

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 953135 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 953135

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 81/02

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 22.06.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 22.06.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.12.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

24.06.1994 DE 4422159

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Krull, Matthias, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Feustel, Michael, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Mielke, Erdmann, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polyeetteriamiinien ja polymeeristen alfa, beta- tyydyttymättömien dikarboksylihappojen välisiä reaktiotuotteita

Reaktionsprodukter av polyeteraminer med polymera alfa, beta- omättade dikarboxylsyror

Polyeetteriamiinien ja polymeeristen α, β -tyydyttymättömien dikarboksyylihappojen välisiä reaktiotuotteita

Mineraaliöljyt ja mineraaliöljytisleet, kuten dieselöljy ja polttoöljy, sisältävät yleensä tietyn osuuden liuenneita n-parafiineja, jotka lämpötilan laskiessa kiteytyvät ja voivat siten johtaa mainittujen öljyjen tai tisleiden juoksuominaisuuksien heikkenemiseen. Mineraaliöljyjen tapauksessa tämä voi johtaa putkijohtojen kautta tapahtuvissa siirroissa seinämälle saostumiseen, poikkeustapauksissa (esim. öljyjohdon seisokin yhteydessä) jopa niiden täydelliseen tukkeutumiseen. Myös mineraaliöljyjä varastoitaessa ja jalostettaessa parafiinien saostumiset saattavat aiheuttaa ongelmia. Mineraaliöljytisleaden tapauksessa voi kiteytymisen seurauksena ilmetä suodattimien tukkeutumisista dieselmootoreissa ja lämmitysjärjestelmissä.

Näiden parafiiniongelmien poistossa (termisesti, mekaanisesti tai liuotteiden avulla) käytettyjen perinteisten menetelmien lisäksi, joiden tarkoituksena on ainoastaan poistaa jo muodostuneet saostumat, on viime vuosina kehitetty joukko kemiallisia lisäaineita (kylmäjuoksevuutta parantavia aineita, parafiini-inhibiittoreita), jotka olemalla fysikaalisessa yhteistoiminnassa saostuvien parafiinikiteiden kanssa johtavat siihen, että kiteiden muoto, koko ja adheesio-ominaisuudet muuttuvat. Lisäaineet toimivat tällöin lisäkiteytymiskeskuksina ja kiteytyvät osaksi parafiinien kanssa, mistä on seurauksena suurempi määrä pienempiä parafiinikiteitä, joilla on muuttunut kide-muoto. Öljyt, joihin on sekoitettu lisäaineita, ovat yhä pumpattavissa ja muokattavissa lämpötiloissa, jotka ovat usein yli 20 °C alempia kuin lisäaineettomien öljyjen tapauksessa.

Kylmäjuoksevuutta parantavien aineiden toinen vaikutus selitetään kiteiden dispergoitumisella. Parafiinin-

dispergointiaineet estävät kiteiden laskeutumisen ja siten runsaasti parafiinia sisältävän kerroksen muodostumisen varastosäiliön pohjalle.

Vielä julkaisematon EP-hakemus 94 100 009.3 koskee terpolymeereja, jotka perustuvat α,β -tyydyttymättömiin dikarboksyylihappoanhydrideihin, α,β -tyydyttymättömiin yhdisteisiin ja alempien tyydyttymättömien alkoholien muodostamiin polyoksiaalkyleenieettereihin, sekä niiden käyttöä parafiinipitoisiin maaöljytuotteisiin soveltuvina parafiini-inhibiittoreina.

EP-patenttihakemuksessa 0 154 177 kuvataan maleiinihappoanhydridiin ja α,β -tyydyttymättömiin yhdisteisiin perustuvien kopolymeerien ja primaaristen monoalkyyliamiinien ja/tai alifaattisten alkoholien välisiä reaktiotuotteita. Kyseiset kopolymeerit soveltuvat erityisesti parafiini-inhibiittoreiksi parafiinipitoisiin maaöljytuotteisiin, esimerkiksi raakaöljyihin ja raakaöljyn jalostuksessa syntyviin tislaujäännöksiin.

EP-patenttihakemuksen 0 436 151 perusteella tunnetaan maleiinihappoanhydridiin ja α,β -tyydyttymättömiin yhdisteisiin perustuvien kopolymeerien ja dialkyyliamiinien välisiä reaktiotuotteita. Kyseisiä kopolymeereja lisätään maaöljytisleisiin 50 - 1 000 ppm. Sellaiset maaöljytisleet sisältävät yleensä jo juoksevuutta parantavia aineita, kuten eteeni-vinyyliesterikopolymeereja.

EP-patenttihakemuksessa 0 283 293 on esitetty kopolymeereja, joita saadaan aikaan polymeroimalla alifaattinen olefiini maleiinihappoanhydridin kanssa, jolloin kopolymeerissa täytyy esiintyä sekä ester- että amidiryhmiä, joista kukin sisältää vähintään 10 hiiliatomia käsittävän alkyyliiryhmän, sekä kopolymeereja, joita saadaan aikaan antamalla sekundaarisen amiinin reagoida polymeerin kanssa, joka sisältää anhydridiryhmiä, jolloin anhydridiryhmistä muodostetaan yhtä suuri osuus amideja tai amiinisuoloja.

EP-patenttihakemus 0 523 672 koskee kopolymeereja, joita saadaan eteenityydyttymättömistä karboksyylihappoestereistä ja alempien tyydyttymättömien alkoholien muodostamista polyoksiaalkyleenieettereistä, sekä niiden käyttöä
5 parafiinipitoisissa öljyissä, kuten raakaöljyissä, jään-
nösöljyissä ja öljytisleissä.

EP-patenttihakemuksessa 0 405 893 on esitetty voiteluaine, joka sisältää eteeni-olefiinikopolymeeria, johon on oksastettu maleiinihappoanhydridiä ja jonka on annettu
10 reagoida vähintään kaksi primaarista aminoryhmää sisältävän alkyleeni- tai oksiaalkyleeniamiinin ja alkenyyli-
meripihkahappoanhydridin kanssa.

US-patenttijulkaisu 4 632 769 koskee eteeni-olefiinikopolymeeria, johon on oksastettu maleiinihappoanhydridiä ja jonka on annettu reagoida vähintään kaksi aminoryhmää sisältävän alkyleeni- tai oksiaalkyleeniamiinin kanssa,
15 sekä sen käyttöä viskositeettilukua parantavana aineena
voiteluöljyissä ja lisäaineena polttoöljyissä.

Julkaisuissa WO-87/00 857 ja WO-87/00 856 on esitetty leikkausvoimia kestävinä sakeutteina, jotka soveltuvat
20 vesipohjaisiin voiteluaineisiin ja hydraulikkaneesteisiin, alkenyyli-
meripihkahappoanhydridien ja polyeetteriamiinien välisiä reaktiotuotteita.

EP-patenttihakemuksessa 0 310 875 on kuvattu polyeetteriamiinien käyttöä ottomootoreihin soveltuvina poltto-
25 aineen lisäaineina venttiilien ja kaasuttimen puhdistamiseksi.

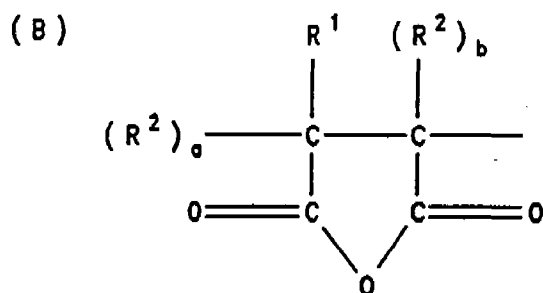
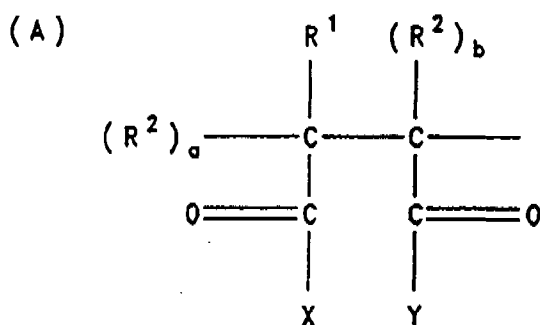
Tunnettujen kylmäjuoksevuutta parantavien aineiden parafiinia inhiboiva ja parafiinin dispergoiva vaikutus ei
30 varsinkaan keskitisleiden tapauksessa ole kuitenkaan riittävä, joten jäähtymisen yhteydessä saattaa muodostua osaksi
suuria parafiinikiteitä, jotka suuremman tiheydensä johdosta laskeutuvat ajan mittaan ja voivat johtaa runsaasti parafiinia sisältävän kerroksen muodostumiseen poh-

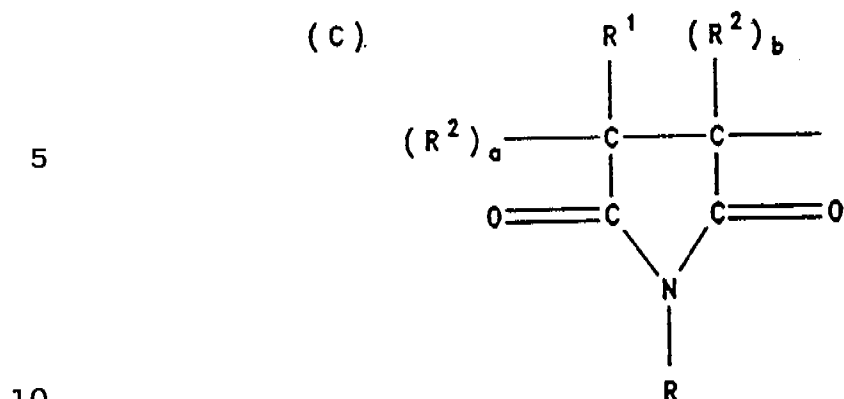
jalle ja niukasti parafiinia sisältävän ylemmän kerroksen muodostumiseen.

