

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 873821 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **873821**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07D251/52
C08K 5/37**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.09.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.09.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.03.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

04.09.1986 DE 3630055

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Deschler, Ulrich, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Hellwig, Georg, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Michel, Rudolf, 6463 Freigericht 1, SAKSA, (DE)

4 • Kleinschmit, Peter, BRD, SAKSA, (DE)

5 • Wolff, Siegfried, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seoksia ja niiden valmistusmenetelmä.

Blandningar av svavelhaltiga triazinföreningar och framställning av dessa.

Rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seoksia ja niiden valmistusmenetelmä

Esillä oleva keksintö koskee rikkipitoisia triatsiiniyhdisteiden seoksia ja niiden valmistusmenetelmää.

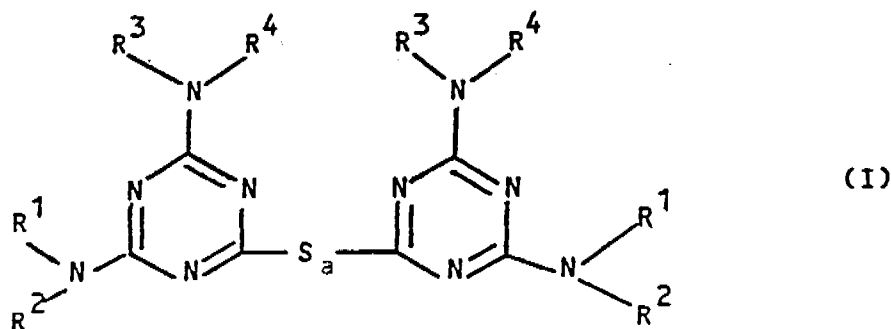
Patentin DE-PS 1 699 954 perusteella tunnetaan bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)disulfaani. Se voidaan valmistaa esimerkiksi vastaavasta monomerkapto-triatsiinista hapettamalla jodilla tai vetyperoksidilla. Näin saatu yhdiste lisätään vulkanointikiihdyttimeksi kaut-

suseoksiin. Vastaava tetrasulfaani esitetään patentissa DE-OS 34 38 290.

Tämä yhdiste syntyy korvaamalla merkaptotriatsiinit S_2Cl_2 :lla ja sitä lisätään menestyksellisesti vulkanointi-

viin seoksiin kostuttimeksi tai vulkanointikiihdyttimeksi. Sama ominaisuus on sellaisilla bistriatsinyylipolysulfaanien seoksilla, joissa kahta triatsiinirengasta ei yhdistä määritellyt S_4 -sillat, vaan polysulfaaniketjut, joiden tilastolliset pituudet ovat neljä rikkiatomia (DE-patenttihakemus P 36 10 794).

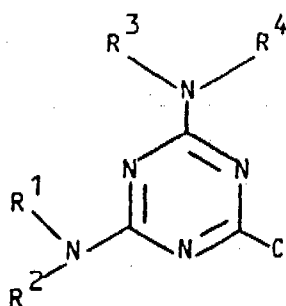
Esillä olevan keksinnön kohteena on valmistusmenetelmä rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seoksille, joilla on seuraava yleinen kaava:



jossa

R^1, R^2 = H, R^2 =bentsyyli,
 R^2, R^3, R^4 = C_1 - C_8 -alkyyli, allyyli, C_3 - C_8 -sykloal-
 kyyli, viimeksi mainittu on substituoimaton tai substituoitu
 1-3 metyyliiryhmällä, 2-hydroksietyyli, 3-hydroksipropyli,
 2-hydroksipropyli tai
 R^3 ja R^4 (yhdessä): C_4 - C_6 -alkyleeni, $-(CH_2-CHX)_2Y$, jossa
 $X=H, CH_3, Y=O, S,$

S_a : polysulfaaniketju, jossa on 2-10 S-ato-
 mia (siis $2 \leq a \leq 10$), jossa yksittäisiä
 polysulfaaneja on sellaisina pitoisuuksina, että tilastol-
 linen keskimääräinen $\bar{a}$ on kokonaisluku tai murtoluku välil-
 lä 2-5, tunnettu siitä, että triatsiiniyhdiste, jolla on
 yleinen kaava II



