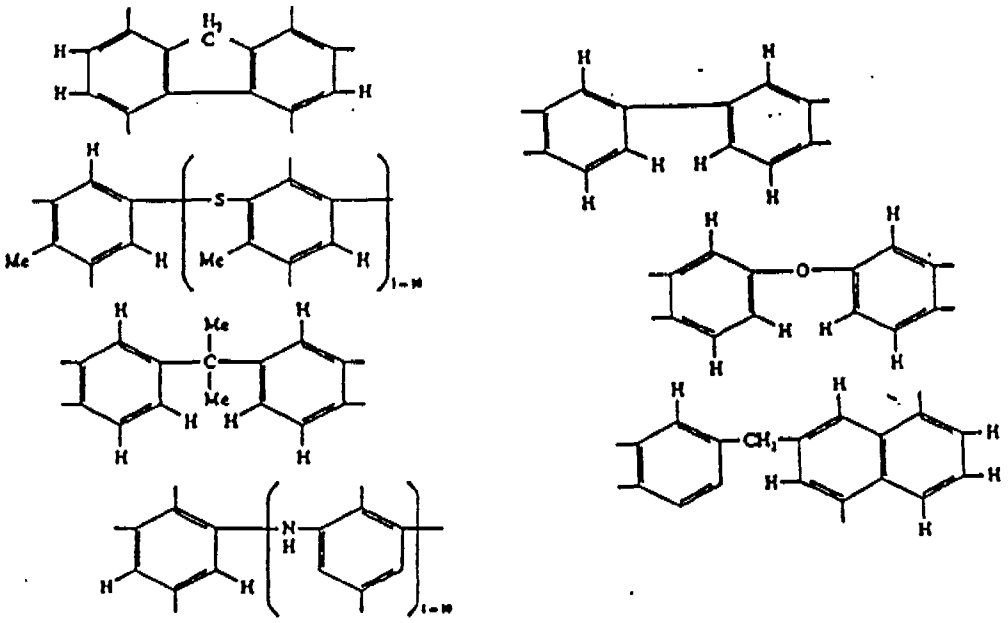
$$-N-,\ -N-,\ -CH_2N-,\ -CH_2NCH_2-,\ -alk-N-,$$
$$\quad |\quad\ |$$
$$\quad H\quad R^\circ$$

jossa alk on alempi alkyleeniryhmä, jne.), polyaminosidos (esim.

$$-N(alk-N)_{1-10},$$
$$\quad |\qquad |$$

jossa N-atomien tyydyttymättömät, vapaat, valenssit tyydytetään H-atomeilla tai R°-ryhmillä), tai sellaisten siltasidosten sekoitus (R° on alempi alkyyliryhmä). On myös mahdollista, että yksi tai useampi edellä kuvatuissa kytkeytyneissä aromaattisissa ryhmissä esiintyvistä ar-ryhmistä on korvautunut fuusioituneilla ytimillä, kuten esimerkiksi

ryhmällä (ks. keskellä tekstiä oleva kaava sivulla 10 rivillä 4). Erikoisesimerkkejä moniytimisistä, kytkeytyneistä, aromaattisista ryhmistä ovat seuraavat:



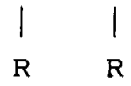
Sellaisista syistä kuin hinta, saatavuus, toiminta jne. aromaattinen ryhmä on tavallisesti bentseeniydin, (alempi alkyleeni)siltainen bentseeniydin tai naftaleeniydin.

(A) Organometalliset kompleksit

Keksinnön mukaisia organometallisia komplekseja saadaan (i) orgaanisesta yhdisteestä, joka sisältää vähintään kaksi hiilivetyketjuun liittynyttä funktionaalista ryhmää, ja (ii) metallireaktantista, joka kykenee muodostamaan kompleksin aineosan (i) kanssa. Mainitut kompleksit ovat dieselöljyyn liukenevia tai dispergoitavissa siihen stabiilisti. Dieselöljyyn liukenevien kompleksien liukoisuus on vähintään 1 gramma litraa kohden lämpötilassa 25 °C. Kompleksit, jotka ovat dispergoitavissa tai dispergoitu stabiilisti dieselöljyyn, pysyvät mainittuun dieselöljyyn dispergoituneina vähintään noin 24 tuntia lämpötilassa 25 °C.

Aineosa (i)

Orgaanista yhdistettä (i) voidaan kutsua "metallin kanssa kelaatin muodostavaksi aineeksi", joka on hyväksytty nimitys tunnetulle kemiallisten yhdisteiden ryhmälle, jota on kuvattu lukuisissa teksteissä teos Martell ja Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Inc., N.Y. 1952, mukaan luettuna. Aineosa (i) on orgaaninen yhdiste, joka sisältää hiilivetyketjun ja vähintään kaksi funktionaalista ryhmää. Funktionaaliset ryhmät aineosassa (i) voivat olla samoja tai erilaisia. Mainittuihin funktionaalisiin ryhmiin kuuluvat =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, =NR, =NXR, =N-R*-XR, $-N-(R^*N)_a-R$,



-P(X)XR, -P(X)XR, $-N=CR_2$, -CN ja -N=NR,



joissa

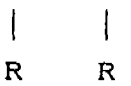
X on O tai S,

R on H tai hydrokarbyyliryhmä,

R* on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja

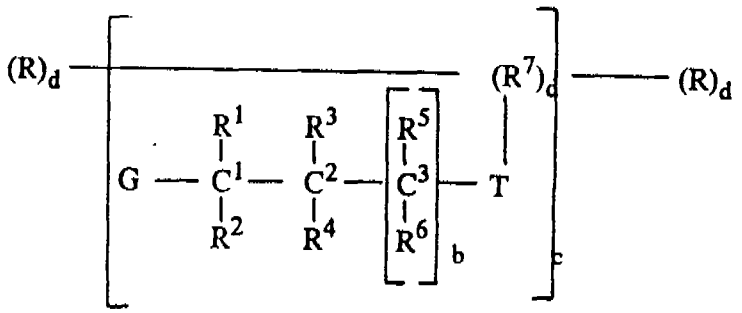
a on jokin luku, edullisesti nollasta noin 10:een.

Edullisia funktionaalisia ryhmiä ovat =X, -OH, $-NR_2$, $-NO_2$, =NR, =NOH, $-N-(R^*N)_a-R$ ja -CN. Yhdessä suoritusmuodossa



funktionaaliset ryhmät ovat liittyneet hiilivetyketjun eri hiiliatomeihin. Yhdessä suoritusmuodossa funktionaaliset ryhmät sijaitsevat visinaalisessa tai beeta-asemassa toisiinsa nähden.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on yhdiste, jota kuvaa kaava I,



(I)

jossa kaavassa

b on jokin luku nollasta noin 10:een, edullisesti nollasta noin kuuteen, edullisemmin nollasta noin neljään, vielä edullisemmin nollasta noin kahteen;

c on jokin luku yhdestä noin 1000:een tai yhdestä noin 500:aan tai yhdestä noin 250:een, edullisesti yhdestä noin sataan tai yhdestä noin 50:een;

d on 0 tai 1; kun c on suurempi kuin 1, d on 1;

R^1 on hydrokarbyyliryhmä tai G;

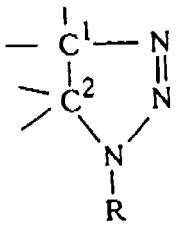
R^2 ja R^4 ovat toisistaan riippumattomasti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä tai voivat yhdessä muodostaa kaksoissidoksen hiiliatomien C^1 ja C^2 välille;

R^3 on H, hydrokarbyyliryhmä tai G;

R^1, R^2, R^3 ja R^4 voivat yhdessä muodostaa kolmoissidoksen hiiliatomien C^1 ja C^2 välille;

R^1 ja R^3 voivat muodostaa yhdessä hiiliatomien C^1 ja C^2 kanssa alisyklisen, aromaattisen, heterosyklisen, alisyklis-heterosyklisen, alisyklis-aromaattisen, heterosyklis-aromaattisen, heterosyklis-alisyklisen, aromaattis-alisyklisen tai aromaattis-heterosyklisen ryhmän tai hydrokarbyylisubstituoidun alisyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun alisyklis-heterosyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun alisyklis-aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklis-aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklis-alisyklisen, hydrokarbyyli-

substituoidun aromaattis-alisyklisen tai hydrokarbyyli-substituoidun aromaattis-heterosyklisen ryhmän;
kukin R^5 ja kukin R^6 on itsenäisesti H, hydrokarbyyliryhmä tai G;
R^7 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä;
kukin G on itsenäisesti =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, $-R^8XR$, $-R^8NR_2$, $-R^8NO_2$, -C(R)=X, $-R^8C(R)=X$, -C(R)=NR, $-R^8C=NR$, -C=NXR, $-R^8C(R)=NXR$, $-C(R)=N-R^9-XR$, $-R^8-C(R)=N-R^9-XR$, $-N-(R^9N)_e-R$, $-R^8-N-(R^9N)_e-R$, -P(X)XR, -P(X)XR, $-R^8-P(X)XR$, $-R^8-P(X)XR$, $-N=CR_2$, $-R^8N=CR_2$, -CN, $-R^8CN$, -N=NR tai $-R^8N=NR$;
kun d on 0, T on =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, -C(R)=X, -C(R)=NR, $-C(R)=NXR$, $-C(R)=N-R^9-XR$, $-N-(R^9N)_e-R$, -P(X)XR, -P(X)XR, $-N=CR_2$, =NXR, $-N(R^{10})-Q$, -CN, -N=NR tai $-N(R^9N)_e-Q$;
kun d on 1, T on -X-, -NR-, -C-, -C-, -CR, -C-, -CR, -C-, -CR, $-N(R^9N)_eR$, $-N(R^9N)_e-$, -P(X)XR, -P(X)X-, -P(X)X- tai -P(X)XR;
G ja T voivat muodostaa yhdessä hiiliatomien C^1 ja C^2 kanssa ryhmän



X on O tai S;

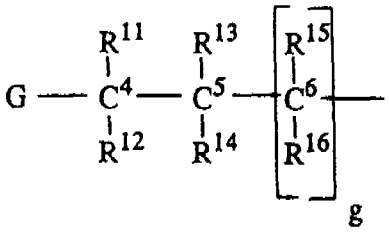
kukin e on itsenäisesti jokin luku nollasta noin 10:een, edullisesti nollasta noin kuuteen, edullisemmin nollasta noin neljään;

kukin R^8 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä tai aminosubstituoitu hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä;

kukin R^9 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä;

R^{10} on H, hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä;

Q on ryhmä, jota kuvaa kaava



g on jokin luku nollasta noin 10:een, edullisesti nollasta noin kuuteen, edullisemmin nollasta noin neljään, vielä edullisemmin nollasta noin kahteen;

R^{11} on hydrokarbyyliryhmä tai G;

R^{12} ja R^{14} ovat toisistaan riippumattomasti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä tai voivat yhdessä muodostaa kaksoissidoksen hiiliatomien C^4 ja C^5 välille;

R^{13} on H, hydrokarbyyliryhmä tai G;

R^{11}, R^{12}, R^{13} ja R^{14} voivat yhdessä muodostaa kolmoissidoksen hiiliatomien C^4 ja C^5 välille;

R^{11} ja R^{13} voivat muodostaa yhdessä hiiliatomien C^4 ja C^5 kanssa alisyklisen, aromaattisen, heterosyklisen, alisyklis-heterosyklisen, alisyklis-aromaattisen, heterosyklis-aromaattisen, heterosyklis-alisyklisen, aromaattis-alisyklisen tai aromaattis-heterosyklisen ryhmän tai hydrokarbyylisubstituoidun alisyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun alisyklis-heterosyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun alisyklis-aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklis-aromaattisen, hydrokarbyylisubstituoidun heterosyklis-alisyklisen, hydrokarbyylisubstituoidun aromaattis-alisyklisen tai hydrokarbyylisubstituoidun aromaattis-heterosyklisen ryhmän; ja

kukin R^{15} ja kukin R^{16} on itsenäisesti H, hydrokarbyyliryhmä tai G.

R, R^1, R^3, R^{11} ja R^{13} ovat itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 250 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 200 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 150 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R, R^3 ja R^{13} voivat olla myös H-atomeja. Jompikumpi tai kumpikin ryhmistä R^1 ja R^3 voi olla G.

R^2, R^4, R^5, R^6, R^{12}, R^{14}, R^{15} ja R^{16} ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia.

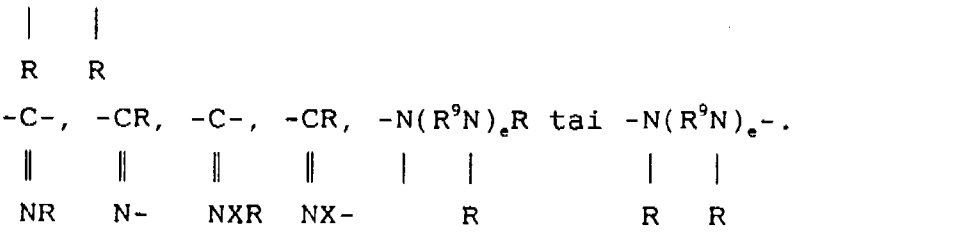
R^7, R^8 ja R^9 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edulli-

semmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia.

R^{10} on H tai hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia.

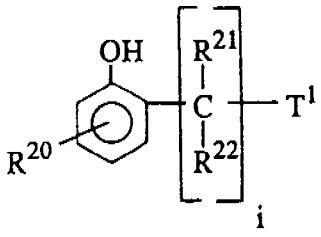
G on edullisesti =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, -C(R)=X, -C(R)=NR, -C(R)=NXR, $-N=CR_2$ tai $-R^8N=CR_2$.

Kun d on 0, T on edullisesti =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, -C(R)=X, -C(R)=NR, -C(R)=NXR, $-N=CR_2$, $-N(R^{10})$-Q tai $-N(R^9N)_eR$. Kun d on 1, T on edullisesti -X-, -NR-, -C-, -C-, -CR, -C-, -CR, $-N(R^9N)_eR$ tai $-N(R^9N)_e$-.



Yhdessä suoritusmuodossa R^9 on muu kuin etyleeniryhmä, kun G on -OH. Yhdessä suoritusmuodossa G ja T ovat muita ryhmiä kuin $-NO_2$. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on muu kuin N,N'-di(3-alkenyylisalisylideeni)diaminoalkaani. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on muu kuin N,N'-disalisylideeni-1,2-etaanidiamiini.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on yhdiste, jota kuvaa kaava II.



(II)

Kaavassa II i on jokin luku nollasta noin 10:een, edullisesti yhdestä noin kahdeksaan. R^{20} on H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 150 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 60 hiiliatomia. R^{21} ja R^{22} ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. T^1 on $-XR$, $-NR_2$, $-NO_2$, $-CN$, $-C(R)=X$, $-C(R)=NR$, $-C(R)=NXR$, $-N=CR_2$, $-N(R^{10})-Q$ tai $-N(R^9N)_eR$. R, X, Q, R^9, R^{10} ja e ovat edellä kaavan I



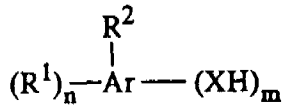
yhteydessä esitettyjen määritelmien mukaisia.

Aineosana (i) voidaan käyttää monia erilaisia orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät vähintään kaksi sellaista funktionaalista ryhmää, joita on käsitelty edellä. Sellaisia yhdisteitä ovat aromaattiset Mannich-yhdisteet, hydroksiaromaattiset oksiimit, Schiff-emäkset, kaliksareenit, ß-substituoidut fenolit, α-substituoidut fenolit, karboksyylihappoesterit, asyloidut amiinit, hydroksiatsyleenit, bentsotriatsolit, aminohapot, hydroksamiinihapot, kytkeytyneet fenoliyhdisteet, aromaattiset difunktionaaliset yhdisteet, ditiokarbamaatit, ksantaatit, formatsyylit, pyridiinit, boratoidut asyloidut amiinit, fosforia sisältävät asyloidut amiinit, pyrrolijohdannaiset, porfyriinit, sulfonihapot ja EDTA-johdannaiset.

(1) Aromaattiset Mannich-yhdisteet

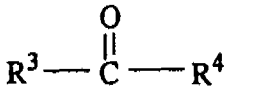
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, joka saadaan hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä aromaattisesta yhdisteestä, aldehydista tai ketonista ja amiinista. Mainitut Mannich-yhdisteet ovat edullisesti reaktiotuotteita, joita saadaan

(A-1) hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä aromaattisesta yhdisteestä, jolla on kaava A-1,



(A-1)

jossa Ar on aromaattinen ryhmä, m on 1, 2 tai 3, n on jokin luku yhdestä noin neljään, kukin R^1 on itsenäisesti H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin sataan hiiliatomia, R^2 on H, aminoryhmä tai karboksyyliryhmä ja X on O tai S tai kumpikin, kun m on 2 tai sitä suurempi; (A-2) aldehydista tai ketonista, jolla on kaava A-2,



(A-2)

tai niiden esiasteesta, jossa kaavassa A-2 R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai tyydyttyneitä hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät yhdestä noin 18:aan hiiliatomia, ja R^4 voi olla myös karbonyyliryhmän sisältävä hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin 18:aan hiiliatomia; ja (A-3) amiinista, joka sisältää ainakin yhden primaarisen tai sekundaarisen aminoryhmän.

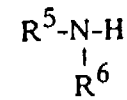
Kaavassa A-1 Ar voi olla bentseeni- tai naftaleeniydin. Ar voi olla kytketty aromaattinen yhdiste, jossa kytkijäosa on O, S, CH_2, alempi alkyleeniryhmä, joka sisältää yhdestä noin kuuteen hiiliatomia, NH tai vastaava ja ryhmät R^1 ja XH ovat kunkin aromaattisen ytimen sivuryhmiä. Esimerkkejä yksittäisistä kytketyistä aromaattisista yhdisteistä difenyyliamiini, difenyylimetyleeni ja vastaavat. m on tavallisesti 1 - 3, mielellään 1 tai 2 ja edullisesti 1. n on tavallisesti 1 - 4, mielellään 1 tai 2 ja edullisesti 1. X on O ja/tai S, joista O on edullinen. Jos m on 2, molemmat X:t voivat olla O-atomeja, molemmat X:t voivat olla S-atomeja tai toinen voi olla O-atomi ja toi-

nen S-atomi. R^1 on hiilivetyryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 250 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 150 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^1 voi olla korkeintaan noin 100 hiiliatomia, edullisemmin noin 4 - 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 7 - 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä. R^1 voi olla alkyyliryhmien sekoitus, jotka alkyyliryhmät sisältävät kukin yhdestä noin 70:een hiiliatomia, edullisemmin noin 4 - 20 hiiliatomia. R^1 voi olla alkenyyliryhmä, joka sisältää edullisesti kahdesta noin 30:een hiiliatomia, edullisemmin noin 8 - 20 hiiliatomia. R^1 voi olla sykloalkyyliryhmä, joka sisältää neljästä noin 10:een hiiliatomia, aromaattinen ryhmä, joka sisältää noin 6 - 30 hiiliatomia, aromaattisella ryhmällä substituoitu alkyyliryhmä tai alkyylisubstituoitu aromaattinen ryhmä, joka sisältää kaikkiaan noin 7 - 30 hiiliatomia, edullisesti noin 7 - 12 hiiliatomia. Edullisesti R^1 on alkyyliryhmä, joka sisältää edullisesti noin 4 - 20 hiiliatomia, edullisesti noin 7 - 12 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista hydrokarbyylisubstituoiduista, hydroksyyliryhmän sisältävistä, aromaattisista yhdisteistä A-1 ovat erilaiset naftolit, edullisemmin erilaiset alkyylisubstituoidut katekolit, resorsinolit ja hydrokinonit, erilaiset ksylenolit, erilaiset kresolit, aminofenolit sekä vastaavat. Yksittäisiä esimerkkejä niistä ovat heptyylifenoli, oktyylifenoli, nonyylifenoli, dekyylifenoli, dodekyylifenoli, propeenitetrameerifenoli, eikosyylifenoli ja vastaavat. Edullisia ovat dodekyylifenoli, propeenitetrameerifenoli ja heptyylifenoli. Esimerkkejä sopivista hydrokarbyylisubstituoiduista, tioliryhmän sisältävistä, aromaattisista yhdisteistä ovat heptyylitiofenoli, oktyylitiofenoli, nonyylitiofenoli, dodekyylitiofenoli, propeenitetrameeritiofenoli ja vastaavat. Yksi

esimerkki tioli- ja hydroksyyliryhmän sisältävistä aromaattisista yhdisteistä on dodekyylimonotioresorsinoli.

Kaavassa A-2 R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 18 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin 1 tai 2 hiiliatomia. R^3 ja R^4 voivat olla itsenäisesti fenyyliryhmiä tai alkyylisubstituoituja fenyyliryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 18 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 12 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista aldehydeista ja ketoneista A-2 ovat formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi, butyraldehydi, valeraldehydi, bentsaldehydi ja vastaavat sekä asetoni, metyylietyyliketoni, etyylipropyyliketoni, butyylimetyyliketoni, glyoksaali, glyoksyylihappo ja vastaavat. Voidaan myös käyttää hyväksi mainittujen yhdisteiden esiasteita, jotka reagoivat tämän keksinnön mukaisissa reaktio-olosuhteissa aldehydeina, ja niihin kuuluvat paraformaldehydi, formaliini, trioksaani ja vastaavat. Edullisia ovat formaldehydi ja sen polymeerit, esimerkiksi paraformaldehydi. Voidaan käyttää erilaisten A-2-reaktanttien seoksia.

Kolmas aromaattisen Mannich-yhdisteen valmistuksessa käytettävä lähtöaine on amiini, joka sisältää ainakin yhden primaarisen tai sekundaarisen aminoryhmän. Amiinille on siis tunnusomaista, että siinä esiintyy ainakin yksi >N-H -ryhmä. Edellä kuvatun typpiatomin loput valenssit ovat vedyn, aminoryhmän tai orgaanisten ryhmien tyydyttämiä, jotka viimeksi mainitut ovat sitoutuneet mainittuun typpiatomiin suorilla hiili-typpisidoksilla. Amiinia A-3 voidaan kuvata kaavalla A-3-1.



(A-3-1)

Kaavassa A-3-1 R^5 on hydrokarbyyliryhmä, aminosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä tai alkoksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä. R^6 on H tai R^5. Yhdisteitä, joista typpeä sisältävä ryhmä voi olla peräisin, ovat siis pääasiassa ammoniakki, alifaattiset amiinit, alifaattiset hydroksi- ja tioamiinit, aromaattiset amiinit, heterosykliset amiinit ja karboksiamiinit. Amiinit voivat olla primaarisia tai sekundaarisia amiineja ja myös polyamiineja, kuten esimerkiksi alkyleeniamiineja, aryleeniamiineja, syklisiä polyamiineja ja sellaisten polyamiinien hydroksyylisubstituoituja johdannaisia. Esimerkkejä niistä ovat metyyliamiini, N-metyylietyyliamiini, N-metyylioktyyliamiini, N-sykloheksyylianiliini, dibutyyliamiini, sykloheksyyliamiini, aniliini, di(p-metyyli)amiini, dodekyyliamiini, oktadekyyliamiini, o-fenyleenidiamiini, N,N'-di-n-butyyli-p-fenyleenidiamiini, morfoliini, piperatsiini, tetrahydropyratsiini, indoli, heksahydro-1,3,5-triatsiini, 1H-1,2,4-triatsoli, melamiini, bis(p-aminofenyyli)metaani, fenyylimetyleeni-imiini, mentaanidiamiini, sykloheksamiini, pyrrolidiini, 3-amino-5,6-difenyyli-1,2,4-triatsiini, etanoliamiini, dietanoliamiini, kinonidi-imiini, 1,3-indaanidi-imiini, 2-oktadekyyli-imidatsoliini, 2-fenyyli-4-metyyli-imidatsolidiini, oksatsolidiini ja 2-heptyylioksatsolidiini.

Lähtöaine A-3 voi olla hydroksyyliryhmän sisältävä amiini, jota kuvaa kaava A-3-2.

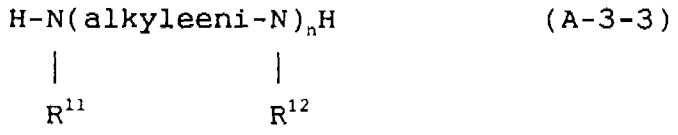


(A-3-2)

Kaavassa A-3-2 kukin ryhmistä R^7, R^9 ja R^{10} on itsenäisesti H tai hydrokarbyyli-, hydroksihydrokarbyyli-, aminohydrokarbyyli- tai hydroksiaminohydrokarbyyliryhmä sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R^9 on hydroksihydrokarbyyli- tai hydroksiaminohydrokarbyyliryhmä, R^8 on edullisesti al-

kyleeniryhmä, edullisemmin etyleeni- tai propyleeniryhmä, vielä edullisemmin etyleeniryhmä. n on jokin luku nollasta noin viiteen. Esimerkkejä sellaisista amiineista ovat etanoliamiini, 2-amino-1-butanoli, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli, di(3-hydroksipropyyli)amiini, 3-hydroksibutyyliamiini, 4-hydroksibutyyliamiini, 2-amino-1-butanoli, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli, 2-amino-1-propanoli, 3-amino-2-metyyli-1-propanoli, 3-amino-1-propanoli, 2-amino-2-metyyli-1,3-propaanidioli, 2-amino-2-etyyli-1,3-propaanidioli, dietanoliamiini, di(2-hydroksipropyyliamiini), N-(hydroksipropyyli)propyyliamiini, N-(2-hydroksietyyli)sykloheksyyliamiini, 3-hydroksisyklopentyyliamiini, N-hydroksietyylipiperatsiini ja vastaavat.

Amiini A-3 voi olla polyamiini, jota kuvaa kaava A-3-3.



(A-3-3)

Kaavassa A-3-3 n on jokin luku nollasta noin 10:een, edullisemmin noin 2 - 7. R^{11} ja R^{12} ovat itsenäisesti H-atomeja tai korkeintaan noin 30 hiiliatomia sisältäviä hydrokarbyyliryhmiä. Alkyleeniryhmä sisältää edullisesti korkeintaan noin 10 hiiliatomia ja edullisia niistä ovat metyleeni-, etyleeni- ja propyleeniryhmä. Sellaisia alkyleeniamiineja ovat metyleeniamiinit, etyleeniamiinit, butyleeniamiinit, propyleeniamiinit, pentyleeniamiinit, heksyleeniamiinit, heptyleeniamiinit, oktyleeniamiinit, muut polymetyleeniamiinit sekä myös sellaisten amiinien sykliset ja korkeammat homologit, kuten esimerkiksi piperatsiinit ja aminoalkyylisubstituoidut piperatsiinit. Esimerkkejä niistä ovat erityisesti etyleenidiamiini, trietyleenitetraamiini, propyleenidiamiini, dekametyleenidiamiini, oktametyleenidiamiini, di(heptametyleeni)triamiini, tripropylee-

nitetra-amiini, tetraetyleenipenta-amiini, trimetyleenidiamiini, pentaetyleeniheksa-amiini, di(trimetyleeni)triamiini, 2-heptyyli-3-(2-aminopropyyli)imidatsoliini, 4-metyyli-imidatsoliini, 1,3-bis(2-aminoetyyli)imidatsoliini, pyrimidiini, 1-(2-aminopropyyli)piperatsiini, 1,4-bis(2-aminoetyyli)piperatsiini ja 2-metyyli-1-(2-aminobutyyli)-piperatsiini. Myös korkeammat homologit, joita saadaan aikaan kondensoimalla kaksi tai useampia edellä kuvatuista alkyleeniamiineista, ovat käyttökelpoisia.

Myös hydroksialkyylisubstituoituja alkyleeniamiineja, ts. alkyleeniamiineja, jotka sisältävät typpiatomeissa yhden tai useamman hydroksialkyylisubstituentin, on mahdollista käyttää lähtöaineena A-3. Hydroksialkyylisubstituoidut amiinit ovat edullisesti yhdisteitä, joissa alkyyliryhmä on alempi alkyyliryhmä, ts. sisältää vähemmän kuin noin 6 hiiliatomia. Esimerkkejä sellaisista amiineista ovat N-(2-hydroksietyyli)etyleenidiamiini, N,N'-bis(2-hydroksietyyli)etyleenidiamiini, 1-(2-hydroksietyyli)piperatsiini, hydroksipropyylimonosubstituoitu dietyleenitriamiini, 1,4-bis(2-hydroksipropyyli)piperatsiini, hydroksipropyylidisubstituoitu tetraetyleenipenta-amiini, N-(3-hydroksipropyyli)tetrametyleenidiamiini ja 2-heptadekyyli-1-(2-hydroksipropyyli)imidatsoliini.

Korkeammat homologit, joita saadaan kondensoimalla edellä kuvatut alkyleeniamiinit tai hydroksialkyylisubstituoidut alkyleeniamiinit aminoryhmien tai hydroksyyliryhmien kautta, ovat myös käyttökelpoisia lähtöaineena A-3. On huomattava, että kondensointi aminoryhmien kautta tuottaa tulokseksi korkeamman amiinin, mitä seuraa ammoniakin poisto, ja kondensointi hydroksyyliryhmien kautta johtaa eetterisidoksia sisältäviin tuotteisiin, mitä seuraa veden poisto.

Aromaattisten Mannich-yhdisteiden valmistus voidaan toteuttaa monin eri menetelmin, jotka ovat alalla tunnettuja. Yksi menetelmä sisältää (A-1) hydroksyyli- ja/tai

tioliryhmän sisältävän aromaattisen yhdisteen, (A-2) aldehydin tai ketonin ja (A-3) amiiniyhdisteen lisäämisen sopivaan astiaan ja kuumentamisen reaktion aikaansaamiseksi. Voidaan käyttää reaktiolämpötiloja, jotka ovat noin ympäristön lämpötilan ja Mannich-tuotteen minkä tahansa komponentin hajoamislämpötilan välillä. Reaktion aikana poistetaan vettä esimerkiksi puhaltaen seoksen läpi kaasua. Reaktio toteutetaan mielellään liuottimessa, kuten esimerkiksi öljyssä, joka on tyypiltään aromaattinen. Eri lähtöaineiden määrät ovat mielellään sellaisia, että aineosia A-1 ja A-2 käytetään moolisuhteessa 1:1 aineosaan A-3 nähden kutakin sen sisältämää sekundaarista aminoryhmää kohden tai moolisuhteessa 2:1 aineosaan A-3 nähden kutakin sen sisältämää primaarista aminoryhmää kohden, joskin voidaan käyttää myös suurempia tai pienempiä määriä.

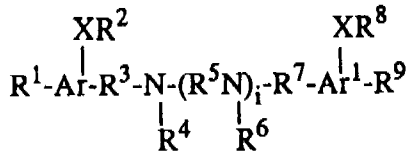
Toisessa menetelmässä aromaattisten Mannich-yhdisteiden valmistamiseksi hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävä aromaattinen yhdiste A-1 ja amiiniyhdiste A-3 lisätään reaktioastiaan. Aldehydi tai ketoni A-2 lisätään yleensä nopeasti ja tapahtuvaa eksotermistä reaktiota täydennetään lievällä lämmityksellä niin, että reaktiolämpötila on noin 60 - 90 °C. Lisäyslämpötilan on toivottavaa olla veden kiehumispistettä alempi, muussa tapauksessa vesi kuplii pois ja aiheuttaa ongelmia prosessille. Reaktion mentyä suurin piirtein loppuun, sivutuotteena syntyvä vesi poistetaan jollakin tavanomaisella tavalla, kuten esimerkiksi haihduttamalla, joka voidaan toteuttaa alipainetta, kaasun puhallusta, lämmitystä tai vastaavaa käyttäen. Usein käytetään hyväksi typen puhallusta noin lämpötilassa 100 - 120 °C. Voidaan käyttää alempaa lämpötilaakin. Yhdessä suoritusmuodossa aineosien A-1, A-2 ja A-3 välinen reaktio toteutetaan lämpötilassa, joka on alempi kuin noin 120 °C.

Yhdessä suoritusmuodossa aromaattinen Mannich-yhdiste, joka on käyttökelpoinen aineosana i, on tuote, joka

valmistetaan hydroksyyliryhmän sisältävän aromaattisen yhdisteen, aldehydin tai ketonin ja ainakin yhden primaarisen tai tertiaarisen aminoryhmän sisältävän amiinin välisellä reaktiolla ja jolle on tunnusomaista hydroksyyli- ja/tai tioliryhmien puuttuminen.

Yhdessä suoritusmuodossa aromaattinen Mannich-yhdiste on korkealämpötilatuote, joka valmistetaan fenolista, aldehydista ja polyamiinista noin lämpötilan 130 °C yläpuolella.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava III.