Nyt on havaittu, että lisättäessä mineraaliöljytis-
leisiin, joihin on sekoitettu eteeni-vinyylipolymeereihin perustuvia juoksevuutta parantavia aineita, polyeetteri-
amiinien ja dikarboksyylihappoanhydridiryhmiä sisältä-
vien polymeerien välisiä reaktiotuotteita, jäähtymisen yh-
teydessä saostuvat parafiinikiteet säilyvät dispergoitu-
neina.

Tämän tasaisen dispergoitumisen seurauksena saadaan
aikaan homogeeninen samaa faasi, jossa ylemmän ja alemman
faasin CFPP-arvo (Cold Filter Plugging Point), joka on
käyttökelpoisuuden ("operabiliteetin") kannalta ratkaise-
va, on lähes sama.

Keksintö koskee polyeetteriamiinien ja dikarboksyyl-
lihappoanhydridiryhmiä sisältävien polymeerien välisiä
reaktiotuotteita, joille on tunnusomaista, että ne sisäl-
tävät 20 - 80 mol-%, edullisesti 40 - 60 mol-%, bivalent-
tisia rakenneyksikköjä A ja/tai C sekä mahdollisesti B,





joissa kaavoissa

R^1 ja R^2 tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä tai metyyliryhmää;

a ja b ovat nolla tai yksi ja $a + b = 1$;

Y tarkoittaa ryhmää X tai NRR^3 ;

X tarkoittaa ryhmää $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{C}_{1-30}$ -alkyyli, $-\text{NR}^3\text{R}^4$ tai $-\text{O}^-\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4$;

R^3 ja R^4 tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä, C_{6-40} -alkyyli-ryhmää tai ryhmää R;

R tarkoittaa ryhmää $-\text{Z}-(\text{O}-\underset{\text{R}^6}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^5$,

sillä edellytyksellä, että vähintään 1 mol-% polymeeriin sitoutuneista happoanhydridiryhmistä on muunnettu polyeetteriamiinilla;

Z tarkoittaa C_{2-4} -alkyyli-ryhmää;

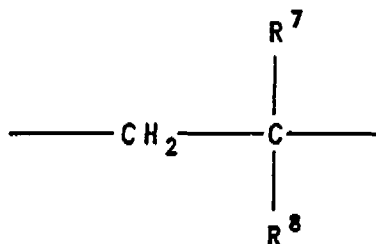
n tarkoittaa jotakin luvuista 1 - 1 000;

R^5 tarkoittaa vetyä tai C_{1-30} -alkyyli-, C_{5-12} -sykloalkyyli- tai C_{6-30} -aryyli-ryhmää;

R^6 tarkoittaa vetyä tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmää, edullisesti metyyliryhmää;

ja 20 - 80 mol-%, edullisesti 40 - 60 paino-%, bivalenttisiä rakenneyksikköjä D,

(D)



jossa

R^7 tarkoittaa vetyä tai C_{1-4} -alkyyliiryhmää ja

R^8 tarkoittaa C_{1-60} -alkyyli- tai C_{6-18} -aryyliiryhmää.

Edellä mainitut alkyyli-, sykloalkyyli- ja aryyli-ryhmät voivat haluttaessa olla substituoituja. Sopivia substituentteja ovat esimerkiksi C_{1-6} -alkyyli-ryhmät, halogeenit, kuten fluori, kloori, bromi ja jodi, edullisesti kloori, sekä C_{1-6} -alkoksyyliryhmät.

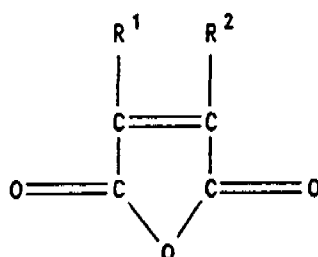
Alkyyli-ryhmä tarkoittaa keksinnön mukaan yleisesti suoraketjuista tai haarautunutta hiilivetyryhmää, joka sisältää 1 - 30, edullisesti 10 - 24, hiiliatomia. Erikseen mainittakoon n-butyyli-, t-butyyli-, n-heksyyli-, n-oktyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, tetradekyyli-, heksadekyyli-, oktadekyyli-, dodekenyyli-, tetrapropenyli-, tetradekenyyli-, pentapropenyli-, heksadekenyyli-, oktadekenyyli- ja eikosanyyli-ryhmä sekä seokset, kuten kookosrasva-alkyyli-, talirasva-alkyyli- ja behenyli-ryhmä.

Sykloalkyyli-ryhmä tarkoittaa keksinnön mukaan yleisesti rengasrakenteista alifaattista ryhmää, joka sisältää 5 - 20 hiiliatomia. Edullisia sykloalkyyli-ryhmiä ovat syklopropyyli- ja sykloheksyyli-ryhmä.

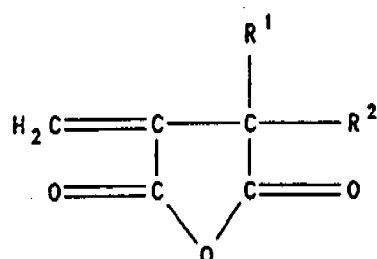
Keksinnön mukaiset reaktiotuotteet sisältävät bivalenttisia rakenneyksikköjä A, C ja D sekä mahdollisesti B.

Tarkemmin määriteltynä rakenneyksiköt A, B ja C ovat peräisin α, β -tyydyttymättömistä dikarboksyylihappoanhydrideistä, joilla on yleinen kaava E ja/tai F,

(E)



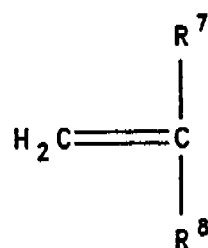
(F)



kuten maleiinihappoanhydridistä, itakonihappoanhydridistä tai sitrakonihappoanhydridistä, edullisesti maleiinihappoanhydridistä.

Rakenneyksiköt D ovat peräisin α, β -tyydyttymättömistä olefiineista, joilla on yleinen kaava G.

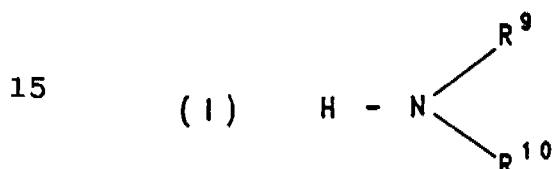
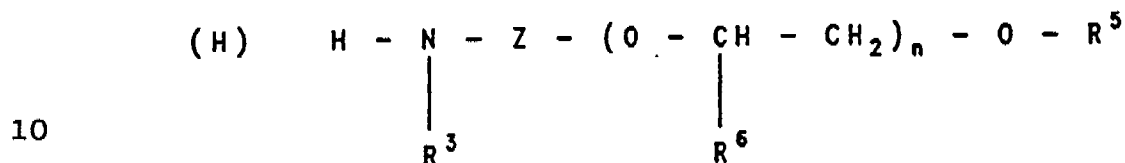
(G)



Esimerkkeinä mainittakoon seuraavat α, β -tyydyttymättömät olefiinit: styreeni, α -metyylistyreeni, dimetyylistyreeni, α -etyylistyreeni, dietyylistyreeni, isopropyylistyreeni, t-butyylistyreeni, di-isobuteeni ja α -olefiinit, kuten dekeeni, dodekeeni, tetradেকেeni, pentadekeeni, heksadekeeni, oktadekeeni, C_{20} - α -olefiini, C_{24} - α -olefiini, C_{30} - α -olefiini, tripropeeni, tetrapropeeni, pentapropeeni ja niiden seokset. Edullisia ovat α -olefiinit, jotka sisältä-

vät 10 - 24 C-atomia, ja styreeni; erityisen edullisia ovat α -olefiinit, jotka sisältävät 12 - 20 C-atomia.

Ryhmät NRR^3 (rakenneyksikkö A) ja NR (rakenneyksikkö C) ovat peräisin polyeetteriamiineista, joilla on yleinen kaava H, tai alkanoliamiineista, joilla on kaava I,



joissa kaavoissa ryhmillä Z, R^3 , R^5 ja R^6 sekä n:llä on edellä mainittu merkitys ja R^9 ja R^{10} ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyä, C_{1-22} -alkyyli ryhmää, C_{2-22} -alkenyyliryhmää tai ryhmää Z-OH sillä edellytyksellä, että ainakin toinen ryhmistä R^9 ja R^{10} on ryhmä Z-OH.