II

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ovat
 edellä esitetyissä merkityk-
 sissä,

reagoi proottiseen, polaariseen liuottimeen, erityisesti
 veteen tai niiden seokseen liuotetun yhdisteen kanssa, jol-
 la on seuraava kaava



jossa Me on ammonium- tai alkalikationi edullisesti Na^+ tai
 K^+ ja $\bar{a}$ on tilastollinen keskiarvo, siten että $2 \leq \bar{a} \leq 5$,
 moolisuhteessa 2:1 - 2:1,1, lämpötilassa $80-140^\circ C$ ja erote-
 taan reaktioseoksesta tuote sinänsä tunnetulla tavalla.

Edullisesti reaktio suoritetaan itsestään syntynees-
 sä palautusjäähdytyslämpötilassa; vesi muodostaa liuottimen
 pääaineosan erityisesti lämpötilassa $95-100^\circ C$. Mahdollista
 on kuitenkin toimia myös korkeammissa lämpötiloissa ja käyt-
 tää näin syntyneen paineen vuoksi paineastiaa.

Edullisessa suoritussuodossa tiputetaan kaavan II mukainen sulatettu yhdiste voimakkaasti emäksiseen Me_2S_a^- -vesiliuokseen, joka on kuumennettu 100°C :een.

5 Reaktion aikana laskee vesipitoisen reaktioseoksen pH-arvo. Edullisessa suoritussuodossa annostellaan siten, erityisesti mikäli vesi on pääasiallisena liuottimena tai liuotin on pelkästään vettä, emäksistä vesiliuosta esimerkiksi natriumlipen tai natriumbikarbonaatin vesiliuosta jatkuvasti reaktion aikana, siten että pH-arvo ei laske al-
10 le arvon 9,0 - 7,5 ja erityisesti arvoon 8,5.

Lisätty Me_2S_a^- on edullisesti tilastollisesti kokoonpantu kyseessä olevaan polysulfidiketjupituuteen. Stoikiometrinen tekijä $4 \text{Na}_2\text{S}_4$:ssa tarkoittaa siten yksinomaan sitä, että seoksessa esiintyviä dianioneja S_a^{2-} , jossa
15 $2 \leq a \leq 10$, on sellaisessa suhteessa toisiinsa, että seuraava ehto tulee täytetyksi:

$$\frac{\sum n_a \cdot a}{n} = 4 = \bar{a}$$

20 jossa n = käsillä olevien dianionien kokonaismäärä

n_a = ketjussa a käsillä olevien dianionien lukumäärä
 $\bar{a}$ = tilastollinen keskiarvo

Koska kaikki Me_2S_a^- :ssa esiintyvät dianionit osoittavat kemiallisissa reaktioissa nukleofiilisiä ominaisuuksia, lasketaan keksinnön mukaisessa reaktiossa mukaan edulliseen polysulfaaniketjuun tarvittava tilastollisesti kokoonpantu tuoteseos.
25

Viimeistään 3 tunnin kuluttua 100°C :ssa vesipitoisessa väliaineessa on reaktio tapahtunut loppuun. Varmuuden
30 vuoksi voidaan reaktioseosta kuitenkin keittää myös kauemmin palautusjäähdyttäen.

Lopuksi lämmitetään alempana faasina oleva rikkipitoinen triatsiinijohdannainen juoksevaan muotoon, jäähdytetään sitten ja poistetaan kosteuden jäänteet kuivaamalla esimerkiksi tyhjiössä.
35

Muuttaminen kautsuseoksissa käytettäväksi tarvittavaan hienompaan muotoon suoritetaan alan käytännön mukaisesti esimerkiksi jauhamalla pölyksi.

