



SUOMI-FINLAND (FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

82685

C (15) Patenti- och registerstyrelsen
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 309/01, 211/63, C 07D 213/20, F 15D 1/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	832330
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	27.06.83
(24) Alkuperä - Löpdag	27.06.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.12.83
(44) Nähtävöskipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
29.06.82 DE 3224148 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ohlendorf, Dieter, Am Köhlen Grund 4, Liederbach, BRD, (DE)
2. Hoffmann, Heinz, Waldsteinring 40, Bayreuth, BRD, (DE)
3. Interthal, Werner, Ludwig-Opel-Strasse 62, Rüsselsheim, BRD, (DE)
4. Pintschovius, Ulrich, Bad Sodener Strasse 6, Hattersheim am Main, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

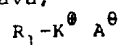
Kvarternäristen ammoniumsuolojen käyttö virtauksen kiihdyttäjänä
Användning av ammoniumsalter som strömningsacceleratorer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

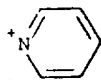
FR C 1518427 (C 07C),
Chemical Abstracts Vol 50 (1956), 6738g, Chemical Abstracts Vol 52 (1958), P 21048i,
Chemical Abstracts Vol 56 (1962), 11109i, Chemical Abstracts Vol 58 (1963), P 11376e,
Chemical Abstracts Vol 70 (1969), P 6506, Chemical Abstracts Vol 91 (1979), 9787y,
Chemical Abstracts Vol 91 (1979), 116870s

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

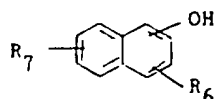
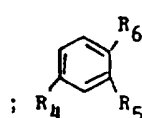
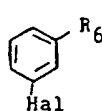
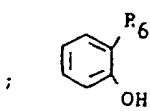
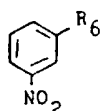
Keksintö koskee kvartäärisiä ammoniumsuoloja,
joilla on kaava,



jossa R_1 on C_{12} - C_{26} -alkyyli tai C_{12} - C_{26} -
alkenyli, K^{θ} merkitsee ryhmää, jolla on
kaava

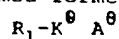


tai $-N(R_2)_3$, R_2 on C_1 - C_3 -alkyyli, edulli-
sesti metyyli ja A^{θ} merkitsee anionia, jolla
on jokin seuraavista kaavoista: $R_3SO_3^{\theta}$,
jossa R_3 on C_6 - C_9 -alkyyli tai alkenyyli ja
C-atomien summan tulee olla R_1 :ssä ja R_3 :ssa
vähintään 21;

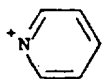


jolloin Hal on fluori, bromi tai jodi, R_4
on C_1 - C_5 -alkyyli, C_2 - C_5 -alkenyli tai
 C_1 - C_5 -alkoksi 3-, 4-, 5- ja 6-asemissa,
 R_5 on vety tai hydroksi 2- ja 3-asemissa
 R_6 on COO^{θ} tai SO_3^{θ} ja R_7 on vety tai me-
tyyli, lukuunottamatta salisylaatti- ja m-
halogeenibentsoaatti-ioneja yhdessä C_{16} -
alkyylipyridiniumin ja C_{16} -alkyyli-trimetyy-
li-ammoniumin kanssa. Nämä suolat soveltu-
vat virtauksen kiihdyttäjiksi pyörteisesti
virtaaviin vesipitoisiin väliaineisiin.

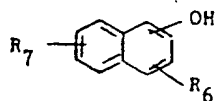
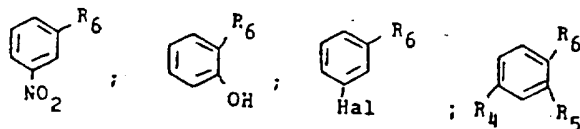
Uppfinningen hänförs till kvartära ammoniumsalt med formeln



vari R_1 är C_{12} - C_{26} -alkyl eller C_{12} - C_{26} -alkenyl, $K^{\oplus}$ är en grupp med formeln



eller $-N(R_2)_3$, R_2 är C_1 - C_3 -alkyl, företrädesvis metyl, och $A^{\ominus}$ är en anjon med någon av nedanstående formler: $R_3SO_3^{\ominus}$, vari R_3 är C_6 - C_9 -alkyl eller alkenyl och summan C-atomer i R_1 och R_3 åtminstone bör uppgå till 21+



vari Hal är fluor, klor brom eller jod, R_4 är C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -alkenyl eller C_1 - C_5 -alkoxi i 3-, 4-, 5- och 6-ställningarna, R_5 är väte eller hydroxi i 2- och 3-ställningarna, R_6 är $COO^{\ominus}$ eller $SO_3^{\ominus}$ och R_7 är väte eller metyl, med undantag ev salicylat och m-halogenbensoat-jonerna i förening med C_{16} -alkylpyridinium och C_{16} -alkyltrimethylammonium.