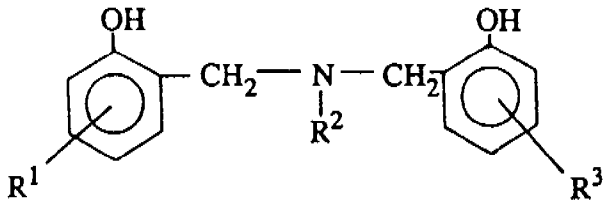


(III)

Kaavassa III Ar ja Ar^1 ovat aromaattisia ryhmiä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 ja R^9 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 250 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 200 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 150 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^4 voi olla hydroksyylisubstituoitu alifaattinen hydrokarbyyliryhmä. R^3, R^5 ja R^7 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. X on O tai S, edulli-

sesti 0. i on edullisesti jokin luku nollasta noin 10:een, edullisemmin nollasta noin kuuteen. Yhdessä suoritusmuodossa i on 5 tai sitä suurempi, edullisesti viidestä noin 10:een, kun Ar ja Ar^1 ovat bentseeniytimiä, XR^2 ja XR^8 ovat OH-ryhmiä ja R^5 on etyleeniryhmä.

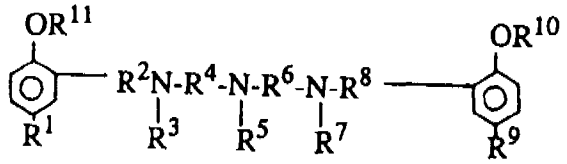
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa i on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava IV.



(IV)

Kaavassa IV R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^2 on hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^3 sijaitsevat para-asemassa suhteessa OH-ryhmiin ja ovat kumpikin alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 6 - 18 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia, ja R^2 on etanoli- tai butyyliryhmä.

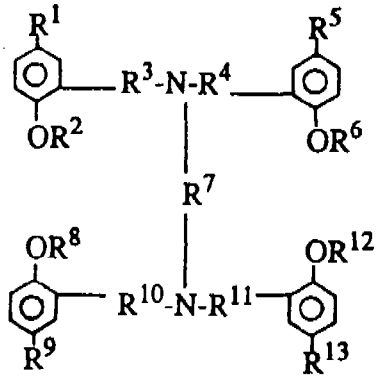
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava V.



(V)

Kaavassa V R^1, R^3, R^5, R^7, R^9, R^{10} ja R^{11} ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^2, R^4, R^6 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa jompikumpi tai kumpikin ryhmistä R^4 ja R^6 on alkyleeniryhmä, joka sisältää noin 3 - 20 hiiliatomia, ja edullisesti molemmat niistä ovat propyleeniryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^2 ja R^8 ovat metyleeniryhmiä, R^4 ja R^6 ovat propyleeniryhmiä, R^5 on metyyliryhmä, R^3, R^7, R^{10} ja R^{11} ovat H-atomeja ja R^1 ja R^9 ovat itsenäisesti alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, edullisesti alkyyliryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 30 hiiliatomia, edullisesti noin 2 - 18 hiiliatomia, edullisemmin noin 4 - 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 8 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 7 hiiliatomia.

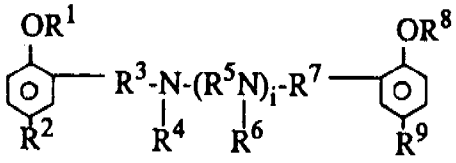
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava VI.



(VI)

Kaavassa VI R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{12} ja R^{13} ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^3, R^4, R^7, R^{10} ja R^{11} ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^3, R^4, R^{10} ja R^{11} ovat metyleeniryhmiä, R^7 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, R^1, R^6, R^8 ja R^{12} ovat H-atomeja ja R^1, R^5, R^9 ja R^{13} ovat itsenäisesti alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, edullisesti alkyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 2 - 18 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 4 - 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 8 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 7 hiiliatomia.

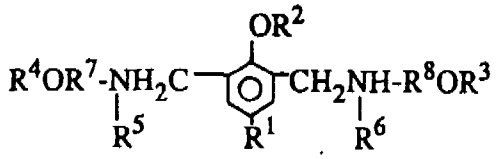
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava VII.



(VII)

Kaavassa VII R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 ja R^9 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^3, R^5 ja R^7 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. i on jokin luku nollasta noin 10:een, edullisemmin yhdestä noin kuuteen, vielä edullisemmin noin 2 - 6. Yhdessä suoritusmuodossa R^3 ja R^7 ovat metyleeniryhmiä, R^5 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, R^4 on H tai metyyliryhmä, R^1, R^6 ja R^8 ovat H-atomeja ja R^2 ja R^9 ovat alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, edullisesti alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 6 - 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 12 hiiliatomia, ja i on yhdestä noin kuuteen. Yhdessä suoritusmuodossa R^2 ja R^9 ovat heptyyliryhmiä ja i on 4. Yhdessä suoritusmuodossa R^2 ja R^9 ovat propeenitetrameereja ja i on 1. Yhdessä suoritusmuodossa i on 5 tai sitä suurempi, edullisesti viidestä noin 10:een, kun R^1 ja R^8 ovat H-atomeja ja R^5 on etyleeniryhmä.

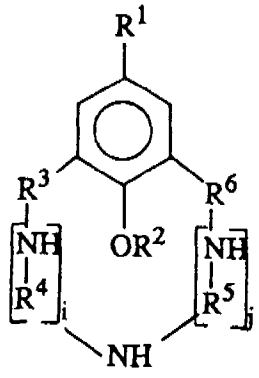
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava VIII.



(VIII)

Kaavassa VIII R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 alkyyliryhmä, joka sisältää edullisesti noin 3 - 12 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 8 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 7 hiiliatomia, R^2, R^3 ja R^4 ovat H-atomeja, R^5 ja R^6 ovat metyyliryhmiä ja R^7 ja R^8 ovat kumpikin etyleeniryhmiä.

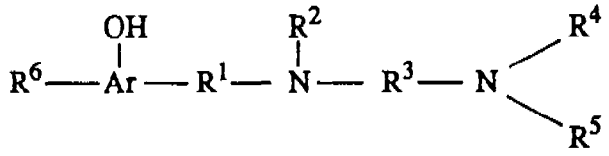
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava IX.



(IX)

Kaavassa IX R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, jotka sisältävät yhdestä noin 10:een hiiliatomia, edullisemmin yhdestä noin neljään hiiliatomia, vielä edullisemmin 1 tai 2 hiiliatomia. i ja j ovat itsenäisesti lukuja yhdestä noin kuuteen, edullisesti yhdestä noin neljään ja edullisemmin noin 2. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 alkyyliryhmä, joka sisältää edullisesti noin 4 - 12 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 8 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 7 hiiliatomia, R^2 on H, R^3 ja R^6 ovat metyleeniryhmiä, R^4 ja R^5 ovat etyleeniryhmiä ja i ja j ovat kumpikin 2.

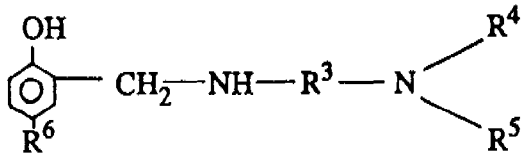
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava X.



(X)

Kaavassa X Ar on aromaattinen ryhmä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia. R^2 on H tai alempi hydrokarbyyliryhmä (edullisesti alkyyliryhmä). R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja, alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, hydroksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, aminosubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä tai alkoksyyli-

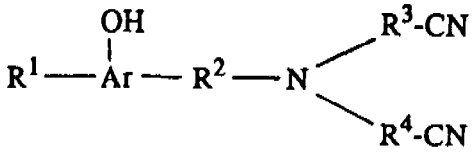
substituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä. R^4 ja R^5 sisältävät itsenäisesti edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia. R^6 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan X esittämällä yhdisteellä on seuraava rakenne:



(X-1)

Kaavassa X-1 symboleilla R^3, R^4, R^5 ja R^6 on sama merkitys kuin kaavassa XI. Yhdessä suoritusmuodossa aineosalla (i) on rakenne, jota kuvaa kaavaa XI-1, jossa R^3 on propyleeniryhmä, R^4 on H, R^5 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 16 - 18 hiiliatomia, ja R^6 on heptyyliryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa aineosalla i on rakenne, jota kuvaa kaavaa XI-1, jossa R^3 on propyleeniryhmä, R^4 ja R^5 ovat metyyliryhmiä ja R^6 on heptyyliryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa aineosalla (i) on rakenne, jota esittää kaavaa X-1, jossa R^2 on metyleeniryhmä, R^3 on propyleeniryhmä, R^4 ja R^6 ovat H-atomeja ja R^5 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 12 - 24 hiiliatomia, edullisemmin noin 16 - 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 18 hiiliatomia.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava XI.

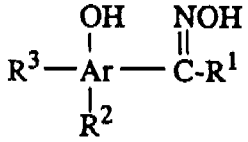


(XI)

Kaavassa XI Ar on aromaattinen ryhmä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa Ar on bentseeniydin, R^2 on metyleeniryhmä, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti etyleeni- tai propyleeniryhmiä, edullisesti etyleeniryhmiä, ja R^1 on alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, edullisesti alkyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 18 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia, ja edullisesti R^1 on propeenitetrameeri.

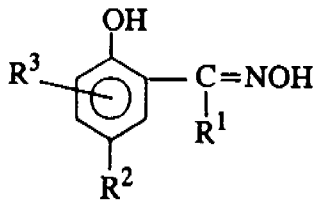
(2) Hydroksiaromaattiset oksiimit

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen oksiimi. Sellaisia oksiimeja ovat yhdisteet, joita kuvaa kaava XII.



(XII)

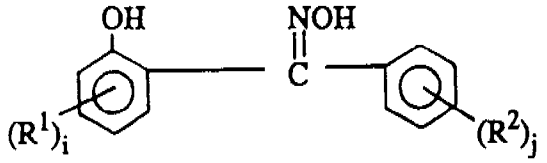
Kaavassa XII Ar on aromaattinen ryhmä, joka on edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia. R^1 voi sisältää korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^2 ja R^3 voivat sisältää itsenäisesti noin 6 - 30 hiiliatomia. R^2 ja R^3 voivat myös olla itsenäisesti ryhmiä $CH_2N(R^4)_2$ tai $COOR^4$, joissa R^4 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XII esittämä yhdiste on ketoksiimi, jolla on seuraava rakenne:



(XII-1)

Kaavassa XII-1 symboleilla R^1, R^2 ja R^3 on sama merkitys kuin kaavassa XII. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on yhdiste, jota kuvaa kaava XII-1, jossa R^1 on metyyliryhmä, R^2 on propeenitetrameeri ja R^3 on H.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen oksiimi, jota kuvaa kaava XIII.



(XIII)

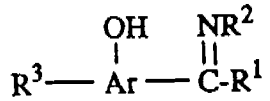
Kaavassa XIII R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan

noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. R^1 ja R^2 voivat olla itsenäisesti ryhmiä $CH_2N(R^3)_2$ tai $COOR^3$, joissa R^3 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. i on luku 0 - 4, edullisesti 0 - 2, edullisemmin 1. j on luku 0 - 5, edullisesti 0 - 2, edullisemmin 1.

Esimerkkejä käyttökelpoisista hydroksiaromaattisista oksiimeista ovat dodekyylisalisyylialdoksiimi, 4,6-di-(t-butyyli)salisyylialdoksiimi, metyylidodekyylisalisyyliketoksiimi, 2-hydroksi-3-metyyli-5-etyylibentsofenonioksiimi, 5-heptyylisalisyylialdoksiimi, 5-nonyylisalisyylialdoksiimi, 2-hydroksi-3,5-dinonyylibentsofenonioksiimi, 2-hydroksi-5-nonyylibentsofenonioksiimi ja polyisobutenyylisalisyylialdoksiimi.

(3) **Schiff-emäkset**

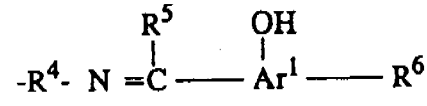
Yhdessä suoritusmuodossa yksi aineosa (i) on Schiff-emäs, joka on yhdiste, joka sisältää ainakin yhden sellaisen ryhmän, jota kuvaa kaava >C=NR. Sellaiset yhdisteet ovat alalla tunnettuja, ja niitä valmistetaan tyypillisesti aldehydin tai ketonin ja primaarisen amiinin välisellä kondensaatioreaktiolla. Aineosana (i) käyttökelpoisiin Schiff-emäsyhdisteisiin kuuluvat yhdisteet, joita kuvaa kaava XIV.



(XIV)

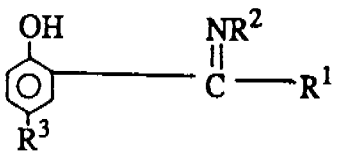
Kaavassa XIV Ar on aromaattinen ryhmä, joka on edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyli-

ryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^1 voi sisältää korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^3 voi sisältää noin 6 - 30 hiiliatomia. R^2 voi olla ryhmä, jota kuvaa kaava XV.



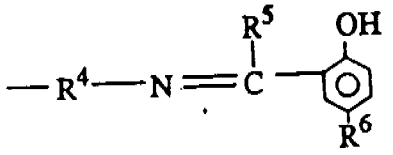
(XV)

Kaavassa XV R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia. R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^5 voi sisältää korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^6 voi sisältää noin 6 - 30 hiiliatomia. Ar^1 on aromaattinen ryhmä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XIV esittämällä yhdisteellä on seuraava kaava:



(XIV-1)

Kaavassa XIV-1 R^1, R^2 ja R^3 ovat samoja kuin kaavassa IX. R^2 voi olla myös ryhmä, jota kuvaa kaava XV-1.



(XV-1)

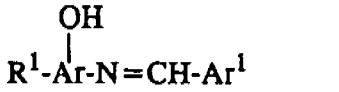
Kaavassa XV-1 R^4, R^5 ja R^6 ovat samoja kuin kaavassa XV.

Yhdessä suoritusmuodossa Schiff-emäksiä, jotka ovat käyttökelpoisia aineosana i, kuvaa kaava XVI.

$$R^1\text{-}Ar\text{-}CH{=}N\text{-}R^2\text{-}N{=}CH\text{-}Ar^1\text{-}R^3 \qquad (XVI)$$

Kaavassa XVI Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa Ar ja Ar^1 ovat bentseeniytimiä, R^1 ja R^3 ovat H-atomeja ja R^2 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä.

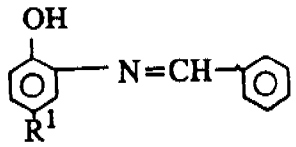
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XVII.



(XVII)

Kaavassa XVII Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka si-

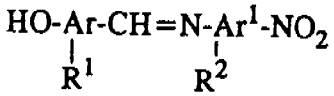
sältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XVII mukaisella yhdisteellä on seuraava rakenne:



(XVII-1)

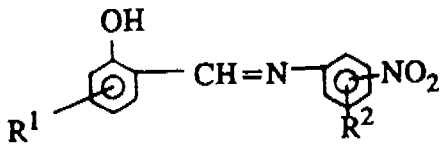
Kaavassa XVII-1 symbolilla R^1 on sama merkitys kuin kaavassa XVII. Yhdessä suoritusmuodossa aineosalla (i) on kaavan XVII-1 esittämä rakenne ja R^1 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, edullisesti polybutenyyli- tai polyisobutenyyliryhmä, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on noin 600 - 1200, edullisemmin noin 800 - 1100, vielä edullisemmin noin 900 - 1000, vielä edullisemmin noin 940 - 950.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on nitroryhmän sisältävä hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XVIII.



(XVIII)

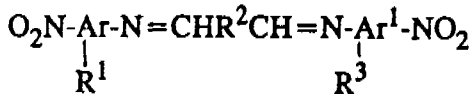
Kaavassa XVIII Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, jotka ovat edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XVIII esittämä yhdiste on yhdiste, jota kuvaa kaava XVIII-1.



(XVIII-1)

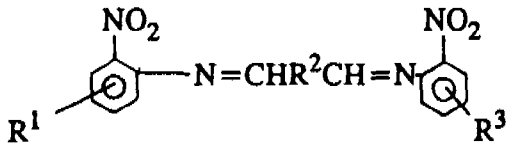
Kaavassa XVIII-1 symboleilla R^1 ja R^2 on sama merkitys kuin kaavassa XVIII. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat salisylaali(3-nitro-4-s-butyyli)aniliini, salisylaali(3-nitro-4-oktyyli)aniliini, salisylaali(p-t-pentyyli)aniliini, salisylaali-n-dodekyyliamiini ja N,N'-disalisylideeni-1,2-diaminopropaani.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on nitroryhmän sisältävä aromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XIX.



(XIX)

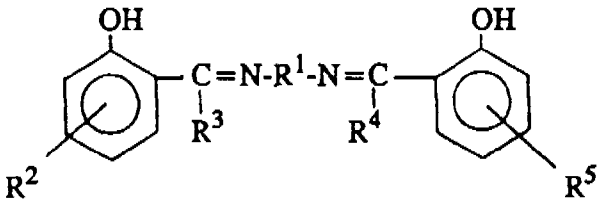
Kaavassa XIX Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. Edullisesti R^2 on metyleeni-, etyleeni- tai propyleeniryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XIX esittämällä yhdisteellä on seuraava kaava:



(XIX-1)

Kaavassa XIX-1 symboleilla R^1, R^2 ja R^3 on sama merkitys kuin kaavassa XVIII. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat malonaalidi(3-nitro-4-t-butyyli)aniliini, malonaalidi(p-t-pentyyli)aniliini ja 4-metyyli-imino-2-butanoni, joka viimeksi mainittu saadaan formyyliasetonista ja metyyliamiinista.

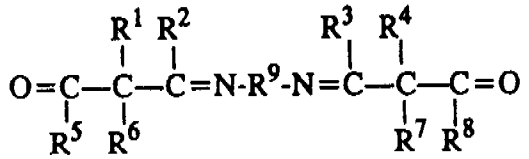
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XX.



(XX)

Kaavassa XX R^1 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia.

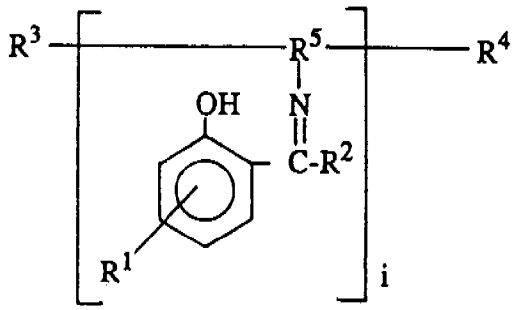
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karbonyyliryhmän sisältävä Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXI.



(XXI)

Kaavassa XXI R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^9 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXII.



(XXII)

Kaavassa XXII R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiili-

atomia. R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 6 hiiliatomia. i voi olla jokin luku yhdestä noin 1000:een tai yhdestä noin 800:aan tai yhdestä noin 600:aan tai yhdestä noin 400:aan tai yhdestä noin 200:aan tai yhdestä noin sataan tai yhdestä 50:een tai yhdestä noin 20:een tai yhdestä noin 10:een tai yhdestä noin kuuteen tai yhdestä noin neljään tai noin 2 - 4.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karbonyyliryhmän sisältävä Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXIII.

$$R^1\text{-}N{=}CH\text{-}COOR^2 \qquad \text{(XXIII)}$$

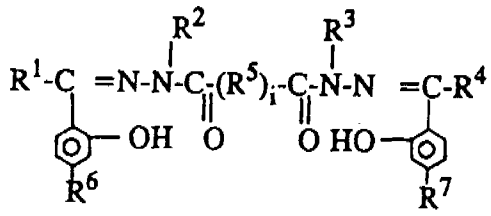
Kaavassa XXIII R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. Hiiliatomien kokonaismäärän ryhmissä R^1 ja R^2 täytyy olla riittävä tätä aineosaa käyttäen muodostettavan organometallisen kompleksin tekemiseksi dieselöljyyn liukenevaksi tai stabiilisti dispergoituvaksi. Edullisesti hiiliatomien kokonaismäärä ryhmissä R^1 ja R^2 on vähintään noin 6, edullisemmin vähintään noin 10. R^1 voi olla alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 10 - 20 hiiliatomia, edullisesti noin 12 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on noin 12 - 18 hiiliatomia sisältävien alkyyli- tai alkenyyliryhmien sekoitus ja R^2 on H.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on oksiimiryhmän sisältävä Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXIV.

$$R^1\text{-}N{=}CHCH{=}N\text{-}OH \qquad \text{(XXIV)}$$

Kaavassa XXIV R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti noin 6 - 200 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. R^1 voi olla alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 10 - 20 hiiliatomia, edullisesti noin 12 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on noin 12 - 18 hiiliatomia sisältävien alkyyli- tai alkenyyliryhmien sekoitus.

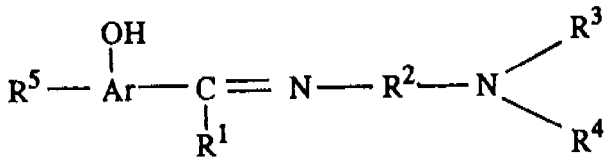
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXV.



(XXV)

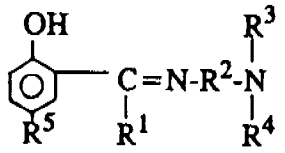
Kaavassa XXV R^1, R^2, R^3, R^4, R^6 ja R^7 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. i on 0 tai 1.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiaromaattinen Schiff-emäs, jota kuvaa kaava XXVI.



(XXVI)

Kaavassa XXVI Ar on aromaattinen ryhmä, edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, edullisesti alkyyliryhmä, joka sisältää korkeintaan noin 10 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, edullisemmin metyyli-, etyyli- tai propyyliryhmä, vielä edullisemmin metyyliryhmä. R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 12 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja, alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, hydroksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, aminosubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä tai alkoksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä. R^3 ja R^4 sisältävät itsenäisesti edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia. R^5 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XXVI esittämällä yhdisteellä on seuraava rakenne:



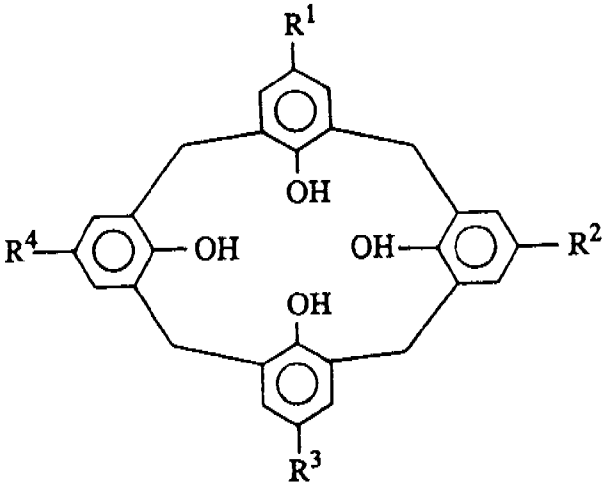
(XXVI-1)

Kaavassa XXVI-1 symboleilla R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 on sama merkitys kuin kaavassa XXVI. Yhdessä suoritusmuodossa aineosalla i on rakenne, jota kuvaa kaavaa XXVI-1, jossa R^1 on H tai metyyliryhmä, R^2 on propyleeniryhmä, R^3 on H, R^4 on noin 8 - 24 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai alkenyyliryhmä ja R^5 on H.

Esimerkkejä käyttökelpoisista Schiff-emäksistä ovat dodekyyli-N,N^1-disalisylideeni-1,2-propaanidiamiini, dodekyyli-N,N^1-disalisylideeni-1,2-etaanidiamiini, N,N^1-disalisylideeni-1,2-propaanidiamiini, N-salisylideenianiliini, N,N^1-disalisylideenietyleenidiamiini, salisylaali-ß-N-aminoetyylipiperatsiini ja N-salisylideeni-N-dodekyyliamiini.

(4) Kaliksareenit

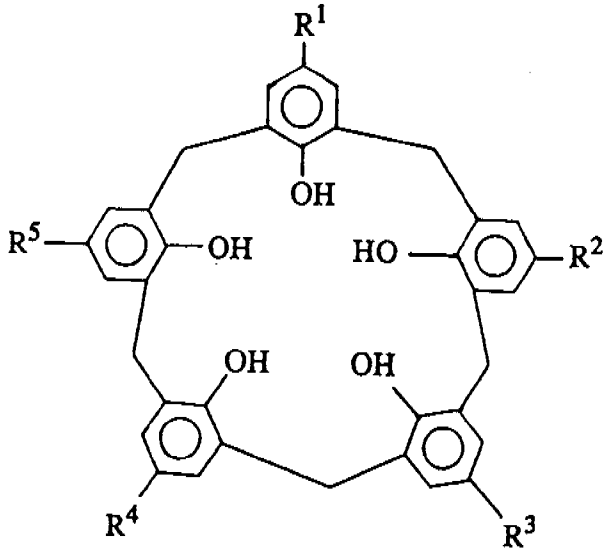
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on kaliksareeni. Mainitut yhdisteet ovat geometrialtaan tyypillisesti korimaisia tai kartiomaisia tai osaksi kori- tai kartiomaisia, ja niitä on kuvannut C. David Gutsche (Calixarenes, Royal Society of Chemistry, 1989). Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on kaliks[4]areeni, jota voidaan kuvata kaavalla XXVII.



(XXVII)

Kaavassa XXVII R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3 ja R^4 on noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisemmin noin 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä ja vielä edullisemmin kukin niistä on propeenitetrameeri.

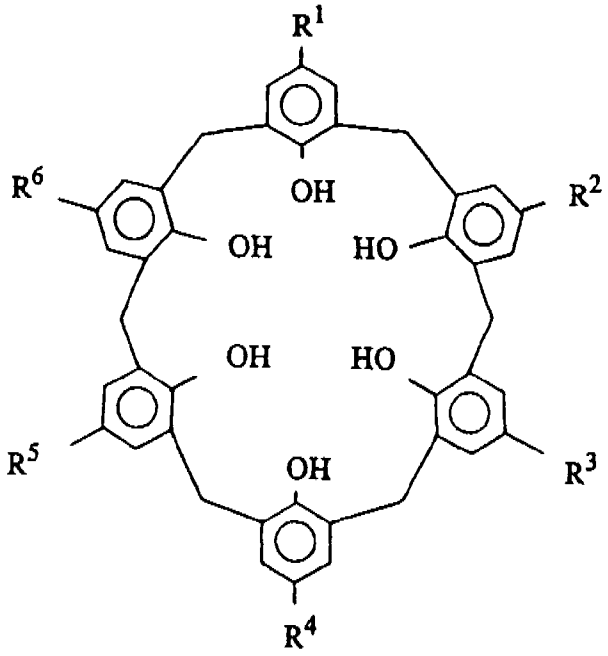
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on kaliks[5]-areeni, jota voidaan kuvata kaavalla XXVIII.



(XXVIII)

Kaavassa XXVIII R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 on noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisemmin noin 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä ja vielä edullisemmin kukin niistä on propeenitetrameeri.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on kaliks[6]-areeni, jota voidaan kuvata kaavalla XXIX.

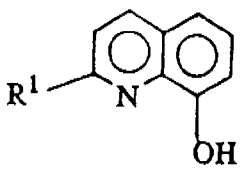


(XXIX)

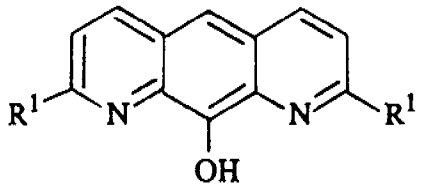
Kaavassa XXIX R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 on noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisemmin noin 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä ja vielä edullisemmin kukin niistä on propeenitetrameeri.

(5) ß-substituoitu fenoli

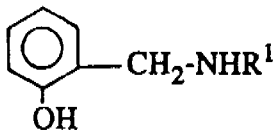
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on ß-substituoitu fenoli, jota kuvaa jokin seuraavista kaavoista:



(XXX-1)



(XXX-2)



(XXX-3)

Kaavoissa XXX-1, XXX-2 ja XXX-3 kukin R^1 on itsenäisesti H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Edellä esitettyjen yhdisteiden sellaiset johdannaiset, joissa yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista on substituoitu hydrokarbyyliryhmillä, edullisesti alemmilla alkyyliryhmillä, ovat käyttökelpoisia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisesti noin 12 hiiliatomia. R^1 voi olla myös ryhmä, jota kuvaa kaava

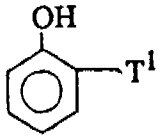
$$R^2R^3NR^4-,$$

jossa R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hii-

liatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^2 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 10 - 20 hiiliatomia, edullisesti noin 12 - 18 hiiliatomia, R^4 on metyleeniryhmä ja R^3 on H.

(6) α-substituoitu fenoli

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on α-substituoitu fenoli, jota kuvaa kaava XXXI.



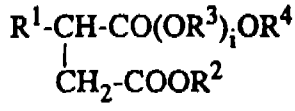
(XXXI)

Kaavassa XXXI T^1 on ryhmä NR^1_2, SR^1 tai NO_2, joissa R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Edellä esitettyjen yhdisteiden sellaiset johdannaiset, joissa yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista on substituoitu hydrokarbyyliryhmillä, edullisesti alemmilla alkyyliryhmillä, ovat käyttökelpoisia.

(7) Karboksyylihappoesterit

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karboksyylihappoesteri. Mainituille yhdisteille on tunnusomaista, että niissä esiintyy ainakin yksi karboksyylihappoesteriryhmä, -COOR, ja ainakin yksi funktionaalinen lisäryhmä, jotka kumpikin ryhmä ovat hiilivetyketjun eri hiiliatomeissa. Toinen funktionaalinen ryhmä voi olla karboksyylihappoesteriryhmä.

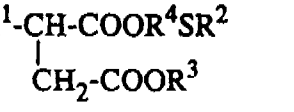
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karboksyylihappoesteri, jota kuvaa kaava XXXII.



(XXXII)

Kaavassa XXXII R^1, R^2 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. R^3 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia. i on jokin luku yhdestä noin 10:een, edullisemmin yhdestä noin kuuteen, vielä edullisemmin yhdestä noin neljään, vielä edullisemmin 1 tai 2. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 20 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia, R^2 ja R^4 ovat H-atomeja, R^3 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, ja i on yhdestä noin neljään, edullisesti noin 2.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karboksyylihappoesteri, jota kuvaa kaava XXXIII.



(XXXIII)

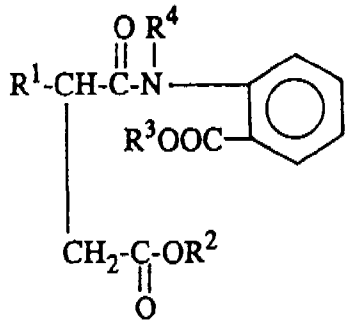
Kaavassa XXXIII R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-ato-

meja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 4 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^2 ovat alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 6 - 18 hiiliatomia, edullisemmin noin 12 hiiliatomia, ja edullisesti R^1 on dodekyyliryhmä ja R^2 on dodekyyliryhmä, R^3 on H ja R^4 on metyleeniryhmä.

(8) **Asyloidut amiinit**

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on asyloitu amiini. Mainituille yhdisteille on tunnusomaista, että niissä esiintyy ainakin yksi asyyliryhmä, RCO-, ja ainakin yksi aminoryhmä, $-NR^2$, hiilivetyketjun eri hiiliatomeihin liittyneinä. Kyseiset asyloidut amiinit voivat sisältää myös muita funktionaalisia ryhmiä kuin edellä mainittuja tyyppejä.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on karbonyyliamiini, jota kuvaa kaava XXXIV.

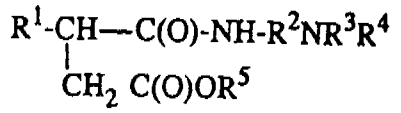


(XXXIV)

Kaavassa XXXIV R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan

noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^1 sisältää edullisesti noin 6 - 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 18 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia. R^2 ja R^3 ovat edullisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisesti noin 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä ja R^2, R^3 ja R^4 ovat H-atomeja.

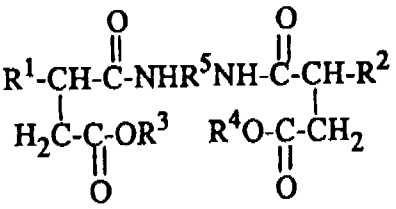
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on asyloitu amiini, jota kuvaa kaava XXXV.



(XXXV)

Kaavassa XXXV R^1, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia. R^1 on edullisesti hydrokarbyyliryhmä, edullisemmin alkyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 20 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisesti noin 12 hiiliatomia, sisältävä alkyyliryhmä, R^2 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, ja R^3, R^4 ja R^5 ovat H-atomeja.