Alkanoliamiineina mainittakoon esimerkiksi monoetanoliamiini, dietanoliamiini, N-metyylietanoliamiini, 3-aminopropanoli, isopropanoliamiini, diglykoliamiini, 2-amino-2-metyylipropanoliamiini ja niiden seokset.

Ryhmä X on peräisin dikarboksyylihappoanhydridiryhmien ja kaavan HO-C_{1-30} -alkyyli mukaisten alkoholien ja/tai kaava HNR^3R^4 mukaisten amiinien välisistä reaktiotuotteista.

Primaarisina amiineina mainittakoon esimerkiksi seuraavat: n-heksyyliamiini, n-oktyyliamiini, n-tetradekyyliamiini, n-heksadekyyliamiini, n-stearyyliamiini sekä

myös N,N-dimetyyliaminopropyleenidiamiini, sykloheksyyliamiini, dehydroabietyyliamiini ja niiden seokset.

Sekundaarisina amiineina mainittakoon esimerkiksi didekyyliamiini, ditetradekyyliamiini, distearyyliamiini,
 5 dikookosrasva-amiini, ditalirasva-amiini ja niiden seokset.

Alkoholeina mainittakoon esimerkiksi metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, n-, s- ja t-butanoli, oktanoli, tetradekanoli, heksadekanoli, oktadekanoli, talirasva-alkoholi, behenyylialkoholi ja niiden seokset.
 10

Kaavan H mukaisen monomeerin tapauksessa indeksi n ilmoittaa alkoksyloitumisasteen, ts. molekyyliä kohden liittyneiden alkoksyyliryhmien lukumäärän.

Vuorottelevista maleiinihappoanhydridistä (MSA) ja α,β -tyydyttymättömistä olefiineista koostuvat polymeerit
 15 ovat sinänsä tunnettuja (Houben-Weyl, E20, 1987, sivulta 1239 alkaen). Kyseisiä polymeereja voidaan valmistaa, kuten US-patenttijulkaisussa 4 526 950 on kuvattu, esimerkiksi kopolymeroimalla MSA ja olefiinit radikaaliketjuinitiaattoreiden ja mahdollisesti inerttien liuotteiden ollessa läsnä.
 20

Käytettävät polyeetteriamiinit ovat tunnettuja. Niitä on mahdollista valmistaa esimerkiksi polyglykolien pelkistysaminoinnilla. Polyeetteriamiineja, joka sisältävät yhden primaarisen aminoryhmän, voidaan lisäksi valmistaa liittämällä polyglykoleja akryylinitriiliin ja suorittamalla sen jälkeen katalyyttinen hydraus. Lisäksi polyeetteriamiineja voidaan valmistaa antamalla polyeettereiden reagoida fosgeenin tai tionyylikloridin kanssa ja suorittamalla sen jälkeen aminointi polyeetteriamiiniksi.
 25
 30 Keksinnön mukaisesti käytettäviä polyeetteriamiineja on kaupan (esimerkiksi) nimellä Jeffamine^R (Texaco). Niiden moolimassa on jopa 2 000 g/mol ja eteenioksidin suhde propeenioksidiin on niissä 1:10 - 6:1.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että yleiskaavan E ja/tai F mukaiset monomeerit ja monomeerit, joilla on yleinen kaava G, polymeroidaan ensin keskenään ja muunnetaan sen jälkeen kaavan H mukaisella polyeetteriamiinilla ja/tai kaavan I mukaisella amiinilla.

Polymerointi toteutetaan tunnetuin, epäjatkuvin ja jatkuvin polymerointimenetelmin, kuten massa-, suspensio-, saostus- tai liuospolymerointimenetelmällä ja käynnistämällä polymeraatio sopivilla radikaaliketjuinitiaattoreilla, esimerkiksi hydroperoksideilla, peroksideilla tai atsoyhdisteillä, kuten dilauroyyliperoksidilla, dibentsoyyliperoksidilla, t-butyyliperpivalaattilla, t-butyylipermaleinaatilla, t-butyyliperbentsoaatilla, dikumyyliperoksidilla, t-butyylidikumyyliperoksidilla, di-t-butyyliperoksidilla, kumeenihydroperoksidilla, t-butyylilihydroperoksidilla, 2,2'-atsobis(2-metyylipropionitriilillä), 2,2'-atsobis(2-metyylibutyronitriilillä) tai niiden seoksilla. Näitä initiaattoreita käytetään yleensä 0,1 - 20 paino-%, edullisesti 0,2 - 10 paino-%, monomeerien määrästä lasketuna.

Polymerointi toteutetaan yleensä lämpötila-alueella 40 - 400 °C, edullisesti alueella 80 - 250 °C, jolloin sellaisia α,β -tyydyttymättömiä olefiineja tai liuotteita, joiden kiehumislämpötila on polymerointilämpötilan alapuolella, käytettäessä on tarkoituksenmukaista työskennellä paineen alla. Polymerointi toteutetaan tavanomaisesti ilmalta suljetuissa olosuhteissa, esimerkiksi typen alla, koska happi häiritsee polymeroitumista. Initiaattoria tai initiaattorisysteemiä valittaessa on tarkoituksenmukaista kiinnittää huomiota siihen, että initiaattorin tai initiaattorisysteemin puoliintumisaika on käytettävässä polymerointilämpötilassa alle 3 tuntia.

Pienimolekyylisten polymeerien aikaansaamiseksi on usein tarkoituksenmukaista, että läsnä on sinänsä tunnettuja säätelyaineita. Sopivia säätelyaineita ovat esimerkiksi orgaaniset merkaptoyhdisteet, kuten 2-merkaptetaanoli, 2-merkaptopropanoli, merkaptotikkahappo, merkaptopropionihappo, t-butyylimerkaptaani, n-butyylimerkaptaani, n-oktyylimerkaptaani, n-dodekyylimerkaptaani ja t-dodekyylimerkaptaani, joita käytetään yleensä 0,1 - 10 paino-%.

Polymerointiin soveltuvia laitteistoja ovat esimerkiksi tavanomaiset sekoitettavat kattilat, jotka on varustettu esimerkiksi ankkuri-, siipi-, juoksupyörä- tai monivaiheimpulssi-vastavirtasekoittimilla, ja jatkuvaan valmistukseen sekoituskattilakaskadit, putkireaktorit tai staattiset sekoittimet.

Edullinen menetelmä polymeerien valmistukseen on liuospolymerointi. Se toteutetaan liuotteissa, joihin monomeerit ja muodostuva polymeeri liukenevat. Siihen soveltuvat kaikki liuotteet, jotka täyttävät nämä vaatimukset ja jotka eivät reagoi monomeerien ja muodostuvan polymeerin kanssa. Sellaisia liuotteita ovat esimerkiksi orgaaniset, edullisesti aromaattiset ja/tai alifaattiset liuotteet, kuten kumeeni, tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, dekaani ja pentadekaani, mutta myös kaupalliset liuoteseokset, kuten Solvent Naphta^R, Shellsol^R AB, Solvesso^R 150, Solvesso^R 200, Solvesso^R 250, Exxsol^R, Isopar^R ja Shellsol^R D -tyypit.

Valmistuksessa voidaan kaikki monomeerit laittaa valmiiksi polymerointireaktoriin ja toteuttaa polymerointi lisäämällä radikaaliketjuinitiaattoria ja samalla kuumentamalla. Tarkoituksenmukaisuussyistä reaktoriin laitetaan kuitenkin etukäteen liuote ja osa (esim. noin 5 - 20 paino-%) monomeereista ja loppuosa monomeeriseoksesta annostellaan yhdessä initiaattorin sekä mahdollisesti apuinitiaattorin ja säätelyaineen kanssa.

Edullisesti myös liuotteet ja kaavan G mukainen α,β -tyydyttymätön olefiini laitetaan etukäteen polymerointireaktoriin ja polymerointilämpötilan saavuttamisen jälkeen annostellaan kaavan E ja/tai F mukainen, happoanhydridiryhmiä sisältävä monomeeri, mahdollisesti liuotettuna kyseiseen liuotteeseen, ja initiaattori sekä mahdollisesti apuinitiaattoria ja säätelyainetta.

Polymeroitavien monomeerien pitoisuus on 20 - 95 paino-%, edullisesti 50 - 90 paino-%.

Edellä kuvatussa α,β -tyydyttymättömän dikarboksyylihappoanhydridin ja α,β -tyydyttymättömän olefiinin polymeroinnissa syntyvä kopolymeeri voidaan eristää haihduttamalla liuote. Edullisesti polymerointiin valitaan kuitenkin sellainen liuote, jossa seuraava reaktio polyeetteriamiinin ja/tai alkanoliamiinin kanssa voidaan toteuttaa. Yleensä on edullista käyttää polymeroinnissa dikarboksyylihappojen anhydridejä eikä vapaita happoja, koska ensin mainitut reagoivat paremmin olefiinien kanssa ja voidaan sen jälkeen saada reagoimaan selektiivisesti polyeetteriamiinin ja/tai alkanoliamiinin kanssa. Vastaavien dikarboksyylihappojen käyttö ei ole kuitenkaan pois suljettua.

Polymeroinnin jälkeen tapahtuu muuntaminen yleiskaavan H mukaisilla polyeetteriamiineilla ja/tai kaavan I mukaisilla amiineilla.

Keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden valmistus antamalla edellä kuvattujen polymeerien reagoida kaavan H mukaisten polyeetteriamiinien ja/tai kaavan I mukaisten amiinien kanssa toteutetaan lämpötila-alueella 50 - 250 °C, edullisesti alueella 60 - 200 °C. Kun lämpötilan 100 °C alapuolella muodostuu ensisijaisesti amideja, syntyy primaarisista amiineista korkeammissa lämpötiloissa ensisijaisesti imidejä.

Polyeetteriamiinia ja/tai amiinia käytetään tällöin noin 0,01 - 2 moolia kutakin moolia kohden polymeroitunut-

ta dikarboksyylihappoanhydridiä. Suurempien määrien käyttö on mahdollista, mutta niistä ei ole mitään etua.

Käytettäessä 2 moolia kaavan H ja/tai kaavan I mukaista sekundaarista amiinia saadaan alhaisissa reaktiolämpötiloissa (30 - 120 °C) aikaan amidiammoniumsuoloja. Toisen amidiryhmän muodostuminen edellyttää yli 120 °C:n lämpötiloja, pitempiä viipymisaikoja ja veden erotusta. Käytettäessä sekundaarista amiinia vähemmän kuin 1 mooli, ei tapahdu täydellistä konversiota monoamidiksi.

Kulloisistakin reaktio-olosuhteista riippuen syntyy siis puoliamideja, imidejä ja/tai diamideja. Lisättäessä polyeetteriamiinia vähemmän kuin ekvivalenttinen moolimäärä, dikarboksyylihappoanhydridiryhmien mukaan laskettuna, voidaan jäljelle jäävät happoryhmät esteröidä antamalla niiden reagoida alkoholien kanssa tai amidoida antamalla niiden reagoida kaavan I mukaisten sekundaaristen amiinien kanssa. Siinä tapauksessa, että muodostuu puoliamideja, voidaan jäljelle jäävä happoryhmä esteröidä rasva-alkoholilla tai neutraloida amiinilla.

Polymeeri, joka sisältää α,β -tyydyttymättömästä dikarboksyylihappoamidista ja α,β -tyydyttymättömästä olefiinista peräisin olevia rakenneyksiköjä, laitetaan edullisesti valmiiksi reaktoriin, mahdollisesti liuotettuna johonkin inerttiin liuotteeseen, ja annostellaan polyeetteriamiini. Voidaan myös sekoittaa kaikki lähtöaineet keskenään huoneenlämpötilassa ja saattaa ne reagoimaan nostamalla lämpötilaa. Sopivia liuotteita ovat orgaaniset, edullisesti aromaattiset liuotteet, kuten tolueeni, ksyleenä ja korkealla kiehuvat liuoteseokset, kuten Shellsol^R AB.

Toinen mahdollisuus keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden valmistamiseksi on se, että edellä kuvatussa valmistusmenetelmässä käytetään polyeetteriamiinien sijasta alkanoliamiinia, jolla on kaava I, ja sen jälkeen tehdään alkoksylointi.

Moolia kohden anhydridiä käytetään 0,01 - 2 moolia, edullisesti 0,01 - 1 moolia, alkanoliamiinia. Reaktiolämpötila on arvojen 50 °C ja 100 °C välillä (amidin muodostus). Primaaristen amiinien tapauksessa reaktio toteutetaan lämpötilan 100 °C yläpuolella (imidin muodostus).

Alkoksylointi toteutetaan tavanaomaisesti lämpötila-alueella 70 - 170 °C emäksillä, kuten NaOH:lla tai NaOCH₃:lla, katalysoiden lisäämällä kaasumaista alkeenioksidia, kuten eteenioksidia (EO) ja/tai propeenioksidia (PO). Alkeenioksidia lisätään tavanomaisesti 1 - 500 moolia, edullisesti 1 - 100 moolia, moolia kohden hydroksyyli-ryhmiä.

Eräässä toisessa vaihtoehdossa keksinnön mukaisia reaktiotuotteita on mahdollista valmistaa antamalla kaavan E ja/tai F mukaisten monomeerien reagoida polyeetteriamiinin kanssa, jolla on kaava H, ja suorittamalla sen jälkeen polymerointi kaavan G mukaisten monomeerien kanssa. Sitä varten kaavan E ja/tai F mukaiset monomeerit sekä polyeetteriamiini, jolla on kaava G, laitetaan valmiiksi sopivaan liuotteeseen ja kuumennetaan lämpötilaan, joka on arvon 100 °C alapuolella. Sen jälkeen puoliamidi polymeroidaan edellä kuvatulla tavalla. Polymerointi toteutetaan edullisesti liuoksessa.

On osoittautunut, että keksinnön mukaisilla reaktiotuotteilla on eteeni-vinyyliesterikopolymeerien kanssa sekoitettuna erinomainen vaikutus parafiinindispersointi-aineina parafiinia sisältävissä keskitisleissä ja ne johtavat CFPP:n (Cold Filter Plugging Point) alenemiseen edelleen. Keskitisleiden sisältämät parafiinit voivat olla tällöin suoraketjuisia tai haarautuneita alkaaneja, jotka sisältävät noin 10 - 50 hiiliatomia. Kyseiset seokset sisältävät tavanomaisesti 10 - 1 000 ppm, edullisesti 50 - 500 ppm, keksinnön mukaisia reaktiotuotteita ja 1 - 10 000 ppm, edullisesti 50 - 1 000 ppm, eteeni-vinyyliesterikopolymeereja. Kyseisten eteeni-vinyyliesterikopolymeerien

ohella kysymykseen tulevat myös kopolymeerit, jotka sisältävät muita sopivia rakenneyksiköitä. Keksinnön mukaisia kopolymeereja ja eteeni-vinyyliesterikopolymeereja voidaan lisätä keskitisleisiin erillisinä aineina, jotka jo sisältävät yhtä näistä aineosista.

Sopivia vinyyliesterimonomeereja ovat C_{1-20} -alkyyli-vinyyliesterit, edullisesti C_{1-12} -alkyylivinyyliesterit, esimerkiksi vinyyliasetatti, vinyylipropionaatti, neononaanin vinyyliesteri ja neodekaanin vinyyliesteri, sekä tyydyttyneiden C_{10-24} -rasvahappojen vinyyliesterit. Muita sopivia eteenimonomeereja ovat tyydyttymättömien karboksyylihappojen esterit, edullisesti akryylihapon, metakryylihapon ja fumaarihapon C_{1-24} -alkyyliesterit, sekä di-isobuteeni.

Sellaisia eteeni-vinyyliesterikopolymeereja (tai terpolymeereja) on kuvattu yksityiskohtaisesti patenttikirjallisuudessa. Esimerkkeinä mainittakoon julkaisu DE-1 147 799 (eteeni/vinyyliasetatti), julkaisu DE-3 247 753 (eteeni/alkeenikarboksyylihappoesteri, karboksyylihapon vinyyliesteri/vinyyliketoni), US-patenttijulkaisu 4 015 063 (eteeni/dimetyylivinyyliekabinoli/rasvahapon vinyyliesteri), EP-patenttihakemus 203 554 (eteeni/di-isobuteeni/vinyyliasetatti), EP-patenttihakemus 309 897 (eteeni/metoksietikkahapon vinyyliesteri) ja julkaisu DE-4 042 206 (eteeni/vinyyliasetatti/neononaani- tai neodekaanin vinyyliesteri).

Edullisia eteeni-vinyyliesterikopolymeereja ovat sellaiset, jotka sisältävät
51 - 80 paino-% eteeniä ja
20 - 49 paino-% vinyyliasetattia tai vinyylipropionaattia.

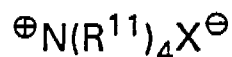
Edulliset eteeni-vinyyliesteriterpolymeerit sisältävät
40 - 79 paino-% eteeniä,

20 - 35 paino-%, edullisesti 1 - 15 paino-%, vinyyliasettaattia tai vinyylipropionaattia ja

1 - 25 paino-%, edullisesti 1 - 15 paino-%, di-isobuteenia, neononaanihapon vinyyliesteriä tai neodekaanihapon vinyyliesteriä.

Lisäksi on osoittautunut, että keksinnön mukaisista reaktiotuotteista, edellä kuvatuista eteeni-vinyyliesteri-kopolymeereista ja määrättyistä kvaternaarisista ammonium-suoloista koostuvilla seoksilla on erinomainen vaikutus parafiinindispergointiaineina keskitisleissä.

Sopivilla kvaternaarisilla ammoniumsuoloilla on yleinen kaava



jossa kukin R^{11} , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, on C_{1-30} -alkyyli-ryhmä, edullisesti C_{1-22} -alkyyli-ryhmä, C_{2-30} -alkenyli-ryhmä, edullisesti C_{2-22} -alkenyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai ryhmä, jonka kaava on $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^{12}$, jossa R^{12} on vety tai rasvahapporyhmä, jonka kaava on $C(O)-R^{13}$, jossa R^{13} tarkoittaa C_{6-40} -alkyyli- tai C_{6-40} -alkenyli-ryhmää, n on luku 1 - 30 ja X tarkoittaa halogeenia, edullisesti klooria, tai metosulfaattia.