Dessa salter lämpar sig som strömningsacceleratorer i turbulent strömmande vattenmedier.

Kvaternääristen ammoniumsuolojen käyttö virtauksen kiihdyttäjinä

On yleisesti tunnettua, että pyörteisesti virtaavat nesteet kohtaavat kitkavastusta niitä rajoittavissa seinämissä. On myös tunnettua, että tätä kitkavastusta voidaan alentaa lisäämällä vähäisiä määriä tiettyjä aineita. Tämän vaikutuksen omaavia aineita nimitetään englannin kielessä "drag reducing agents". Saksan kielessä käytetään nimitystä "Strömungsbeschleuniger" eli virtauksen kiihdyttäjät (jäljempänä käytetty lyhennettä VK). Virtauksen kiihdyttäjällä tarkoitetaan tämän mukaisesti ainetta, joka lisättynä vähäisessä määrin pyörteisesti tai sykkivästi virtaavaan nesteeseen vaikuttaa siten, että neste virtaa muutoin samanlaisissa olosuhteissa nopeammin. Virtauksen kiihdyttäjät saavat aikaan sen, että olemassa olevalla pumpulla voidaan syöttää enemmän nestettä olemassa olevaan putkistoon.

Monissa tapauksissa jo yksistään tämä tosiasia on tekninen etu, jos esimerkiksi putkisto on normaalikäytössä täysin kuormitettu ja määrättyinä aikoina tarvittaisiin huippukäyttöä. Koska virtauksen kiihdyttäjiä käytettäessä olemassa olevalla pumpulla voidaan syöttää enemmän nestettä, vaikuttaa myös monissa tapauksissa siihen liittynyt energiansäästö teknisesti edullisesti. Lopuksi, jos ei haluta virtausmäärää, voidaan virtauksen kiihdyttäjiä käyttämällä vähentää painehäviötä tai käyttää pienemmän poikkileikkauksen omaavia putkia. Molemmat ovat toimenpiteitä, jotka voivat parantaa putkiston käytön taloudellisuutta.

Veden tai vesipitoisten liuosten virtauksen kiihdyttäjinä tunnetaan suurimolekyylisten yhdisteiden, kuten polyetyleenioksidin ja polyakryyliamidin ohella joidenkin tensidien liuokset. Suurimolekyylisten yhdisteiden lisäksi on kuitenkin ainoastaan rajoitettu käytännön

käyttömahdollisuus virtauksen kiihdyttäjinä, koska ne kadottavat irreversiibelisti vaikutuksensa virtauksen kiihdyttäjinä suurilla leikkaus- ja venymisrasitusalueilla, kuten esim. pumpuissa tai vähäisessä määrin pyörteisessä rajakerroksessa lähellä putkenseinämää mekaanisen hajoamisen vaikutuksesta. Suljettuun veden kiertokulkuun, kuten jäähdytysveden kiertokulkuun ja kaukolämpöverkkoon, joissa samaa vesipitoista liuosta pumpataan yhä uudelleen putkiston läpi, eivät suurimolekyyliset lisäykset näin ollen sovellu, koska irreversiibeli mekaaninen hajoaminen vaatii vaikuttavan suurimolekyylisen aineen jatkuvaa syöttöä. Edelleen on tunnettua, että suurimolekyylisten yhdisteiden lisäykset kadottavat vaikutuksensa virtauksen kiihdyttäjinä yli 90 °C:n lämpötiloissa eivätkä ne tästäkään syystä sovellu käytettäväksi kaukolämpöverkossa.

Tensidejä veteen lisättäessä ei tunnetusti esiinny haittapuolena irreversiibeliä mekaanista hajoamista (US-patenttijulkaisu 3 961 639). Tosin myös tällöin voidaan havaita hyvin suurilla venymis- ja leikkausrasitusalueilla, kuten esim. pumpuissa, mekaanista hajoamista, joka on kuitenkin täysin reversiibeliä niin pian kun liuos on ohittanut nämä alueet. Niinpä Savins on kuvannut Na-oleaatin vesipitoisen liuoksen virtausta kiihdyttävää vaikutusta lisättäessä KCl:ää + KOH:ta tai NaCl:ää + NaOH:ta [Rheol. Acta 6 (1967) s. 323]. Asslanow et al. [Izv. Akad. Nauk. SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza 1 (1980) s. 36-43] ovat tutkineet mm. Na-lauraatin, -myristaatin, -palmitaatin ja -stearaatin vesipitoisia liuoksia virtauksen kiihdyttäjinä pH:n ollessa 11.