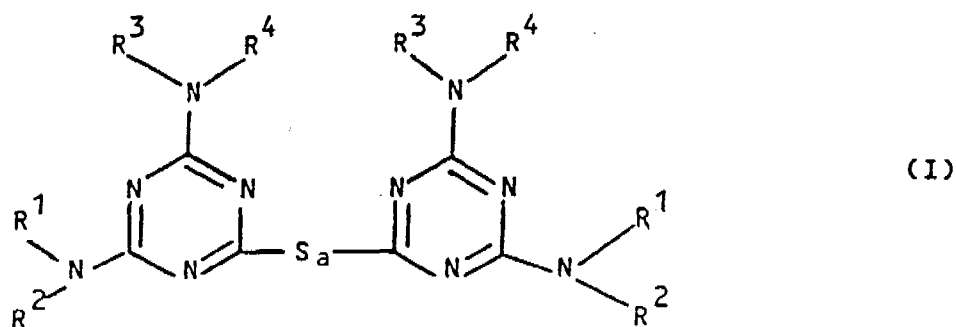
Mikäli analyyseissä havaitaan vapaata rikkiä lopputuotteessa, voidaan puhdistaminen suorittaa esimerkiksi liuottamalla raakatuote kuumaan etanoliin.

Tämän jälkeen voidaan epäpuhtaudet kuten rikki tai NaCl poistaa suodattamalla.

Eräs valmistusmuunnelma muodostuu siitä, että Me_2S_a^- käytetään esimerkiksi liuotettuna etanoliin tai käytetään liuottimena n-propanolia tai glykolia tai mainittujen alkoholien seosta veden kanssa.

Tämän jälkeen kaavan (II) mukainen triatsiinijohdannainen lisätään pulverimuodossa tai edullisesti vastaavaan alkoholiin liuotettuna tai suspendoituna tai sekoitettuna muihin vaihtoehtoisiin liuottimiin ja lisätään lopuksi Me_2S_a^- -liuos. Tuotteen erottaminen voidaan sitten suorittaa reaktioseoksesta esimerkiksi lisäämällä vettä ja suodattamalla. Suodattimella oleva liukenematon jäännös kuivataan ja jauhetaan.

Toisena keksinnön kohteena ovat rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seokset, joilla on yleinen kaava:



jossa

R^1, R^2

$=\text{H}, R^2 = \text{bentsyyli},$

R^2, R^3, R^4

$=\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkyyli}, \text{ allyyli}, \text{ C}_3\text{-C}_8\text{-sykloalkyyli},$

viimeksi mainittu on substituoimaton tai substituoitu

1-3-metyyliryhmällä, 2-hydroksietyyli, 3-hydroksipropyli,

2-hydroksipropyli tai

R^3 ja R^4 (yhdessä): C_4-C_6 -alkyleeni, $-(CH_2-CHX)_2Y$, jossa
 $X=H, CH_3, Y=O, S,$

S_a : polysulfaaniketju, jossa on 2-10
 S-atomia (siis $2 < a < 10$, jossa yksit-
 täisiä polysulfaaneja esiintyy sellai-
 sina pitoisuuksina, että tilastollinen
 keskiarvo $\bar{a}$ on kokonaisluku tai murto-
 luku 2-5, poikkeuksena 4.

Kun keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään kostutti-
 mina tai vulkanointikiihdyttiminä kautsuseoksissa, saadaan
 näin valmistettuihin vulkanoituihin tuotteisiin edullisia
 ominaisuuksia.

Esimerkkeinä edullisista keksinnön mukaisesti valmis-
 tettavista seoksista mainittakoon seuraavat tuotteet:

A Bis-(2-etyyliamino-4-di-isopropyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

B Bis-(2-n-butyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-
 oligosulfidi

C Bis-(2-isopropyliamino-4-di-isopropyliamino-s-triatsin-
 6-yyli)oligosulfidi

D Bis-(2-etyyliamino-4-di-isobutyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

E Bis-(2-etyyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

F Bis-(2-n-propyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

G Bis-(2-n-propyyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-
 6-yyli)oligosulfidi

H Bis-(2-n-butyliamino-4-di-n-propyyliamino-s-triatsin-
 6-yyli)oligosulfidi

I Bis-(2-etyyliamino-4-di-n-butyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

K Bis-(2-sykloheksyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-
 yyli)oligosulfidi

L Bis-(2-etyyliamino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)-
 oligosulfidi

M Bis-(2-amino-4-dietyyliamino-s-triatsin-6-yyli)oligosulfidi

Oligosulfidilla tarkoitetaan tällöin yhdisteitä, joissa on yksittäisiä polysulfaaneja, joiden S-ketjupituus on $2 \leq a \leq 10$, sellaisissa olosuhteissa, että tilastollinen S-ketjunpituuden keskiarvo $\bar{a}$ on kokonaisluku tai murtoluku välillä 2-5 ($2 \leq \bar{a} \leq 5$).