Esimerkkeinä sellaisista kvaternaarisista ammonium-suoloista mainittakoon diheksadekyylidimetyyliammoniumkloridi, distearyylidimetyyliammoniumkloridi, di- ja trietanoliiniin pitkäketjuisten rasvahappojen (lauriinihapon, myristiinihapon, palmitiinihapon, steariinihapon, beheeni-hapon, öljyhapon ja rasvahapposeosten, kuten kookosrasvahapon, talirasvahapon, hydratun talirasvahapon, taliöljyrasvahapon) kanssa muodostamista estereistä saatavat kvaternisointituotteet, kuten N-metyylitrietanoliammoniumdistearyyliesterikloridi, N-metyylitrietanoliammoniumdistearyyliesterimetosulfaatti, N,N-dimetyylidietanoliammonium-

distearyyliesterikloridi, N-metyylitrietanoliammoniumdioleyyliesterikloridi, N-metyylitrietanoliammoniumtrilauryliesterimetosulfaatti, N-metyylitrietanoliammoniumtristearyyliesterimetosulfaatti ja niiden seokset.

- 5 Keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden, eteeni-vinyyliesterikopolymeerien ja kvaternaaristen ammoniumsuolojen seokset koostuvat tavanomaisesti 10 - 1 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 500 ppm:stä, keksinnön mukaisia reaktiotuotteita, 10 - 10 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 1 000 ppm:stä, eteeni-vinyyliesterikopolymeereja ja 10 - 1 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 500 ppm:stä, kvaternaarisia ammoniumsuoloja.

- 15 Keksinnön mukaiset reaktiotuotteet ja edellä kuvattut seokset parantavat mainittujen öljyjen käyttäytymistä matalissa lämpötiloissa ja saavat siten aikaan parantuneen juoksukäyttämisen tekniikan tasoon verrattuna. Eryityisesti CFPP ja parafiinien dispergoituminen paranevat.

Kylmäjuoksukäyttäytyminen mitataan normin EN 116 (Eurooppa-normi) mukaisella CFPP-testillä.

- 20 Parafiinien dispergoituminen keskitisleissä voidaan osoittaa varastoimalla lisäainetta sisältäviä öljynäytteitä pakastimessa lämpötilassa -13 - -20 °C (toteutus seuraavan lähteen mukaisesti: M. Feustel et al., Erdöl, Kohle, Erdgas & Petrochemie, vol. 43, 1990, s. 396, kuvio 2) ja arvioimalla sen jälkeen optisesti laskeutumiskäyttämistä ja öljynäytteen jakaantumista CFPP-testin (EN 116) ylä- ja alafaasiksi.

Esimerkkejä

- 30 Käytettävät polyeetteriaamiinit ovat Texaco-yhtiön valmistamia kaupallisia tuotteita (Jeffamine^R), joiden yleinen kaava on $\text{CH}_3\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{O}]_n-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ ja joiden laatu on määriteltä seuraavasti (kun R = H, hakasuluissa oleva osa tarkoittaa EO:ta; kun R = CH₃, hakasuluissa oleva osa tarkoittaa PO:ta):

	Polyeetteriamiini	EO/PO	M
	Jeffamine ^R M-600	1:9	600
	Jeffamine ^R M-715	13:2	715
	Jeffamine ^R M-1000	19:3	1000
5	Jeffamine ^R M-2005	3:32	2000
	Jeffamine ^R M-2070	32:10	2000

Shellsol^R AB ja Solvent Naphta^R ovat yhtiöiden Shell ja Veba Oel valmistamia kaupallisia liuotteita (aromaattisten yhdisteiden seos, joiden kiehumislämpötila-alue on 185 - 210 °C).

Reaktiot toteutetaan 4-kaulaisessa pyöreäpohjaisessa pullossa, joka on varustettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, sisälämpömittarilla, sähkölämmityshauteella ja mahdollisesti kaasunjohtoputkella.

K-arvot määritettiin Ubbelohden menetelmällä 1-%:isista tolueeniliuoksista lämpötilassa 25 °C.

Kiintoainepitoisuudet määritettiin kuvaamalla reaktioiden tuloksena saatuja liuoksia alennetussa paineessa (200 mbar) lämpötilassa 120 °C yli 16 tuntia.

Esimerkki 1

C_{14/16}-α-olefiini-maleiinihappoanhydridikopolymeerin Jeffamine^R M-1000:n (5 mol-%, maleiinihappoanhydridiosuudesta laskettuna) ja dikookosrasva-amiinin (0,9 mooliekvivalenttia) kanssa muodostama reaktiotuote

Liuosta (83,6 g), joka sisältää 29,4 paino-% maleiinihappoanhydridi-C_{14/16}-α-olefiinikopolymeeria (joka sisältää 132 mmol happoanhydridiryhmiä) Shellsol^R AB:ssä, sekoitetaan Jeffamine^R M-1000:n (6,6 g, 6,6 mmol) kanssa 2 tuntia lämpötilassa 140 °C. Lämpötilaan 90 °C jäähdytyksen jälkeen lisätään dikookosrasva-amiinia (46,8 g, 120 mmol) ja seosta sekoitetaan 3 tuntia kyseisessä lämpötilassa.

Tuloksena olevan keltaisen liuoksen kiintoainepitoisuus on 49 %, ja titrattavissa olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, väriltään

lievästi keltaisessa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,78 %. K-arvo on 17.

Esimerkki 2

5 $C_{14/16}$ - α -olefiini-maleiinihappoanhydridikopolymeerin Jeffamine^R M-715:n (5 mol-%, maleiinihappoanhydridiosuudesta laskettuna) ja dikookosrasva-amiinin (1,9 mooliekvivalenttia) kanssa muodostama reaktiotuote

10 Liuosta (141 g), joka sisältää 22 % maleiinihappoanhydridi- $C_{14/16}$ - α -olefiinikopolymeeria (joka sisältää 95 mmol happoanhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa, ja Jeffamine^R M-715:tä (3,4 g, 5 mmol) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 140 °C ja sen jälkeen, kun on lisätty dikookosrasva-amiini (69 g, 180 mmol), seosta sekoitetaan vielä 2 tuntia lämpötilassa 90 °C.

15 Tuloksena olevan liuoksen kiintoainepitoisuus on 48 %, ja titrattavissa olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,72 %.

Esimerkki 3

20 $C_{14/16}$ - α -olefiini-maleiinihappoanhydridikopolymeerin Jeffamine^R M-600:n (5 mol-%, maleiinihappoanhydridiosuudesta laskettuna) sekä dikookosrasva-amiinin ja ditalirasva-amiinin seoksen (1:1, 1,9 mooliekvivalenttia) kanssa muodostama reaktiotuote

25 Liuosta, joka sisältää maleiinihappoanhydridi- $C_{14/16}$ - α -olefiinikopolymeeria (31 g, joka sisältää 95 mmol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (110 g), ja Jeffamine^R M-600:aa (3 g, 5 mmol) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 140 °C ja sen jälkeen, kun on lisätty dikookosrasva-amiinin (33 g, 90 mmol) ja ditalirasva-amiinin (43 g, 90 mmol) seos, seosta sekoitetaan vielä 2 tuntia lämpötilassa 90 °C.

30 Tuloksena olevan liuoksen kiintoainepitoisuus on 49 % ja happoluku 22 mg KOH/g. Titrattavissa olevan emäs-

typen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,58 %.

Esimerkki 4

Maleiinihappoanhydridi- $C_{14/16}$ - α -olefiinikopolymeerin muuntaminen Jeffamine^R M-1000:lla ja ditalirasva-amiinilla

Liuosta, joka sisältää maleiinihappoanhydridi- $C_{14/16}$ - α -olefiinikopolymeeria (22 g, joka sisältää 70 mmol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (100 g), sekoitetaan Jeffamine^R M-1000:n (14 g, 15 mmol) ja ditalirasva-amiinin (63 g, 126 mmol) seoksen kanssa 4 tuntia lämpötilassa 90 °C.

Tuloksena olevan liuoksen kiintoainepitoisuus on 50 % ja happoluku 20 mg KOH/g. Titrattavissa olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,58 %.

Esimerkki 5

Maleiinihappoanhydridi- $C_{20/22}$ - α -olefiinikopolymeerin muuntaminen yhdellä ekvivalentilla Jeffamine^R M-1000:ta ja yhdellä ekvivalentilla ditalirasva-amiinia

Liuosta, joka sisältää maleiinihappoanhydridi- $C_{20/22}$ - α -olefiinikopolymeeria (24 g, joka sisältää 50 mmol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (100 g), ja Jeffamine^R M-1000:ta (50 g, 50 mmol) sekoitetaan 3 tuntia lämpötilassa 90 °C ja sen jälkeen seos neutraloidaan ditalirasva-amiinilla (25 g, 50 mmol).

Tuloksena olevan liuoksen kiintoainepitoisuus on 52 % ja happoluku 13 mg KOH/g. Titrattavissa olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,37 %.