Chang et al. (US-patenttijulkaisu 3 961 639) ovat kuvanneet joidenkin ei-ionisten tensidien vesipitoisten liuosten virtausta kiihdyttävää vaikutusta vieraselektrolyyttilisäystä käyttäen lämpötila-alueella, joka on lähellä samennuspistettä.

Mainittujen tensidiliuosten oleellisina haittapuolina ovat niiden suhteellisen suuret, vähintään 0,25 pai-

no- β :n suuruiset käyttökonsentraatiot, liukenemattomien saippuoiden muodostuminen Ca^{2+} :n ja muiden kationien kanssa, kahden faasin muodostuminen, jotka faasit erottuvat toisistaan pitempään seisotettaessa ja tämä voi johtaa tukkeutumiseen, korroosiota lisäävien vieraselektrolyyttien lisäyksen välttämättömyys, sekä hyvin kapea, muutaman Celsius-asteen lämpötila-alue, jossa virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy. Näitä epäkohtia ei kuitenkaan ole joidenkin kationisten tensidien, kuten esim. setyyliipyridiniumbromidin [Inzh. Fizh. Zh. 38, no. 6 (1980) s. 1031 - 1037] tai setyyli(trimetyyliammonium)bromidin [Nature 214 (1967) s. 585-586] vesipitoisilla liuoksilla kulloinkin 1:1-moolisuhteisena seoksena α -naftolin kanssa. α -naftolin huonon vesiliukoisuuden ohella on tällöin mainittava ratkaisevana epäkohtana se, että tällaiset seokset kadottavat vaikutuksensa virtausta kiihdyttävänä aineina muutaman päivän sisällä kemiallisen hajoamisen vaikutuksesta (US-patenttijulkaisu 3 961 639; Conference Proceeding: Intern. Conference on Drag Reduction, 4 - 6.9. 1974 Rolla Missouri, USA). Kaikkien tähän mennessä tunnettujen tensidiliuosten haittapuolena on edelleen, että ne kadottavat yli 90 °C:n lämpötiloissa vaikutuksensa virtausta kiihdyttävänä aineina, ja että ne eivät täten sovellu ollenkaan käytettäväksi kaukolämpöverkossa.

25 Nyt on yllättäen todettu, että erotukseksi kaikista tähän mennessä tunnetuista virtausta kiihdyttävistä tensideistä seuraavassa esitetyt, puhtaassa muodossa olevat yhdisteet vaikuttavat myös ilman mitään lisäystä vesipitoisessa liuoksessa jo pienimmissä konsentraatioissa virtausta kiihdyttävästi. Edelleen todettiin, että jotkut näistä yhdisteistä vaikuttavat tehokkaasti myös yli 90 °C:n lämpötiloissa jopa viikkoja kestävässä kestokuormituksessa virtausta kiihdyttävästi niiden tehokkuuden mitenkään vähentämättä.

35 Keksinnön kohteena on kaavan $\text{R}_1\text{-K}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ mukaisten kvaternääristen ammoniumsuolojen käyttö virtauksen kiih-

dyttäjinä turbulenttisesti virtaavissa vesipitoisissa vä-
liaineissa, jossa kaavassa

R_1 on C_{12} - C_{26} -alkyyli;

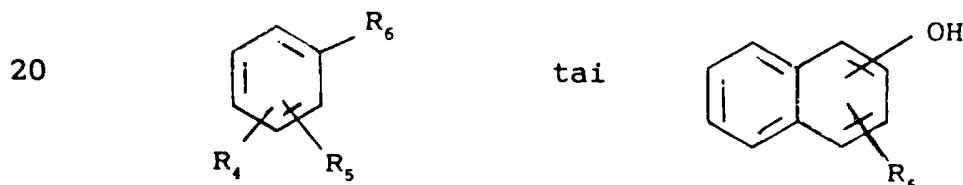
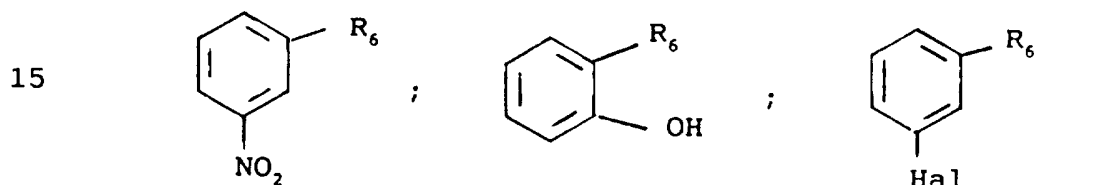
5 $K^{\oplus}$ on ryhmä  tai $-N(R_2)_3$, jossa R_2 on C_1 - C_3 -

alkyyli, edullisesti metyyli; ja

$A^{\ominus}$ on anioni, jonka kaava on $R_3SO_3^{\ominus}$, jossa R_3 on C_6 - C_9 -al-
kyyli;