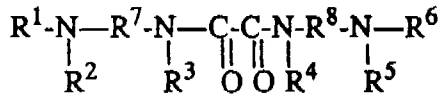
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on asyloitu amiini, jota kuvaa kaava XXXVI.



(XXXVI)

Kaavassa XXXVI R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia. R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia. R^1 ja R^2 ovat edullisesti hydrokarbyyliryhmiä, edullisemmin alkyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 6 - 20 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^2 ovat noin 10 - 14 hiiliatomia, edullisesti noin 12 hiiliatomia, sisältäviä alkyyliryhmiä, R^5 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, ja R^3 ja R^4 ovat H-atomeja.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on asyloitu amiini, jota kuvaa kaava XXXVII.



(XXXVII)

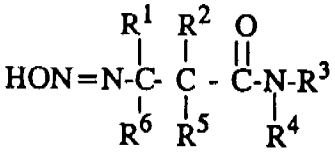
Kaavassa XXXVII R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin kor-

keintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, edullisemmin alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 - 4 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^6 ovat itsenäisesti alkyyli- tai alkenyyliryhmiä, jotka sisältävät noin 6 - 30 hiiliatomia, edullisemmin noin 12 - 24 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 18 hiiliatomia, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat H-atomeja ja R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät yhdestä noin neljään hiiliatomia, edullisesti etyleeni- tai propyleeniryhmiä, edullisemmin propyleeniryhmiä.

(9) **Hydroksiatsyleenit**

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiatsyleeni. Mainituille yhdisteille on tunnusomaista, että niissä esiintyy ainakin yksi hydroksiatsyleeniryhmä, >NOH, ja ainakin yksi funktionaalinen lisäryhmä, joka on edellä kuvattua tyyppiä. Toinenkin funktionaalinen ryhmä voi olla hydroksiatsyleeniryhmä.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiatsyleeni, jota kuvaa kaava XXXVIII.



(XXXVIII)

Kaavassa XXXVIII R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkein-

taan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksiatsyleeni, jota kuvaa kaava XXXIX.



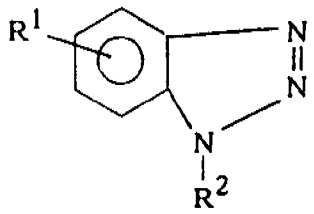
(XXXIX)

Kaavassa XXXIX R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 - 20 hiiliatomia. Hiiliatomien kokonaismäärän ryhmissä R^1 ja R^2 täytyy olla riittävä tätä aineosaa käyttäen muodostettavan organometallisen kompleksin tekemiseksi dieselöljyyn liukenevaksi tai stabiilisti dispergoituvaksi. Edullisesti hiiliatomien kokonaismäärä ryhmissä R^1 ja R^2 on vähintään noin 6, edullisemmin vähintään noin 10.

(10) Bentsotriatsolit

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on bentsotriatsoli, joka voi olla substituoitu tai substituoimaton. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat bentsotriatsoli, alkyylisubstituoidut bentsotriatsolit (esim. tolyylitriatsoli, etyylibentsotriatsoli, heksyylibentsotriatsoli, oktyylibentsotriatsolit jne.), aryylisubstituoidut bentsotriatsolit (esim. fenyylibentsotriatsolit jne.), alkyyliaryyli- tai aryylialkyylisubstituoidut bentsotriatsolit sekä sellaiset substituoidut bentsotriatsolit, joissa substituentit voivat olla esimerkiksi hydroksyyli-, alkoksyyli-, halogeeni- (erityisesti kloori-), nitro-, karboksyyli- tai karbalkoksyyliryhmiä.

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on bentsotriatsoli, jota kuvaa kaava XL,

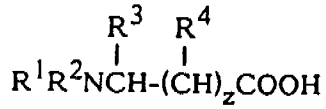


(XL)

Kaavassa XL R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 18 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia, ja R^2 on H. Yksi esimerkki käyttökelpoisesta yhdisteestä on dodekyylibentsotriatsoli.

(11) **Aminohapot**

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on aminohappo, jota kuvaa kaava XLI,



(XLI)

Kaavassa XLI R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, R^2 on R^1 tai asyyliryhmä, R^3 ja R^4 ovat kumpikin itsenäisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiä ja z on 0 tai 1. Hydrokarbyyliryhmät R^1 ja R^2 voivat olla mitä tahansa edellä yleisesti määritellyistä hydrokarbyyliryhmistä. Edullisesti R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti alkyyli-, sykloalkyyli-, fenyyli-, alkyylisubstituoituja fenyyli-, bentsyyli- tai alkyylisubstituoituja bentsyyliryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa kumpikin ryhmistä R^1 ja R^2 on itsenäisesti alkyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin 18:aan hiiliatomia, sykloheksyyliryhmä, fenyyliryhmä, fenyyliryhmä, joka sisältää renkaansa

4-asemassa yhdestä noin 12:een hiiliatomia sisältävän alkyylisubstituentin, bentsyyliryhmä tai bentsyyliryhmä, joka sisältää fenyylirenkaansa 4-asemassa yhdestä noin 12:een hiiliatomia sisältävän alkyyliryhmän. Yleensä R^1 on kaavassa XLI alempi alkyyliryhmä, kuten esimerkiksi metyyliryhmä, ja R^2 on noin 4 - 18 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä.

Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on edellä esitetyn määritelmän mukainen ja R^2 on asyyliryhmä. Vaikka substituenttina R^2 voidaankin käyttää monia erilaisia asyyliryhmiä, yleensä kyseistä asyyliryhmää voidaan kuvata kaavalla

$$R^5C(O)-,$$

jossa R^5 on alifaattinen ryhmä, joka sisältää korkeintaan noin 30 hiiliatomia. Tavallisemmin R^5 sisältää noin 12 - 24 hiiliatomia. Sellaisia asyylisubstituoituja aminokarboksyylihappoja saadaan aminokarboksyylihapon ja karboksyylihapon tai -happoanhydridin välisellä reaktiolla. Esimerkiksi rasvahapon voidaan antaa reagoida aminokarboksyylihapon kanssa halutun asyylisubstituoidun aminokarboksyylihapon muodostamiseksi. Happojen, kuten esimerkiksi dodekaanihapon, öljyhapon, steariinihapon, linolihapon jne., voidaan antaa reagoida aminokarboksyylihappojen kanssa, kuten esimerkiksi kaavan XLI esittämien happojen kanssa, jossa kaavassa R^2 on H.

Kumpikin ryhmistä R^3 ja R^4 on kaavassa XLI itsenäisesti H tai alempi alkyyliryhmä. Yleensä R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai metyyliryhmiä, ja useimmiten R^3 ja R^4 ovat H-atomeja.

Kaavassa XLI z voi olla 0 tai 1. Kun z on 0, aminohappoyhdiste on glysiini, α-alaniini tai glysiinin tai α-alaniinin johdannainen. Kun z on 1, kaavan XLI esittämä aminokarboksyylihappo on ß-alaniini tai sen johdannainen.

Aineosana (i) käyttökelpoisia, kaavan XLI mukaisia aminohappoyhdisteitä voidaan valmistaa alalla aikaisemmin esitetyin menetelmin ja joitakin mainituista aminohapoista on saatavissa kaupallisesti. Esimerkiksi glysiiniä, α-alaniinia, ß-alaniinia, valiinia, argiiniinia ja 2-metyylialaniinia. Sellaisten aminohappoyhdisteiden valmistusta, joita kuvaa kaava XLI, jossa z on 1, on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 077 941. Aminohappoja voidaan esimerkiksi valmistaa antamalla amiinin, jonka kaava on

$$R^1R^2NH,$$

jossa R^1 ja R^2 ovat edellä kaavan XLI yhteydessä esitettyjen määritelmien mukaisia, reagoida yhdisteen kanssa, jonka kaava on

$$R^3CH=C(R^4)-COOR^6,$$

jossa R^3 ja R^4 ovat edellä kaavan XLI yhteydessä esitettyjen määritelmien mukaisia ja R^6 on alempi alkyyliryhmä, edullisesti metyyli- tai etyyliryhmä, mitä seuraavat esterin hydrolysointi voimakkaalla emäksellä ja hapotus. Amiineihin, joiden voidaan antaa reagoida tyydyttymättömän esterin kanssa, kuuluvat seuraavat amiinit: disykloheksyyliamiini, bentsyylimetyyliamiini, aniliini, difenyyliamiini, metyylietyyliamiini, sykloheksyyliamiini, n-pentyyliamiini, di-isobutyyliamiini, di-isopropyyliamiini, dimetyyliamiini, dodekyyliamiini, oktadekyyliamiini, N-n-oktyyliamiini, aminopentaani, s-butyyliamiini, propyyliamiini jne.

Aminohappoyhdisteitä, jotka vastaavat kaavaa XLI, jossa R^2 on metyyli- tai asyyliryhmä, voidaan valmistaa antamalla primaarisen amiinin, jonka kaava on

$$R^1NH_2,$$

jossa R^1 on edellä kaavan XLI yhteydessä esitetyn määritelmän mukainen, reagoida yhdisteen kanssa, jonka kaava on

$$R^3CH=C(R^4)-COOR^6,$$

jossa R^3, R^4 ja R^6 ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia. Välituote muunnetaan sen jälkeen metyylijohdannaiseksi N-metyloimalla ja hydrolysoimalla esteri, mitä seuraa hapotus. Vastaava asyylijohdannainen muodostetaan antamalla välituotteen reagoida hapon tai happohalogenidin kanssa, kuten esimerkiksi steariinihapon, öljyhapon tms. kanssa. Esimerkkejä yksittäisistä aminohapoista, jotka ovat kaavan XLI esittämää tyyppiä, on esitetty seuraavassa taulukossa I.

Taulukko I

R^1	R^2	R^3	z	R^4
H	H	H	0	--
H	H	H	1	H
H	H	H	1	CH_3
CH_3	H	H	1	H
CH_3	CH_3	H	1	H
H	H	CH_3	1	CH_3
CH_3	isopentyyli	H	1	H
CH_3	oktadekyyli	H	1	H
CH_3	oktadekyyli	H	1	CH_3
CH_3	n-butyyli	C_2H_5	1	H
n-oktyyli	n-oktyyli	n-propyyli	1	CH_3
sykloheksyyli	sykloheksyyli	H	1	H
CH_3	n-oktadekyyli	CH_3	1	H
CH_3	isopropyyli	H	1	H
CH_3	oleyyli	H	1	H
CH_3	CH_3	H	0	--
H	H	CH_3	0	--
CH_3	CH_3	CH_3	0	--
H	oleyyli	H	0	--
Me	oleyyli	H	0	--
H	stearoyyli	H	0	--
Me	stearoyyli	H	0	--
H	oleyyli	H	1	H
Me	stearoyyli	H	1	H

(12) Hydroksamiinihapot

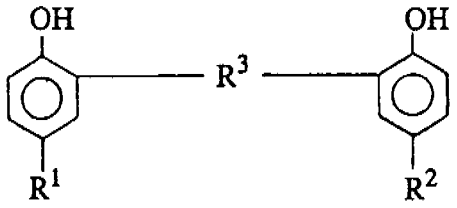
Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on hydroksamiinihappo, jota kuvaa kaava XLIII.

$$R^1\text{-}C(O)\text{-}NHOH \qquad \text{(XLIII)}$$

Kaavassa XLIII R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 200 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 12 - 24 hiiliatomia, edullisemmin noin 16 - 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 18 hiiliatomia. Edullisesti R^1 on oleyyliryhmä.

(13) Kytkeytyneet fenoliyhdisteet

Aineosa (i) voi olla kytkeytynyt fenoliyhdiste, jota kuvaa kaava XLIV.



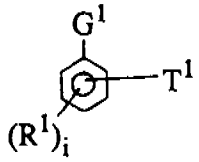
(XLIV)

Kaavassa XLIV R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä. R^3 on CH_2, S tai CH_2OCH_2. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti alifaattisia ryhmiä, jotka sisältävät yleensä noin 4 - 20 hiiliatomia. Esimerkkejä tyypillisistä R^1- ja R^2-ryhmistä ovat butyyli-, heksyyli-, heptyyli-, 2-etyyliheksyyli-, oktyyli-, nonyyli-, dekyyli- ja dodekyyliryhmä jne. Kaavan XLIV esittämiä fenoliyhdisteitä voidaan valmistaa antamalla asianmukaisella tavalla substituoidun fenolin reagoida formaldehydin tai rikkiyhdisteen, kuten esimerkiksi rikkidikloridin, kanssa. Annettaessa yhden moolin formaldehydia reagoida kahden moolin kanssa substituoitua fenolia siltaryhmä R^3 on CH_2. Formal-

dehydin ja substituoidun fenolin moolisuhteen ollessa 1:1 voi muodostua bisfenoliyhdiste, jossa siltaryhmänä on CH_2OCH_2. Annettaessa kahden moolin substituoitua fenolia reagoida yhden moolin kanssa rikkidikloridia muodostuu bisfenoliyhdiste, jossa siltana toimii rikkiatomi. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^2 ovat propeenitetrameeriryhmiä ja R^3 on S.

(14) Aromaattiset difunktionaaliset yhdisteet

Aineosa (i) voi olla aromaattinen difunktionaalinen yhdiste, jota kuvaa kaava XLV.



(XLV)

Kaavassa XLV R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin sataan hiiliatomia. i on 0 - 4, edullisesti 0 - 2, edullisemmin 0 tai 1. T^1 sijaitsee orto- tai meta-asemassa substituenttiin G^1 nähden. G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti ryhmiä OH, NH_2, NR_2, COOR, SH tai C(O)H, jossa R on H tai hydrokarbyyliryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa tämä yhdiste on aminofenoli. Edullisesti aminofenoli on orto-aminofenoli, joka voi sisältää muitakin substituenttiryhmiä, kuten esimerkiksi hydrokarbyyliryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa tämä fenoli on nitrofenoli. Edullisesti nitrofenoli on orto-nitrofenoli, joka voi sisältää muitakin substituenttiryhmiä, kuten esimerkiksi hydrokarbyyliryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa kaavan XLV esittämä yhdiste on nitrofenoli, jossa R^1 on dodekyyliryhmä, i on 1, G^1 on OH, T^1 on NO_2 ja NO_2-ryhmä sijaitsee orto-asemassa OH-ryhmään nähden, joten yhdiste on dodekyylinitrofenoli.

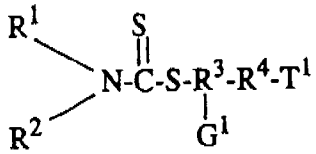
Yhdessä suoritusmuodossa G^1 kaavassa XLV on OH, T^1 on NO_2 ja sijaitsee orto-asemassa OH-ryhmään nähden, i on 1 ja R^1 vastaa kaavaa

$$R^2R^3N-R^4-NR^5-R^6-,$$

jossa R^2, R^3 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 40 hiiliatomia, ja R^4 ja R^6 ovat itsenäisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä, jotka sisältävät yhdestä noin kuuteen hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^2 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 16 - 20 hiiliatomia, edullisemmin noin 18 hiiliatomia, R^3 ja R^5 ovat H-atomeja, R^4 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti propyleeniryhmä, ja R^6 on metyleeni- tai etyleeniryhmä, edullisesti metyleeniryhmä.

(15) Ditiokarbamaatit

Aineosa (i) voi olla ditiokarbamaatti, joka on yhdiste, joka sisältää ryhmän $R^1R^2NC(=S)S-$, jossa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä. Mainittujen ditiokarbamaattien täytyy sisältää ainakin yksi funktionaalinen lisäryhmä, joka on edellä kuvattua tyyppiä. Mainittu toinen funktionaalinen ryhmä voi olla ditiokarbamaattiryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on ditiokarbamaatti, jota kuvaa kaavaa XLVI.



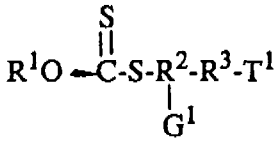
(XLVI)

Kaavassa XLVI R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 20 hiiliatomia. R^3 ja R^4 ovat alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 10 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 tai 3 hiiliatomia. G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti OH- tai CN-ryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa kumpikin ryhmistä R^1 ja R^2 on itsenäisesti butyyliryhmä, R^3 ja R^4 ovat etyleeni- tai propyleeniryhmiä, edullisesti molemmat etyleeniryhmiä; ja G^1 ja T^1 ovat CN-ryhmiä. Yhdessä

suoritusmuodossa R^1 on ryhmä $R^5R^6NR^7$-, jossa R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiä, edullisesti H-atomeja, R^7 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti propyleeniryhmä, R^2 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 16 - 18 hiiliatomia, edullisesti noin 18 hiiliatomia, R^3 ja R^4 ovat kumpikin etyleeniryhmiä ja G^1 ja T^1 ovat CN- tai OH-ryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on ryhmä $R5R^6NR^7$-, jossa R^5 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 16 - 20 hiiliatomia, edullisemmin noin 18 hiiliatomia, R^6 on H, R^7 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti propyleeniryhmä, R^2 on H, R^3 ja R^4 ovat kumpikin etyleeniryhmiä ja G^1 ja T^1 ovat CN- tai OH-ryhmiä.

(16) Ksantaatit

Aineosa (i) voi olla ksantaatti, joka on yhdiste, joka sisältää ryhmän $R^1OC(=S)S$-, jossa R on hydrokarbyyliryhmä. Mainittujen ksantaattien täytyy sisältää ainakin yksi funktionaalinen lisäryhmä, joka on edellä kuvattua tyyppiä. Mainittu toinen funktionaalinen ryhmä voi olla ksantaattiryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on ksantaatti, jota kuvaa kaava XLVII.



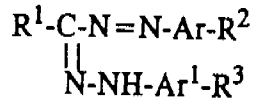
(XLVII)

Kaavassa XLVII R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 20 hiiliatomia. Edullisesti R^1 on alifaattinen ryhmä, vielä edullisemmin alkyyliryhmä. R^2 ja R^3 ovat alkyleeniryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan noin 10 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 2 tai noin 3 hiiliatomia. G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti OH- tai CN-ryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on alkyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin 10:een hiiliatomia, R^2 ja R^3

ovat etyleeni- tai propyleeniryhmiä, edullisesti molemmat etyleeniryhmiä, ja G^1 ja T^1 ovat CN-ryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on $R^5R^6NR^7$-, jossa R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiä, edullisesti H-atomeja, R^7 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, edullisesti etyleeniryhmä, R^2 ja R^3 ovat kumpikin etyleeni- tai propyleeniryhmiä, ja G^1 ja T^1 ovat CN- tai OH-ryhmiä. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 on ryhmä $R5R^6NR^7$-, jossa R^5 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, joka sisältää noin 16 - 20 hiiliatomia, R^6 on H, R^7 on etyleeni- tai propyleeniryhmä, R^2 ja R^3 ovat kumpikin etyleeni- tai propyleeniryhmiä ja G^1 ja T^1 ovat CN- tai OH-ryhmiä.

(17) Formatsyylit

Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on formatsyyli, jota kuvaa kaava XLVIII.



(XLVIII)

Kaavassa XLVIII Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, jotka ovat edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa Ar ja Ar^1 ovat kumpikin bentseeniytimiä, R^1 on alkyyliryhmä tai haarautunut alkyyliryhmä, joka sisältää noin 4 - 12 hiiliatomia, edullisemmin noin 6 - 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 8 hiiliatomia, R^2 on H tai alempi alkyyliryhmä ja R^3 on alkyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 18 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 14 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 12 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa

sekä Ar että Ar^1 ovat bentseeniytimiä, R^1 on 1-etyylipentyyliryhmä, R^2 on dodekyyliryhmä ja R^3 on H.

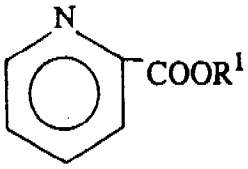
(18) Pyridiinit

Aineosa (i) voi olla pyridiinijohdannainen. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on 2,2'-bipyridiini, jota kuvaa kaava XLIX.



(XLIX)

Kaavassa XLIX yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista voi olla substituoitu hydrokarbyyliryhmällä, edullisesti alemmalla alkyyliryhmällä. Yhdessä suoritusmuodossa aineosa (i) on substituoitu pyridiini, jota kuvaa kaava L.



(L)

Kaavassa L R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Edullisesti R^1 on H tai alempi alkyyliryhmä. Kaavassa L yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista voi olla substituoitu hydrokarbyyliryhmällä, edullisesti alemmalla alkyyliryhmällä.

(19) Boratoidut asyloidut amiinit

Aineosa (i) voi olla boratoitu asyloitu amiini. Sellaisia yhdisteitä voidaan valmistaa antamalla hydrokarbyylisubstituoidun, meripihkahappoa tuottavan yhdisteen (jota kutsutaan tässä toisinaan "sukkinyyliasylointiaineeksi") reagoida ensin sellaisen amiinin kanssa, joka sisältää ainakin yhden typpiryhmään sitoutuneen vetyatomin ja jota käytetään vähintään noin puoli ekvivalenttia kutakin ekvivalenttia kohden happoa tuottavaa yhdistettä. Täl-

lä tavalla aikaansaatavat, typpeä sisältävät koostumukset ovat tavallisesti kompleksisia seoksia. Tällaisia typpeä sisältäviä koostumuksia kutsutaan tässä toisinaan "asyloiduiksi amiineiksi". Typpeä sisältävä koostumus boratoidaan sitten antamalla sen reagoida booriyhdisteen kanssa, jona voidaan käyttää booritrioksideja, boorihalogenideja, boorin happoja, booriamideja sekä booria sisältävien happojen estereitä.

Asyloituja amiineja on kuvattu monissa US-patenttijulkaisuissa, mm. julkaisuissa 3 172 892, 3 215 707, 3 272 746, 3 316 177, 3 341 542, 3 346 493, 3 444 170, 3 454 607, 3 541 012, 3 630 904, 3 632 511, 3 787 374 ja 4 234 435. Edellä luetellut US-patenttijulkaisut mainitaan tässä varta vasten viitteinä tässä yhteydessä käyttökelpoisten asyloitujen amiinien valmistusta koskevan sisältönsä osalta.

Yksi kätevä tie asyloitujen amiinien valmistamiseksi käsittää yleensä hydrokarbyylisubstituoidun, meripihkahappoa tuottavan yhdisteen ("karboksyylihappoasylointiaineen") reaktion amiinin kanssa, joka sisältää ainakin yhden typpiatomiin sitoutuneen vetyatomin (ts. ryhmän H-N=). Hiilivetysubstituoituihin, meripihkahappoa tuottaviin yhdisteisiin kuuluvat meripihkahapot, -happoanhydridit, -happohalogenidit ja -happoesterit. Hiiliatomien lukumäärä meripihkahappoa tuottavan yhdisteen hiilivetysubstituentissa voi vaihdella laajoissa rajoissa sillä edellytyksellä, että siitä aikaansaatava organometallinen kompleksi on dieselöljyyn liukeneva tai stabiilisti dispergoituva. Yleensä hiilivetysubstituentti sisältää keskimäärin vähintään noin 10 alifaattista hiiliatomia, edullisesti vähintään noin 30 alifaattista hiiliatomia, vielä edullisemmin vähintään noin 50 alifaattista hiiliatomia.

Kyseisen substituentin lähteitä, joka substituentti on olennaisilta osiltaan hiilivety, ovat pääasiallisesti suurimoolimassaiset, suurin piirtein tyydyttyneet maaöljy-

jakeet ja suurin piirtein tyydyttyneet olefiinipolymeerit, erityisesti 2 - 30 hiiliatomia sisältävien mono-olefiinien polymeerit. Erityisen sopivia polymeereja ovat 1-mono-olefiinit, kuten esimerkiksi eteeni, propeeni, 1-buteeni, isobuteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 2-metyyli-1-hepteeni, 3-sykloheksyyli-1-buteeni ja 2-metyyli-5-propyyli-1-hekseeni. Myös mediaalisten olefiinien polymeerit, ts. sellaisten olefiinien polymeerit, joissa olefiininen sidos ei sijaitse pääteasemassa, ovat käyttökelpoisia. Esimerkkejä niistä ovat 2-buteeni, 3-penteeni ja 4-okteeni.

Käyttökelpoisia ovat myös olefiinien, kuten esimerkiksi edellä kuvattujen olefiinien, ja muiden sekapolymeroitavissa olevien olefiinisten aineiden, kuten esimerkiksi aromaattisten olefiinien, syklisten olefiinien ja polyolefiinien, väliset sekapolymeerit ovat käyttökelpoisia. Sellaisia sekapolymeereja ovat esimerkiksi polymeerit, joita valmistetaan polymeroimalla isobuteeni styreenin kanssa, isobuteeni butadieenin kanssa, propeeni isopreenin kanssa, eteeni piperyleenin kanssa, isobuteeni kloropreenin kanssa, isobuteeni p-metyylistyreenin kanssa, 1-hekseeni 1,3-heksadieenin kanssa, 1-okteeni 1-hekseenin kanssa, 1-hepteeni 1-penteenin kanssa, 3-metyyli-1-buteeni 1-okteenin kanssa, 3,3-dimetyyli-1-penteeni 1-hekseenin kanssa, isobuteeni styreenin ja piperyleenin kanssa jne.

Mono-olefiinien ja muiden monomeerien suhteelliset osuudet sekapolymeereissa vaikuttavat sellaisista sekapolymeereista saatavien lopputuotteiden stabiilisuuteen ja öljyliukoisuuteen. Öljyliukoisuuden ja stabiilisuuden vuoksi tässä keksinnössä käytettävien sekapolymeerien tulisi olla olennaisilta osiltaan alifaattisia ja suurin piirtein tyydyttyneitä, ts. niiden tulisi sisältää vähintään noin 80 paino-%, edullisesti vähintään noin 95 paino-%, alifaattisista mono-olefiineista peräisin olevia yksiköitä ja korkeintaan noin 5 % olefiinisidoksia kovalenttisten hiili-hiilisidosten kokonaismäärästä laskettu-

na. Useimmissa tapauksissa olefiinisidosten prosenttiosuuden tulisi olla pienempi kuin noin 2 % kovalenttisten hiili-hiilisidosten kokonaismäärästä.

Erikoisesimerkkejä sellaisista sekapolymeereista ovat kopolymeeri, joka sisältää 95 % (paino-%) isobuteeniyksiköitä ja 5 % styreeniyksiköitä; terpolymeeri, joka sisältää 98 % isobuteeniyksiköitä, 1 % piperyleeniyksiköitä ja 1 % kloropreeniyksiköitä; terpolymeeri, joka sisältää 95 % isobuteeniyksiköitä, 2 % 1-buteeniyksiköitä ja 3 % 1-hekseeniyksiköitä; terpolymeeri, joka sisältää 80 % isobuteeniyksiköitä, 20 % 1-penteeniyksiköitä ja 20 % 1-okteeniyksiköitä; kopolymeeri, joka sisältää 80 % 1-hekseeniyksiköitä ja 20 % 1-hepteeniyksiköitä; terpolymeeri, joka sisältää 90 % isobuteeniyksiköitä, 2 % syklohekseeniyksiköitä ja 8 % propeeniyksiköitä; sekä kopolymeeri, joka sisältää 80 % eteeniyksiköitä ja 20 % propeeniyksiköitä.

Mainitun ryhmän, joka on olennaisilta osiltaan hiilivety, toisen lähteen muodostavat tyydyttyneet alifaattiset hiilivedyt, kuten esimerkiksi korkean puhtausasteen omaavat suurimoolimassaiset valkoöljyt tai synteettiset alkaanit, kuten esimerkiksi sellaiset, joita saadaan hydraamalla edellä kuvattuja suurimoolimassaisia olefiinipolymeereja tai suurimoolimassaisia olefiinisia aineita.

On edullista käyttää sellaisia olefiinipolymeereja, joiden lukukeskimääräinen moolimassa (Mn) on noin 700 - 10 000. Yhdessä suoritusmuodossa substituentti on peräisin polyolefiinista, jolle on tunnusomaista, että sen Mn-arvo on noin 700 - 10 000 ja suhteen Mw/Mn arvo on noin 1,0 - 4,0.

Substituoituja sukkinyyliasylointiaineita valmistettaessa yhden tai useamman edellä kuvatun polyalkeenin annetaan reagoida yhden tai useamman happaman reaktantin kanssa, jona/joina voidaan käyttää maleyyli- tai fumaryylireaktantteja, kuten esimerkiksi happoja tai happoanhydridejä. Tavallisesti maleyyli- tai fumaryylireaktantti on

maleiinihappo, fumaarihappo, maleiinihappoanhydridi tai kahden tai useamman edellä mainitun seos. Maleyylireaktantit ovat tavallisesti edullisempia kuin fumaryylireaktantit, koska ensin mainittuja on helpommin saatavissa ja koska ne saadaan yleensä helpommin reagoimaan polyalkeenien (tai niiden johdannaisten) kanssa tässä keksinnössä käyttökelpoisten substituoitujen, meripihkahappoa tuottavien yhdisteiden valmistamiseksi. Erityisen edullisia reagoivia aineita ovat maleiinihappo, maleiinihappoanhydridi ja niiden seokset. Saatavuuden ja reaktion helppouden vuoksi tavallisesti käytetään maleiinihappoanhydridiä.

Kätevyyden ja lyhyyden vuoksi jäljempänä käytetään usein termiä "maleyylireaktantti". Kun kyseistä termiä käytetään, tulisi käsittää, että se on yleisnimitys happamille reagoiville aineille, joihin kuuluvat maleyyli- ja fumaryylireaktantit niiden seokset mukaan luettuina. Tässä käytetään myös ilmaisua "sukkinyyliasylointiaineet", joka termi tarkoittaa substituoituja, meripihkahappoa tuottavia yhdisteitä.

Yhtä menettelytapaa tämän keksinnön mukaisten substituoitujen sukkinyyliasylointiaineiden valmistamiseksi on kuvattu, osaksi, US-patenttijulkaisussa 3 219 666, joka mainitaan tässä varta vasten viitteenä sukkinyyliasylointiaineiden valmistusta koskevan sisältönsä osalta. Kyseistä menettelytapaa kutsutaan tarkoituksenmukaisesti "kaksivaiheiseksi menettelyksi". Tämä menetelmä käsittää polyalkeenin klooraamisen ensin ja klooratun polyalkeenin saattamisen sen jälkeen reagoimaan maleyylireaktantin kanssa.

Toisessa menettelytavassa mainittujen substituoitujen sukkinyyliasylointiaineiden valmistamiseksi käytetään hyväksi menetelmää, jota on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 912 764 ja GB-patenttijulkaisussa 1 440 219, jotka molemmat mainitaan tässä varta vasten viitteinä kyseistä menetelmää koskevan sisältönsä osalta. Mainitun menetelmän mukaan polyalkeenin ja maleyylireaktantin annetaan reagoi-

da ensin kuumentamalla niitä yhdessä "suora-alkylointiprosessissa". Suora-alkylointivaiheen päätyttyä reaktioseokseen syötetään klooria jäljelle jääneiden reagoimattomien maleyylireaktanttien reagoinnin edistämiseksi.

Yksi menetelmä tämän keksinnön mukaisten substituoitujen sukkinyyliasylointiaineiden valmistamiseksi on ns. "yksivaiheinen" menetelmä. Kyseistä menetelmää on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 215 707 ja 3 231 587. Molemmat patenttijulkaisut mainitaan tässä varta vasten viitteinä kyseistä menetelmää koskevan sisältönsä osalta. Mainittu yksivaiheinen menetelmä käsittää polyalkeenin ja maleyylireaktantin seoksen valmistuksen, joka seos sisältää haluttujen, tämän keksinnön mukaisten, substituoitujen sukkinyyliasylointiaineiden aikaansaamiseksi tarvittavan määrän kumpaakin aineosaa. Tämä merkitsee sitä, että kutakin moolia kohden polyalkeenia on oltava vähintään yksi mooli maleyylireaktanttia, jotta kutakin substituenttiryhmäekvivalenttia kohden voi olla vähintään yksi sukkinyyliryhmä. Seokseen syötetään sitten klooria, tavallisesti johtamalla seoksen läpi kloorikaasua samalla sekoittaen.

Amiinit, joiden annetaan reagoida meripihkahappoa tuottavien yhdisteiden kanssa asyloitujen amiinien valmistamiseksi, voivat olla mitä tahansa niistä amiineista A-3, joita on esitetty edellä sopivina käytettäviksi tämän keksinnön mukaisten aromaattisten Mannich-yhdisteiden valmistuksessa. Yksi edullinen ryhmä sellaisia amiineja ovat alkyleenipolyamiinit, joita kuvaa edellä esitetty kaava A-3-3.