Esimerkki 1

Lisätään 229,7 g vastaten 1,0 mol 2-etyyliamino-4-dietyyliamino-6-klooritriatsiinia, 95,8 g vastaten 0,55 mol tilastollisen Na_2S_4 koostumuksen dinatriumpolysulfidiseosta (Valmistus vertaa DE-OS 34 36 698) ja 1000 ml H_2O tässä järjestyksessä 2 l:n kolmikaulapulloon, jossa on KPG-sekoittaja, palautusjäähdyttäjä ja pH-elektrodi ja tämä reaktioseos lämmitetään 30 minuutin aikana palautusjäähdytyslämpötilaan. Tällöin laskee alunperin mitattu pH-arvo 10,7 vähitelle ja se on kahden tunnin mittaisen palautusjäähdyttämisen jälkeen arvossa pH=8,5. Samanaikaisesti havaitaan värinmuutos reaktioväliaineessa tummasta oranssinruskeasta keltaiseksi. Tämän jälkeen sekoitetaan vielä tunti palautusjäähdyttäen, ja tänä aikana annostellaan NaOH-vesiliuosta (20 %) siten, että pH arvo on $\geq 8,5$ (kulutus: 0,1 mol NaOH). KPG-sekoittamisen pysäyttämisen jälkeen mudoostuu 2-faasisysteemi, jonka jälkeen erotetaan pääasiassa tuoteseoksesta koostuva, ominaispainoltaan raskaampi aineosa pohjaventtiilin kautta vesifaasista ja jähmetetään kellanruskeaksi, meripihkamaiseksi kiinteäksi aineeksi (jähmettymispiste noin 90°C). Näin saatu noin 5 % kosteuspitoisuus poistetaan tyhjäkäsitelyllä (15 torria) 95°C :ssa 16 tunnin aikana loppukosteuspitoisuuteen $\leq 0,5$ %. Näin saatu kiinteä aine voidaan pienentää huhmarissa huoneenlämpötilassa raemaiseksi jauheeksi. Tämä jauhe liukenee helposti etanoliin, se ei siis sisällä merkittäviä määriä alkuaine-rikkiä tai NaCl:a.

Saanto: 246,5 g vastaten 95,4 % teoreettisesta, vaaleankeltaista jauhetta.

Alkuaineanalyysi: $C_{18}H_{32}N_{10}S_4$ (516,76)

	C	H	N	S	Cl
Laskettu:	41,84	6,24	27,10	24,82	0
Havaittu:	41,07	6,24	26,68	24,80	0,1

5 HPLC-analyysi (tunnettujen menetelmien mukaisesti, K.O. Hiller et al; Z. Anal. Chem. 280 (1976), 293):

Yhdiste^{*)} suht. pinta-ala-%^{**)}

	R-S ₂ -R	48,5
	R-S ₃ -R	12,6
10	R-S ₄ -R	18,8
	R-S ₅ -R	8,8
	R-S ₆ -R	6,7
	R-S ₇ -R	3,1
15	R-S ₈ -R	1,5

^{*)} R = 2-etyyliamino-4-dietyyliamino-6-triatsinyyli

^{**)} lukuunottamatta liuottimen aiheuttamia piikki-pinta-aloja, normeerattuna 100 pinta-ala-%:iin