10 jolloin ryhmien R_1 ja R_3 hiiliatomien kokonaislukumäärä
on vähintään 21;

tai $A^{\ominus}$ on anioni, jonka kaava on



joissa kaavoissa Hal on fluori, kloori, bromi tai jodi,

25 R_4 on C_1 - C_5 -alkyyli tai C_1 - C_5 -alkoksi 3-, 4- tai 5-asemas-
sa, R_5 on vety tai hydroksi 2- tai 3-asemassa, R_6 on $COO^{\ominus}$
tai $SO_3^{\ominus}$; sillä edellytyksellä, että $A^{\ominus}$ ei ole salisylaatti-
tai m-halogeenibentsoaatti-ioni, kun $R_1-K^{\oplus}$ on C_{16} -al-
kyylipyridinium tai C_{16} -alkyyli-tri- C_1 - C_3 -alkyyliammonium.

30 Edellä määriteltäisiin keksinnön mukaisesti käytet-
täviin kvaternäärisiin ammoniumyhdisteisiin sisältyy yh-
disteitä, jotka ovat ennestään tunnettuja [ks. Chemical
Abstracts Vol 50 (1956) 6738g, Vol 52 (1958) P21048i, Vol
56 (1962) 11109i, Vol 58 (1963) P11376e ja Vol 70 (1969)
35 P6506], mutta niille ei ole esitetty käyttöä virtauksen
kiihdyttäjinä. Toisaalta kvaternääristen ammoniumsuolo-

jen, mm. eräiden keksinnön mukaisesti käytettävien yhdis-
teiden, reologisista (pseudoplastisista, tiksotrooppisista,
reopektisistä tai viskoelastisista) ominaisuuksista
on esitetty tutkimustuloksia [ks. Chemical Abstracts Vol
5 93 (1980) 210702b ja 101880n, Vol 91 (1979) 9787y, 27445q
ja 27461s, Vol 90 (1979) 210615p sekä Vol 86 (1977)
47758u ja 79069m] mutta esitettyjen fysikaalisten ominai-
suuksien perusteella ei voida päätellä mitään ko. yhdis-
teiden mahdollisesta käyttökelpoisuudesta virtauksen
10 kiihdyttäjänä.

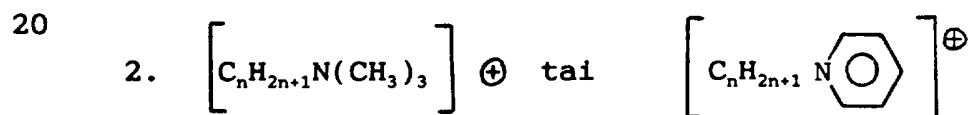
Erityisen edullisesti keksinnön mukaisesti käyte-
tään suloja, jotka ovat peräisin seuraavista kationeista
ja anioneista



a) anionin $C_6H_{13}SO_3^-$ kanssa, kun $20 \leq n \leq 26$

b) anionin $C_7H_{15}SO_3^-$ kanssa, kun $14 \leq n \leq 22$

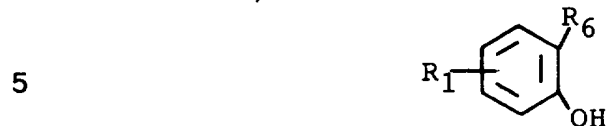
c) anionin $C_8H_{17}SO_3^-$ kanssa, kun $14 \leq n \leq 20$



joissa $12 \leq n \leq 24$, kun anionina on jokin seuraavista
bentsoehappoanioneista:

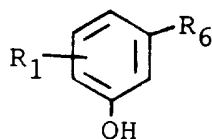
25 a) 2-fenolisulfonaatti, salisylaatti tai m-halogeni-
bentsoaatti lukuunottamatta tapausta, jossa $n = 16$ mo-
lempien viimeksi mainittujen anionien kohdalla;

b)



jolloin R_1 = metyyli, etyyli, propyyli tai $C_n H_{2n+1}O$, jolloin
1 $1 \leq n \leq 4$, 3- tai 4- tai 5-asemassa karboksyyli-ryhmään
10 nähden;

c)

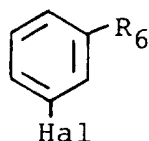


5

jolloin R = metyyli, etyyli, propyyli tai $C_nH_{2n+1}O$, jolloin $1 \leq n \leq 4$, 4- tai 5-asemassa karboksyyli-ryhmään nähden;

d)

10



jossa Hal = F, Cl, Br tai I

15



anionien 2-hydroksi-1-naftoaatti, 3-(tai 4)-hydroksi-2-naftoaatti tai naftolisulfonihappojen vastaavien johdannaisien kanssa.