Asyloidut amiinit, joita saadaan meripihkahappoa tuottavien yhdisteiden ja edellä kuvattujen amiinien välisellä reaktiolla, voivat olla amiinisuoloja, amideja, imidejä, imidatsoliineja tai niiden seoksia. Asyloitujen amiinien valmistamiseksi yhtä tai useampaa meripihkahappoa tuottavaa yhdistettä ja yhtä tai useampaa amiinia kuumennetaan, mahdollisesti jonkin normaalisti nestemäisen, suu-

rin piirtein inertin, orgaanisen, nestemäisen liuottimen/laimennusaineen ollessa mukana, korotetussa lämpötilassa, joka on yleensä noin arvon 80 °C ja seoksen tai tuotteen hajoamispisteen välillä. Tavallisesti käytetään lämpötilaa, joka on suunnilleen alueella 100 - 300 °C edellyttäen, että lämpötila 300 °C ei ylitä hajoamispistettä.

Meripihkahappoa tuottavan yhdisteen ja amiinin annetaan reagoida keskenään sellaisina määrinä, jotka ovat riittäviä antamaan amiinin määräksi vähintään noin puoli ekvivalenttia yhtä ekvivalenttia kohden happoa tuottavaa yhdistettä. Yleensä läsnä olevan amiinin maksimimäärä on noin 2 moolia yhtä ekvivalenttia kohden meripihkahappoa tuottavaa yhdistettä. Tämän keksinnön yhteydessä yksi ekvivalentti amiinia on se määrä amiinia, joka vastaa amiinin kokonaismassaa jaettuna siinä esiintyvien typpiatomien kokonaismäärällä. Oktyyliamiinin ekvivalenttimassa on siis sama kuin sen moolimassa, etyleenidiamiinin ekvivalenttimassa on puolet sen moolimassasta ja aminoetyylipiperatsiinin ekvivalenttimassa on kolmasosa sen moolimassasta. Meripihkahappoa tuottavan yhdisteen ekvivalenttimäärä riippuu hiilivetysubstituoidussa, meripihkahappoa tuottavassa yhdisteessä läsnä olevien funktionaalisten karboksyyliryhmien lukumäärästä. Hiilivetysubstituoidun, meripihkahappoa tuottavan yhdisteen ekvivalenttimäärä vaihtelee siis siinä esiintyvien sukkinyyliryhmien määrän mukaan, ja yleensä asylointireagenssia on 2 ekvivalenttia kutakin asylointireagensseissa esiintyvää sukkinyyliryhmää kohden. Funktionaalisten karboksyyliryhmien lukumäärän ja siten reagointiin amiinin kanssa käytettävissa olevien asylointireagenssiekvivalenttien määrän määrittämiseen voidaan käyttää tavanomaisia menettelytapoja (esim. happolukua, saippuoitumislukua). Lisää yksityiskohtia ja esimerkkejä menettelytavoista mainittujen asyloitujen amiinien valmistamiseksi on esitetty esimerkiksi US-patenttijul-

kaisuissa 3 172 892, 3 219 666, 3 272 746 ja 4 234 435, joiden sisältöön täten viitataan.

Asyloidun amiinin annetaan sitten reagoida ainakin yhden booriyhdisteen kanssa, jona/joina voidaan käyttää booritrioksideja, boorihalogenideja, boorin happoja, booriamideja tai booria sisältävien happojen estereitä. Se booriyhdistemäärä, jonka annetaan reagoida asyloidun amiinivälituotteen kanssa, on yleensä sellainen, että se riittää antamaan booriatomien suhteelliseksi määräksi vähintään noin 0,1 kutakin moolia kohden asyloitua amiinia ja booriatomien ja mainitussa asyloidussa amiinissa esiintyvien typpiatomien suhteeksi korkeintaan noin 10:1. Tavallisemmin läsnä oleva booriyhdistemäärä on sellainen, että se riittää antamaan booriatomien suhteelliseksi määräksi vähintään noin 0,5 kutakin moolia kohden asyloitua amiinia ja booriatomien ja typpiatomien suhteeksi korkeintaan noin 2:1.

Käyttökelpoisia booriyhdisteitä ovat boorioksidi, boorioksidihydraatti, booritrioksidi, booritrifluoridi, booritribromidi, booritrikloridi, boorin hapot, kuten esimerkiksi boronihappo [so. alkyyli-$B(OH)_2$ ja aryyli-$B(OH)_2$], boorihappo (so. H_3BO_3), tetraboorihappo (so. $H_2B_4O_7$), metaboorihappo (so. HBO_2), boorianhydridit, booriamidit ja kyseisten boorin happojen erilaiset esterit. Kätevä keino booria sisältävän lähtöaineen sisällyttämiseksi reaktioseokseen on käyttää komplekseja, joita booritrihalogenidit muodostavat eettereiden, orgaanisten happojen, epäorgaanisten happojen tai hiilivetyjen kanssa. Sellaiset kompleksit ovat tunnettuja ja esimerkkejä niistä ovat booritrifluoridi-trietyyliesteri-, booritrifluoridi-fosforihappo-, booritrikloridi-kloorietikkahappo-, booritribromidi-dioksaani- ja booritrifluoridi-metyylietyylieetterikompleksi.

Erikoisesimerkkejä boronihapoista ovat metyyliboronihappo, fenyyliboronihappo, sykloheksyyliboronihappo, p-heptyylifenyyliboronihappo ja dodekyyliboronihappo,

Boorin happojen estereihin kuuluvat erityisesti orgaaniset mono-, di- ja triesterit, joita boorihappo muodostaa alkoholien tai fenolien kanssa, kuten esimerkiksi metanolin, etanolin, isopropanolin, sykloheksanolin, syklopentanolin, 1-oktanolin, 2-oktanolin, dodekanolin, behenyylialkoholin, oleyylialkoholin, stearyylialkoholin, bentsyylialkoholin, 2-butyylisykloheksanolin, eteeniglykolin, propeeniglykolin, trimetyleeniglykolin, 1,3-butaanidiolin, 2,4-heksaanidiolin, 1,2-sykloheksaanidiolin, 1,3-oktaanidiolin, glyserolin, pentaerytritolin, dieteeniglykolin, karbitolin, sellosolvin, trieteeniglykolin, tripropeeniglykolin, fenolin, naftolin, p-butyylifenolin, o,p-diheptyylifenolin, n-sykloheksyylifenolin, 2,2-bis-(p-hydroksifenyyli)propaanin, polyisobuteeni(moolimassa 1500)substituoidun fenolin, eteenikloorihydriinin, o-kloorifenolin, m-nitrofenolin, 6-bromioktanolin tai 7-ketodekanolin kanssa. Alemmat alkoholit, 1,2-glykolit ja 1,3-glykolit, so. alkoholit ja glykolit, jotka sisältävät vähemmän kuin noin 8 hiiliatomia, ovat erityisen käyttökelpoisia boorihappoestereiden valmistamisessa tämän keksinnön mukaiseen tarkoitukseen.

Menetelmät boorin happojen estereiden valmistamiseksi ovat tunnettuja ja niitä on esitetty alan kirjallisuudessa (kuten esimerkiksi lähteessä Chemical Reviews 56, 959 - 1064). Yksi menetelmä sisältää booritrikloridin reaktion 3 moolin kanssa alkoholia tai fenolia, jolloin tuloksena on triorganoboraatti. Toinen menetelmä käsittää dibooritrioksidin reaktion alkoholin tai fenolin kanssa. Eräs toinen menetelmä sisältää tetraborihapon suoran esteröinnin 3 moolilla alkoholia tai fenolia. Yksi menetelmä käsittää vielä boorihapon suoran esteröinnin glykolilla, jolloin muodostuu esimerkiksi syklinen alkyleeniboraatti.

Asyloidun amiinin reaktio booriyhdisteiden kanssa voidaan toteuttaa yksinkertaisesti sekoittamalla reagoivat aineet keskenään halutussa lämpötilassa. Inertin liuottimen käyttö on vapaaehtoista joskin on usein toivottavaa, erityisesti silloin, kun reaktioseos sisältä erittäin viskoosia tai kiinteätä reagoivaa ainetta. Inertti liuotin voi olla hiilivety, kuten esimerkiksi bentseeni, tolueeni, bensiinijae, sykloheksaani, n-heksaani tai mineraaliöljy. Reaktiolämpötila voi vaihdella laajoissa rajoissa. Tavallisesti sen on edullista olla noin 50 - 250 °C. Joissakin tapauksissa se voi olla 25 °C tai vieläkin alempi. Yläraja lämpötilalle on kulloisenkin reaktioseoksen ja/tai tuotteen hajoamispiste.

Reaktio menee yleensä loppuun luhyessä ajassa, kuten esimerkiksi 0,5 - 6 tunnissa. Reaktion päätyttyä tuote voidaan liuottaa liuottimeen ja syntyvä liuos voidaan puhdistaa sentrifugoimalla tai suodattamalla, jos se näyttää olevan samea tai sisältävän liukenemattomia aineita. Tavallisesti tuote on riittävän puhdasta, jotta lisäpuhdistus on tarpeetonta tai vapaaehtoista.

Asyloidun amiinin reaktio booriyhdisteiden kanssa johtaa tuotteeseen, joka sisältää booria ja suurin piirtein kaiken sen typen, joka asyloidussa amiinilähtöaineessa alun perin esiintyi. Reaktion arvellaan johtavan boorin ja typen välisen kompleksin muodostumisen. Joissakin tapauksissa sellaisessa kompleksissa saattaa esiintyä enemmän yksi booriatomi yhtä typpiatomia kohden ja toisissa tapauksessa enemmän kuin yksi typpiatomi yhtä booriatomia kohden. Kompleksin luonne ei tarkasti tiedossa.

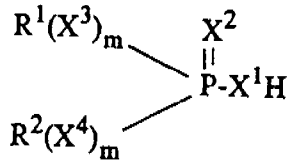
Koska kompleksin muodostumisen tarkkaa stökiometriaa ei tunneta, prosessissa käytettävät reagoivien aineiden suhteelliset osuudet perustuvat pääasiallisesti tuotteiden käyttökelpoisuuden tämän keksinnön mukaisiin tarkoituksiin huomioon ottamiseen. Tässä suhteessa sopivia tuotteita saadaan reaktioseoksista, joissa reagoivia ai-

neita on läsnä sellaisessa suhteessa, että se riittää antamaan booriatomien suhteelliseksi määräksi vähintään noin 0,1 kutakin moolia kohden asyloitua amiinia ja booriatomien ja mainitussa asyloidussa amiinissa, jota käytetään, esiintyvien typpiatomien suhteeksi korkeintaan noin 10:1. Sopivia reagoivien aineiden määriä ovat sellaiset, jotka riittävät antamaan booriatomien suhteelliseksi määräksi noin 0,5 - 2,0 kutakin moolia kohden asyloitua amiinia. Esimerkiksi yhtä moolia kohden asyloitua amiinia, joka sisältää 5 typpiatomia molekyyliä kohden, käytettävä määrä booriyhdistettä, joka sisältää yhden booriatomin molekyyliä kohden, on noin 0,1 - 50 moolia, edullisesti noin 0,5 - 10 moolia.

Yhdessä suoritusmuodossa tällaiset boratoidut asyloidut amiinit ovat käyttökelpoisia aineosana i keksinnön mukaisten organometallisten kompleksien muodostuksessa. Toisessa suoritusmuodossa mainitut boratoidut asyloidut amiinit ovat käyttökelpoisia keksinnön mukaisina organometallisina komplekseina.

(20) Fosforia sisältävät asyloidut amiinit

Aineosa voi olla fosforia sisältävä asyloitu amiini. Sellaisia yhdisteitä valmistetaan (P-1) ainakin yhden karboksyylihappoasylointiaineen, (P-2) ainakin yhden amiinin, jolle on tunnusomaista ainakin yhden H-N= -ryhmän esiintyminen sen rakenteessa, ja (P-3) ainakin yhden fosforia sisältävän hapon välisellä reaktiolla, joka happo vastaa kaavaa P-3-1.

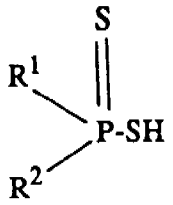


(P-3-1)

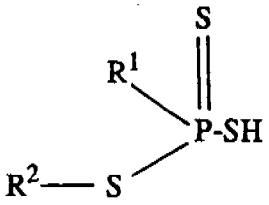
Kaavassa P-3-1 kukin atomeista X^1, X^2, X^3 ja X^4 on itsenäisesti happi tai rikki, kumpikin m on 0 tai 1 ja R^1 ja R^2 ovat kumpikin itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä. Karbok-

syylihappoasylointiaineita P-1 ja amiineja P-2 on kuvattu edellä boratoitujen asyloitujen amiinien valmistuksen yhteydessä. Fosforia sisältäviä happoja P-3 ovat seuraavat hapot:

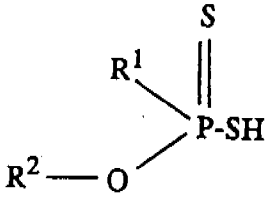
1. Dihydrokarbyyliditiofosfiinihapot, jotka vastaavat kaavaa



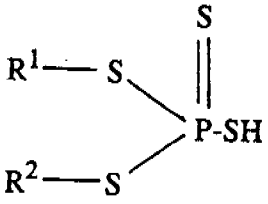
2. S-hydrokarbyylihydrokarbyylitritiofosfonihapot, jotka vastaavat kaavaa



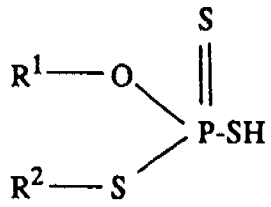
3. O-hydrokarbyylihydrokarbyyliditiofosfonihapot, jotka vastaavat kaavaa



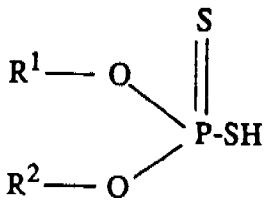
4. S,S-dihydrokarbyylitetratiofosforihapot, jotka vastaavat kaavaa



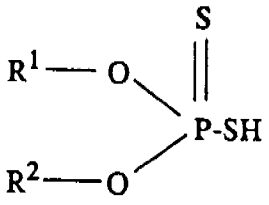
5. O,S-dihydrokarbyylitritiofosforihapot, jotka vastaavat kaavaa



6. O,O-dihydrokarbyyliditiofosforihapot, jotka vastaavat kaavaa



Käyttökelpoisia kaavan



mukaisia happoja on saatavissa helposti fosforipentasulfidin (P_2O_5) ja alkoholin tai fenolin välisellä reaktiolla. Reaktio käsittää 4 moolin alkoholia tai fenolia sekoittamisen 1 moolin kanssa fosforipentasulfidia noin lämpötilassa 20 - 200 °C. Tässä reaktiossa vapautuu vetysulfidia. Näiden happojen happea sisältäviä analogeja valmistetaan kätevästi käsittelemällä ditiohappo vedellä tai virralla, joka itse asiassa korvaa toisen rikkiatomeista tai ne molemmat.

Käyttökelpoisia fosforia sisältäviä happoja ovat fosforia ja rikkiä sisältävät hapot. Sellaisia happoja ovat hapot, joissa ainakin toinen atomeista X^1 ja X^2 on

rikki, edullisemmin ne molemmat ovat rikkiatomeja, ainakin toinen atomeista X^3 ja X^4 on happi tai rikki, edullisemmin ne molemmat ovat happiatomeja, ja m on 1. Voidaan käyttää mainittujen happojen seoksia.

Kukin R^1 ja R^2 on itsenäisesti hiilivetypohjainen ryhmä, joka edullisesti ei sisällä tyydyttymättömiä asetyleenisidoksia eikä tavallisesti tyydyttymättömiä eteenisidoksiakaan ja joka sisältää noin 1 - 50 hiiliatomia, edullisesti noin 1 - 30 hiiliatomia ja vielä edullisemmin noin 3 - 18 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1 ja R^2 ovat samoja tai erilaisia ja sisältävät noin 4 - 8 hiiliatomia. Kukin R^1 ja R^2 voi olla esimerkiksi isopropyyli-, isobutyyli-, 4-metyyli-2-pentyyli-, 2-etyyliheksyyli- tai iso-oktyyliryhmä tms. R^1 ja R^2 voivat kussakin tapauksessa olla identtisiä keskenään, vaikka ne voivat olla erilaisiakin ja jompikumpi tai molemmat voivat olla sekoituksia. Kukin R^1 ja R^2 on edullisesti alkyyliryhmä ja mieluimmin haarautunut alkyyliryhmä.

Reaktio fosforia sisältävien asyloitujen amiinien muodostamiseksi voidaan toteuttaa sekoittamalla aineosat P-1, P-2 ja P-3 keskenään missä järjestyksessä tahansa. Kaikki kolme reagoivaa ainetta voidaan sekoittaa huoneenlämpötilassa ja kuumentaa noin lämpötilan 80 °C yläpuolelle asyloitumisen aikaansaamiseksi. Reaktio voidaan toteuttaa myös antamalla aineosien P-2 ja P-3 reagoida ensin ja asyloimalla välituote sitten aineosalla P-1 tai asyloimalla aineosa P-2 aineosalla P-1 ja antamalla asyloidun amiinin sitten reagoida aineosan P-3 kanssa. Edullinen lämpötila asyloinnin toteuttamiseksi on noin 100 - 300 °C, edullisesti noin 150 - 250 °C.

Asyloitumiseen liittyy veden muodostuminen. Muodostuneen veden poisto voidaan toteuttaa kuumentamalla reaktioseos lämpötilaan 100 °C tai sen yläpuolelle. Sitä voidaan helpottaa puhaltamalla reaktioseokseen kuumennuksen aikana inerttiä kaasua, kuten esimerkiksi typpeä. Sitä

voidaan helpottaa myös käyttämällä reaktioseoksessa sellaista inerttiä liuotinta, joka muodostaa veden kanssa rinnakkain tislattavissa olevan atseotrooppisen seoksen. Esimerkkejä sellaisista liuottimista ovat bentseeni, n-heksaani, tolueeni, ksyleeni jne. Sellaisten liuottimien käyttö mahdollistaa veden poistamisen huomattavasti alemmassa lämpötilassa, esimerkiksi lämpötilassa 80 °C.

Menetelmässä käytettävien reagoivien aineiden suhteelliset osuudet perustuvat menetelmään sisältyvän reaktion stökiometriaan ja siihen, että niistä saatavat tuotteet ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisiin tarkoituksiin. Pienimmät käyttökelpoiset määrät aineosia P-1 ja P-3 ovat noin 0,5 ekvivalenttia kumpaakin mainittua aineosaa P-1 ja P-3 kutakin moolia kohden aineosaa P-2. Aineosien P-1 ja P-3 suurimmat käyttökelpoiset määrät perustuvat käytettävään aineosan P-2 kokonaisekvivalenttimäärään.

Mainittujen fosforia sisältävien asyloitujen amiinien valmistuksessa amiinin P-2 ekvivalenttimäärä perustuu mainitussa amiinissa esiintyvien ryhmien HN< määrään. Amiinin ekvivalenttimassa on amiinin kokonaismassa jaettuna siinä esiintyvien ryhmien HN< kokonaismäärällä. Etyleenidiamiinin ekvivalenttimassa on siis puolet sen moolimassasta ja tetraetyleenipenta-amiinin ekvivalenttimassa on viidesosa sen moolimassasta. Esimerkiksi kaupallisesti saatavissa olevan amiiniseoksen ekvivalenttimassa voidaan myös määrittää jakamalla typen atomimassa (14) typen painoprosenttiosuudella amiinissa. Sellaisen amiiniseoksen ekvivalenttimassa, joka sisältää 34 % typpeä, olisi siten 41,2. Amiiniekvivalenttien lukumäärä voidaan määrittää jakamalla sen kokonaismassa sen ekvivalenttimassalla.

Asylointiaineen P-1 ekvivalenttimäärä riippuu asylointiaineessa esiintyvien karboksyylisten funktionaalisten ryhmien (esim. karboksyylihapporyhmien tai niiden johdannaisten) lukumäärästä. Asylointiaineiden ekvivalentti-

määrä vaihtelee siis niissä läsnä olevien karboksyyliryhmien lukumäärän mukaan. Asylointiaineiden ekvivalenttimäärää määritettäessä niitä funktionaalisia karboksyyliryhmiä, jotka eivät kykene reagoimaan karboksyylihappoasylointiaineen tavoin, ei oteta lukuun. Yleensä asylointiaineissa on kuitenkin yksi ekvivalentti asylointiainetta kutakin karboksyyliryhmää kohden. Esimerkiksi sellaisissa asylointiaineissa, joita saadaan yhden moolin olefiinipolymeeria reagoidessa yhden moolin kanssa maleiinihappoanhydridiä, olisi kaksi karboksyyliryhmää. Funktionaalisten karboksyyliryhmien lukumäärän ja siten reagointiin amiinin kanssa käytettävissa olevien asylointireagenssiekvivalenttien määrän määrittämiseen voidaan käyttää tavanomaisia menettelytapoja (esim. happolukua, saippuoitumislukua).

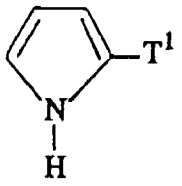
Aineosan P-3 ekvivalenttimassa voidaan määrittää jakamalla sen moolimassa ryhmien -PXXH lukumäärällä. Niiden lukumäärä voidaan määrittää tavallisesti aineosan P-3 rakennekaavasta tai empiirisesti tunnetuin titrausmenettelyin. Aineosan P-3 ekvivalenttimäärä voidaan määrittää jakamalla aineosan P-3 massa sen ekvivalenttimassalla.

Se yhteenlaskettu maksimiekvivalenttimäärä aineosia P-1 ja P-3, jonka voidaan antaa reagoida yhden moolin kanssa aineosaa P-2, on sama kuin ryhmien HN< lukumäärä. Mikäli aineosia P-1 ja P-3 käytetään ylimäärin, kyseinen ylimäärä ei osallistu reaktioon. Jos toisaalta käytettävä kokonaismäärä aineosia P-1 ja P-3 on pienempi kuin maksimimäärä, tuotteet sisältävät reagoimattomia vapaita aminotyppiatomeja. Käyttökelpoisia tuotteita ovat sellaiset, joita saadaan käyttämällä aineosia P-1 ja P-3 suhteellisina määrinä, jotka ovat suunnilleen ekvivalenttisuhderajoissa 0,5:4,5 - 4,5:0,5. Yksi erikoisesimerkki, joka valaisee reagoivien aineiden suhteellisten osuuksien vaihtelurajoja, on seuraava: Yhden moolin tetra-alkyleenipenta-amiinia annetaan reagoida noin 0,5 - 4,5 ekvivalentin kanssa polyisobuteenisubstituoitua meripihkahappoanhydri-

diä ja noin 0,5 - 4,5 ekvivalentin kanssa ditiofosforihappoa.

(21) Pyrrolijohdannaiset

Aineosa (i) voi olla pyrrolijohdannainen, jota kuvaa kaava LI.

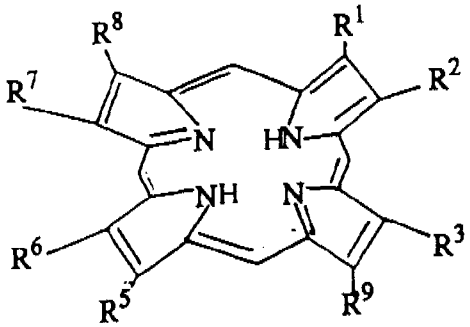


(LI)

Kaavassa LI T^1 on ryhmä OH, NH_2, NR_2, COOR, SH tai C(O)H, joissa R on H tai hydrokarbyyliryhmä, edullisesti alempi alkyyliryhmä. Kukin renkaan hiiliatomeista voi olla substituoitu hydrokarbyyliryhmällä, edullisesti alemmalla alkyyliryhmällä.

(22) Porfyriinit

Aineosana (i) voi olla yksi tai useampi porfyriini. Porfyriinit ovat ryhmä heterosyklisiä yhdisteitä, jotka sisältävät 4 pyrrolirengasta, joita yhdistävät metyleeniryhmät. Mainittuja yhdisteitä voidaan kuvata kaavalla LII.



(LII)

Kaavassa LII R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan

noin 10 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti H-atomeja, alempia alkyyliryhmiä, alempia alkenyyliryhmiä, alempia hydroksyylisubstituoituja alkyyliryhmiä tai alempia COOH-substituoituja alkyyliryhmiä. Esimerkkejä porfyriineista ovat pyrroporfyriini, rodoporfyriini, fylloporfyriini, fylloerytriini, dueteroporfyriini, etioporfyriini III, protoporfyriini, hematoporfyriini, mesoporfyriini IX, koproporfyriini, uroporfyriini ja bilirubiini.

(23) Sulfonihapot

Aineosa (i) voi olla sulfonihappo, jota kuvaa kaava LIII.

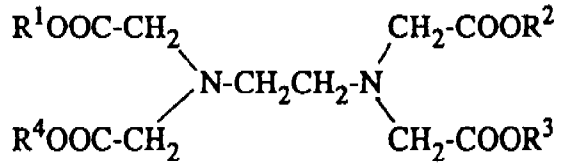
$$R^1SO_3H \qquad \text{(LIII)}$$

Kaavassa LIII R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 60 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 10 - 60 hiiliatomia. Sulfonihapoille on tunnusomaista, että niissä esiintyy sulforyhmä $-SO_3H$ (tai $-SO_2OH$), ja niitä voidaan pitää rikkihapon johdannaisina, joissa yksi hydroksyyliryhmä on korvautunut orgaanisella ryhmällä. Tämäntyyppisiä yhdisteitä saadaan yleensä käsittelemällä maaöljyjakeita (maaöljyulfonaatteja). Raakaöljyjen ja kulloinkin käytettävän jakeen vaihtelevan luonteen vuoksi sulfonaatit ovat yleensä kompleksisia seoksia. Käyttökelpoisia sulfonaatteja ovat sellaiset, jotka sisältävät alkyyliaryyliryhmän, so. alkyloidun bentseeniytimen tai alkyloidun naftaleeniytimen. Kuvaavia esimerkkejä sulfonihapoista ovat dioktyylibentseenisulfonihappo, dodekyylibentseenisulfonihappo, didodekyylibentseenisulfonihappo, dinonyylinaftaleenisulfonihappo, dilauryylibentseenisulfonihappo, lauryylisetyylibentseenisulfonihappo, polyolefiinilla, kuten esimerkiksi polybuteenilla ja polypropeenilla, al-

kyloitu bentseenisulfonihappo, jne. Lisää sulfonihappoihin liittyviä yksityiskohtia on läydettävissä lähteistä Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. painos, vol. 19, 1969, s. 311 - 319 ja R. Leslie, "Petroleum Sulphonates", Manufacturing Chemist, lokakuu 1950 (XXI, 10), s. 417 - 422.

(24) EDTA-johdannaiset

Aineosa (i) voi olla etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA) johdannainen, jota kuvaa kaava LIV.



(LIV)

Kaavassa LIV R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 200 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 100 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alempia alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, edullisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiä.

Aineosa ii

Mainitussa organometallisessa kompleksissa käytettävä metalli voi olla mikä tahansa sellainen metalli, joka alentaa dieselmoottorin pakokaasujärjestelmän hiukkaserottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa ja joka muodostaa kompleksin aineosan (i) kanssa. Yhdessä suoritusmuodossa metalli on Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Pb, Sb tai kahden tai useamman edellä mainitun metallin seos. Erityisen edullisessa suoritusmuodossa metalli on kupari. Metallina voi olla Cu yhdistettynä jompaankumpaan tai molempiin metalleista Fe ja V. Metallina voidaan käyttää yhtä tai

useampaa metalleista Cu, Fe, Zn, Mg, Ca, Na, K, Sr ja Ba. Metallina voi olla Cu yhdistettynä yhteen tai useampaan metalleista Fe, Zn, Mg, Ca, Na, K, Sr ja Ba.

Yhdessä suoritusmuodossa metalli on muu kuin Ti, Zr, B, Mn, Mo tai harvinainen maametalli.

Metallireaktantti ii voi olla nitraatti, nitriitti, halogenidi, karboksylaatti, fosfaatti, fosfonaatti, sulfaatti, sulfiitti, karbonaatti, boraatti, hydroksidi tai oksidi. Esimerkkejä niistä ovat koboltti(II)nitraatti, koboltti(II)oksidi, koboltti(III)oksidi, kobolttinitriitti, koboltti(III)fosfaatti, koboltti(II)kloridi, koboltti(II)karbonaatti, kromi(II)asetaatti, kromi(III)asetaatti, kromi(III)bromidi, kromi(II)kloridi, kromi(III)fluoridi, kromi(II)oksidi, kromi(III)sulfiitti, kromi(II)sulfaattiheptahydraatti, kromi(III)sulfaatti, kromi(III)formiaatti, kromi(III)heksanoaatti, kromioksikloridi, kromi(III)fosfaatti, rauta(II)asetaatti, rauta(III)bentsoaatti, rauta(II)bromidi, rauta(II)karbonaatti, rauta(III)formiaatti, rauta(II)laktaatti, rauta(II)oksidi, rauta(III)oksidi, rauta(III)hypofosfiitti, rauta(III)sulfaatti, rauta(II)sulfiitti, rauta(III)vetysulfiitti, kupari(II)propionaatti, kupari(II)asetaatti, kupari(II)metaboraatti, kupari(II)bentsoaatti, kupari(II)formiaatti, kupari(II)lauraatti, kupari(II)nitriitti, kupari(II)oksikloridi, kupari(II)palmitaatti, kupari(II)salisylaatti, kupari(I)oksidi, kuparikarbonaatti, kuparinaftenaatti, sinkkibentsoaatti, sinkkiboraatti, sinkkibromidi, sinkkijodidi, sinkkilaktaatti, sinkkioksidi, sinkkistearaatti, sinkkisulfiitti, natriumasetaatti, natriumbentsoaatti, natriumvetykarbonaatti, natriumvetysulfaatti, natriumvetysulfiitti, natriumbromidi, natriumkarbonaatti, natriumkloridi, natriumsitraatti, natriumhydroksidi, natriumhypofosfiitti, natriumjodidi, natriumetabisulfiitti, natriumnaftenaatti, natriumnitriitti, natriumfosfaatti, natriumsulfiitti, kaliumasetaatti, kaliumbentsoaatti, kaliumvetykarbonaatti,

kaliumvetysulfaatti, kaliumvetysulfiitti, kaliumbromidi, kaliumkarbonaatti, kaliumkloridi, kaliumsitraatti, kaliumhydroksidi, kaliumhypofosfiitti, kaliumjodidi, kaliummetabisulfiitti, kaliumnaftenaatti, kaliumnitriitti, kaliumpentaboraatti, kaliumfosfaatti, kaliumsulfiitti, kalsiumasetaatti, kalsiumvetysulfiitti, kalsiumbromidi, kalsiumkarbonaatti, kalsiumkloridi, kalsiumfluoridi, kalsiumhydroksidi, kalsiumjodidi, kalsiumlauraatti, kalsiumnaftenaatti, kalsiumnitriitti, kalsiumoksalaatti, kalsiumfosfaatti, kalsiumfosfonaatti, kalsiumstearaatti, kalsiumsulfaatti, kalsiumsulfiitti, magnesiumasetaatti, magnesiumvetysulfiitti, magnesiumbromidi, magnesiumkarbonaatti, magnesiumkloridi, magnesiumfluoridi, magnesiumhydroksidi, magnesiumjodidi, magnesiumlauraatti, magnesiumnaftenaatti, magnesiumnitriitti, magnesiumoksalaatti, magnesiumfosfaatti, magnesiumfosfonaatti, magnesiumstearaatti, magnesiumsulfaatti, magnesiumsulfiitti, strontiumasetaatti, strontiumvetysulfiitti, strontiumbromidi, strontiumkarbonaatti, strontiumkloridi, strontiumfluoridi, strontiumhydroksidi, strontiumjodidi, strontiumlauraatti, strontiumnaftenaatti, strontiumnitriitti, strontiumoksalaatti, strontiumfosfaatti, strontiumfosfonaatti, strontiumstearaatti, strontiumsulfaatti, strontiumsulfiitti, bariumasetaatti, bariumvetysulfiitti, bariumbromidi, bariumkarbonaatti, bariumkloridi, bariumfluoridi, bariumhydroksidi, bariumjodidi, bariumlauraatti, bariumnaftenaatti, bariumnitriitti, bariumoksalaatti, bariumfosfaatti, bariumfosfonaatti, bariumstearaatti, bariumsulfaatti ja bariumsulfiitti. Edellä mainittujen yhdisteiden hydraatit ovat käyttökelpoisia.