Esimerkki 2

20 Esimerkissä 1 esitetyn laitteiston kanssa analogi-
sessa standardilaitteistossa liuotetaan 25,5 g vastaten
0,13 mol diammoniumpentasulfidia (valmistus: vertaa J.S.
Thomas et al., J. Chem. Soc. 1923, 1726 ff) 300 ml:aan
vettä. Syntyneeseen ruosteenruskeaan ammoniumpolysulfidi-
25 liuokseen lisätään palautusjäähdytyslämpötilassa 57,4 g
vastaten 0,25 mol nesteytettyä 2-etyyliamino-4-dietyyli-
amino-6-klooritriatsiinia (sulamispiste: 98°C) 30 minu-
tin aikana kuumennetusta tiputussuppilosta samalla sekoit-
taen. Reaktioliuosta sekoitetaan edelleen 90 min palautus-
30 jäähdyttäen, jona aikana alussa mitattu pH-arvo 11,7 las-
kee hitaasti arvoon 8,0. Lisäämällä NaOH-vesiliuosta pide-
tään pH arvossa 9,0 seuraavat 60 minuuttia. (Käyttö: 0,04
mol NaOH). Kuten esitetään esimerkissä 1 erotetaan tuote
pohjajaventiilin kautta, kuivataan ja jauhetaan. Näin saa-
35 daan 66,3 g keltaista jauhetta, joka ei täysin liukene kuu-
maan etanoliin. Kun tuote käsiteltiin Soxhlet-laitteessa

150 ml:lla etanolia, jäi jäljelle 2,6 g keltaista jauhetta, jonka S-pitoisuus oli 98,6 %. Tämä tuote erotetaan uut-
teesta poistamalla liuotin.

Saanto: 63,2 g vastaten 92,1 % teoreettisesta.

5 (laskettuna tilastollisesti kokoonpannusta pentasulfaa-
nista), vaaleankeltaista jauhetta.

Alkuaineanalyysi: $C_{18}H_{32}N_{10}S_{4,5}$ (532,79)

	C	H	N	S	Cl
Laskettu:	40,58	6,05	26,29	27,08	0
10 Havaittu:	41,12	6,43	27,12	26,61	0,2
HPLC-analyysi					

Järjestys suht. pinta-ala-%

	R-S ₂ -R	9,0
	R-S ₃ -R	29,8
15	R-S ₄ -R	37,8
	R-S ₅ -R	12,4
	R-S ₆ -R	6,5
	R-S ₇ -R	3,1
20	R-S ₈ -R	1,4

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 esitettyssä menetelmässä käytettiin
seuraavia lähtöaineita:

71,4 g vastaten 0,25 mol 2-etyyliamino-4-di-n-butyyliami-
25 no-6-klooritriatsiinia;

22,7 g dikaliumtrisulfidia (valmistus: vertaa Brauer,
Bd. 1, s. 375);

250 ml vettä.

30 Näin voitiin erottaa 71,8 g vaaleankeltaista kiin-
teää ainetta, joka vastaa 96,3 % teoreettisesta, ja jolla
oli seuraavat analyytiset tiedot:

$C_{26}H_{48}N_{10}S_3$ (596,93):

	C	H	N	S	Cl
35 Laskettu:	52,31	8,11	23,46	16,11	0
Havaittu:	52,67	8,62	23,83	15,89	0,15

HPLC-diagrammissa on merkkejä bistriatsinyyli-disulfaanista (45,7 % pinta-ala), vastaava tri- (39,1 %), tetra- (12,8 %) ja pentasulfaanille (2,4 %).

Esimerkki 4

5 Esimerkissä 1 esitetyssä menetelmässä käytetään seuraavia lähtöaineita:

71 g vastaten 0,25 mol 2-sykloheksyyliamino-4-dietyyliamino-6-klooritriatsiinia;

10 13,8 g vastaten 0,13 mol dinatriumdisulfidia (valmistus: vertaa Brauer, Bd. 1, s. 374);
300 ml vettä.

Näin voidaan eristää 54,3 g vaaleankeltaista kiinteää ainetta, joka vastaa 87,4 % teoreettisesta ja jolla on seuraavat analyttiset arvot:

15 $C_{26} H_{44} N_{10} S_2$ (560,84):

	C	H	N	S	Cl
Laskettu:	55,68	7,91	24,97	11,43	0
Havaittu:	56,21	7,98	25,31	10,73	0,4

20 HPLC-diagrammi sisältää merkkejä bistriatsinyyli-disulfaanista (89,1 pinta-ala-%) ja lisäksi vastaavat tri- (9,7 %) ja tetrasulfaanille (1,2 %).