20

Keksinnön mukaisesti käytettäviä kvaternäärisiä ammoniumsuoloja voidaan valmistaa seuraavalla tavalla.

25

Ensiksi liuotetaan alkyylitrimetyyliammoniumhalogenidit tai pyridiniumkloridit, -bromidit tai myös -jodidit vedettömiin liuottimiin, kuten esim. metanoliin, ja lisätään juuri saostettua, lopuksi metanolilla pestyä hopeahydroksidia lievästi ylimäärin. Mikäli mahdollista systeemiin ei tällöin saisi joutua yhtään vettä, koska muutoin tulee vaikeuksia kiteyttämisen kanssa. Kun seos lämmitetään hetkeksi noin 50 °C:seen, muodostuu alkyylitrimetyyliammonium- tai pyridiniumhydroksidi, joka jää liuenneena metanoliin.

30

35

Tässä reaktiossa hopeahydroksidin ruskea väri häviää suurimmaksi osaksi ja tulokseksi saatava sakka saa hopeahalogenidin värin. Hopeahalogenidisakka imusuodetaan sitten noin 15 °C:ssa. Metanolisuodoksessa oleva alkyylitrimetyyliammonium- tai pyridiniumhydroksidi voidaan

neutraloida lisäämällä stökiometrinen määrä karboksyylihappoa, sulfonihappoa tai epäorgaanista happoa. Haihdutettaessa metanoli saadaan haluttu alkyyli(trimetyyli)ammoniumsuola tai pyridiniumsuola.

5 Vielä yksinkertaisempaa on valmistaa ensiksi kyseessä olevan karboksyylihapon hopeasuoloja, jotka ovat usein veteen niukkaliukoisia. Tällöin voidaan lähteä hopeahydroksidista tai hopeakarbonaatista ja neutraloida tämä halutulla karboksyylihapolla. Voidaan kuitenkin myös
10 liuottaa alkalikarboksylaattit veteen ja lisätä hopeanitraattiliuosta, jos hopeakarboksylaatti saostuu. Imusuodattetaan, sekoitetaan ja hopeakarboksylaatti kuivataan. Tämä voidaan sitten lisätä stökiometrisesti tarpeellisena määränä alkyyli(trimetyyli)ammonium- tai pyridiniumhalogenidin
15 liuokseen vedettömässä liuottimessa, kuten metanolissa ja lämmittää hetkeksi 50-60 °C:seen.

 Myös tällöin hopeahalogenidi poistetaan imusuodattamalla 15 °C:ssa ja alkyyli(trimetyyli)ammonium- tai pyridiniumkarboksylaattiseos saadaan haihduttamalla suodos. Tuotetta voidaan puhdistaa edelleen uudelleenkiteyttämällä
20 käytännöllisesti katsoen vedettömistä liuottimista (etikkaesteri, asetoni, asetonitriili, dikloorietaani).

 Yhtenä mahdollisuutena on mainittava lisäksi alkyyli(trimetyyli)ammonium- tai pyridiniumhydroksidiliuoksen
25 valmistaminen käsittelemällä alkyyli(trimetyyli)ammonium- tai pyridiniumhalogenideja (tai muita suoloja) vahvasti emäksisellä anioninvaihtajalla, minkä täytyy samoin tapahtua vedettömässä liuottimessa, kuten esim. metanolissa. Tähän liittyy jälleen neutralointi halutulla karboksyylihapolle.
30

 Mainitut suolat soveltuvat vesipitoisten väliaineiden kitkavastuksen alentamiseen. Niitä lisätään niin, että konsentraatioksi saadaan 0,006 - 2 paino-%, edullisesti 0,04 - 0,4 paino-%, jolloin kuitenkin jokaiselle
35 suolalle on olemassa toinen alempi kriittinen konsentraatioraja riittävän virtausta kiihdyttävän vaikutuksen saa-

miseksi. Virtausta kiihdyttävä vaikutus on tämän lisäksi riippuvainen lämpötilasta. Aina kulloinkin käytetyn suolan mukaan havaitaan riittävä vaikutus virtauksen kiihdyttäjänä lämpötila-alueella, 0 - 90 °C ja joidenkin, seuraavassa vielä esitettyjen tensidien kohdalla havaittiin ensimmäisen kerran kitkan väheneminen myös 90 °C:n yläpuolella olevassa lämpötilassa. Alempi lämpötilaraja virtauksen kiihdyttäjänä käytölle on kaikilla tensideillä liukenemislämpötila. Jos tensidi kuitenkin on liuoksessa, niin liukoisuuslämpötila voidaan alittaa joidenkin tuntien - viikkojen ajan 5 - 20 °C:lla.