Reaktio organometallisen kompleksin muodostamiseksi

Reaktio, jolla tämän keksinnön mukaisia organometallisia komplekseja muodostetaan aineosista (i) ja (ii), voidaan toteuttaa yksinkertaisesti sekoittamalla reagoivat aineet keskenään halutussa lämpötilassa. Reaktio voidaan toteuttaa lämpötilassa, joka on vähintään noin 80 °C.

Joissakin tapauksissa reaktiolämpötila voi olla niinkin matala kuin huoneenlämpötila, kuten esimerkiksi noin 20 °C. Yläraja reaktiolämpötilalle on reaktioseoksen hajoamispiste, joskin harvoin tarvitaan korkeampaa lämpötilaa kuin 250 °C.

Reaktio toteutetaan edullisesti sellaisen laimennusaineen tai liuottimen läsnä ollessa, johon reagoivat aineet liukenevat tai tuote liukenee. Liuotin voi olla mikä tahansa juokseva inertti liuotin, kuten esimerkiksi bentseeni, ksyleeni, tolueeni, kerosiini, mineraaliöljy, klooribentseeni, dioksaani tai vastaava.

Aineosien (i) ja (ii) suhteelliset määrät vaihtelevat laajoissa rajoissa. Tavallisesti käytetään vähintään noin 0,1 ekvivalenttia aineosaa (ii) yhtä ekvivalenttia kohden aineosaa (i). Aineosan (ii) määrä voi edullisesti olla noin 0,05 - 1 ekvivalenttia, edullisemmin noin 0,1 - 0,4 ekvivalenttia, yhtä ekvivalenttia kohden aineosaa i. Aineosan (i) ekvivalenttimassa perustuu sellaisten funktionaalisten ryhmien lukumäärään aineosassa i, jotka kykenevät muodostamaan kompleksin aineosan (ii) metallin kanssa. Propeenitetrameerisubstituoidun nitrofenolin ekvivalenttimassa on siten puolet sen moolimassasta. Aineosan ii ekvivalenttimassa perustuu metalliatomien lukumäärään sen molekyylissä. Kupari(I)oksidin ekvivalenttimassa on siten puolet sen moolimassasta ja kupari(II)hydroksidin ekvivalenttimassa on sama kuin sen moolimassa. Aineosan (ii) suhteellinen määrä perustuu myös jossakin määrin reagoivan aineosan (ii) sisältämän metallin koordinaatiolukuun. Esimerkiksi jopa 6 ekvivalenttia aineosaa (i) voidaan yhdistää yhden ekvivalentin kanssa metallireaktanttia, jossa metallin koordinaatioluku on 6.

Tuote, joka saadaan aineosan (i) reagoidessa aineosan (ii) kanssa, on "organometallinen kompleksi". Toisin sanoen se on tuloksena aineosassa i esiintyvien funktionaalisten ryhmien yhdistymisestä aineosan (ii) metallin

kanssa metallin sekundaarisen valenssin avulla. Organometallisen kompleksin tarkkaa luonnetta ei tunneta. Tämän keksinnön mukaisia tarkoituksia ajatellen on tarpeen ainoastaan, että kyseiset kompleksit ovat riittävän stabiileja dieselöljyssä mahdollistaakseen käytön dieselmoottorissa, joka on varustettu pakokaasujärjestelmään sisällytettävällä hiukkaserottimella, mainittuun erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilan alentamiseksi.

Yhdessä suoritusmuodossa organometallinen kompleksi on muu kuin kuparidihydrokarbyylitiofofaatti, kuparidihydrokarbyyliditiofosfaatti, kuparіditiokarbamaatti, kuparisulfonaatti, kuparifenaatti tai kupariasetyyliasetonaatti.

Yhdessä suoritusmuodossa organometallinen kompleksi on muu kuin Schiff-emäksen kanssa yhdistetyn aromaattisen Mannich-yhdisteen siirtymämetallikompleksi, jossa Mannich-yhdiste on saatu aromaattisesta fenolista, aldehydista tai ketonista ja hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä amiinista.

Yhdessä suoritusmuodossa organometallinen kompleksi on muu kuin oksiimin kanssa yhdistetyn aromaattisen Mannich-yhdisteen siirtymämetallikompleksi, jossa Mannich-yhdiste on saatu aromaattisesta fenolista, aldehydista tai ketonista ja hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä amiinista.

Yhdessä suoritusmuodossa organometallinen kompleksi on muu kuin dodekyylisalisyylialdoksiimin kanssa yhdistetyn aromaattisen Mannich-yhdisteen siirtymämetallikompleksi, jossa Mannich-yhdiste on saatu dodekyylifenolista, etanoliamiinista ja paraformaldehydista.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön mukaisesti käytettävien organometallisten kompleksien valmistusta. Ellei toisin ole mainittu, seuraavissa esimerkeissä samoin kuin kautta koko selityksen ja oheisten patenttivaatimusten kaikki osuudet ja prosenttiluvut perustuvat massaan,

kaikki paineet ovat ilmakehän paineita ja kaikki lämpötilat on ilmoitettu celsiusasteina.

Esimerkki 1

204 g 2-hydroksiasetofenonia, 385,5 g tridekyylioksipropyyliamiinia, 400 ml ksyleeniä ja 0,5 g p-tolueenisulfonihappoa sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 6 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 26 g vettä. Lisätään 103,6 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 7 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 20,5 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seos suodatetaan, ja sen jälkeen siitä poistetaan haihtuvat aineosat kuumentamalla se 2 tunniksi lämpötilaan 130 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 125 - 130 °C, jolloin saadaan 596 g tuotetta, joka sisältää 5,72 paino-% kuparia.

Esimerkki 2

Osa A: 530 g propeenitetrameerifenolia, 66 g paraformaldehydia, 60 g etyleenidiamiinia ja 500 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 45 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainesuodatusta käyttäen, jolloin saadaan 555 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 307 g osasta A peräisin olevaa tuotetta kuumennetaan lämpötilaan 60 - 70 °C pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Lisätään 55 g kuparikarbonaattia samalla sekoittaen. Lisätään pisaroittain 10 minuutin aikana 58 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta. Seos kuumennetaan lämpötilaan 100 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia puhaltaen sen läpi samalla typpeä nopeudella 110 dm^3/h (NTP). Jäähdyttimeen kerääntyy 50 g vettä. Seos

kuumennetaan lämpötilaan 150 - 160 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 0,5 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 10 g vettä. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 460 g tuotetta, joka on tummanvihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,89 paino-% kuparia.

Esimerkki 3

Osa A: 290 g 8-hydroksikinoliinia, 66 g paraformaldehydia, 556 g Armeen OL:ää (Armakin tuote, joka on identifioitu rasva-amiinien seokseksi, joka sisältää noin 95 paino-% primaarisia amiineja loppuosan ollessa sekundaarisia ja tertiaarisia amiineja ja jossa ketjujen pituus vaihtelee 12 C-atomista 18 C-atomiin ja 79 paino-% niistä on C_{18}-ketjuja) ja 80 ml tolueenia sekoitetaan keskenään, kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Jäähdyttimeen kerääntyy 45 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 848 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 212 g osan A tuotetta, 28 g kuparikarbonaattia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Liuotin poistetaan ja jäännös suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 255 g tuotetta, joka on öljyn muodossa ja sisältää 5,3 paino-% kuparia.

Esimerkki 4

78 g Aloxime 200 (Henkelin tuote, joka on identifioitu 7-dodekyyli-8-hydroksikinoliiniksi), 14 g kuparikarbonaattia, 55 g 100 N -mineraaliöljyä ja 100 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen,

jolloin saadaan 120 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,3 paino-% kuparia.

Esimerkki 5

Osa A: 203 g p-heptyylifenolia, 350 g Duomeen T:tä (Armakin tuote, joka on identifioitu N-talialkyyli-1,3-diaminopropaaniksi), 33 g paraformaldehydia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 23 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen, jolloin saadaan 500 g tuotetta, joka on ruskean öljyn muodossa.

Osa B: 141 g osan A tuotetta, 157 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 60 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seos kuumennetaan sitten palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Liuotin poistetaan seoksesta kuumentamalla seos lämpötilaan 150 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 260 g tuotetta, joka on vihreänruskehtavan öljyn muodossa ja sisältää 4,6 paino-% kuparia.

Esimerkki 6

Osa A: 530 g propeenitetrameerifenolia ja 400 g etikkahappoa sekoitetaan pullossa, joka varustetaan vesijäähdyttimellä ja upotetaan jäähdytyshauteeseen. Seokseen lisätään 140 ml 70-%:ista typpihappoliuosta pitäen seoksen lämpötila samalla arvon 15 °C alapuolella. Seos lämmitetään huoneenlämpötilaan ja pidetään huoneenlämpötilassa 2 - 3 tuntia samalla sekoittaen. Seos kuumennetaan sitten lämpötilaan 100 °C. Etikkahappo ja vesi poistetaan seoksesta kuumentamalla seos lämpötilaan 130 - 140 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seos suodatetaan piimaan

läpi, jolloin saadaan 600 g tuotetta, joka on oranssinruskean öljyn muodossa.

Osa B: 200 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 255 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, ja 250 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, typpivaipan alla. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 390 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,8 paino-% kuparia.

Esimerkki 7

Osa A: 530 g propeenitetrameerifenolia, 61 g etanoliamiinia ja 68 g SC-100 -liuotinta (Ohio Solvents -yhtiön tuote, joka on identifioitu aromaattiseksi hiilivetyliuottimeksi) sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 60 °C. Lisätään 66 g paraformaldehydia, ja seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia puhaltaen sen läpi samalla typpeä nopeudella 80 dm^3/h (NTP). Jäähdyttimeen kerääntyy 37 g vettä. Seoksesta poistetaan 20 ml haihtuvia aineosia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 630 g tuotetta.

Osa B: 74,6 g esimerkin 5 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 26,1 g tämän esimerkin 7 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 23,2 g 30% Cu Cem-All -tuotetta (Mooney Chemicals -yhtiön tuote, joka on identifioitu 30 paino-% kuparia sisältäväksi kuparikarboksylaattisuolaksi) ja 76 g SC-100 -liuotinta sekoitetaan lämpötilassa 60 °C, jolloin saadaan 200 g tuotetta.

Esimerkki 8

Osa A: 203 g p-heptyylifenolia, 66 g paraformaldehydia, 206 g tetraetyleenipenta-amiinia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa

ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 40 g vettä. Lisätään 150 g 100 N -mineraaliöljyä. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 560 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 242 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 393 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 100 - 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seoksesta poistetaan 25 g haihtuvia aineosia alipainehaihdutusta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 50 °C, jolloin saadaan 563 g tuotetta, joka on sinivihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,84 paino-% kuparia.

Esimerkki 9

Osa A: 406 g p-heptyylifenolia, 66 g paraformaldehydia, 31 g etyleenidiamiinia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 40 g vettä. Liuotin haihdutetaan alipainetta käyttäen, jolloin saadaan 470 g tuotetta.

Osa B: 270 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 459 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan, kuumennetaan lämpötilaan 100 - 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 653 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 5,06 paino-% kuparia.

Esimerkki 10

Osa A: 203 g p-heptyylifenolia, 66 g paraformaldehydia, 150 g N-metyylietanoliamiinia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 50 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 295 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 150 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 157 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 100 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 295 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,7 paino-% kuparia.

Esimerkki 11

Osa A: 406 g p-heptyylifenolia, 204 g dimetyylipropyleenidiamiinia, 66 g paraformaldehydia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 37 g vettä. Liuotin poistetaan ja seos suodatetaan, jolloin saadaan 580 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 178 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 196 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan, kuumennetaan lämpötilaan 90 - 100 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 360 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,4 paino-% kuparia.

Esimerkki 12

Osa A: 406 g p-heptyylifenolia, 145 g 3,3'-diamino-N-metyylidipropyyliamiinia, 66 g paraformaldehydia ja 200 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 35 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 510 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 290 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 393 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 90 - 100 °C ja pidetään kyseises-

sä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 628 g tuotetta, joka on öljyn muodossa ja sisältää 4,9 paino-% kuparia.

Esimerkki 13

Osa A: 406 g p-heptyylifenolia, 206 g tetraetyleenipenta-amiinia, 66 g paraformaldehydia ja 500 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 39 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 595 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 330 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 393 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan, kuumennetaan lämpötilaan 100 - 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 - 3 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 613 g tuotetta, joka on öljyn muodossa ja sisältää 3,77 paino-% kuparia.

Esimerkki 14

Osa A: 262 g dodekyylimeripihkahappoanhydridiä, 266 g hydroksitioeetteriä, joka saadaan t-dodekyylimerkaptaanista ja propeenioksidista ja joka sisältää 12 paino-% rikkiä, 5 g p-tolueenisulfonihappoa ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään, kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 8 - 10 tuntia. Liuotin poistetaan ja seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 520 g tuotetta, joka on vaaleankeltaisen öljyn muodossa.

Osa B: 396 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 41 g kuparikarbonaattia, 200 g 100 N -mineraaliöljyä ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, ja kuumennetaan lämpötilaan 50 - 60 °C. Seokseen lisätään 50 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta. Seos kuumennetaan lämpötilaan 90 - 110 °C puhaltaen sen läpi samalla typpeä. Jäähdyttimeen kerääntyy 50 g

vettä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 590 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,64 paino-% kuparia.

Esimerkki 15

410 g tuotetta, joka saadaan rikkidikloridin reagoidessa propeenitetrameerifenolin kanssa, 55 g kuparikarbonaattia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, ja kuumennetaan lämpötilaan 50 °C. Seokseen lisätään 58 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta, joka sisältää 28,9 paino-% ammoniakkia, samalla sekoittaen. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 40 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 390 g tuotetta, joka on tummanruskean öljyn muodossa ja sisältää 7,14 paino-% kuparia.

Esimerkki 16

262 g dodekyylimeripihkahappoanhydridiä, 2 g p-tolueenisulfonihappoa ja 150 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seokseen lisätään 106 g dieteeniglykolia samalla sekoittaen. Seos kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti. Seoksen lämpötila lasketaan arvoon 50 °C ja lisätään 55 g kuparikarbonaattia samalla sekoittaen. Seokseen lisätään 58 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta. Seos kuumennetaan lämpötilaan 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 42 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta kuumentamalla seos lämpötilaan 120 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seokseen lisätään SC-100 -liuotinta viskositeetin alentamiseksi. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 515 g tuotetta, joka on sinivihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,7 paino-% kuparia.

Esimerkki 17

Osa A: Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 609 g p-heptyylifenolia, 282 g paraformaldehydia ja 150 g 100 N -mineraaliöljyä. Seokseen lisätään 5,4 g natriumhydroksidin 36-painoprosenttista vesiliuosta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 4 tuntia puhaltaen sen läpi samalla typpeä. Jäähdyttimeen kerääntyy 23 g vettä. Seos laimennetaan tolueenilla ja siihen lisätään 5-%:ista suolahappoliuosta seoksen pH:n säätämiseksi arvoon 7. Seoksesta poistetaan vettä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa jäljellä olevan veden poistamiseksi. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen, jolloin saadaan 815 g tuotetta.

Osa B: 268 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 275 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 100 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 415 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,39 paino-% kuparia.

Esimerkki 18

46 g glyoksyylihappoa ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seokseen lisätään 140 g Armeen OL:ää samalla sekoittaen. Seoksen lämpötila nousee lämmön kehittymisen johdosta huoneenlämpötilasta arvoon 50 °C. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 16 g vettä. Seos jäähdytetään lämpötilaan 50 °C. Lisätään 28 g kuparikarbonaattia samalla sekoittaen. Seokseen lisätään 28 ml ammoniumhydroksidin vesiliuosta, joka sisältää 29 paino-% ammoniakkia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 21 g vettä. Liuotin haihdutetaan alipainetta käyt-

täen. Seokseen lisätään 100 g SC-100 -liuotinta. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 150 g tuotetta, joka on vihreän öljyn jmuodossa ja sisältää 4,15 paino-% kuparia.

Esimerkki 19

Osa A: 74 g glysidolia, 95 g hiilidisulfidia ja 200 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Pullo pidetään jäähauteessa lämpötilan 20 °C alapuolella. Lisätään pisaroittain 1 - 1,5 tunnin aikana 390 g Armeen 2C:tä (Armakin tuote, joka on identifioitu sekundaaristen rasva-amiinien seokseksi). Seosta sekoitetaan huoneenlämpötilassa 2 - 3 tuntia. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 519 g tuotetta, joka on vaaleankeltaisen öljyn muodossa.

Osa B: 135 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 196 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, lisätään pulloon, kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 235 g tuotetta, joka on ruskehtavan öljyn muodossa ja sisältää 4,68 paino-% kuparia.

Esimerkki 20

131 g dodekyylimeripihkahappoanhydridiä, 69 g antraniilihappoa ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia. Liuotin haihdutetaan seoksesta. Seokseen lisätään 394 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 500 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,3 paino-% kuparia.

Esimerkki 21

Osa A: 318 g 2-metyleeniglutaarihapponitriiliä, 342 g hiilidisulfidia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa. Lisätään pisaroittain 2 tunnin aikana 387 g dibutyyliamiinia pitäen seoksen lämpötila samalla arvossa 10 - 15 °C. Seosta pidetään 2 tuntia huoneenlämpötilassa samalla sekoittaen. Seos kuumennetaan lämpötilaan 50 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti. Liuotin haihdutetaan seoksesta. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 855 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 80 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 99 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 155 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 4,34 paino-% kuparia.

Esimerkki 22

Osa A: 145 g glyoksaalin vesiliuosta, joka sisältää 40 paino-% glyoksaalia, ja 69 g $NH_2OH \cdot HCl$:a sekoitetaan keskenään vedessä (100 ml) ja jäähdytetään lämpötilan 15 °C alapuolelle hiilihappojäätä käyttäen. Seokseen lisätään 1,5 tunnin aikana 84 g natriumvetykarbonaattia. Seos lämmitetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 10 tuntia samalla sekoittaen. 278 g Armeen OL:ää ja 500 ml tolueenia sekoitetaan keskenään ja lisätään seokseen. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa veden tislaamiseksi pois. Liuotin erotetaan seoksesta. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 285 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 167 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 196 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan

350 g tuotetta, joka on ruskehtavan öljyn muodossa ja sisältää 3,1 paino-% kuparia.

Esimerkki 23

Osa A: 530 g propeenitetrameerifenolia, 66 g paraformaldehydia, 60 g etyleenidiamiinia ja 500 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 43 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 580 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 307 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 100 g 100 N -mineraaliöljyä ja 100 ml tolueenia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 60 - 70 °C ja siihen lisätään 28 g kuparikarbonaattia. Seoksen lämpötila nousee lämmön kehittymisen johdosta arvoon 90 °C. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 1 tunti. Jäähdyttimeen kerääntyy 4,3 g vettä. Seos pidetään 0,5 tuntia lämpötilassa 140 °C. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 390 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,9 paino-% kuparia.

Esimerkki 24

205 g esimerkin 7 osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, ja kuumennetaan lämpötilaan 60 - 70 °C. Lisätään 11 g kuparikarbonaattia samalla sekoittaen. Lisätään 11 ml ammoniumhydroksidia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 1 tunti. Jäähdyttimeen kerääntyy 10 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 130 g tuotetta, joka on viskoosin öljyn muodossa ja sisältää 3,9 paino-% kuparia.

Esimerkki 25

287 g dodekyylibentsotriatsolia ja 236 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 495 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,41 paino-% kuparia.

Esimerkki 26

Osa A: 106 g bentsaldehydia ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. 30 g etyleenidiamiinia sekoitetaan 100 ml:aan tolueenia. Etyleenidiamiini-tolueeniseos lisätään huoneenlämpötilassa pisaroittain 1 tunnin aikana bentsaldehydi-tolueeniseokseen. Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 30 - 40 °C. Seos kuumennetaan sitten palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 0,5 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 18 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen, jolloin saadaan 118 g tuotetta, joka on oranssin öljyn muodossa.

Osa B: 60 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 157 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, 18 g tuotetta, joka saadaan polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (polyisobutenyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa 950) reagoidessa kaupallisesti saatavissa olevan polyamiinipohjatuotteen kanssa, ja 100 g SC-100 -liuotinta kuumennetaan lämpötilaan 50 - 60 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typpivaipan alla 1 tunti samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 305 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa ja sisältää 3,1 paino-% kuparia.

Esimerkki 27

Osa A: 265 g propeenitetrameerifenolia, 123 g yhdistettä $NH(CH_2CH_2CN)_2$, 33 g paraformaldehydia ja 250 ml

tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 20 g vettä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja lämpötila säilytetään. Liuotin haihdutetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 370 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 200 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 158 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, ja 35 g tuotetta, joka saadaan polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (polyisobutenyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa 950) reagoidessa kaupallisesti saatavissa olevan polyamiinipohjatuotteen kanssa, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti samalla sekoittaen. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 305 g tuotetta, joka on tummanvihreän öljyn muodossa ja sisältää 2,24 paino-% kuparia.

Esimerkki 28

254 g p-polyisobutenyyli-o-aminofenolia (polyisobutenyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa 940), 10,6 g bentsaldehydia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 1,8 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seokseen lisätään 4,2 g kuparikarbonaattia ja 5 ml 30-%:ista ammoniumhydroksidiliuosta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 1 tunti. Jäähdyttimeen kerääntyy 5 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 260 g tuotetta, joka on ruskean öljyn muodossa ja sisältää 0,22 paino-% kuparia.

Esimerkki 29

Osa A: 69 g yhdistettä $NH_2OH \cdot HCl$ ja 300 ml metanolia sekoitetaan keskenään. $NH_2OH \cdot HCl$-metanoliseokseen lisä-

tään pisaroittain 2 tunnin aikana natriumhydroksidi-metanoliliuos pitäen seoksen lämpötila samalla arvon 15 °C alapuolella. Seokseen lisätään pisaroittain 0,5 tunnin aikana 269 g metyylioleaattia pitäen seoksen lämpötila samalla arvon 15 °C alapuolella. Seos lämmitetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 3 - 5 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 210 g tuotetta.

Osa B: 81 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 79 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, ja 40 g SC-100 -liuotinta sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen, jolloin saadaan 175 g tuotetta, joka on vihreän geelin muodossa ja sisältää 1,93 paino-% kuparia.

Esimerkki 30

Osa A: 795 g propeenitetrameerifenolia ja 99 g paraformaldehydia sekoitetaan tolueenin kanssa pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seokseen lisätään 109 g butyyliamiinia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 60 g vettä. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 938 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 188 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 11 g kuparikarbonaattia ja 150 ml tolueenia sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan lämpötilaan 50 °C pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seokseen lisätään 10 ml ammoniumhydroksidin 30-%:ista vesiliuosta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 12 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 155 g

tuotetta, joka on tumman ruskeanvihreän viskoosin öljyn muodossa ja sisältää 3,98 paino-% kuparia.

Esimerkki 31

Osa A: 1143 g propeenitetrameerifenolia ja 482 g etikkahappoanhydridiä sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 5 tuntia. Seoksesta poistetaan haihtuvat aineosat pitämällä sitä 1,5 tuntia alipaineessa (1,3 kPa, abs.) lämpötilassa 125 °C, jolloin saadaan 1319 g tuotetta, joka on ruskean nesteen muodossa.

Osa B: 44,7 g $AlCl_3$:a ja 200 g mineraalitärpättiä sekoitetaan keskenään huoneenlämpötilassa typpivaipan alla. Lisätään 0,5 tunnin aikana 154 g osasta A peräisin olevaa tuotetta. Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 37 °C. Seos kuumennetaan sitten lämpötilaan 142 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 25 tuntia. Seos jäähdytetään lämpötilaan 80 °C ja siihen lisätään 50 g vettä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 110 - 115 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1,25 tuntia, jonka jälkeen se jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seos pestään vettä, mineraalitärpättiä ja isopropyylialkoholia käyttäen. Seoksesta poistetaan haihtuvat aineosat kuumentamalla se lämpötilaan 147 °C absoluuttisessa paineessa 0,9 kPa. Seos suodatetaan piimaata käyttäen, jolloin saadaan 121 g tuotetta, joka on kirkkaan tummanpunaisen nesteen muodossa.

Osa C: 17,7 g natriumhydroksidia liuotetaan 108,8 g:aan vettä. 40 g osasta B peräisin olevaa tuotetta, 32 ml n-butyylialkoholia ja 27,7 g yhdistettä $(HONH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ sekoitetaan keskenään huoneenlämpötilassa. Seokseen lisätään natriumhydroksidiliuos, ja seos lämmitetään lämpötilaan 35 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typpivaipan alla 5 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa yön yli. Seos lämmitetään lämpötilaan 35 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti. Lisätään 0,05 tunnin aikana 26,55 g etikkahappoa.

Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 40 °C. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan samalla sekoittaen. Lisätään 100 ml tolueenia. Seos pestään kolmesti käyttäen kussakin pesussa 100 ml vettä. Seos laitetaan pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, sitä sekoitetaan ja se kuumennetaan typpivaipan alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa veden poistamiseksi. Seos jäähdytetään ja suodatetaan. Suodoksesta poistetaan haihtuvat aineosat, jolloin saadaan 41 g tuotetta, joka on kirkkaan tummanpunaisen nesteen muodossa.

Osa D: 4,62 g kuparikarbonaattia ja 50 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. 38 g osasta C peräisin olevaa tuotetta ja 90 g tolueenia sekoitetaan keskenään ja lisätään 0,2 tunnin aikana kuparikarbonaatti-tolueeniseokseen samalla sekoittaen ja pitäen seoksen lämpötila samana kuin huoneenlämpötila. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 1 tunti. Seokseen lisätään 4,5 g ammoniumhydroksidia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa, kunnes jäähdyttimeen on kerääntynyt 4,6 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 42 g tuotetta, joka on tummanruskean viskoosin nesteen muodossa ja sisältää 6,04 paino-% kuparia.

Esimerkki 32

Osa A: Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 842 g propeenitetrameerifenolia ja 300 ml tolueenia. Seokseen lisätään 96 g etyleenidiamiinia samalla sekoittaen ja puhaltaen seoksen läpi typpeä nopeudella 28 dm^3/h (NTP). Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 40 °C. Seokseen lisätään 96,4 g paraformaldehydia. Seos lämmitetään lämpötilaan 110 - 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 4 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy

56 - 57,6 g vettä. Seoksesta poistetaan tolueeni pitämällä seosta 1 tunti lämpötilassa 90 - 110 °C ja absoluuttisessa paineessa 1,3 kPa, jolloin saadaan 960 g tuotetta, joka on meripihkanvärisen viskoosin nesteen muodossa.

Osa B: 121 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 130,52 g tolueenia ja 13,56 g kuparikarbonaattia, joka sisältää 56,2 paino-% kuparia, sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 50 °C ja siihen lisätään 0,25 minuutin aikana 39,3 g ammoniumhydroksidin väkevää vesiliuosta. Seosta pidetään vielä 0,25 minuuttia lämpötilassa 50 °C. Seoksen lämpötila nostetaan 1,5 tunnin aikana arvoon 120 °C puhaltaen seoksen läpi samalla typpeä nopeudella 28 dm^3/h (NTP). Seoksen lämpötila pidetään sitten 2 tuntia arvossa 120 °C. Jäähdyttimeen kerääntyy 28,9 g vettä. Seosta pidetään sitten 2 tuntia lämpötilassa 120 °C. Seos kuumennetaan lämpötilaan 155 °C, jolloin jäähdyttimeen kerääntyy tolueenia, ja jäähdytetään sitten lämpötilaan 100 °C. Seokseen lisätään 24,35 g dekyylialkoholia, ja seosta pidetään 0,25 minuuttia lämpötilassa 100 °C samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 100 °C, jolloin saadaan 116,9 g tuotetta, joka sisältää 5,14 paino-% kuparia.

Esimerkki 33

Osa A: Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 175 g Duomeen O:ta (Armakin tuote, joka on identifioitu N-oleyyli-1,3-diaminopropaaniksi). Lisätään 36,5 g dietyylioksalaattia, ja seos kuumenee lämmön kehittymisen johdosta lämpötilaan 69 °C. Seos kuumennetaan lämpötilaan 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 17,9 g etanolia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, jolloin saadaan 190,8 g tuotetta, joka on valkean kiinteän aineen muodossa.

Osa B: 177,9 g osasta A peräisin olevaa tuotetta kuumennetaan lämpötilaan 80 °C pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seokseen lisätään 70 g tolueenia ja

21,7 g kuparikarbonaattia, joka sisältää 56,2 paino-% kuparia. Seokseen lisätään pisaroittain 0,1 tunnin aikana 28,2 g ammoniumhydroksidin väkevää vesiliuosta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seoksen läpi puhalletaan 0,5 tunnin ajan typpeä nopeudella 14 dm^3/h (NTP). Seokseen lisätään 27 g dekyylialkoholia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 100 °C ja suodatetaan, jolloin saadaan 286,5 g tuotetta, joka on 3,34 paino-% kuparia sisältävän sinisen geelin muodossa.

Esimerkki 34

Osa A: Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 195 g salisyylialdehydia, 528 g Duomeen O:ta ja 300 ml tolueenia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia puhaltaen sen läpi samalla typpeä. Jäähdyttimeen kerääntyy 30 g vettä. Seos jäähdytetään lämpötilaan 60 °C. Seokseen lisätään 59 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 15 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Liuotin poistetaan seoksesta kuumentamalla seos 3 tunniksi lämpötilaan 120 °C absoluuttisessa paineessa 1,3 kPa. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 120 °C, jolloin saadaan 697 g tuotetta, joka sisältää 3,6 paino-% kuparia.

Esimerkki 35

Osa A: 304 g p-heptyylifenolia, 525 g Duomeen T:tä, 50 g paraformaldehydia ja 350 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 35 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin

saadaan 729 g tuotetta, joka on vaaleanruskean öljyn muodossa.

Osa B: 112 g tämän esimerkin 35 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 24 g esimerkin 30 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 23 g 30% Cu Cem-All -tuotetta ja 40 g SC-100-liuotinta kuumennetaan lämpötilaan 80 °C samalla sekoittaen ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typpivaipan alla 2 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 185 g tuotetta, joka on 3,5 paino-% kuparia sisältävän ruskean öljyn muodossa.

Esimerkki 36

25 g esimerkin 30 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 112 g esimerkin 35 osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 79 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C samalla sekoittaen ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typpivaipan alla 2 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 200 g tuotetta, joka on 2,55 paino-% kuparia sisältävän tummanvihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 37

Osa A: 262 g dodekyylimeripihkahappoanhydridiä ja 150 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, ja kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C. 60 g etyleenidiamiinia sekoitetaan tolueenin (50 ml) kanssa. Etyleenidiamiini-tolueeniseos lisätään 0,5 - 1 tunnin aikana dodekyylimeripihkahappoanhydridi-tolueeniseokseen. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 1 tunti. Liuotin poistetaan seoksesta kuumentamalla seos lämpötilaan 130 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seokseen lisätään 100 N -mineraaliöljyä samalla sekoittaen, jolloin saadaan 350 g tuotetta, joka vaaleanoranssin öljyn muodossa.

Osa B: 186 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 118 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia,

sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C samalla sekoittaen ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia, jolloin saadaan 300 g tuotetta, joka on 3,27 paino-% kuparia sisältävän sinisen öljyn muodossa.

Esimerkki 38

Osa A: 530 g propeenitetrameerifenolia, 66 g paraformaldehydia, 61 g etanoliamiinia ja 350 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 41 g vettä. Liuotin haihdutetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 600 g tuotetta, joka on viskoosin öljyn muodossa.

Osa B: 131 g dodekyylimeripihkahappoanhydridiä ja 100 ml tolueenia sekoitetaan keskenään. Seos kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C ja siihen lisätään 0,5 tunnin aikana 15 g etyleenidiamiinia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 100 - 110 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti samalla sekoittaen. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seokseen lisätään 118 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, ja 31 g tämän esimerkin 38 osasta A peräisin olevaa tuotetta samalla sekoittaen. Seos kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen, jolloin saadaan 290 g tuotetta, joka sisältää 3,16 paino-% kuparia.

Esimerkki 39

Osa A: 203 g p-heptyylifenolia, 350 g Duomeen O:ta, 33 g paraformaldehydia ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa 3 tunniksi. Jäähdyttimeen kerääntyy 21 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan

läpi, jolloin saadaan 558 g tuotetta, joka on vaaleankeltaisen öljyn muodossa.

Osa B: 56,5 g tämän esimerkin 39 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 61,6 g esimerkin 38 osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 78,8 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 170 g tuotetta, joka on 2,99 paino-% kuparia sisältävän tumman öljyn muodossa.

Esimerkki 40

Osa A: 175 g Duomeen O:ta ja 76 g hiilidisulfidia sekoitetaan tolueenin (150 ml) ja isopropyylialkoholin (100 ml) kanssa lämpötilassa, joka on alle 15 °C. Seokseen lisätään 53 g 2,4-disyaanibut-1-eenia. Seos lämmitetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 1 tunti. Sen jälkeen seos kuumennetaan lämpötilaan 40 - 50 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 245 g tuotetta, joka on tummanoranssin öljyn muodossa.