Esimerkit 5-9

25 Esimerkissä 2 esitettyä menetelmää (2-etyyliamino-4-dietyyliamino-6-klooritriatsiinia annostellaan nestemäisessä muodossa) sovelletaan käyttäen dinatriumpolysulfaaneja (valmistus alkuaineista DE-OS 34 36 698 mukaisesti) erilaisissa liuottimissa. Reaktio- ja tuotetiedot on koottu taulukoihin 1 ja 2. Tuotteen erottamista varten lisättiin reaktioseokseen niin paljon 95°C vettä, kunnes tapahtui selvä faasierottuminen sulaneen bistriatsinyylipolysulfaanin ja liuottimen välille.

Taulukko 1: Reaktiotiedot esimerkeille 5-9:

Esimer- kin nro	Liuotin	a Na ₂ S: ssa	Lisäysstoikiometria kloori- triati- siini (mol)	Na ₂ S _a (mol)	liuotin (ml)	Reaktio-olosuhteet aika (h)	lämpötila (°C)
5		4,0	0,5	0,25	200	5,0	120 ^{*)}
6		4,5	0,25	0,13	150	6,5	100-140
7							
		4,0	0,25	0,13	150+25	5,5	93- 98
8		3,5	0,25	0,13	150	6,0	100-140
9		5,0	0,25	0,13	200	4,5	100-140

*) tarkoitetaan 2-etyyliamino-4-diettyyliamino-6-klooritriatsiinia

**) autoklaavikoe

Taulukko 2: Tuotetiedot esimerkeille 5-9:

Esimer- kin nro	Reakasaai- to (%)	S _g :n osuus (%)	alkuaineanalyysi **) (%)			
			C	H	N	Cl
5	72,5	6,2	44,93	7,00	29,07	19,70 0,1
6	83,4	-	39,74	6,00	25,04	26,00 0,3
7	90,5	-	41,68	6,18	28,29	24,10 0,2
8	79,3	-	42,21	6,41	27,82	23,10 0,2
9	74,7	3,8	40,91	6,21	27,07	26,70 0,3

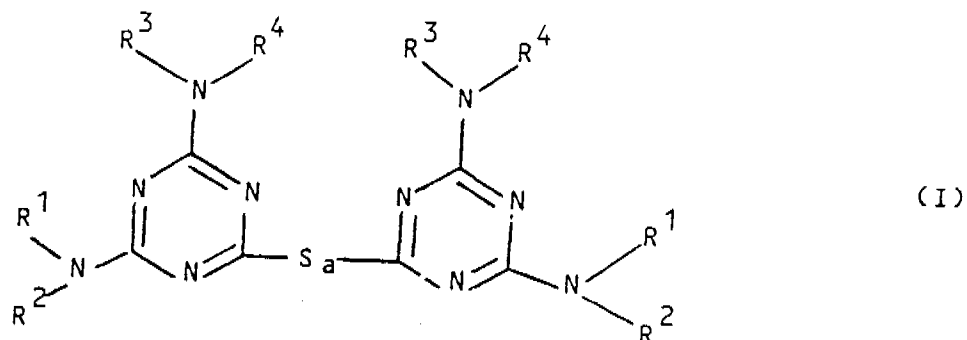
*) saatu uuttamalla etanolilla

**) lasketut arvot seuraaville:

	C	H	N	S
a = 3,0:	44,60	6,65	28,90	19,84
a = 3,5:	43,18	6,44	27,97	22,41
a = 4,0:	41,84	6,24	27,10	24,82
a = 4,5:	40,58	6,05	26,29	27,08
a = 5,0:	39,39	5,80	25,52	29,21

Patenttivaatimukset:

1. Rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seos, t u n -
n e t t u siitä, että triatsiiniyhdisteiden kaava on