n-alkyyli-*trimetyyliammoniumsalisylaateille* havaittiin seuraavat alueet, joilla optimaalinen virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy:

n-dodekyylitrimetyyliammoniumsalisylaatti alueella 0,14 - 1 paino-% 0 - 30 °C;

n-tetradekyyli-*trimetyyliammoniumsalisylaatti* alueella 0,04 - 1 paino-% 5 - 45 °C;

n-oktadekyylitrimetyyliammoniumsalisylaatti alueella 0,8 - 1 paino-% 40 - 75 °C;

n-dokosyyli-*trimetyyliammoniumsalisylaatti* alueella 0,02 - 1 paino-% 70 °C:n lämpötilasta alkaen, erityisesti yli 90 °C:n lämpötiloissa. Yleensä on sääntönä, että lämpötila-alue, jossa riittävä virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy, siirtyy jokaisen lisä -C₂H₄-ryhmän mukana noin 15°C:lla korkeampia lämpötiloja kohti. Pyridiniumyhdisteitä käytettäessä edullisena pidetty lämpötila-alue on noin 8 - 12 °C alhaisempi kuin trimetyyliammoniumsuoloilla, joilla on sama ketjunpituus.

Edullisena pidettävää lämpötila- ja konsentraatio- aluetta ei kuitenkaan määrää ainoastaan n-alkyyli-*trimetyyliammonium-* tai n-alkyyli-*pyridiniumyhdisteen* ketjun pituus, vaan myös vasta-ionin laji.

Niinpä havaitaan esim. heksadekyylitrimetyyliammonium-3-(tai 4)-*metyyli-*salisylaatti tai heksadekyylitrimetyyli-4-etoksi-*salisylaattiyhdisteillä* vesipitoisessa

5

10



20

25



35

paino-%. Vastaava pätee myös vastaaviin pyridiniumyhdisteisiin ainoastaan sillä erotuksella, että lämpötila-alueet ovat siirtyneet keskimäärin noin 5 -15 °C:lla alaspäin. Vastaavasti kuten salisylaatti-yhdisteiden kohdalla, aiheuttaa myös hydroksinaftoaateilla n-alkyyli-
5 trimetyyliammonium- ja n-alkyyli-
pyridiniumkationin ketjunpituuden muutos siirtymisen lämpötila-alueessa, jolla virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy. Esimerkiksi pitoisuudeltaan kulloinkin 1000 ppm:n -n-C_nH_{2n-1}-trimetyyliammonium-3-hydroksi-2-naftoaattiliuoksilla on virtausta kiihdyttävä vaikutus 65 - 85°C:n lämpötilasta alkaen ja n:n ollessa 18
10 myös yli 105 °C:n lämpötilassa, n:n ollessa 20 myös yli 1-15 °C:n lämpötilassa ja n:n ollessa 22 myös yli 125 °C:een lämpötilassa. Aivan yleisesti n-alkyyli-
15 trimetyyliammonium- tai n-alkyyli-
pyridinium-3-hydroksi-2-naftoaattien ollessa kyseessä tehokas lämpötila-alue laajenee 30 - 40 °C:lla korkeampiin lämpötila-arvoihin päin kulloisiinkin n-alkyyli-
trimetyyliammonium- tai n-alkyyli-
pyridiniumsalisylaatteihin verrattuna.

20 Tensidisuolojen rakenteiden ja vaikuttavien lämpötila- ja konsentraatioalueiden välillä vallitsevat riippuvuudet koskevat kulloinkin vastaavia aryyli-sulfonaatteja. Usein esiintyy kuitenkin korkeampia liukenemislämpötiloja kuin vastaavien aryylikarboksyylilihappojen kohdalla.
25 Niinpä esimerkiksi n-heksadekyyli-
trimetyyliammonium-2-fenolisulfonaatti ei liukene veteen kuten vastaava salisylaatti jo 30 °C:sta alkaen, vaan vasta yli 50 °C:n lämpötiloissa. Virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy 2-fenolisulfonaatilla tämän vuoksi 50 - 70 °C:n välisellä lämpötila-alueella konsentraatioiden ollessa 0,05 - 2 paino-%, kun taas vastaavan salisylaatin vaikutus alkaa jo 30 °C:sta alkaen.