Esimerkki 6

Maleiinihappoanhydridi- C_{18} - α -olefiinikopolymeerin muuntaminen Jeffamine^R M-715:llä ja behenyylialkoholilla

Liuosta, joka sisältää maleiinihappoanhydridi- C_{18} - α -olefiinikopolymeeria (48 g, joka sisältää 0,13 mol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (96 g), sekoit-

tetaan Jeffamine^R M-715:n (9,3 g, 13 mmol) ja behenyylialkoholin (Stenol^R A, Henkel-yhtiö; 32 g, 1 000 mmol) kanssa 3 tuntia lämpötilassa 120 °C.

5 Tuloksena olevan oranssinvärisen liuoksen kiintoainepitoisuus on 53 % ja happoluku 34 mg KOH/g. Kuivauksen jälkeen saatava, hauras, vahamainen reaktiotuote ei sisällä lainkaan titrattavissa olevaa emästyyppä. IR-absorptiovyöhyke kohdassa 1 730 cm⁻¹ osoittaa läsnä olevan esteriryhmiä; kohdissa 1 700 cm⁻¹ (olkapää) ja 1 770 cm⁻¹ esiintyvät vyöhykkeet vahvistavat imidiryhmien läsnäolon.

Esimerkki 7

Esimerkin 4 mukaisen polymeeriliuoksen neutralointi ditalirasva-amiinilla

15 Esimerkin 4 mukaiseen polymeeriliuokseen (117 g) lisätään 50-painoprosenttinen liuos, joka sisältää ditalirasva-amiinia (40 g, 0,08 mol) Solvent Naphta^R -liuotteessa, ja niitä sekoitetaan 1 tunti lämpötilassa 60 °C.

Esimerkki 8

20 Maleiinihappoanhydridin ja neodekaanihapon vinyyliesterin välisen kopolymerin muuntaminen Jeffamine^R M-715:llä ja ditalirasva-amiinilla

25 Liuosta (123 g), joka sisältää 19 paino-% maleiinihappoanhydridin ja neodekaanihapon vinyyliesterin muodostamaa kopolymeria (joka sisältää 76 mmol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa, sekoitetaan Jeffamine^R M-715:n (5,5 g, 7,7 mmol) ja ditalirasva-amiinin (72 g, 145 mmol) seoksen kanssa 3 tuntia lämpötilassa 90 °C.

30 Tuloksena olevan polymeeriliuoksen, joka on väriltään punertava ja jolla on alhainen viskositeetti, kiintoainepitoisuus on 46 paino-%. Titrattavissa olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa, hauraassa, väriltään punertavassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,69 %.

Esimerkki 9

**Maleiinihappoanhydridi-styreenikopolymeerinmuunta-
minen Jeffamine^R M-1000:lla ja ditalirasva-amiinilla**

Suspensioon, joka sisältää maleiinihappoanhydridi-
5 styreenikopolymeeria (30 g, joka sisältää 150 mmol anhyd-
ridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (194 g), lisätään
tetaan Jeffamine^R M-1000:ta (30 g, 30 mmol) ja ditaliras-
va-amiinia (134 g, 270 mmol) ja niitä sekoitetaan 3 tuntia
lämpötilassa 160 °C. Reaktion etenemisen myötä suspensio
10 muuttuu kirkkaaksi liuokseksi.

Tuloksena olevan matalaviskositeettisen polymeeri-
liuoksen kiintoainepitoisuus on 51 paino-%. Titrattavissa
olevan emästypen pitoisuus kuivauksen jälkeen saatavassa,
hauraassa, vahamaisessa reaktiotuotteessa on 0,67 %. Hap-
15 poluku on 11 mg KOH/g.

Esimerkki 10

**Maleiinihappopuoliamidin valmistus Jeffamine^R
M-600:aa käyttämällä**

Maleiinihappoanhydridiä (29,4 g, 0,3 mol) ja Jeffa-
mine^R M-600:a (180 g, 0,3 mol; 9 PO, 1 EO, M = 600 g/mol)
20 kuumennetaan tolueenissa (209 g) palautusjäähdytysolosuh-
teissa 4 tuntia. Sen jälkeen kun liuote on poistettu ali-
paineessa, tulokseksi saadaan keltainen öljy. Tuotteen
emästyyppipitoisuus on 0,23 % ja happoluku 67,4 mg KOH/g
25 (puoliamidi).

Esimerkki 11

**Imidin valmistus maleiinihappoanhydridistä ja
Jeffamine^R M-715:stä**

Maleiinihappoanhydridiä (27 g, 0,275 mol) ja Jeffa-
mine M-715:tä (179 g, 0,25 mol) sekoitetaan 6 tuntia läm-
30 pötilassa 180 °C lisäten samalla hypofosforihapoketta
(0,4 g) ja johtaen seoksen läpi heikko tyypivirta. Tulok-
seksi saatavan tuotteen happoluku on 26 mg KOH/g; kohdissa
1 700 cm⁻¹ ja 1 770 cm⁻¹ esiintyvät IR-absorptiovyöhykkeet
35 vahvistavat karboksyylihappoimidin muodostumisen.

Esimerkki 12

Kopolymerin valmistus $C_{14/16}$ - α -olefiinista ja esimerkin 10 mukaisesta maleiinihappopuoliamidista

5 Liuokseen, joka sisältää tetradেকেeniä (27 g, 0,14 mol) ja heksadeকেeniä (31 g, 0,14 mol) Solvent Naphta^R-liuotteessa (159 g), annostellaan lämpötilassa 160 °C yhtäjaksoisesti 2 tunnin aikana kahdesta eri tiputussuppi-
lostasta

10 a) initiaattoriliuos, joka sisältää di-t-butyyliperoksidia (2 g) Solvent Naphta^R-liuotteessa (8 g), ja
b) esimerkin 10 mukaista maleiinihapon polyeetterimonoamidia (110 g, 0,2 mol)
johtaen liuoksen läpi samalla tyyppä.

15 Tuloksena olevan polymeeriliuoksen kiintoainepitoisuus on 44 paino-%. Se ei sisällä lainkaan titrattavissa olevaa emästyyppä; IR-absorptiovyöhykkeet kohdissa 1 700 cm^{-1} ja 1 770 cm^{-1} vahvistavat imidiryhmien läsnäolon. Polymerin K-arvo (1 % tolueenissa, Ubbelohden menetelmällä) on 14.

20 **Esimerkki 13**

C_{18} - α -olefiinista, C_{18} -maleiini-imidistä ja esimerkin 11 mukaisesta maleiinihapon polyeetteri-imidistä valmistettu terpolymeeri

25 Esimerkin 11 mukaisen polyeetteri-imidin (17 g, 0,02 mol), N-oktadekyylimaleiini-imidin (70 g, 0,19 mol) ja 1-oktadeকেenin (74 g, 0,29 mol) seos kuumennetaan lämpötilaan 160 °C johtaen sen läpi samalla tyyppä. Mainituksa lämpötilassa lisätään initiaattoriliuos, joka sisältää di-t-butyyliperoksidia (1,8 g) Solvent Naphta^R-liuotteessa
30 (44 g). Eksotermisen reaktion vaimennuttua seosta jälkisekoitetaan 1 tunti lämpötilassa 160 °C.

Tuloksena olevan liuoksen kiintoainepitoisuus on 58 %. Kuivauksen jälkeen saatavan, hauraan, vahamaisen reaktiotuotteen K-arvo on 16.

Esimerkki 14

$C_{20/22}$ - α -olefiinista ja maleiinihappoanhydridistä valmistetun kopolymeerin muuntaminen monoetanoliamiinilla ja sitä seuraava etoksylointi

5 1. vaihe:

Liuokseen, joka sisältää etanoliamiinia (27,4 g, 0,45 mol) Solvent Naphta^R -liuotteessa (109,5 g), lisätään 1 tunnin aikana lämpötilassa 90 °C liuos (363 g), joka sisältää maleiinihappoanhydridi- $C_{20/22}$ - α -olefiinikopolymeeria (218 g, joka sisältää 0,45 mol anhydridiryhmiä) Solvent Naphta^R -liuotteessa (145 g). Sen jälkeen ne kuumentaan lämpötilaan 160 °C ja reaktiossa muodostuva vesi tislataan pois 1,5 tunnin kuluessa johtaen seoksen läpi samalla heikko typpivirta.

15 Tuloksena olevan 54-painoprosenttisen polymeeriliuoksen happoluku on 3 mg KOH/g; se ei sisällä lainkaan titrattavissa olevaa emästyyppä. IR-spektrissä esiintyy imideille karakteristinen, suuri-intensiteettinen vyöhyke kohdassa 1 690 cm^{-1} .

20 2. vaihe:

Edellä kuvattuun polymeeriliuokseen (joka sisältää 0,2 mol hydroksyyliiryhmiä) lisätään sekoittimella varustetussa autoklaavissa lämpötilassa 60 °C natriummetylaattia (0,58 g). Muodostuva metanoli tislataan pois alipaineessa 25 1 tunnin kuluessa.

Sen jälkeen annostellaan lämpötilassa 95 - 110 °C ja paineessa, joka on suurimmillaan 3,6 bar, 30 minuutin aikana eteenioksidi (44 g, 1 mol). Seosta jälkisekoitetaan 1 tunti lämpötilassa 100 °C, ja lämpötilaan 60 °C jäädytyksen jälkeen jäljellä oleva eteenioksidi poistetaan alipaineessa.