Osa B: 133 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 157 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 266 g tuotetta, joka on 3,5 paino-% kuparia sisältävän tumman öljyn muodossa.

Esimerkki 41

200 g esimerkin 6 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 36 g kuparikarbonaattia ja 250 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 60 °C ja siihen lisätään 38 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta. Seoksen läpi puhalletaan 2 tunnin ajan typpeä nopeudella 80 dm^3/h (NTP).

Seos kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C. Jäähdyttimeen kerääntyy 25 g vettä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 0,5 tuntia. Tolueeni poistetaan seoksesta kuumentamalla seos lämpötilaan 120 °C absoluuttisessa paineessa 2,7 kPa. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 150 g tuotetta, joka on 0,77 paino-% kuparia sisältävän ruskehtavan öljyn muodossa.

Esimerkki 42

37 g glysidolia, 76 g hiilidisulfidia ja 100 ml tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Pulloa pidetään jäähauteessa lämpötilan 15 °C alapuolella. Lisätään 100 ml isopropyylialkoholia. Lisätään pisaroittain 1 tunnin aikana 175 g Duomeen O:ta. Seosta sekoitetaan huoneenlämpötilassa 1 tunti. Seos kuumennetaan lämpötilaan 40 - 50 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Liuotin poistetaan alipainetta käyttäen. Seokseen lisätään 393 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia samalla sekoittaen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 630 g tuotetta, joka on 4,88 paino-% kuparia sisältävän öljyn muodossa.

Esimerkki 43

103 g o-nitrofenolia ja 33 g paraformaldehydia sekoitetaan tolueenissa pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Lisätään 0,5 tunnin aikana 262 g Duomeen O:ta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 2 - 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 15 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Lisätään 33 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia veden poistamiseksi. Seoksesta poistetaan 25 ml haihtuvia aineosia alipainehaihdutusta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin

saadaan 380 g tuotetta, joka on 4,14 paino-% kuparia sisältävän vihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 44

Osa A: 108 g fenyylihydratsiinia ja 200 ml etanolia sekoitetaan keskenään huoneenlämpötilassa. Seokseen lisätään pisaroittain 128 g 2-etyyliheksanaalia samalla sekoittaen. Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 25 °C. Seosta sekoitetaan 0,5 tuntia ja se jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Lisätään lisää etanolia, kunnes saadaan kirkas keltainen liuos.

Osa B: 130 g dodekyylianiliinia ja 300 ml etanolia sekoitetaan keskenään huoneenlämpötilassa. Seos jäähdytetään lämpötilaan 0 °C. Seokseen lisätään 60 g väkevää (38-painoprosenttista) suolahappoa ja seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 22 °C. Seos jäähdytetään lämpötilaan 0 °C. 40 g $NaNO_2$:ä liuotetaan 100 ml:aan vettä. Tulokseksi saatava $NaNO_2$-liuos lisätään pisaroittain 0,75 tunnin aikana seokseen pitäen seoksen lämpötila samalla arvon 5 °C alapuolella. Seokseen lisätään 100 ml tekstiilispriitä (matalalla kiehuva hiilivetyliuotin) $NaNO_2$:n liukenemisen helpottamiseksi.

Osa C: 300 g NaOH:n väkevää (50-painoprosenttista) vesiliuosta sekoitetaan 1000 ml:aan etanolia liuoksen muodostamiseksi. NaOH-etanoliliuokseen lisätään samanaikaisesti 109 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 136 g osasta B peräisin olevaa tuotetta samalla sekoittaen. Tulokseksi saatavaa seosta pidetään huoneenlämpötilassa yön yli. Seokseen lisätään 500 ml heksaania ja 500 ml vettä sillä seurauksella, että muodostuu vesikerros ja orgaaninen kerros. Orgaaninen kerros erotetaan vesikerroksesta, pestään kolmesti vedellä, kuivataan, suodatetaan ja haihdutetaan, jolloin saadaan 60 g tuotetta.

Osa D: 48,8 g osasta C peräisin olevaa tuotetta liuotetaan asetoniin (50 ml) ja kuumennetaan lämpötilaan 50 °C ensimmäisen liuoksen muodostamiseksi. 10 g kupari-

(II)asetaattia liuotetaan veden (150 ml) ja metanolin (50 ml) seokseen toisen liuoksen muodostamiseksi. Toinen liuos kuumennetaan lämpötilaan 50 °C. Ensimmäinen liuos sekoitetaan toisen liuoksen kanssa kolmannen liuoksen muodostamiseksi. Kolmanteen liuokseen lisätään 100 ml vettä ja 100 ml bensiinijaetta sillä seurauksella, että muodostuu vesikerros ja orgaaninen kerros. Orgaaninen kerros erotetaan vesikerroksesta. Erotettuun orgaaniseen kerrokseen lisätään 100 ml vettä ja 100 ml bensiinijaetta sillä seurauksella, että muodostuu vesikerros ja orgaaninen kerros. Orgaaninen kerros erotetaan vesikerroksesta. Erotettu orgaaninen kerros kuivataan, suodatetaan ja haihdutetaan, jolloin saadaan 44 g tuotetta, joka sisältää 2,21 paino-% kuparia.

Esimerkki 45

63 g esimerkin 30 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 56,5 g esimerkin 39 osasta A peräisin olevaa tuoteta ja 78,7 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C samalla sekoittaen ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 180 g tuotetta, joka on 3,2 paino-% kuparia sisältävän vihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 46

Osa A: 265 g propeenitetrameerifenolia, 350 g Duomeen O:ta, 33 g paraformaldehydia ja 200 ml tolueenia sekoitetaan keskenään pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seosta kuumennetaan palautusjäähdytysolosuhteissa 3 - 4 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 22 g vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 628 g tuotetta, joka on öljyn muodossa.

Osa B: 63 g tämän esimerkin 46 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 63 g esimerkin 30 osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 78,7 g kuparinaftenaattia, joka sisältää

8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään, kuumennetaan lämpötilaan 70 - 80 °C samalla sekoittaen ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 195 g tuotetta, joka on 2,98 paino-% kuparia sisältävän tummanvihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 47

144 g etyleenipolyamiinin ja polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (polybutenyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa 950) boratoitua reaktiotuotetta ja 196 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, sekoitetaan keskenään tolueenissa (250 ml), kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typpivaipan alla 1 tunti. Seoksesta poistetaan haihtuvat aineosat alipainetta käyttäen ja se suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 305 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 48

Osa A: 561 g tuotetta, joka saadaan polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (polyisobutenyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa 950) reagoidessa kaupallisesti saatavissa olevan polyamiinipohjatuotteen kanssa, ja 500 ml tolueenia sekoitetaan keskenään. Lisätään 93 g H_3BO_3:a. Seos kuumennetaan sekoittaen lämpötilaan 60 °C pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa, kunnes jäähdyttimeen on kerääntynyt 30 g vettä. Seoksen lämpötila säädetään arvoon 200 °C ja jäähdyttimeen kerääntyy 5 g lisää vettä. Liuotin poistetaan seoksesta alipainetta käyttäen. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 722 g tuotetta, joka on ruskean öljyn muodossa.

Osa B: 152 g osasta A peräisin olevaa tuotetta ja 158 g kuparinaftenaattia, joka sisältää 8 paino-% kuparia, kuumennetaan lämpötilaan 80 - 90 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa typen alla 2 - 3 tuntia samalla sekoittaen.

Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 320 g tuotetta, joka on vihreän öljyn muodossa.

Esimerkki 49

110 g salisyylialdehydia, 297 g Duomeen T:tä ja 400 ml ksyleeniä sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 4 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 18,5 g vettä. Seos jäähdytetään lämpötilaan 60 °C. Seokseen lisätään 149 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 8 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 16,5 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seos suodatetaan ja siitä poistetaan sitten haihtuvat aineosat kuumentamalla seos 3 tunniksi lämpötilaan 130 °C absoluuttisessa paineessa 4,0 kPa. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 130 °C, jolloin saadaan 393 g tuotetta, joka sisältää 7,56 paino-% kuparia.

Esimerkki 50

130,28 g 2-hydroksiasetofenonia, 315,72 g Duomeen T:tä ja 400 ml ksyleeniä sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa samalla sekoittaen ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 16,2 g vettä. Lisätään 74,25 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 13,6 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seokseen lisätään 500 ml tolueenia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, jolloin saadaan 345,7 g tuotetta, joka sisältää 6,154 paino-% kuparia.

Esimerkki 51

122 g salisyylialdehydia, 265 g Duomeen C:tä ja 120 ml ksyleeniä sekoitetaan pullossa, joka on varustettu

vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 17 g vettä. Seos jäähdytetään lämpötilaan 60 °C. Seokseen lisätään 608 g kuparikarbonaattia. Seos kuumennetaan typen alla palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 6 tuntia. Jäähdyttimeen kerääntyy 13 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seos suodatetaan ja sen jälkeen siitä poistetaan haihtuvat aineosat. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 80 °C, jolloin saadaan 384 g tuotetta, joka sisältää 5,80 paino-% kuparia.

Esimerkki 52

Osa A: 132,8 g propeenitetrameerifenolia, 53,3 g yhdistettä $(NH_2OH)_2H_3SO_4$ ja 98,8 g tolueenia sekoitetaan keskenään. Seokseen lisätään 52 g NaOH:n väkevää vesiliuosta (50 paino-% vettä). Seos lämpenee eksotermin vaikutuksesta lämpötilaan 40 °C ja muodostuu valkeata kiintoainetta sisältävä vesikerros. Seosta sekoitetaan 10 minuuttia. Vesikerros erotetaan seoksesta. Jäljelle jäävä orgaaninen kerros lisätään pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä ja jossa se kuumennetaan lämpötilaan 70 °C samalla sekoittaen. Orgaaniseen kerrokseen lisätään 17,45 g paraformaldehydia, ja orgaaninen kerros kuumenee lämmön kehittymisen johdosta lämpötilaan 87 °C. Tämä seos kuumennetaan sitten tunnin aikana lämpötilaan 100 °C. Seos kuumennetaan sitten palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa, kunnes jäähdyttimeen on kerääntynyt 14,8 g vettä. Syntyy 211,72 g tuotetta. Tuote on punaisen nesteen muodossa.

Osa B: 211,72 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 19,21 g kuparikarbonaattia, joka sisältää 56,2 paino-% kuparia, ja 78 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 50 °C. Seokseen lisätään pisaroittain 48,2 g ammo-

niumhydroksidin väkevää vesiliuosta. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa 70 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa puhaltaen seoksen läpi samalla typpeä nopeudella 14 dm^3/h (NTP), kunnes jäähdyttimeen on kerääntynyt 38,2 g NH_4OH:a ja 86,27 g orgaanista ainetta. Seokseen lisätään 68,8 g iso-oktanolia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 150 °C ja jäähdytetään sitten lämpötilaan 90 °C. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 195,3 g tuotetta, joka on tummanruskean öljyn muodossa ja sisältää 1,64 paino-% kuparia.

Esimerkki 53

Pulloon, joka on varustettu vesijäähdyttimellä, lisätään 150 g salisyylialdehydia, 322 g Armeen OL:ää ja 500 ml tolueenia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa (maksimilämpötila 125 °C) 4 tuntia puhaltaen seoksen läpi samalla typpeä. Jäähdyttimeen kerääntyy 22 g vettä. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seokseen lisätään 98 g kupariasetaattia. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa 125 °C ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 7 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Seoksesta poistetaan haihtuvat aineosat kuumentamalla se 3 tunniksi lämpötilaan 115 °C absoluuttisessa paineessa 3,3 kPa. Seos suodatetaan piimaan läpi lämpötilassa 90 - 95 °C, jolloin saadaan 469 g tuotetta, joka sisältää 6,30 paino-% kuparia.

Esimerkki 54

Osa A: 212,5 g propeenitetrameerifenolia, 24 g etyleenidiamiinia ja 108 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 70 °C ja siihen lisätään 27,4 g paraformaldehydia. Seos kuumenee lämmön kehittymisen johdosta lämpötilaan 95 °C. Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3,5 tuntia. Seoksen läpi puhalletaan lämpötilassa 136 °C 0,5 tun-

nin ajan typpeä nopeudella 14 dm^3/h (NTP). Jäähdyttimeen kerääntyy 16,8 g vettä, jolloin saadaan 326,4 g tuotetta. Tuote on punaoranssin nesteen muodossa.

Osa B: 256 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 23,07 g kuparikarbonaattia, joka sisältää 56,2 paino-% kuparia, ja 69,2 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 50 °C ja siihen lisätään pisaroittain 15 minuutin aikana 29,6 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta. Seoksen läpi puhalletaan ilmaa nopeudella 14 dm^3/h (NTP). Seos kuumennetaan lämpötilaan 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 3 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, kuumennetaan sitten lämpötilaan 120 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 2 tuntia. Seoksesta haihdutetaan 50 ml tolueenia. Lisätään 74,8 g SC-100 -liuotinta. Lisätään 60,3 g dekyylialkoholia. Seos kuumennetaan lämpötilaan 150 °C ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 4 tuntia. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 287,9 g tuotetta, joka sisältää 3,47 paino-% kuparia.

Esimerkki 55

Osa A: 212,5 g propeenitetrameerifenolia ja 60 g t-butyyliamiinia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos kuumennetaan lämpötilaan 70 °C ja siihen lisätään 27,8 g paraformaldehydia. Seos alkaa vaahdota ja lisätään vaahdonerotin. Vaahdonerottimeen kerääntyy 150 ml vaahtoa. Yli vaahdonnut aine lisätään takaisin pulloon. Seoksen läpi puhalletaan typpeä nopeudella 70 dm^3/h (NTP); loppulämpötila on 140 °C. Jäähdyttimeen kerääntyy 14,8 g vettä. Seoksesta haihdutetaan 104,2 g tolueenia, jolloin saadaan 339 g tuotetta, joka on kullankeltaisen nesteen muodossa.

Osa B: 169,5 g osasta A peräisin olevaa tuotetta, 15,03 g kuparikarbonaattia, joka sisältää 56,2 paino-% kuparia, 34,5 g iso-oktanolia ja 67,8 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seos

kuumennetaan lämpötilaan 50 °C ja siihen lisätään pisaroittain 15 minuutin aikana 36,6 g ammoniumhydroksidin vesiliuosta (29 paino-% ammoniakkia). Seoksen läpi puhalletaan ilmaa nopeudella 14 dm^3/h (NTP) ja se kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa 120 °C. Seos pidetään lämpötilassa 2 tuntia ja jäähdytetään sitten huoneenlämpötilaan. Sen jälkeen seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 7 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 3 vuorokautta. Seos kuumennetaan lämpötilaan 150 °C. Saadaan poistetuksi 31,4 g vettä. Seos jäähdytetään lämpötilaan 80 °C ja lisätään 57,5 g SC-100--liuotinta. Seos suodatetaan piimaan läpi, jolloin saadaan 215 g tuotetta, joka sisältää 2,88 paino-% kuparia.

Esimerkki 56

169,5 g esimerkin 55 osasta A peräisin olevaa tuotetta, 26,61 g kupariasetaattia ja 103,4 g tolueenia sekoitetaan pullossa, joka on varustettu vesijäähdyttimellä. Seoksen läpi puhalletaan ilmaa nopeudella 14 dm^3/h (NTP). Seos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaansa 120 °C ja pidetään palautusjäähdytysolosuhteissa 3 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, kuumennetaan sitten palautusjäähdytyslämpötilaansa ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 7 tuntia. Seos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja pidetään kyseisessä lämpötilassa 3 vuorokautta. Seos kuumennetaan lämpötilaan 145 °C, jolloin jäähdyttimeen kerääntyy 9,35 g etikkahapon ja veden seosta. Seokseen lisätään 57,5 g SC-100 -liuotinta, 34,5 g iso-oktanolia ja 5 g piimaata. Seos suodatetaan, jolloin saadaan 237,5 g tuotetta, joka sisältää 1,20 paino-% kuparia.

(B) Hapettumisenestoaineet

Hapettumisenestoaine B voi olla mikä tahansa sellainen hapettumisenestoaine, joka stabiloi organometallisen kompleksin A dieselöljyssä. Mainittuihin hapettumisen-

estoaineisiin kuuluvat alalla tunnetut estyneet fenoliantioksidantit sekä amiiniantioksidantit. Esimerkkejä niistä ovat 2,6-di-t-butyyli-4-metyylifenoli, 4,4'-metyleenibis-(2,6-di-t-butyylifenoli), 4,4'-tiobis(2-metyyli-6-t-butyylifenoli), N-fenyyli-α-naftyyliamiini, N-fenyyli-ß-naftyyliamiini, tetrametyylidiaminodifenyylimetaani, antraniilihappo ja fenotiatsiini sekä niiden alkyloidut johdannaiset.

Yhden ryhmän käyttökelpoisia hapettumisenestoaineita muodostavat metallindeaktivointiaineet. Esimerkkejä niistä ovat etyleenidiamiinitetraetikkahapon johdannaiset ja N,N-disalisylideeni-1,2-propaanidiamiini. Muita sellaisia ovat lesitiini, heterosyklisten yhdisteiden johdannaiset, kuten esimerkiksi tiadiatsolin, imidatsolin ja pyratsolin johdannaiset, sekä sitruuna- ja glukonihappojohdannaiset.

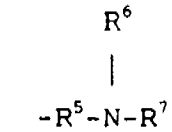
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaineena on yksi tai useampi niistä hydroksiaromaattisista oksiimeista tai yksi tai useampi niistä Schiff-emäksistä, joita on kuvattu edellä käyttökelpoisina aineosana i keksinnön mukaisten organometallisten kompleksien A valmistuksessa.

Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LV.



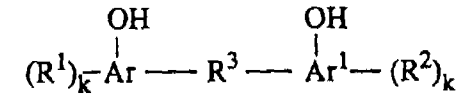
(LV)

Kaavassa LV Ar on aromaattinen ryhmä, joka on edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin noin 10 - 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 14 - 20 hiiliatomia. R^1 voi olla myös ryhmä $-COOR^3$, $-OR^4$ tai



Kukin ryhmistä R^2, R^3, R^4, R^6 ja R^7 on itsenäisesti H, alifaattinen hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia. j on jokin luku nollasta noin neljään, edullisesti nollasta noin kahteen, edullisemmin 1. Esimerkkejä ovat 4-t-butyylikatekoli, 2,6-di-t-butyyli-p-kresoli, 2,6-di-t-butyyli-4-(dimetyyliaminometyyli)fenoli, 2,5-di-t-pentyylihydrokinonija 4-(hydroksimetyyli)-2,6-di-t-butyylifenoli.

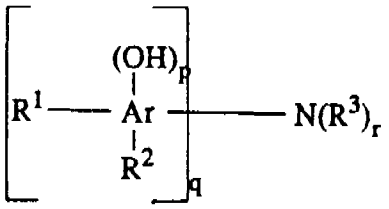
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LVI.



(LVI)

Kaavassa LVI Ar ja Ar^1 ovat aromaattisia ryhmiä, jotka ovat edullisesti bentseeni- tai naftaleeniytimiä, edullisemmin bentseeniytimiä. R^3 on ryhmä $-CH_2-$, -S-, -S-S-, $-CH_2-O-CH_2-$ tai $-CH_2-NR^4-CH_2-$. Kukin R^1, R^2 ja R^4 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Kumpikin k on itsenäisesti jokin luku nollasta noin neljään, edullisesti nollasta noin kahteen, edullisemmin 0 tai 1. Esimerkkejä ovat 2,2^1-metyleenibis(4-metyyli-6-sykloheksyylifenoli) ja 2,2-tiobis(4-metyyli-6-t-butyylifenoli).

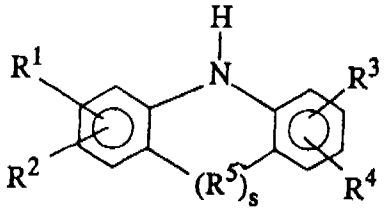
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LVII.



(LVII)

Kaavassa LVII Ar on aromaattinen ryhmä, joka on edullisesti bentseeni- tai naftaleeniydin, edullisemmin bentseeniydin. p on 0 tai 1, q on 1, 2 tai 3 ja r on 3-q. R^1, R^2 ja kukin R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Esimerkkejä ovat 4-dodekyyli-2-aminofenoli, dinonyylidifenyyliamiini ja fenyyli-ß-naftyyliamiini.

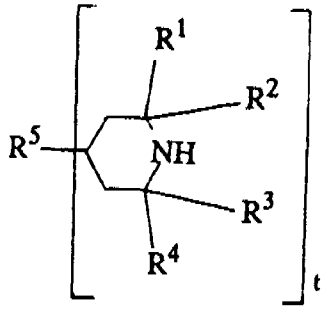
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LVIII.



(LVIII)

Kaavassa LVIII R^5 on ryhmä $-CH_2-$, -S-, $-NR^6-$ tai -O-. Kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^6 on itsenäisesti H, hydroksyyliryhmä, alkoksyyliryhmä tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. s on 0, 1 tai 2, edullisesti 1. Esimerkkejä ovat dioktyylifenotiatsiini ja dinonyylifenoksatsiini.

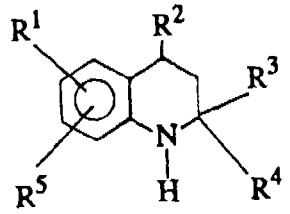
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LIX.



(LIX)

Kaavassa LIX kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3 ja R^4 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. t on 1 tai 2. Kun t on 1, R^5 on H tai alifaattinen tai aromaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 6 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 3 hiiliatomia. Kun t on 2, R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä. Kun t on 2, R^5 voi olla ryhmä $-O_2C-R^6-CO_2-$, jossa R^6 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä. R^5 ja R^6 sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Esimerkkejä ovat 2,6-tetrametyyli-4-oktyylipiperidiini ja bis-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidinyyli)sebasaatti.

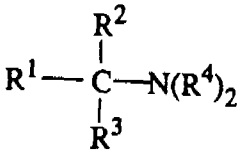
Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LX.



(LX)

Kaavassa LX kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 on itsenäisesti H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Yksi esimerkki on trimetyylidihydrokinoliini.

Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LXI.

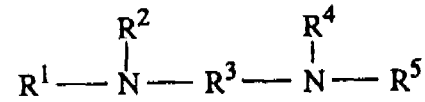


(LXI)

Kaavassa LXI kukin ryhmistä R^1, R^2 ja R^3 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Kumpikin R^4 on itsenäisesti H, hydroksyyliryhmä tai ryhmä $-R^5OH$, $-R^6CN$ tai $-CH(R^7)_2$, joissa kumpikin ryhmistä R^5 ja R^6 on itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä. R^5 ja R^6 sisältävät toisistaan riippumatta edullisesti korkeintaan noin 100 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 50 hiiliatomia, vielä edullisemmin noin 6 - 30 hiiliatomia. Kumpikin R^7 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Esi-

merkkejä ovat dodekyyliamiini ja N-dodekyyli-N-hydroksipropyyliamiini.

Yhdessä suoritusmuodossa hapettumisenestoaine on yhdiste, jota kuvaa kaava LXII.



(LXII)

Kaavassa LXII R^1, R^2, R^4, R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät edullisesti korkeintaan noin 40 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 30 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 20 hiiliatomia, vielä edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. R^3 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, edullisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmä, edullisemmin alkyleeniryhmä, joka sisältää korkeintaan noin 20 hiiliatomia, edullisemmin korkeintaan noin 10 hiiliatomia. Yhdessä suoritusmuodossa R^3 on fenyleeniryhmä, R^2 ja R^4 ovat H-atomeja, R^1 on alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 10 hiiliatomia, edullisesti alkyyli- tai haarautunut alkyyliryhmä, joka sisältää noin 8 hiiliatomia, ja R^5 on fenyyliryhmä. Yhdessä suoritusmuodossa R^3 on fenyleeniryhmä, R^2 ja R^4 ovat H-atomeja ja R^1 ja R^5 ovat itsenäisesti disubstituoituja fenyyliryhmiä, joissa kummassakin fenyyliryhmässä kumpikin substituentti on alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, edullisesti alkyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 12 hiiliatomia, edullisemmin noin 8 hiiliatomia. Esimerkkejä ovat N,N'-bis(dioktyylifenyyli)-p-fenyleenidiamiini ja N-fenyyli-N'-(1-metyyliheptyyli)-p-fenyleenidiamiini.

Dieselöljyt

Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoiset dieselöljyt voivat olla mitä tahansa dieselöljyjä. Yhdessä suoritusmuodossa sellaiset dieselöljyt sisältävät korkeintaan noin 0,1 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 0,05 pai-

no-%, rikkiä normissa ASTM D 2622-87, jonka otsikkona on Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry, määritellyllä testausmenetelmällä määritettynä. Voidaan käyttää mitä tahansa sellaista dieselöljyä, jolla on dieselmoottorikäyttöön soveltuva kiehumislämpötila-alue ja viskositeetti. Sellaisilla polttoaineilla 90 %:n pistettä vastaava tislautumislämpötila on tyypillisesti noin 300 - 390 °C, edullisesti noin 330 - 350 °C. Sellaisten polttoaineiden viskositeetti on tyypillisesti noin 1,3 - 24 cSt lämpötilassa 40 °C. Mainitut dieselöljyt voivat olla millä tahansa laatunumeroista 1-D, 2-D ja 4-D luokiteltuja, jotka luokat määritellään normissa ASTM D 975, jonka otsikkona on Standard Specification for Diesel Fuel Oils. Mainitut dieselöljyt voivat sisältää alkoholeja ja estereitä.

Keksinnön mukaiset dieselöljykoostumukset sisältävät tehoavan määrän yhtä tai useampaa edellä kuvatuista organometallisista komplekseista dieselöljyn palaessa muodostuvien pakokaasun hiukkasmaisten ainesten syttymislämpötilan alentamiseksi. Mainittujen organometallisten kompleksien pitoisuus keksinnön mukaisissa dieselöljyissä ilmaistaan tavallisesti sellaisista komplekseista peräisin olevan metallin lisäyksen tasolla. Mainitut dieselöljyt sisältävät edullisesti noin 1 - 5000 osaa metallia miljoonaa osaa kohden polttoainetta, edullisemmin noin 1 - 500 ppm metallia, vielä edullisemmin noin 1 - 100 ppm metallia.

Maininut dieselöljyt sisältävät myös yhtä tai useampaa edellä kuvattua hapettumisenestoainetta. Yleensä mainitut polttoaineet sisältävät tehoavan määrän hapettumisenestoainetta edellä kuvatun organometallisen kompleksin stabiloimiseksi polttoaineessa, kunnes polttoaine palaa dieselmoottorissa. Tyypillisesti dieselöljy sisältää edullisesti noin 1 - 5000 osaa hapettumisenestoainetta miljoonaa osaa kohden polttoainetta, edullisemmin noin 1 -

500 ppm hapettumisenestoainetta, vielä edullisemmin noin 1 - 100 ppm hapettumisenestoainetta.

Keksinnön mukaiset dieselöljykoostumukset voivat sisältää edellä mainittujen organometallisten kompleksien ja hapettumisenestoaineiden lisäksi muitakin lisäaineita, jotka ovat ammattimiehille tuttuja. Niihin kuuluvat väriaineet, setaanilukua parantavat aineet, ruosteenestoaineet, kuten esimerkiksi alkyloidut meripihkahapot ja -happoanhydridit, bakteriostaattiset aineet, hartsinestoaineet, metallindeaktivointiaineet, emulsionhajotusaineet, sylinterien yläosaa voitelevat aineet ja jäänestoaineet.

Mainittuihin dieselöljykoostumuksiin voidaan yhdistää tuhkatonta dispergointiainetta. Sopivia tuhkattomia dispergoivia aineita ovat yksi- tai moniarvoisten alkoholien ja suurimoolimassaisten, vähintään noin 30 hiiliatomia asyyliryhmässään sisältävien mono- tai polykarboksyylihappoasylointiaineiden esterit. Sellaiset esterit ovat ammattimiehille tuttuja. Tutustukaa esimerkiksi FR-patenttijulkaisuun 1 396 645, GB-patenttijulkaisuihin 981 850, 1 055 337 ja 1 306 529 ja US-patenttijulkaisuihin 3 255 108, 3 311 558, 3 331 776, 3 346 354, 3 522 179, 3 579 450, 3 542 680, 3 381 022, 3 639 242, 3 697 428 ja 3 708 522. Mainitut patenttijulkaisut mainitaan tässä varta vasten viitteinä sopivia estereitä ja menetelmiä niiden valmistamiseksi koskevan sisältönsä osalta. Sellaisia dispergoivia aineita käytettäessä edellä kuvattujen organometallisten kompleksien ja edellä mainitun tuhkattoman dispergointiaineen massasuhde voi olla noin 0,1:1 - 10:1, edullisesti noin 1:1 - 10:1.

Tämän keksinnön mukaiset organometalliset kompleksit voidaan lisätä suoraan polttoaineeseen tai ne voidaan laimentaa jollakin suurin piirtein inertillä, normaalisti nestemäisellä, orgaanisella laimennusaineella, kuten esimerkiksi bensiinijakeella, bentseenillä, tolueenilla, ksyleenillä tai normaalisti nestemäisellä polttoaineella,

lisäainekonsentraatin muodostamiseksi. Samoin edellä kuvatut hapettumisenestoaineet voidaan lisätä suoraan polttoaineeseen tai sisällyttää konsentraattiin. Mainitut konsentraatit sisältävät yleensä noin 1 - 90 paino-% tämän keksinnön mukaisia organometallisia komplekseja. Konsentraatit voivat sisältää myös korkeintaan noin 90 paino-%, yleensä noin 1 - 90 paino-%, yhtä tai useampaa edellä kuvattua hapettumisenestoainetta. Konsentraatit voivat sisältää myös yhtä tai useampaa muuta tavanomaista lisäainetta, joka on alalla tunnettu tai esitetty edellä.

Yhdessä keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa organometallinen kompleksi yhdistetään dieselöljyyn suoraan lisäämällä tai osana edellä kuvattua konsentraattia ja dieselöljyä käytetään sellaisen dieselmoottorin käyttämiseen, joka on varustettu pakokaasujärjestelmään sisällytetyllä hiukkaserottimella. Organometallista kompleksia sisältävä dieselöljy säilytetään polttoainesäiliössä ja siirretään dieselmoottoriin, jossa se palaa, ja organometallinen kompleksi alentaa pakokaasujärjestelmän hiukkaserottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa. Toisessa suoritusmuodossa käytetään edellä esitettyä toimintatapaa, paitsi että organometallinen kompleksi pidetään dieselmoottorikäyttöisessä laitteessa (esim. autossa, bussissa, kuorma-autossa jne.) erillisessä polttoaineen lisäaineen annostelijassa polttoaineesta erillään. Organometallinen kompleksi yhdistetään tai sekoitetaan dieselöljyyn dieselmoottorin käynnin aikana. Tässä jälkimmäisessä suoritusmuodossa polttoaineen lisäaineen annostelijassa säilytettävä organometallinen kompleksi voi muodostaa osan edellä kuvatun tyyppistä polttoaineen lisäainekonsentraattia, joka yhdistetään dieselöljyyn dieselmoottorin käynnin aikana.

Seuraavat konsentraattiformulat esitetään esimerkkien antamiseksi tästä keksinnöstä. Kussakin formulassa käytetään mainittua, jostakin esimerkeistä 1 - 56 peräisin

olevaa kuparikompleksia ja lisäyksen taso on ilmaistu massaosina siihen määrään mainittujen esimerkkien tuotetta perustuen, joka konsentraattiin lisätään. Kukin konsentraatti sisältää myös hapettumisenestoainetta. Hapettumisenestoaineena on 5-dodekyylisalisyylialdoksiimi. Hapettumisenestoaineen lisäyksen taso on ilmaistu massaosina. Kaikissa formuloissa loppuosa on ksyleeniä, jonka määrä on ilmaistu massaosina.