30 n-alkyyli-
trimetyyliammonium-n-alkyyli-1-sulfonaattien ja n-alkyyli-
pyridinium-n-alkyyli-1-sulfonaattien kohdalla lämpötila-alue ja konsentraatioalue, joilla virtausta kiihdyttävä vaikutus esiintyy, määrytyvät samoin sekä
35

anionin että myös kationin alkyyli-ryhmien ketjunpituuksien mukaan.

Esimerkiksi tetradekyyli-*trimetyyliammoniumheptaani-1-sulfonaatilla* on virtausta kiihdyttävä vaikutus konsentraatioalueella 0,02 - 2 paino-%, edullisesti 0,07 - 0,5 paino-%, lämpötila-alueella 0 - 38 °C. Heksadekyyli-*trimetyyliammoniumheptaani-1-sulfonaatti* vaikuttaa sitä vastoin virtausta kiihdyttävästi konsentraatioalueella 0,02 - 2 paino-%, edullisesti 0,07 - 0,5 paino-%, lämpötila-alueella 10 - 50 °C.

n-alkyyli-*trimetyyliammonium-* tai *n*-alkyyli-*pyridinium*-kationin ketjunpituuden kohottaminen edelleen aiheuttaa tehokkaan lämpötila-alueen siirtymisen ylöspäin. Esimerkiksi *n*-dokosyyli-*trimetyyliammoniumn-heptaani-1-sulfonaatilla* havaitaan virtausta kiihdyttävä vaikutus 0,1 - 1 paino-%:n välisellä konsentraatioalueella myös vielä yli 75 °C:n lämpötiloissa.

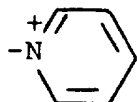
n-heptaani-1-sulfonaatteihin verrattuna on kulloinkin vastaavilla *n*-oktaani-1-sulfonaateilla virtausta kiihdyttävä vaikutus 10 - 30 °C korkeammalla lämpötila-alueella. Esimerkiksi *n*-tetradekyyli-*trimetyyliammoniumn-oktaani-1-sulfonaatilla* havaitaan virtausta kiihdyttävä vaikutus konsentraatioalueella 0,2 - 1 paino-% myös lämpötilan ollessa yli 45 °C, ja *n*-oktadekyyli-*trimetyyliammoniumn-oktaani-1-sulfonaatilla* havaitaan virtausta kiihdyttävä vaikutus konsentraatioalueella 0,2 - 1 paino-% vielä yli 85 °C:n lämpötiloissa. Yleensä sekä anionien että myös kationien *n*-alkyyli-*ketjun pidentäminen* aiheuttaa tehokkaan lämpötila-alueen siirtymisen ylöspäin.

Mainituilla tensideillä, joissa on anionina $R-SO_3^-$, erityisesti *n*-oktaani-1-sulfonaateilla ja *n*-nonaani-1-sulfonaateilla, ei useinkaan ole mahdollista saada kirkasta liuosta 100 °C:seen saakka; tämä ei häiritse virtausta kiihdyttävää vaikutusta.

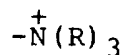
Kaikista mainituista tensideistä soveltuvat virtauksen kiihdyttäjiksi yli 90 °C:ssa erityisesti suolat

$C_nH_{2n+1}K^{\oplus}A^{\ominus}$, jossa $K^{\oplus}$ merkitsee kvaternääristä typpiryhmää

5



tai



jolloin $R = -CH_3$ tai $-C_2H_5$, ja $A^{\ominus}$ käsittää seuraavat anionit:

- 10 1. kun $n \geq 22$, salisyalaatti, 3-halogeenibentsoaatti, jolloin halogeeni on F, Cl, Br tai I
2. kun $n \geq 20$, 5-metyylisalisylaatti, metoksisalisylaatti, n-oktaani-1-sulfonaatti
3. kun $n \geq 18$, 3- tai 4-metyyli-2- tai 3-hydroksibentsoaatti, 3- tai 4-etoksi-2- tai 3-hydroksibentsoaatti, n-nonaani-1-sulfonaatti, 2-hydroksi-1-naftoaatti
- 15 4. kun $n \geq 16$, 3- tai 4-alkyyli-2- tai 3-hydroksibentsoaatti, jolloin alkyyli on C_2 - C_4 -alkyyli, ja 3- tai 4-alkoksi-2- tai 3-hydroksibentsoaatti, jolloin alkyyli on
- 20 C_3 - C_5 -alkyyli, ja 3- tai 4-hydroksi-2-naftoaatti.