30 Tuloksena on 61-%:inen punaruskea polymeeriliuos, jonka K-arvo on 15. Reaktiotuote eristettiin edellä kuvatulla tavalla.

Käyttöesimerkkejä

		Keski- tisle 1	Keski- tisle 2	Keski- tisle 3
5	Samepiste (°C) (Cloud Point, CP)	-8	-8	-9
	CFPP (°C)	-10	-8	-12
	Tiheys 20 °C:ssa (g/cm ³)	0,837	0,822	0,853
	Kiehumisen alkamis-			
10	lämpötila (°C)	183	173	168
	20 % kiehumislämpötila (°C)	225	221	216
	90 % kiehumislämpötila (°C)	338	333	315
	Kiehumisen loppumis-			
	lämpötila (°C)	361	358	345

15

Selitys: Juoksevuutta parantavat aineet

FI(A) = eteenin, vinyyliasetaatin ja versatiinihapon vinyyliesterin muodostama kopolymeeri (joka sisältää noin 31 % vinyyliasetaattia), sulaviskositeetti (V_{140}) noin 110 mPa·s

20

FI(B) = eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri (joka sisältää noin 32 % vinyyliasetaattia), keskimääräinen moolimassa noin 1 500

QAS = N-metyylitrietanoliammoniumdistearyyliesterimetosulfaatti

25

Selitys: Dispergointiaineet

PD1 = esimerkki 2

PD2 = esimerkki 1

PD3 = esimerkki 4

30

PD4 = esimerkki 3

PD5 = esimerkki 1

PD6 = esimerkki 7

PD7 = esimerkki 8

PD8 = esimerkki 9

35

PD9 = esimerkki 12

Taulukko 1: Keskitisle I

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	QAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafii- nia öljy- faasisa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	35	K	S	-3	-9	-13	-11
FI(A)	350	-	-	-	21	K	S	-5	-10	-12	-13
FI(A)	500	-	-	-	27	K	S	-4	-17	-13	-12
FI(A)	350	PD1	100	-	10	T-K	S-D	-6	-21	-11	-19
FI(A)	350	PD1	100	50	2	T	D	-9	-28	-10	-28
FI(A)	350	PD3	100	-	14	T-K	S	-5	-18	-11	-19
FI(A)	350	PD3	100	50	5	T	D	-8	-26	-9	-25
FI(A)	350	PD4	100	-	8	T-K	S-D	-7	-21	-11	-22
FI(A)	350	PD4	100	50	3	T	D	-8	-27	-10	-27

Jatkoa taulukkoon 1

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	OAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafii- nia öljy- faasissa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(A)	350	PD7	100	-	7	T	D	-7	-23	-9	-21
FI(A)	350	PD7	100	50	3	T	D	-9	-28	-9	-29

Taulukko 2: Keskitisle II

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	QAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafii- nia öljy- faasissa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	45	K	S	-3	-6	-12	-14
FI(A)	300	-	-	-	40	K	S	-7	-14	-13	-15
FI(A)	300	PD2	100	-	11	K	S	-7	-24	-11	-19
FI(A)	300	PD2	100	50	5	T	D	-7	-26	-9	-25
FI(A)	300	PD2	200	100	2	T	D	-8	-29	-9	-28
FI(A)	300	PD3	100	50	3	T	D	-8	-27	-9	-28
FI(A)	300	PD3	200	100	4	T	D	-8	-28	-10	-28
FI(A)	300	PD5	100	-	9	LT	S-D	-6	-25	-10	-20
FI(A)	300	PD5	100	50	3	T	D	-7	-28	-9	-26

Jatkoa taulukoon 2

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	OAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafii- nia öljy- faasisa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(A)	300	PD5	200	100	0	T	D	-8	-28	-8	-28
FI(A)	300	PD8	100	-	10	T-K	S	-5	-23	-11	-23
FI(A)	300	PD8	100	50	6	T-K	D	-6	-26	-10	-25
FI(A)	300	PD8	100	-	4	T	D	-8	-29	-10	-29
FI(A)	300	PD9	100	-	7	T	D	-7	-21	-8	-20
FI(A)	300	PD9	100	50	6	T	D	-7	-25	-8	-24
FI(A)	300	PD9	200	100	1	T	D	-8	-30	-9	-28

Taulukko 3: Keskitisle III

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	QAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafiini- öljy- faasisa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	40	K	S	-4	-14	-13	-18
FI(B)	100	-	-	-	18	K	S	-5	-15	-13	-10
FI(B)	250	-	-	-	20	K	S	-6	-21	-14	-16
FI(B)	100	PD4	100	-	12	LT	S	-5	-23	-13	-21
FI(B)	100	PD4	80	40	5	LT	D	-7	-25	-10	-23
FI(B)	100	PD4	100	50	1	T	D	-8	-27	-9	-26
FI(B)	100	PD5	100	-	13	T-K	S	-5	-23	-12	-20
FI(B)	100	PD5	100	50	6	T	D	-7	-28	-11	-24
FI(B)	100	PD6	100	-	11	T-K	S	-6	-22	-11	-21

Jatkoa taulukkoon 3

FI	Pit. (ppm)	PD	Pit. (ppm)	QAS (ppm)	Parafiini- laskeuma (til-%)	Parafii- nia öljy- faasisa	Disper- goitu- minen	Alempi faasi		Ylempi faasi	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(B)	100	PD6	100	50	3	T	D	-8	-26	-10	-25
FI(B)	100	PD7	100	-	7	LT	D	-7	-24	-91	-21
FI(B)	100	PD7	100	50	0	T	D	-9	-27	-90	-26
FI(B)	100	PD8	100	-	8	LT	S	-6	-23	-10	-22
FI(B)	100	PD8	100	50	2	T	D	-8	-25	-9	-25

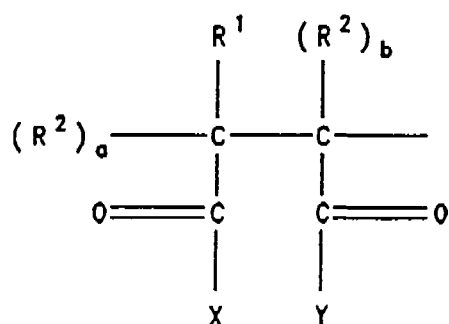
- K = kirkas
- T = samea
- LT = lievästi samea
- S = laskeuma
- 5 D = dispergoitunut

Patenttivaatimukset

1. Polyeetteriamiinien ja dikarboksyylihappoanhydridiryhmiä sisältävien polymeerien väliset reaktiotuotteet, tunnetut siitä, että ne sisältävät 20 - 80 mol-%, edullisesti 40 - 60 mol-%, bivalenttisiä rakenneyksikköjä (A) ja/tai (C) sekä mahdollisesti (B),

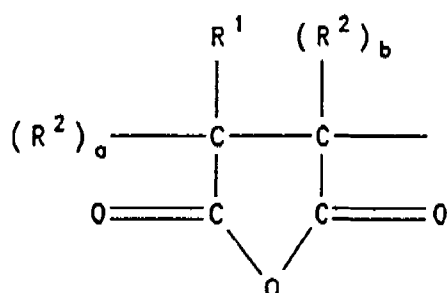
10

(A)



15

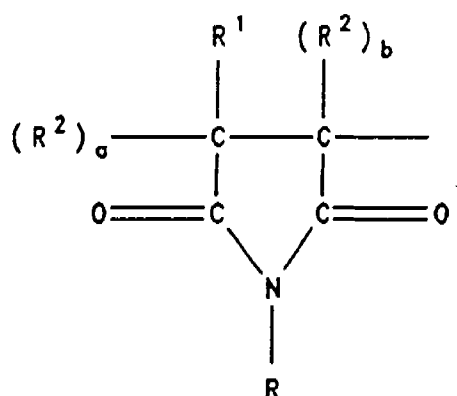
(B)



20

25

(C)



30

joissa kaavoissa

R^1 ja R^2 tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä tai metyyliiryhmää;

a ja b ovat nolla tai yksi ja $a + b = 1$;

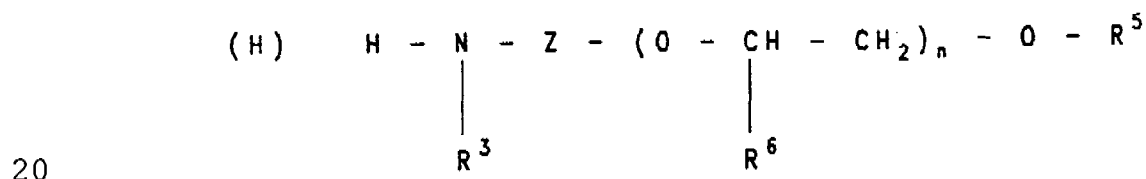
5 Y tarkoittaa ryhmää X tai NRR^3 ;

X tarkoittaa ryhmää $-OH$, $-O-C_{1-30}$ -alkyyli, $-NR^3R^4$ tai $-O-N^+R^3R^4$;

R^3 ja R^4 tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä, C_{6-40} -alkyyliiryhmää tai ryhmää R;