Konsentraatti formula	Kuparikompleksikäsittely Esimerkki	(osaa)	Hapettumisenestoaine (osaa)	Ksyleeni (osaa)
A	1	350	35	385
B	2	409	35	444
C	3	377	35	412
D	4	465	35	500
E	5	435	35	470
F	6	417	35	452
G	7	571	35	606
H	8	521	35	556
I	9	395	35	430
J	10	425	35	460
K	11	455	35	490
L	12	408	35	443
M	13	531	35	566
N	14	549	35	584
O	15	280	35	315
P	16	541	35	576
Q	17	456	35	491
R	18	417	35	452
S	19	427	35	462

	T	20	465	35	500
	U	21	461	35	496
	V	22	645	35	680
	W	23	513	35	548
	X	24	513	35	548
	Y	25	587	35	622
	Z	26	645	35	680
	AA	27	893	35	928
	BB	28	9091	35	9126
	CC	29	1036	35	1071
	DD	30	503	35	538
	EE	31	331	35	366
	FF	32	389	35	424
	GG	33	599	35	634
	HH	34	556	35	591
	II	35	571	35	606
	JJ	36	784	35	819
	KK	37	612	35	647
	LL	38	633	35	668
	MM	39	669	35	704
	NN	40	571	35	606
	OO	41	2597	35	2632
	PP	42	410	35	445
	QQ	43	483	35	518
	RR	44	905	35	940
	SS	45	625	35	660
	TT	46	671	35	706
	UU	47	417	35	452
	VV	48	488	35	523

WW	49	265	35	300
XX	50	325	35	360
YY	51	345	35	380
ZZ	52	1220	35	1255
AAA	53	317	35	352
BBB	54	576	35	611
CCC	55	694	35	729
DDD	56	1667	35	1702

Seuraavat dieselöljyformulat esitetään esimerkkien antamiseksi tästä keksinnöstä. Kussakin seuraavista dieselöljyformuloista käytetään dieselöljylaatua 2-D, joka sisältää 0,05 paino-% rikkiä. Kussakin formulassa käytetään mainittua, jostakin esimerkeistä 1 - 56 peräisin olevaa kuparikompleksia ja lisäyksen taso on ilmaistu miljoonasosina (ppm) siihen määrään mainittujen esimerkkien tuotetta perustuen, joka polttoaineeseen lisätään. Kukin dieselöljyformula sisältää myös hapettumisenestoainetta. Hapettumisenestoaineena on 5-dodekyylisalisyylialdoksiimi. Hapettumisenestoaineen lisäyksen taso on ilmaistu ppm:inä. Kaikissa formuloissa loppuosa on mainittua vähärikkistä dieselöljyä, jonka määrä on ilmaistu massaosina.

Polttoaine-formula	Kuparikompleksikäsittely Esimerkki	(ppm)	Hapettumisenestoaine (ppm)	Dieselöljy (paino-%)
A	1	350	35	99,9615
B	2	409	35	99,9556
C	3	377	35	99,9588
D	4	465	35	99,9500
E	5	435	35	99,9530
F	6	417	35	99,9548
G	7	571	35	99,9394

	H	8	521	35	99,9444
	I	9	395	35	99,9570
	J	10	425	35	99,9540
	K	11	455	35	99,9510
	L	12	408	35	99,9557
	M	13	531	35	99,9434
	N	14	549	35	99,9416
	O	15	280	35	99,9685
	P	16	541	35	99,9424
	Q	17	456	35	99,9509
	R	18	417	35	99,9548
	S	19	427	35	99,9538
	T	20	465	35	99,9500
	U	21	461	35	99,9504
	V	22	645	35	99,9320
	W	23	513	35	99,9452
	X	24	513	35	99,9452
	Y	25	587	35	99,9378
	Z	26	645	35	99,9320
	AA	27	893	35	99,9072
	BB	28	9091	35	99,0874
	CC	29	1036	35	99,8929
	DD	30	503	35	99,9462
	EE	31	331	35	99,9634
	FF	32	389	35	99,9576
	GG	33	599	35	99,9366
	HH	34	556	35	99,9409
	II	35	571	35	99,9394
	JJ	36	784	35	99,9181
	KK	37	612	35	99,9353

LL	38	633	35	99,9332
MM	39	669	35	99,9296
NN	40	571	35	99,9394
OO	41	2597	35	99,7368
PP	42	410	35	99,9555
QQ	43	483	35	99,9482
RR	44	905	35	99,9060
SS	45	625	35	99,9340
TT	46	671	35	99,9294
UU	47	417	35	99,9548
VV	48	488	35	99,9477
WW	49	265	35	99,9700
XX	50	325	35	99,9640
YY	51	345	35	99,9620
ZZ	52	1220	35	99,8745
AAA	53	317	35	99,9648
BBB	54	576	35	99,9389
CCC	55	694	35	99,9271
DDD	56	1667	35	99,8298

Vaikka keksintöä on selitetty sen mukaisia edullisia suoritusmuotoja käsitellen, on huomattava, että erilaiset muunnelmat niistä ovat selviä ammattimiehille heidän luettuaan tämän selityksen. Siksi on ymmärrettävä, että tässä paljastetun keksinnön on tarkoitus kattaa sellaiset muunnelmat, jotka kuuluvat oheisten patenttivaatimusten piiriin.

Patenttivaatimukset:

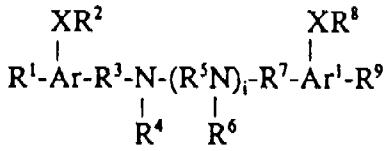
1. Koostumus, joka soveltuu käytettäväksi sellaisessa dieselöljyssä, jota käytetään pakokaasujärjestelmään sisällytettävällä hiukkaserottimella varustetun dieselmoottorin käyttämiseen, ja joka koostumus sisältää
(A) ainakin yhtä organometallista kompleksia, joka saadaan aineosista (i) ja (ii), joista
aineosa (i) sisältää ainakin yhtä orgaanista yhdistettä, joka sisältää hiilivetyketjun ja vähintään kaksi funktionaalista ryhmää, joista kukin voi olla itsenäisesti =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, =NR, =NXR, $=N-R^*-XR$, $-N-(R^*N)_a-R$, $-P(X)XR$,

$-P(X)XR$, $-N=CR_2$, -CN tai -N=NR, joissa

X on O tai S,
R on H tai hydrokarbyyliryhmä,
R^* on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja
a on jokin luku nollasta noin kymmeneen,
ja joka aineosa (i) on muu kuin ß-diketoni ja joista
aineosa (ii) sisältää ainakin yhtä metallireaktanttia, joka kykenee muodostamaan kompleksin aineosan (i) kanssa ja jonka metalli, joka on muu kuin B, Ti, Zr, Mn, Mo tai harvinainen maametalli, kykenee alentamaan mainittuun erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa,
ja joka organometallinen kompleksi (A) on muu kuin kuparidihydrokarbyylitiofosfaatti, kuparidihydrokarbyyliditiofosfaatti, kupariditiokarbamaatti, kuparisulfonaatti, kuparifenaatti tai kupariasetyyliasetonaatti; sekä
(B) ainakin yhtä hapettumisenestoainetta, joka on muu kuin oksiimi tai, kun aineosa (i) aromaattisesta fenolista, aldehydista tai ketonista ja hydroksyyli- tai tioliryhmän

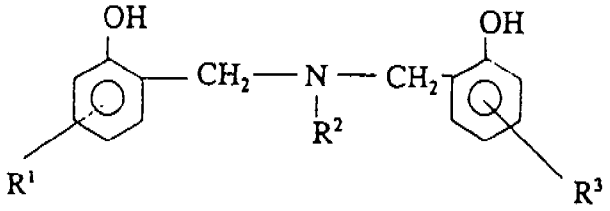
sisältävästä amiinista saatava aromaattinen Mannich-yhdiste, muu kuin Schiff-emäs.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa aineosa (i) on aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (III),



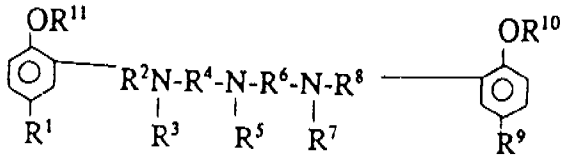
(III)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 ja R^9 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, R^4 voi olla hydroksyylisubstituoitu alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, R^3, R^5 ja R^7 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, X on O tai S ja i on jokin luku nollasta noin 10:een; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (IV),



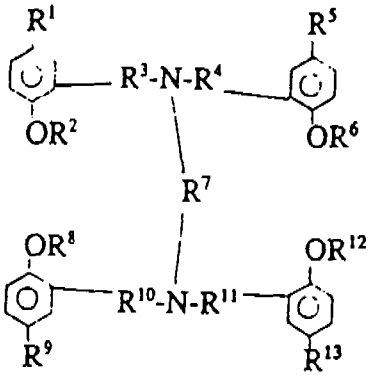
(IV)

jossa kaavassa R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä ja R^2 on hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu hydrokarbyyliryhmä; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (V),



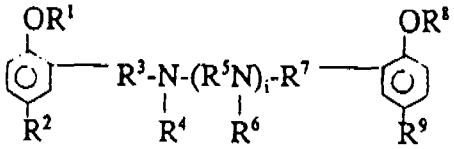
(V)

jossa kaavassa R^1, R^3, R^5, R^7, R^9, R^{10} ja R^{11} ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä ja R^2, R^4, R^6 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (VI),



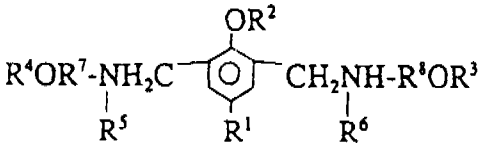
(VI)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{12} ja R^{13} ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä ja R^3, R^4, R^7, R^{10} ja R^{11} ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (VII),



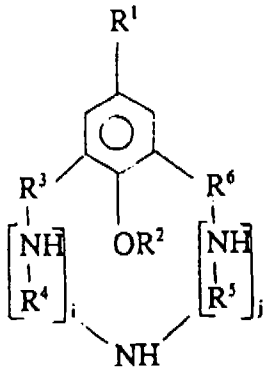
(VII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 ja R^9 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, R^3, R^5 ja R^7 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä ja i on jokin luku nollasta noin 10:een; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (VIII),



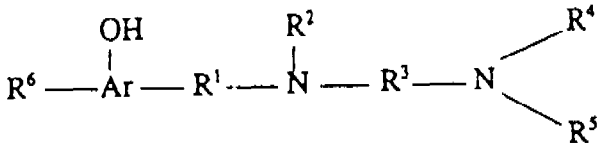
(VIII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (IX),



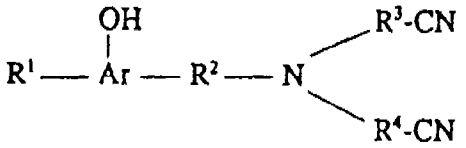
(IX)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti alkyleeni- tai alkylideeniryhmiä ja i ja j ovat itsenäisesti lukuja yhdestä noin kuuteen; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (X),



(X)

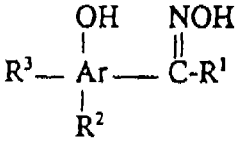
jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä, R^2 on H tai alempi hydrokarbyyliryhmä, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja, alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, hydroksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, aminosubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä tai alkoksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä ja R^6 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä; tai aromaattinen Mannich-yhdiste, jota kuvaa kaava (XI),



(XI)

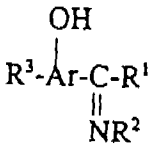
jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, R^1 on H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä ja R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa aineosa (i) on yhdiste, jota kuvaa kaava (XII),



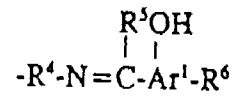
(XII)

jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä ja R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XIV),



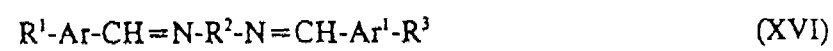
(XIV)

jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^2 on H, hydrokarbyyliryhmä tai ryhmä, jota kuvaa kaava (XV),



(XV)

jossa kaavassa R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja Ar^1 on aromaattinen ryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XVI),



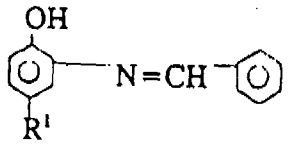
(XVI)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XVII),



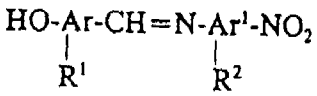
(XVII)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä ja R^1 on hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XVII-1),



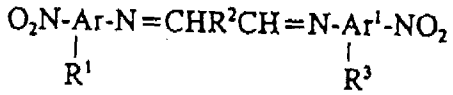
(XVII-1)

jossa kaavassa R^1 on polybutenyyli- tai polyisobutenyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XVIII),



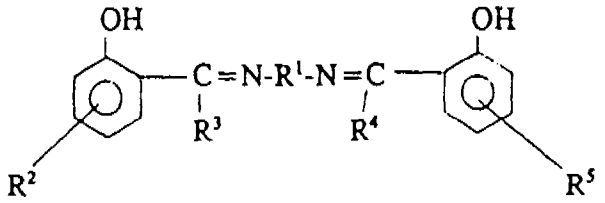
(XVIII)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä ja R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XIX),



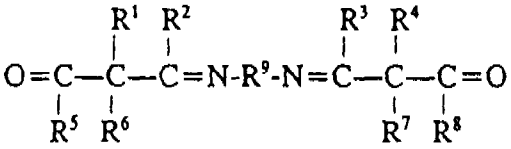
(XIX)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä, R^1 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XX),



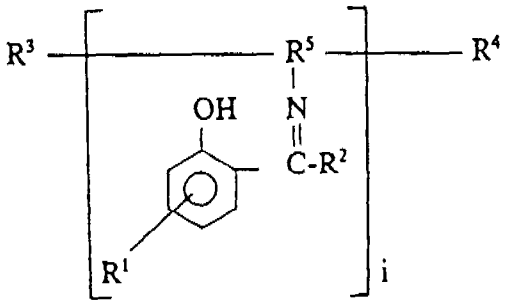
(XX)

jossa kaavassa R^1 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXI),



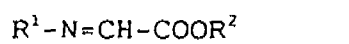
(XXI)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^9 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXII),



(XXII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja i on jokin luku yhdestä noin 1000:een; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXIII),



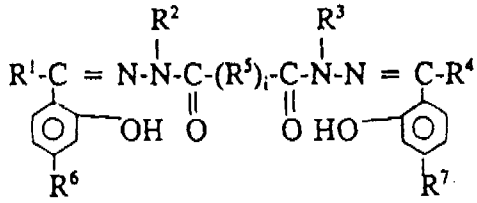
(XXIII)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja hiiliatomien kokonaismäärä ryhmissä

R^1 ja R^2 on vähintään noin 6; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXIV),

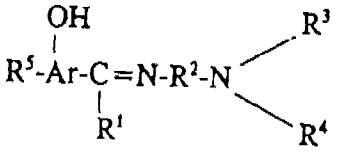
$$R^1\text{-}N{=}CHCH{=}N\text{-}OH \qquad (XXIV)$$

jossa kaavassa R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 200 hiiliatomia; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXV),



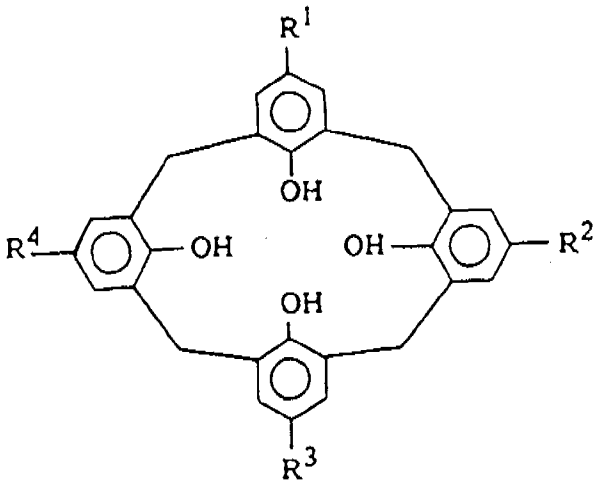
(XXV)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^6 ja R^7 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja i on 0 tai 1; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXVI),



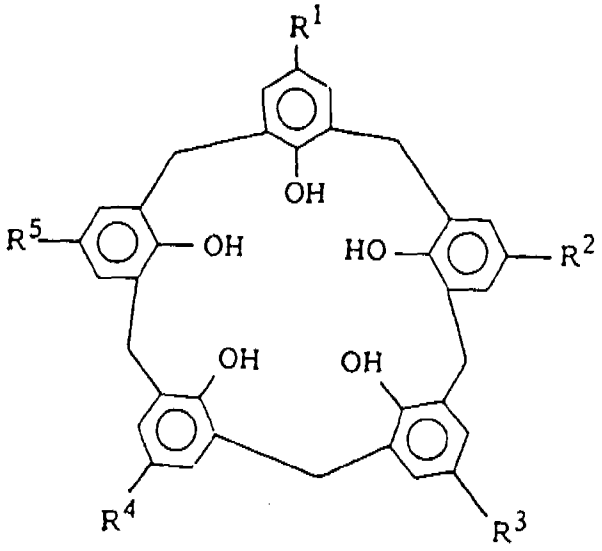
(XXVI)

jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, R^1 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja, alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, hydroksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä, aminosubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä tai alkoksyylisubstituoituja alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXVII),



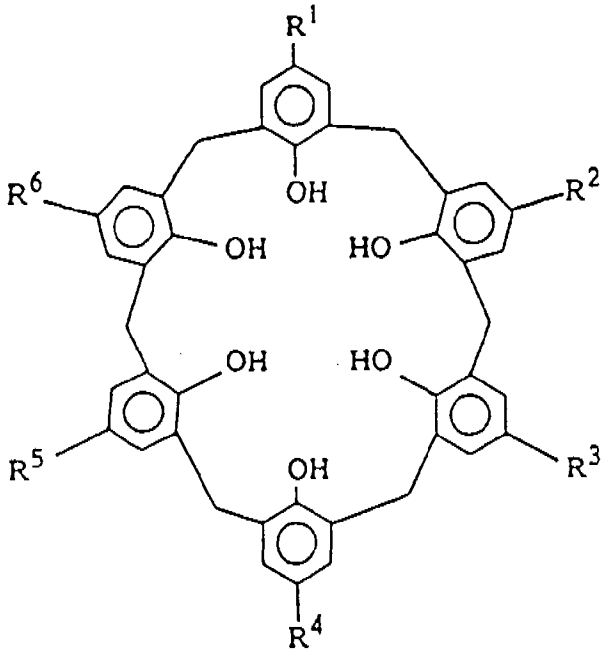
(XXVII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXVIII),



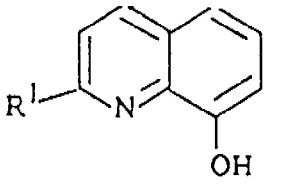
(XXVIII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXIX),

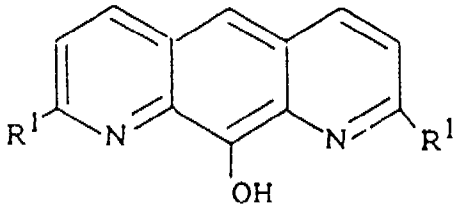


(XXXIX)

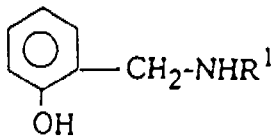
jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yksi tai useampi yhdisteistä, joita kuvaa jokin seuraavista kaavoista:



(XXX-1)



(XXX-2)

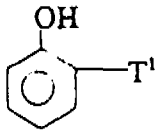


(XXX-3)

joissa kaavoissa (XXX-1), (XXX-2) ja (XXX-3) kukin R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä tai kukin R^1 on ryhmä, jota kuvaa kaava

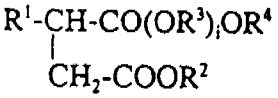
$R^2R^3NR^4$-,

jossa R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXI),



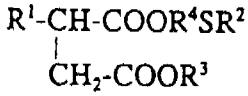
(XXXI)

jossa kaavassa T^1 on ryhmä NR^1_2, SR^1 tai NO_2, joissa R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXII),



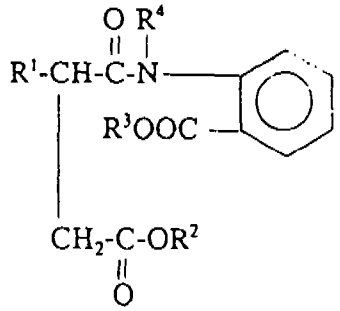
(XXXII)

jossa kaavassa R^1, R^2 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^3 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja i on jokin luku yhdestä noin 10:een; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXIII),



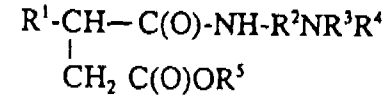
(XXXIII)

jossa kaavassa R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyyliryhmiä ja R^4 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXIV),



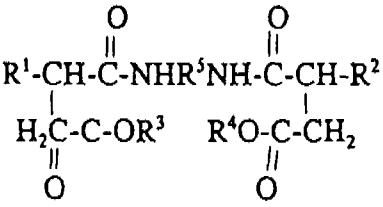
(XXXIV)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXV),



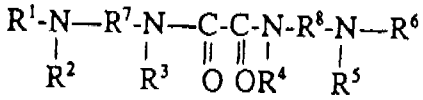
(XXXV)

jossa kaavassa R^1, R^3, R^4 ja R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^2 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXVI),



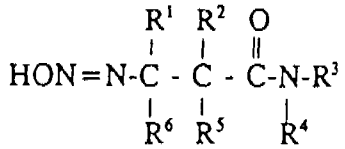
(XXXVI)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXVII),



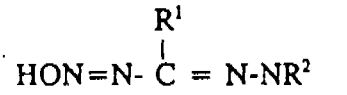
(XXXVII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXVIII),



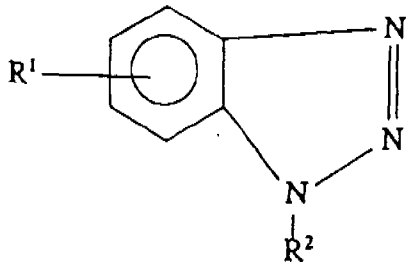
(XXXVIII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ja R^6 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XXXIX),



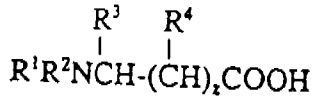
(XXXIX)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä ja hiiliatomien kokonaismäärä ryhmissä R^1 ja R^2 on vähintään noin 6; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XL),



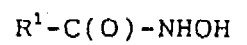
(XL)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLI),



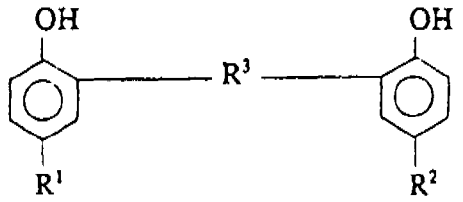
(XLI)

jossa kaavassa R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, R^2 on R^1 tai asyyliryhmä, R^3 ja R^4 ovat kumpikin itsenäisesti H-atomeja tai alempia alkyyliryhmiäja z on 0 tai 1; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLIII),



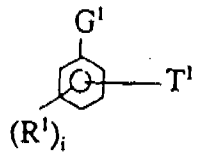
(XLIII)

jossa kaavassa R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää noin 6 - 200 hiiliatomia; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLIV),



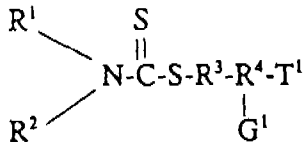
(XLIV)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä ja R^3 on CH_2, S tai CH_2OCH_2; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLV),



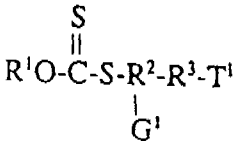
(XLV)

jossa kaavassa R^1 on hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin sataan hiiliatomia, i on 0 - 4, T^1 sijaitsee orto- tai meta-asemassa substituenttiin G^1 nähden ja G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti ryhmiä OH, NH_2, NR_2, COOR, SH tai C(O)H, jossa R on H tai hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLVI),



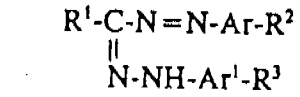
(XLVI)

jossa kaavassa R^1 ja R^2 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä, R^3 ja R^4 ovat alkyleeniryhmiä ja G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti OH- tai CN-ryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLVII),



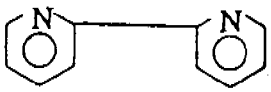
(XLVII)

jossa kaavassa R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä, R^2 ja R^3 ovat alkyleeniryhmiä ja G^1 ja T^1 ovat itsenäisesti OH- tai CN-ryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLVIII),



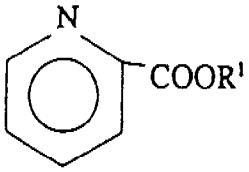
(XLVIII)

jossa kaavassa Ar ja Ar^1 ovat itsenäisesti aromaattisia ryhmiä ja R^1, R^2 ja R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (XLIX),



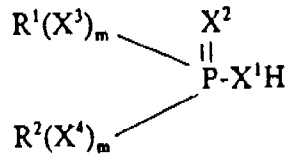
(XLIX)

jossa kaavassa yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista voi olla substituoitu hydrokarbyyliryhmällä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (L),



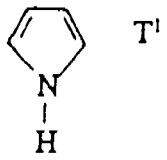
(L)

jossa kaavassa R^1 on H tai hydrokarbyyliryhmä ja yksi tai useampi renkaan hiiliatomeista voi olla substituoitu hydrokarbyyliryhmällä; tai se on ainakin yhden asyloidun amiinin ja ainakin yhden booriyhdisteen välinen reaktiotuote, jona booriyhdisteenä voidaan käyttää booritrioksideja, boorihalogenideja, boorin happoja, booriamideja sekä booria sisältävien happojen estereitä; tai se on (P-1) ainakin yhden karboksyylihappoasylointiaineen, (P-2) ainakin yhden amiinin, jolle on tunnusomaista ainakin yhden H-N= -ryhmän esiintyminen sen rakenteessa, ja (P-3) ainakin yhden fosforia sisältävän hapon välisen reaktion tuote, joka happo vastaa kaavaa (P-3-1),



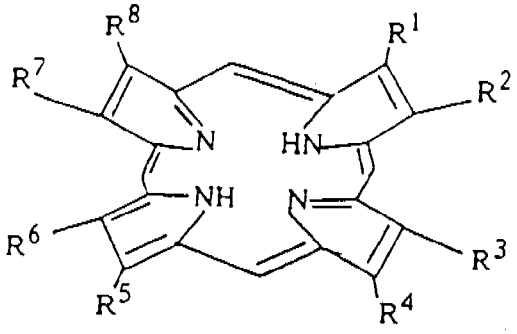
(P-3-1)

jossa kaavassa kukin atomeista X^1, X^2, X^3 ja X^4 on itsenäisesti happi tai rikki, kumpikin m on 0 tai 1 ja R^1 ja R^2 ovat kumpikin itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LI),



(LI)

jossa kaavassa T^1 on ryhmä OH, NH_2, NR_2, COOR, SH tai C(O)H, joissa R on H tai hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LII),

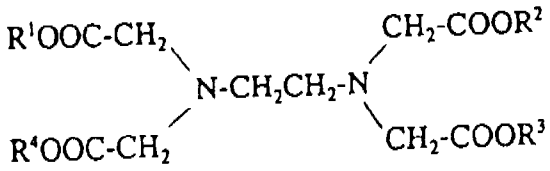


(LII)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 ja R^8 ovat itsenäisesti H-atomeja, hydrokarbyyliryhmiä, hydroksyylisubstituoituja hydrokarbyyliryhmiä tai COOH-substituoituja hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LIII),

$$R^1SO_3H \qquad \text{(LIII)}$$

jossa kaavassa R^1 on hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LIV),

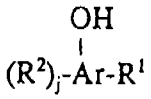


(LIV)

jossa kaavassa R^1, R^2, R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä.

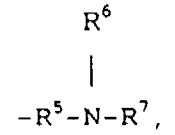
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa mainittu metalli on kupari.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa mainittuna hapettumisenestoaineena (B) on ainakin yksi yhdiste, jota kuvaa kaava (LV),

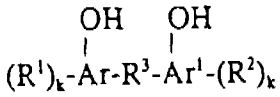


(LV)

jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, R^1 on H, hydrokarbyyliryhmä tai ryhmä $-COOR^3$, $-OR^4$ tai



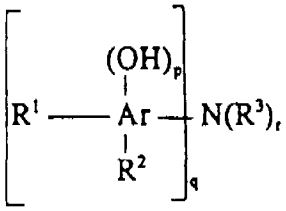
kukin ryhmistä R^2, R^3, R^4, R^6 ja R^7 on itsenäisesti H, alifaattinen hydrokarbyyliryhmä tai hydroksyylisubstituoitu alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, R^5 on hydrokarbyyliryhmä ja j on 0 - 4; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LVI),



(LVI)

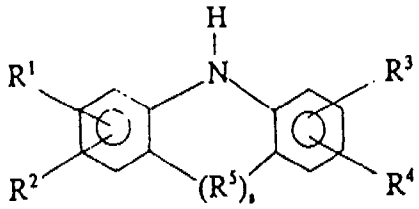
jossa kaavassa R^3 on ryhmä $-CH_2-$, $-S-$, $-S-S-$, $-CH_2-O-CH_2-$ tai $-CH_2-NR^4-CH_2-$, kukin R^1, R^2 ja R^4 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä ja kumpikin k on itsenäi-

sesti jokin luku nollasta noin neljään; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LVII),



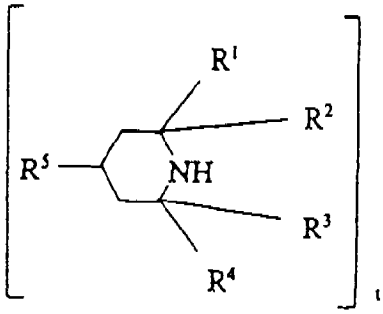
(LVII)

jossa kaavassa p on 0 tai 1, q on 1, 2 tai 3, r on 3-q ja R^1, R^2 ja kukin R^3 ovat itsenäisesti H-atomeja tai hydrokarbyyliryhmiä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LVIII),



(LVIII)

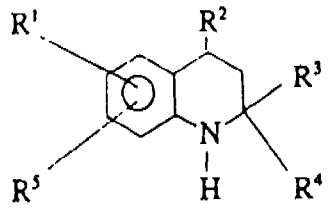
jossa kaavassa R^5 on ryhmä $-CH_2-$, -S-, $-NR^6-$ tai -O-, kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^6 on itsenäisesti H, hydroksyyliryhmä, alkoksyyliryhmä tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä ja s on 0, 1 tai 2; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LIX),



(LIX)

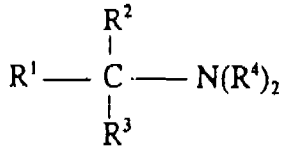
jossa kaavassa kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3 ja R^4 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä, t on 1 tai 2 ja kun t on 1, R^5 on H tai alifaattinen tai aromaattinen hydrokarbyyliryhmä, ja kun t on 2, R^5 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä tai ryhmä $-O_2C-R^6-CO_2-$, jossa R^6

on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LX),



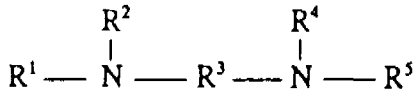
(LX)

jossa kaavassa kukin ryhmistä R^1, R^2, R^3, R^4 ja R^5 on itsenäisesti H tai hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LXI),



(LXI)

jossa kaavassa kukin ryhmistä R^1, R^2 ja R^3 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä ja kumpikin R^4 on itsenäisesti H, hydroksyyliryhmä tai ryhmä $-R^5OH$, $-R^6CN$ tai $-CH(R^7)_2$, joissa kumpikin ryhmistä R^5 ja R^6 on itsenäisesti hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä ja kumpikin R^7 on itsenäisesti H tai alifaattinen hydrokarbyyliryhmä; tai yhdiste, jota kuvaa kaava (LXII),



(LXII)

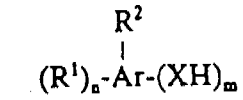
jossa kaavassa R^1, R^2, R^4, R^5 ovat itsenäisesti H-atomeja tai alifaattisia hydrokarbyyliryhmiä ja R^3 on hydrokarbyleeni- tai hydrokarbylideeniryhmä.

6. Koostumus, joka sisältää

(A) ainakin yhtä orgaanista kuparikompleksia, joka on valmistettu

(i) ainakin yhdestä aromaattisesta Mannich-yhdisteestä, joka on reaktiotuote, joka saadaan

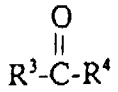
(A-1) hydroksyyli- ja/tai tioliryhmän sisältävästä aromaattisesta yhdisteestä, jolla on kaava (A-1),



(A-1)

jossa kaavassa Ar on aromaattinen ryhmä, m on 1, 2 tai 3, n on jokin luku yhdestä noin neljään, kukin R^1 on itsenäisesti H tai hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin sataan hiiliatomia, R^2 on H, aminoryhmä tai karboksyyliryhmä ja X on O tai S tai kumpikin, kun m on 2 tai sitä suurempi;

(A-2) aldehydista tai ketonista, jolla on kaava (A-2),



(A-2)

tai niiden esiasteesta, jossa kaavassa (A-2) R^3 ja R^4 ovat itsenäisesti H-atomeja tai tyydyttyneitä hydrokarbyyliryhmiä, jotka sisältävät yhdestä noin 18:aan hiiliatomia, ja R^4 voi olla myös karbonyyliryhmän sisältävä hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yhdestä noin 18:aan hiiliatomia; ja

(A-3) amiinista, joka sisältää ainakin yhden primaarisen tai sekundaarisen aminoryhmän ja joka on muu kuin hydroksyyli- tai tioliryhmän sisältävä amiini; ja

(ii) ainakin yhdestä kuparireaktantista; sekä

(B) ainakin yhtä hapettumisenestoainetta.