jossa

R^1, R^2

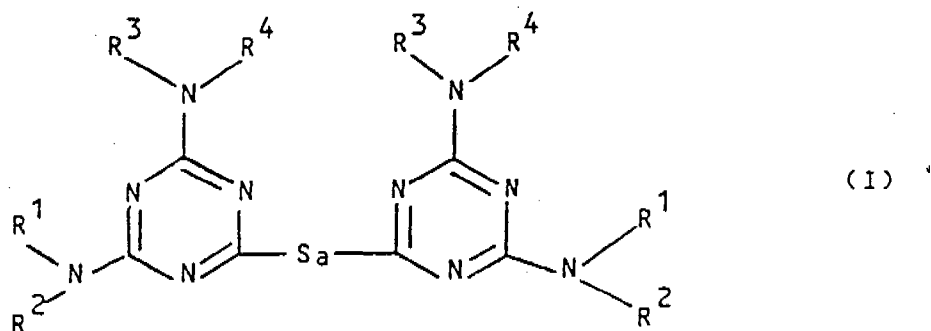
= H, R^2 = bentsyyli,

R^2, R^3, R^4

= C_1 - C_8 -alkyyli, allyyli,

S_a : polysulfaaniketju, jossa on 2-10 S-ato-
mia (siis $2 \leq a \leq 10$), jossa yksittäisiä poly-
sulfaaneja on sellaisina pitoisuuksina, että
tilastollinen keskiarvo $\bar{a}$ on kokonaisluku tai
murtoluku välillä 2-5 paitsi 4.

2. Rikkipitoisten triatsiiniyhdisteiden seosten val-
mistusmenetelmä, jossa seoksilla on seuraava yleinen kaava



jossa

$R^1, R^2 = H, R^2 = \text{bentsyyli},$

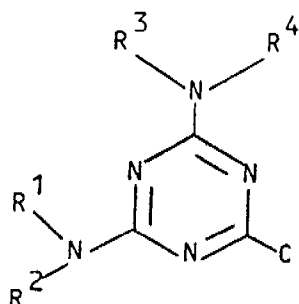
$R^2, R^3, R^4 = C_1-C_8\text{-alkyyli, allyyli, } C_3-C_8\text{-sykloal-}$
 $\text{kyyli, jälkimmäinen on substituoimaton tai substituoitu}$
 $1-3 \text{ metyyliryhmällä, } 2\text{-hydroksietyyli, } 3\text{-hydroksipropy-}$

5 $\text{li, } 2\text{-hydroksipropyli tai}$

$R^3 \text{ ja } R^4 \text{ (yhdessä): } C_4-C_6\text{-alkyleeni, } -(CH_2-CHX)_2Y, \text{ jossa}$
 $X=H, CH_3, Y=O, S,$

S_a : Polysulfaaniketju, jossa on 2-10 S-atomia
 (siis $2 \leq a \leq 10$), jossa yksittäisiä poly-
 10 sulfaaneja on sellaisina pitoisuuksina, että
 tilastillisella keskiarvolla $\bar{a}$ on kokonais-
 luku tai murtolukuarvo välillä 2-5,

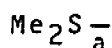
t u n n e t t u siitä, että triatsiiniyhdiste, jolla on ylei-
 nen kaava



II

jossa R^1, R^2, R^3, R^4 ovat
 edellä esitetyissä merkityk-
 sissä,

reagoi proottiseen, polaariseen liuottimeen erityisesti ve-
 teen tai niiden vesiseoksiin liuotetun seuraavan kaavan yh-
 disteen kanssa



(III),

jossa Me on ammonium- tai alkalikationi ja $\bar{a}$ on tilastol-
 linen keskiarvo $2 \leq \bar{a} \leq 5$, moolisuhteessa 2:1 - 2:1,1 läm-
 pötilassa $80-140^\circ C$ ja erotetaan saadusta reaktioseoksesta
 30 tuote sinänsä tunnetulla tavalla.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että kaavan (I) yhdistettä lisätään
 sulatetussa muodossa kaavan (II) yhdisteen vesiliuokseen
 $95-100^\circ C$:ssa ja tässä lämpötilassa tapahtuvan reaktion ai-
 kana lisätään emäksistä vesiliuosta siten, että reaktioseok-
 35 sen pH-arvo ei laske alle arvon 7,5 - 9,0.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kaavojen I ja II mukaiset
yhdisteet lisätään kulloinkin käytettävässä liuottimes-
sa ja kuumennetaan reaktiolämpötilaan.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

854076^(FI-C-84911) (Degussa; COT D 251/52; vast. EP-178444 & DE-3438290)
 871409 (COT D 251/52; julk. 8.10.87; DE-3610794)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
 utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
 eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

TVK

Allekirjoitus