10 R tarkoittaa ryhmää $-Z-(O-CH-CH_2)_n-O-R^5$,
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad R^6$

sillä edellytyksellä, että vähintään 1 mol-% polymeeriin sitoutuneista happoanhydridiryhmistä on muunnettu polyete-
 15 teriamiinilla, jolla on kaava



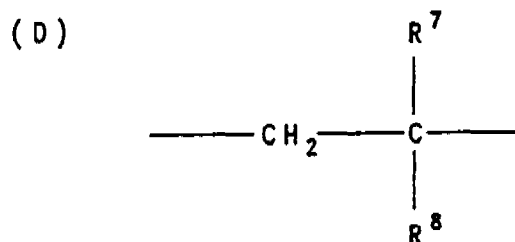
Z tarkoittaa C_{2-4} -alkyyliiryhmää;

n tarkoittaa jotakin luvuista 1 - 1 000;

25 R^5 tarkoittaa C_{1-30} -alkyyli-, C_{5-12} -sykloalkyyli- tai C_{6-30} -aryyliiryhmää ja

R^6 tarkoittaa vetyä tai C_{1-4} -alkyyliiryhmää, edullisesti metyyliiryhmää;

ja 20 - 80 mol-%, edullisesti 40 - 60 paino-%, bivalenttisiä rakenneyksiköjä D,



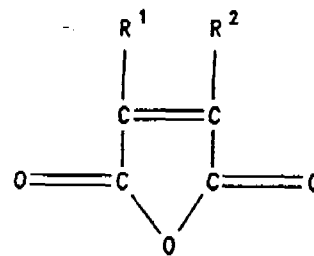
jossa

R^1 tarkoittaa vetyä tai C_{1-4} -alkyyyliryhmää ja

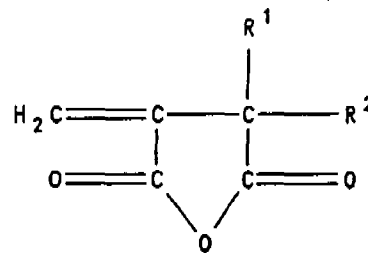
R^8 tarkoittaa C_{1-60} -alkyyli- tai C_{6-18} -aryyliryhmää.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten reaktiotuotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kaavan (E) ja/tai (F) mukaiset monomeerit,

(E)



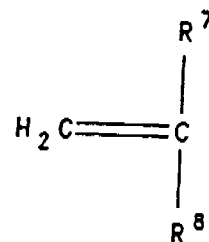
(F)



jossa R^1 ja R^2 tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä tai metyyliä;

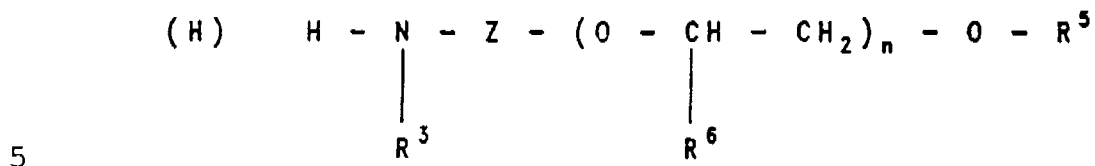
ja monomeerit, joilla on kaava (G),

(G)



jossa R^7 tarkoittaa vetyä tai C_{1-4} -alkyyyliryhmää ja R^8 tarkoittaa C_{1-60} -alkyyli- tai C_{6-18} -aryyliryhmää;

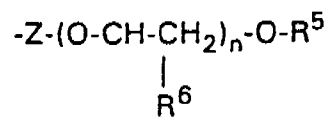
polymeroidaan keskenään ja muunnetaan sen jälkeen polyeetteriamineilla, joilla on kaava (H),



jossa

R^3 tarkoittaa vetyä, C_{6-40} -alkyyli ryhmää tai ryhmää R,
R tarkoittaa ryhmää, jonka kaava on

10



Z tarkoittaa C_{2-4} -alkyyli ryhmää,

15

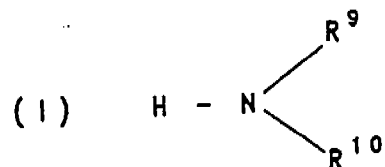
n tarkoittaa jotakin luvuista 1 - 1000,

R^5 tarkoittaa C_{1-30} -alkyyli-, C_{5-12} -sykloalkyyli- tai C_{6-30} -
aryyli ryhmää ja

R^6 tarkoittaa C_{1-4} -alkyyli ryhmää;

ja/tai alkanoli amiineilla, joilla on kaava (I),

20



25

jossa R^9 ja R^{10} tarkoittavat toisistaan riippumattomasti
vetyä, C_{1-22} -alkyyli ryhmää, C_{2-22} -alkenyyliryhmää tai ryhmää
Z-OH sillä edellytyksellä, että ainakin toinen ryhmistä R^9
ja R^{10} on ryhmä Z-OH;

sillä edellytyksellä, että vähintään 1 mol-% polymeeriin
sitoutuneista happoanhydridiryhmistä muunnetaan polyeetteri-
riamiinilla.

30

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,
tunnetaan siitä, että polymeerien muuntaminen kaa-
van (H) mukaisilla polyeetteriamiineilla ja/tai kaavan (I)

mukaisilla alkanoliamiineilla toteutetaan lämpötila-
alueella 50 - 250 °C.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan
5 liuotteessa, johon kaavojen (E), (F), (G), (H) ja/tai (I)
mukaiset monomeerit sekä patenttivaatimuksen 1 mukaiset
reaktiotuotteet liukenevat.

5. Seos, t u n n e t t u siitä, että se koostuu
ainakin yhdestä patenttivaatimuksen 1 mukaisesta reaktio-
10 tuotteesta ja ainakin yhdestä eteeni-vinyyliesterikopoly-
meerista.

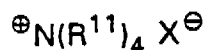
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää eteeni-vinyyliesteriko-
polymeereja, joita saadaan kopolymeereista, jotka sisältä-
15 vät monomeeriyksikköinä C₁₋₂₀-alkyylivinyyliestereitä, tyy-
dyttyneiden C₁₀₋₂₄-rasvahappojen vinyyliestereitä, tyydytty-
mättömien rasvahappojen estereitä, di-isobuteenia, dime-
tyylivinyylikarbonolia ja metoksietikkahapon vinyylieste-
riä.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen seos,
20 t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliesterikopoly-
meerit sisältävät
51 - 80 paino-% eteeniä ja
20 - 49 paino-% vinyyliasetaatia tai vinyylipropionaat-
25 tia.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 5 - 7 mukainen
seos, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliesteri-
kopolymeerit sisältävät
40 - 79 paino-% eteeniä,
30 20 - 35 paino-%, edullisesti 1 - 15 paino-%, vinyyliase-
taattia tai vinyylipropionaattia ja
1 - 25 paino-%, edullisesti 1 - 15 paino-%, di-isobutee-
nia, neononaanihapon vinyyliesteriä tai neodekaanihapon
vinyyliesteriä.

9. Seos, t u n n e t t u siitä, että se koostuu jonkin patenttivaatimuksista 5 - 8 mukaisesta seoksesta ja ainakin yhdestä kvaternaarisesta ammoniumsuolasta, jolla on kaava

5



jossa R^{11} tarkoittaa C_{1-30} -alkyyli ryhmää, edullisesti C_{1-22} -alkyyli ryhmää, C_{2-30} -alkenyyliryhmää, edullisesti C_{2-22} -alkenyyliryhmää, bentsyyli ryhmää tai ryhmää, jonka kaava on
10 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^{12}$, jossa R^{12} on vety tai rasvahapporyhmä, jonka kaava on $C(O)-R^{13}$, jossa R^{13} tarkoittaa C_{6-40} -alkyyli- tai C_{6-40} -alkenyyliryhmää, n on luku 1 - 30 ja X tarkoittaa halogeenia, edullisesti klooria, tai metosulfaattia.

15 10. Jonkin patenttivaatimuksista 5 - 9 mukaisten seosten käyttö parafiinindispergointiaineina maaöljystä saatavissa keskitisleissä.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 5 - 9 mukaisten seosten käyttö samepisteen (cloud point) alentamiseen maa-
20 öljykeskitisleissä.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että parafiinia sisältävään keskitisleeseen lisätään seosta, joka koostuu
10 - 1 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 500 ppm:stä, mainit-
25 tua reaktiotuotetta ja
1 - 10 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 1 000 ppm:stä, eteeni-vinyyliesterikopolymeereja.

13. Parafiinia sisältävät maaöljykeskitisleet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät jonkin patent-
30 tivaatimuksista 5 - 9 mukaista seosta.

14. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että parafiinia sisältävään keskitisleeseen lisätään seosta, joka koostuu
10 - 1 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 500 ppm:stä, mainit-
35 tua reaktiotuotetta,

1 - 10 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 1 000 ppm:stä, eteeni-vinyyliesterikopolymeereja ja

10 - 1 000 ppm:stä, edullisesti 50 - 500 ppm:stä, kvaternaarista ammoniumsuolaa, jonka kaava on ${}^+N(R^{11})_4X^-$.