7. Konsentraatti, joka sisältää jotakin normaalisti nestemäistä orgaanista laimennusainetta ja noin 1 - 90 paino-% jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaista koostumusta.

8. Dieselöljy, joka sisältää suurimmaksi osaksi dieselöljyä ja pienen, sen ominaisuuksia parantavan määrän jonkin patenttimuksista 1 - 7 mukaista koostumusta.

9. Menetelmä sellaisen dieselmoottorin, joka on varustettu pakokaasujärjestelmän hiukkaserottimella, käyttämiseksi niin, että saadaan vähennetyksi mainittuun erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten muodostumista, joka menetelmä käsittää mainitun dieselmoottorin käyttämisen dieselöljyllä, joka sisältää sellaisen määrän jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaista koostumusta, joka alentaa tehokkaasti mainittuun erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa.

10. Menetelmä sellaisen dieselmoottorikäyttöisen laitteen käyttämiseksi, joka on varustettu polttoaineen lisäaineen annostelijalla ja pakokaasujärjestelmän hiukkaserottimella, joka menetelmä käsittää

mainitun dieselmoottorin käyttämisen dieselöljyllä,

polttoaineeseen tarkoitetun, jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaista koostumusta sisältävän lisäaineen säilyttäminen mainitussa polttoaineen lisäaineen annostelijassa ja

mainitun polttoaineen lisäaineen sekoittamisen mainittuun dieselöljyyn sellaisena määränä, että se alentaa tehokkaasti mainittuun erottimeen kerääntyvien pakokaasun hiukkasten syttymislämpötilaa.

Patentkrav: L''

1. Komposition för användning i ett dieselbränsle då dieselbränslet används för drivande av en dieselmotor, som i avgassystemet är försedd med partikelfälla, k ä n n e t e c k n a d därav, att kompositionen omfattar:

(A) åtminstone ett organometallkomplex, varvid komplexet deriverats från komponenterna (i) och (ii),

komponent (i) omfattar åtminstone en organisk förening som innehåller en kolvätebindning och åtminstone två funktionella grupper, varvid vardera funktionella gruppen självständigt är lika med

$$=X,\ -XR,\ -NR_2,\ -NO_2,\ =NR,\ =NXR,\ =N\text{-}R^*\text{-}XR,$$

$$-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{N}}\text{-}(R^*N)_a\text{-}R,\ -\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{P}}(X)XR,\ -\underset{\displaystyle XR}{\overset{|}{P}}(X)XR,\ -N{=}CR_2,\ -CN \text{ eller } -N{=}NR$$

vari

X är O eller S,

R är H eller hydrokarbyl,

R* är hydrokarbylen eller hydrokarbyliden,

a är ett tal från noll till ca. 10;

varvid komponenten (i) är annat än ß-diketon; och

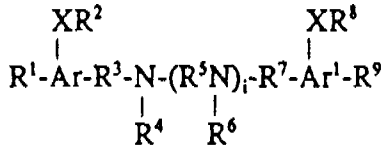
komponenten (ii) omfattar åtminstone en metallreaktant, vilken kan bilda ett komplex med komponenten (i), varvid metallen förmår reducera antändningstemperaturen hos de i fällan uppsamlade avgaspartiklarna, och metallen är någon annan än B, Ti, Zr, Mn, Mo, eller en sällsynt jordmetall;

och det organometalliska komplexet (A) är något annat än koppardihydrokarbyltiofosfat, koppardihydrokarbylditiofosfat, kopparditiokarbamat, kopparsulfonat, kopparfenat eller kopparacetylacetonat; och

(B) åtminstone ett antioxidationsmedel, varvid antioxidationsmedlet är något annat än en oxim; och då kom-

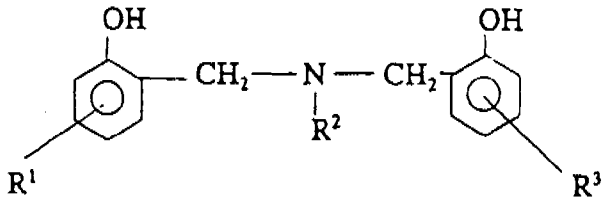
ponenten (i) är en aromatisk Mannich-förening som deriverats från en aromatisk fenol, en aldehyd eller ett keton, och en hydroxyleller tiol-haltig amin, är antioxidationsmedlet annat än en Schiffs bas.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten (i) är en aromatisk Mannich-förening med formeln



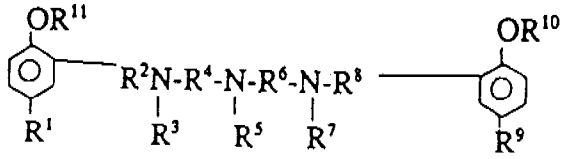
(III)

vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 och R^9 är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper, R^4 kan vara en hydroxisubstituerad, alifatisk hydrokarbylgrupp, R^3, R^5 och R^7 är självständigt en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, X är O eller S, och i är ett tal från noll till ca. 10, eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



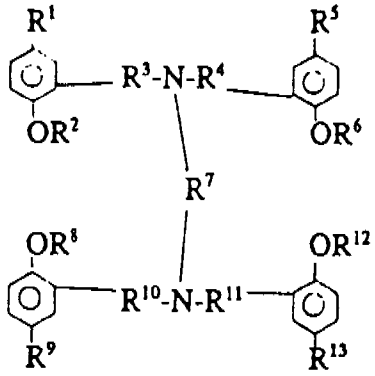
(IV)

vari R^1 och R^3 är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper och R^2 är en hydrokarbyl- eller en hydroxisubstituerad hydrokarbylgrupp; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



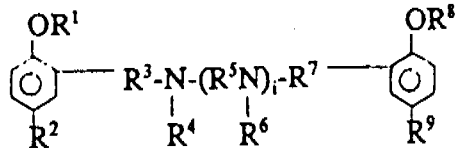
(V)

vari R^1, R^3, R^5, R^7, R^9, R^{10} och R^{11} är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper, ocn R^2, R^4, R^6 och R^8 är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



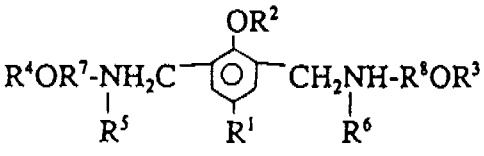
(VI)

vari R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{12} och R^{13} är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper, och R^3, R^4, R^7, R^{10} och R^{11} är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper; eller en förening med formeln



(VII)

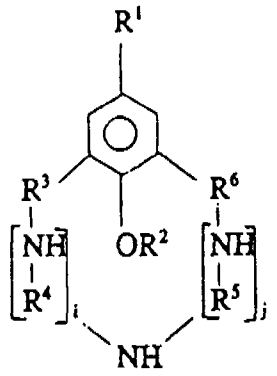
vari R^1, R^2, R^4, R^5, R^8 och R^9 är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper, R^3, R^5 och R^7 är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper, och i är ett tal från noll till ca. 10; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



(VIII)

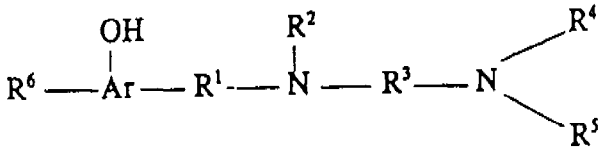
vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 och R^6 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^7 och R^8 är självständigt hydrokarby-

len- eller hydrokarbylidengrupper; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



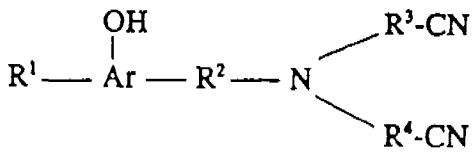
(IX)

vari R^1 och R^2 självständigt är H eller hydrokarbylgrupper, R^3, R^4, R^5 och R^6 är självständigt alkylen- eller alylidengrupper, och i och j är självständigt tal från 1 till ca. 6; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



(X)

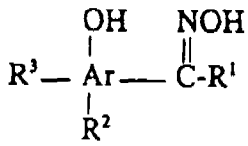
vari Ar är en aromatisk grupp; R^1 och R^3 är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper; R^2 är H eller en lägre hydrokarbylgrupp; R^4 och R^5 är självständigt H, alifatiska hydrokarbylgrupper; hydroxisubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper, aminsubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper eller alkoxisubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper; och R^6 är H eller alifatisk hydrokarbylgrupp; eller en aromatisk Mannich-förening med formeln



(XI)

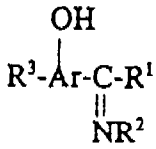
vari Ar är en aromatisk grupp, R^1 är H eller en alifatisk hydrokarbylgrupp, och R^2, R^3 och R^4 är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten (i) är en förening med formeln



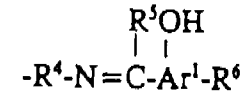
(XII)

vari Ar är en aromatisk grupp, R^1, R^2 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



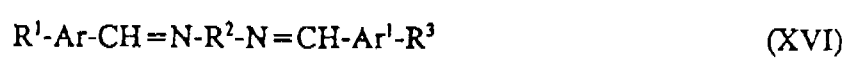
(XIV)

vari Ar är en aromatisk grupp, R^1 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, R^2 är H, en hydrokarbylgrupp eller en grupp med formeln



(XV)

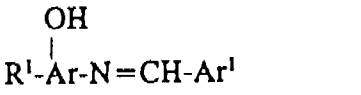
vari R^4 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, R^5 och R^6 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, Ar^1 är en aromatisk grupp; eller en förening med formeln



(XVI)

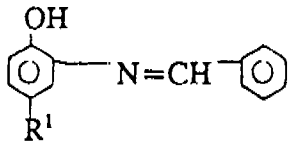
vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper, R^1 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^2 är

en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



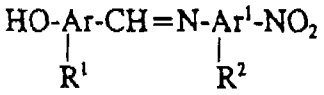
(XVII)

vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper och R^1 är en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



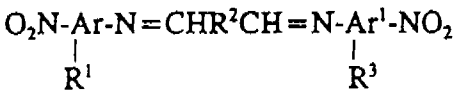
(XVII-1)

vari R^1 är en polybutenyl- eller polyisobutenylgrupp; eller en förening med formeln



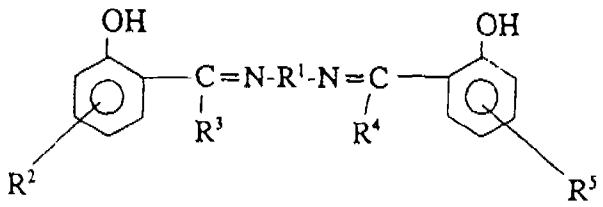
(XVIII)

vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper, och R^1 och R^2 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



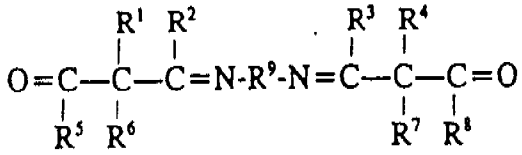
(XIX)

vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper, R^1 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^2 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



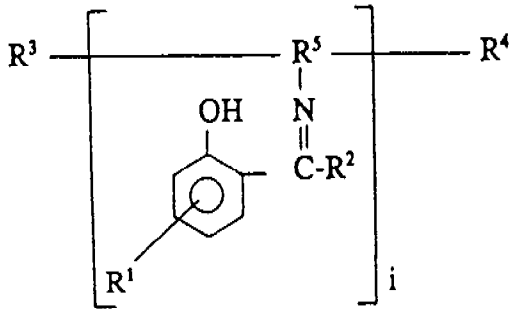
(XX)

vari R^1 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp och R^2, R^3, R^4 och R^5 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



(XXI)

vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 och R^8 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^9 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



(XXII)

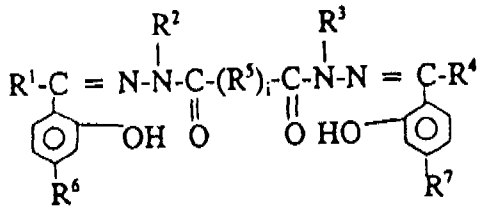
vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, R^5 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, och i är ett tal från 1 till ca. 1000; eller en förening med formeln

$$R^1\text{-}N{=}CH\text{-}COOR^2 \qquad \text{(XXIII)}$$

vari R^1 och R^2 är självständigt väte eller hydrokarbylgrupper, varvid totalantalet kolatomer i R^1 och R^2 är åtminstone 6 kolatomer; eller en förening med formeln

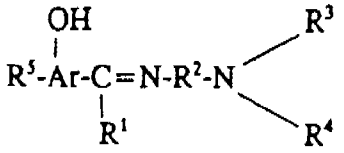
$$R^1\text{-}N{=}CHCH{=}N\text{-}OH \qquad \text{(XXIV)}$$

vari R^1 är en hydrokarbylgrupp med från ca. 6 till ca. 200 kolatomer; eller en förening med formeln



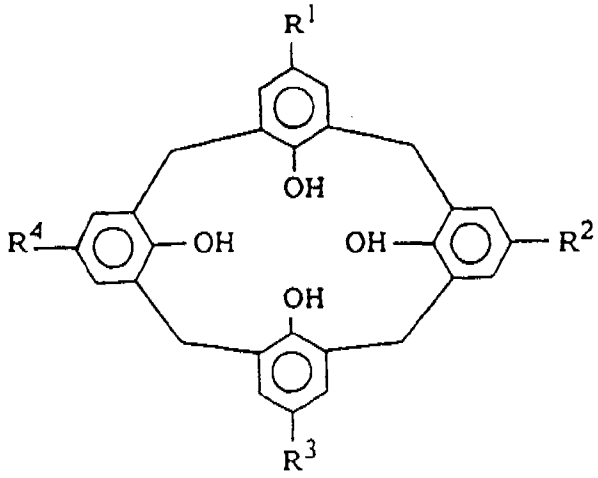
(XXV)

vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^6 och R^7 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, R^5 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, och i är noll eller 1; eller en förening med formeln



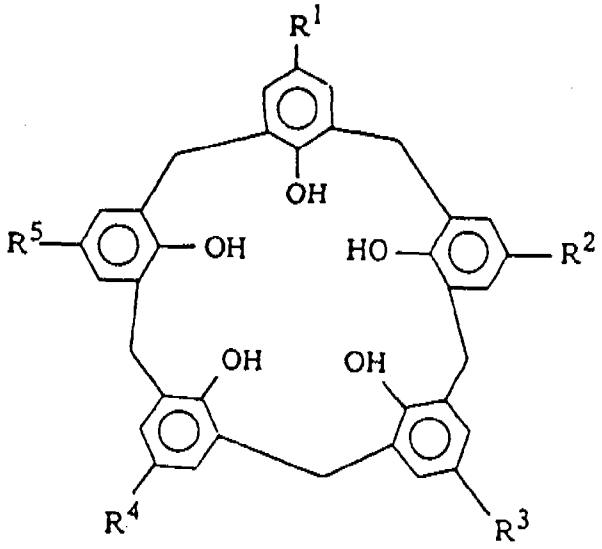
(XXVI)

vari Ar är en aromatisk grupp, R^1 och R^5 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, R^2 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, R^3 och R^4 är självständigt H, alifatiska hydrokarbylgrupper, hydroxisubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper, aminsubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper eller alkoxisubstituerade, alifatiska hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



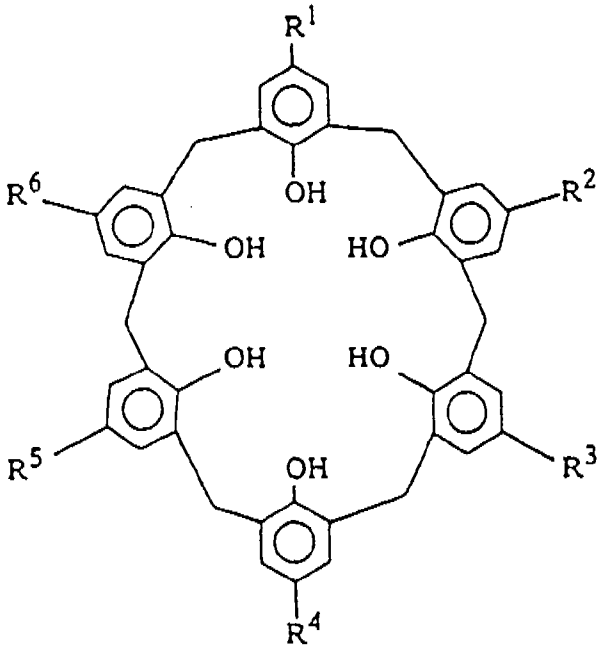
(XXVII)

vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



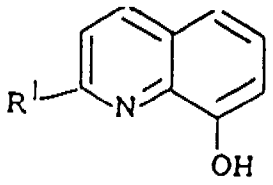
(XXVIII)

vari R^1, R^2, R^3, R^4 och R^5 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln

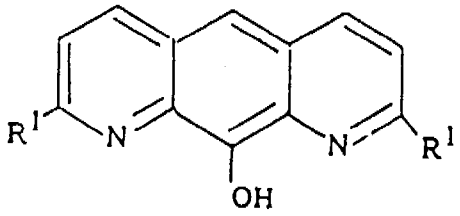


(XXXIX)

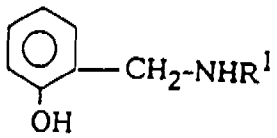
vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 och R^6 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en eller flera föreningar med någondera av formlerna



(XXX-1)

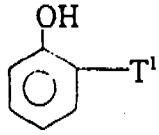


(XXX-2)



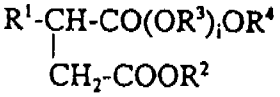
(XXX-3)

i vilka formler vart och ett R^1 är H eller en hydrokarbylgrupp, eller varje R^1 är en grupp med formeln $R^2R^3NR^4$, vari R^2 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^4 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



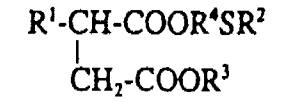
(XXXI)

vari T^1 är NR^1_2, SR^1 eller NO_2, vari R^1 är H eller en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



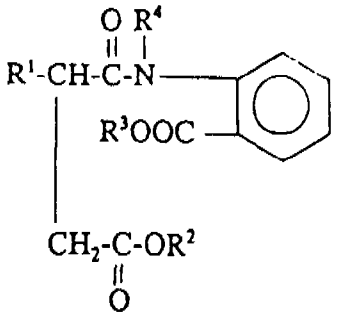
(XXXII)

vari R^1, R^2 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, R^3 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp, och i är ett tal från 1 till ca. 10; eller en förening med formeln



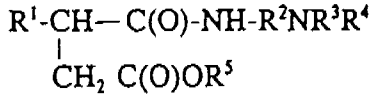
(XXXIII)

vari R^1, R^2 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^4 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



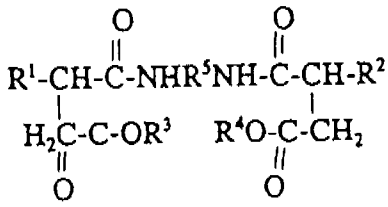
(XXXIV)

vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



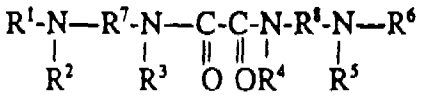
(XXXV)

vari R^1, R^3, R^4 och R^5 är självständigt H eller hydrokarbonylgrupper, och R^2 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



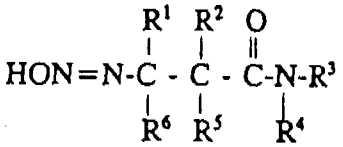
(XXXVI)

vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^5 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



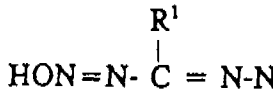
(XXXVII)

vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 och R^6 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, och R^7 och R^8 är självständigt hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupper; eller en förening med formeln



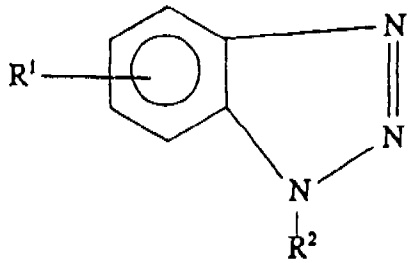
(XXXVIII)

vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 och R^6 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



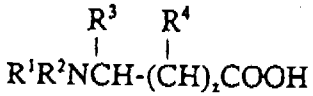
(XXXIX)

vari R^1 och R^2 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper, varvid totalantalet kolatomer i R^1 och R^2 är åtminstone ca. 6 kolatomer; eller en förening med formeln



(XL)

vari R^1 och R^2 självständigt är H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln

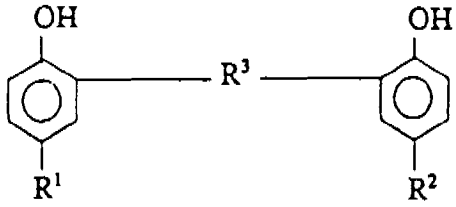


(XLI)

vari R^1 är H eller en hydrokarbylgrupp, R^2 är R^1 eller en acylgrupp, R^3 och R^4 är vardera självständigt H eller lägre alkylgrupper, och z är 0 eller 1; eller en förening med formeln

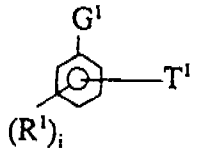
$$R^1\text{-}C(O)\text{-}NHOH \qquad \text{(XLIII)}$$

vari R^1 är en hydrokarbylgrupp med från ca. 6 till ca. 200 kolatomer; eller en förening med formeln



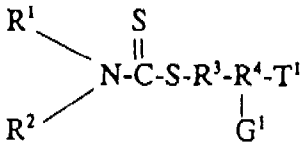
(XLIV)

vari R^1 och R^2 är självständigt hydrokarbylgrupper och R^3 är CH_2, S eller CH_2OCH_2; eller en förening med formeln



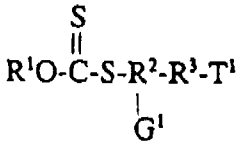
(XLV)

vari R^1 är en hydrokarbylgrupp med 1 - 100 kolatomer, i är ett tal från noll till 4, T^1 står i orto- eller metaställning i förhållande till G^1, och G^1 och T^1 är självständigt OH, NH_2, NR_2, COOR; SH eller C(O)H, varvid R är H eller en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



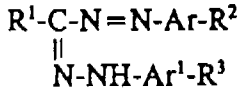
(XLVI)

vari R^1 och R^2 är självständigt OH eller CN; eller en förening med formeln



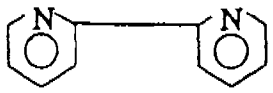
(XLVII)

vari R^1 är H eller en hydrokarbylgrupp, R^2 och R^3 är alkylengrupper, och G^1 och T^1 är självständigt OH eller CN; eller en förening med formeln



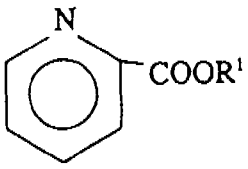
(XLVIII)

vari Ar och Ar^1 är självständigt aromatiska grupper och R^1, R^2 och R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



(XLIX)

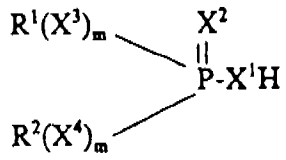
vari en eller flera av ringatomenerna kan vara substituerade med en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



(L)

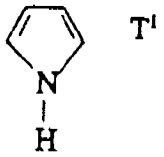
vari R^1 är H eller en hydrokarbylgrupp och en eller flera av ringkolatomerna vara substituerade med en hydrokarbylgrupp, eller utgörs av reaktionsprodukten av åtminstone en acylerad amin och åtminstone en borförening, vilken valts bland bortrioxider, borhalogenider, borsyror, boramider och estrar av borsyror; eller är reaktionsprodukten av (P-1) åtminstone ett karbonsyraacylerande medel, (P-2) åtminstone en amin, vilken karakteriseras av närvaron inom

dess struktur av åtminstone en H-N=grupp, och (P-3) åtminstone en fosforhaltig syra med formeln



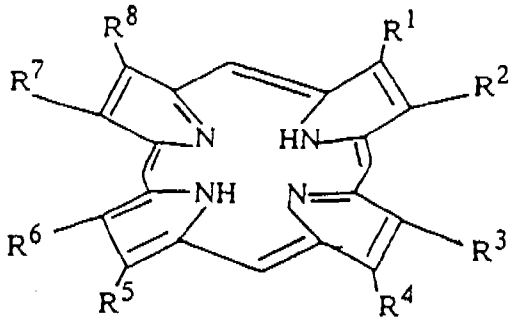
(P-3-1)

vari X^1, X^2, X^3 och X^4 självständigt är syre eller svavel, vart och ett m är noll eller 1, och R^1 och R^2 är självständigt hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



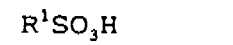
(LI)

vari T^1 är OH, NH_2, NR_2, COOR, SH eller C(O)H, varvid R är H eller en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



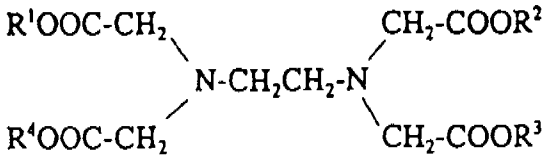
(LII)

vari R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 och R^8 är självständigt H, hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



(LIII)

vari R^1 är en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln

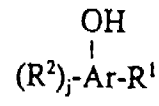


(LIV)

vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper.

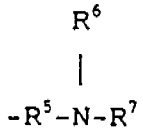
4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallen är koppar.

5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att antioxidationsmedlet (B) är åtminstone en förening med formeln

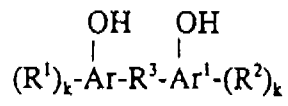


(LV)

vari Ar är en aromatisk grupp, R^1 är H, en hydrokarbylgrupp, $-COOR^3$, $-OR^4$, eller

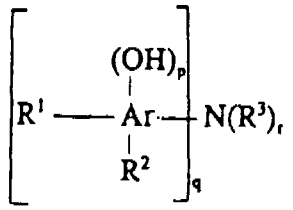


vari R^2, R^3, R^4, R^6 och R^7 är självständigt H, en alifatisk hydrokarbylgrupp, eller en hydroxisubstituerad, alifatisk hydrokarbylgrupp, R^5 är en hydrokarbylgrupp, och j är ett tal från noll till 4; eller en förening med formeln



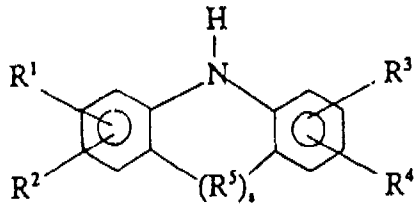
(LVI)

vari R^3 är $-CH_2-$, $-S-$, $-S-S-$, $-CH_2-O-CH_2-$ eller $-CH_2-NR^4-CH_2-$, R^1, R^2 och R^4 är självständigt H eller en alifatisk hydrokarbylgrupp och varje k är självständigt ett tal från noll till ca. 4; eller en förening med formeln



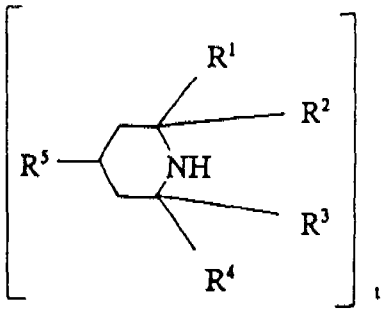
(LVII)

vari p är noll eller 1, q är 1, 2 eller 3, r är 3-q och R^1, R^2 och varje R^3 är självständigt H eller hydrokarbylgrupper; eller en förening med formeln



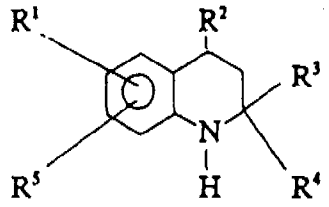
(LVIII)

vari R^5 är $-CH_2-$, -S-, $-NR^6-$ eller -O-, R^1, R^2, R^3, R^4 och R^6 är självständigt H, hydroxi, alkoxi eller alifatisk hydrokarbyl, och s är 0, 1 eller 2; eller en förening med formeln



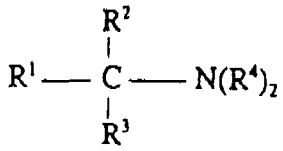
(LIX)

vari R^1, R^2, R^3 och R^4 är självständigt H eller en alifatisk hydrokarbylgrupp, t är 1 eller 2, och då t är 1 är R^5 H eller en alifatisk eller aromatisk hydrokarbylgrupp, och då t är 2, är R^5 hydrokarbylen eller hydrokarbyliden eller $-O_2C-R^6-CO-$, vari R^6 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp; eller en förening med formeln



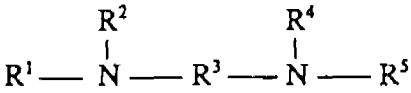
(LX)

vari R^1, R^2, R^3, R^4 och R^5 är självständigt H eller en hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



(LXI)

vari R^1, R^2 och R^3 är självständigt H, hydroxi, $-R^5OH$, $-R^6CN$ eller $-CH(R^7)_2$, varvid vardera R^5 och R^6 är självständigt en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp och varje R^7 är självständigt H eller en alifatisk hydrokarbylgrupp; eller en förening med formeln



(LXII)

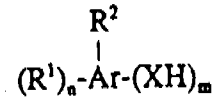
vari R^1, R^2, R^4 och R^5 är självständigt H eller alifatiska hydrokarbylgrupper, och R^3 är en hydrokarbylen- eller hydrokarbylidengrupp.

6. Komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar

(A) åtminstone ett organokopparkomplex, varvid komplexet deriverats från

(i) åtminstone en aromatisk Mannich-förening, varvid Mannich-föreningen är reaktionsprodukten av

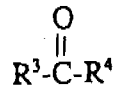
(A-1) en hydroxi- och/eller tiolhaltig, aromatisk förening med formeln



(A-1)

vari Ar är en aromatisk grupp, m är 1, 2 eller 3, n är ett tal från 1 till ca. 4, varje R^1 är självständigt H eller en hydrokarbylgrupp med 1 - 100 kolatomer, R^2 är H, amino eller karboxyl, och X är O, S eller vardera då m är 2 eller större;

(A-2) en aldehyd eller ett keton med formeln



(A-2)

eller en föregångare till denna, varvid R^3 och R^4 är självständigt H, mättade hydrokarbylgrupper med 1 - 18 kolatomer, och R^4 kan även vara en karbonylhaltig hydrokarbylgrupp med 1 - 18 kolatomer; och

(A-3) en amin som innehåller åtminstone en primär eller sekundär aminogrupp, varvid nämnda amin är annat än en hydroxyl- eller tiolhaltig amin, och

(ii) åtminstone en kopparreaktant; och

(B) åtminstone ett antioxidationsmedel.

7. Koncentrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar ett normalt flytande, organiskt utspädningsmedel och från ca. 1 till ca. 90 vikt% av kompositionen enligt något av patentkraven 1 - 6.

8. Dieselbränsle, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar en övervägande del dieselolja och en mindre egenskapsförbättrande del av kompositionen enligt något av patentkraven 1 - 7.

9. Förfarande för drift av en dieselmotor, vilken i avgassystemet försetts med en partikelfälla för minskande av accumuleringen av avgaspartiklar, vilka uppsamlats i fällan, k ä n n e t e c k n a t därav, att dieselmotorn drivs med ett dieselbränsle som innehåller en effektiv

mängd av kompositionen enligt något av patentkraven 1 - 7 för sänkande av antändningstemperaturen hos de i fällan uppsamlade avgaspartiklarna.

10. Förfarande för drift av en apparat som drivs av en dieselmotor och försetts med en bränsletillsatsdispensör och en partikelkälla i avgassystemet, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar

drivande av motorn under användning av dieselbränsle;

upprätthållande av en bränsletillsats i form av kompositionen enligt något av patentkraven 1 - 7, i bränsletillsatsdispensören;

blandande av en effektiv mängd av bränsletillsatsen med dieselbränslet för minskning av antändningstemperaturen hos avgaspartiklar, vilka uppsamlats i fällan.