Tehokkaita virtauksen kiihdyttäjiä yli $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloissa ovat erityisesti ryhmän 4 suolat n:n ollessa ≥ 18 ; esimerkin 23. mukaan on yhdisteellä

- 25 $[C_{22/20}H_{41/45}N(CH_3)_3] \cdot 3\text{-hydroksi-2-naftoaatti}$ vielä $120 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa erittäin hyvä virtausta kiihdyttävä vaikutus konsentraation ollessa $814\text{ ppm} - 1000\text{ ppm}$.

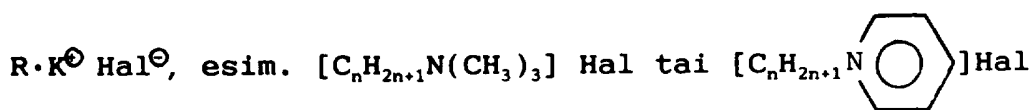
- Edelleen on todettu, että vesipitoisen liuoksen pH:n kohottaminen arvoon yli 8, edullisesti pH-arvoon 9 - 10,5, lisäämällä NaOH:ta tai muita emäksiä tai lisäämällä
- 30 Na_2CO_3 :a tai muita suoloja, jotka kohottavat pH:ta, ei vaikuta virtausta kiihdyttävään vaikutukseen, esim. sulfo-naattien ollessa kyseessä, tai parantaa sitä oleellisesti, esim. hydroksibentsoaattien ja niistä johdettujen yhdisteiden ollessa kyseessä. Myös pH:n alentaminen HCl:llä tai
- 35 muilla vahvoilla hapoilla pH-arvoon alle 4,5 vaikuttaa samalla tavalla tensidien virtausta kiihdyttävään tehoon.

Muiden vieraselektrolyyttien lisäyksellä ei ole minkäänlaista vaikutusta, esim. sulfonaattien ollessa kyseessä tai se aiheuttaa virtausta kiihdyttävän vaikutuksen paranemisen, esim. hydroksibentsoaattien ja niistä johdettujen yhdisteiden ollessa kyseessä.

Tällaisina vieraselektrolyytteinä tulevat kyseen esimerkiksi heikot hapot, kuten etikkahappo tai muuraishappo ja suolat, jotka muodostetaan seuraavista ioneista: alkali-, maa-alkali-, siirtymämetalli-, ammonium- tai aluminiumkationit halogenidit, $\text{ClO}_3^\ominus$, $\text{ClO}_4^\ominus$, $\text{BrO}_3^\ominus$, $\text{IO}_3^{2\ominus}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2\ominus}$, $\text{SO}_4^{2\ominus}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2\ominus}$, $\text{NO}_2^\ominus$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2\ominus}$, $\text{NO}_3^\ominus$, $\text{PO}_4^{3\ominus}$, $\text{CO}_3^{2\ominus}$, $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$, $\text{CH-COO}^\ominus$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2\ominus}$, $\text{CN}^\ominus$, $\text{CrO}_4^{2\ominus}$ tai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2\ominus}$. Näiden vieraselektrolyyttien määrällä, joka voidaan lisätä vesipitoiseen tensidiliuokseen, on ylärajana konsentraatio, jossa esiintyy tensidin suolausvaikutus, johon liittyy virtausta kiihdyttävän vaikutuksen aleneminen tai sen täydellinen katoaminen.

Vieraselektrolyyttien vaikutus on myös riippuvainen ionien arvosta, nimittäin siten, että vaikutus muuttuu alhaisempiin konsentraatioihin mentäessä seuraavan kaavion mukaisesti: 1-1-arvoinen elektrolyytti < 2-1 arvoinen elektrolyytti < 1-2-arvoinen elektrolyytti < 2-2-arvoinen elektrolyytti < 3-2-arvoinen elektrolyytti < 2-3-arvoinen elektrolyytti. Virtausta kiihdyttävän vaikutuksen parane-
minen hydroksibentsoaateilla ja niistä johdetuilla yhdisteillä on erittäin tehokas lisättäessä suolaa, joka samalla kohottaa pH:n arvoon $\text{pH} \geq 9,9$. Niinpä esimerkiksi Na_2CO_3 :n lisäys vaikuttaa konsentraatioalueella $0,1^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$ erittäin positiivisesti, jos C on käytetyn tensidin molaarinen konsentraatio.

Suolojen lisäyksen sijasta voidaan myös menetellä siten, että käytetään kationisen tensidin halogeenisuolaa



joissa Hal on Cl, Br, tai I, moolisuhteessa 1:1 anionin

alkalisuolan NaA kanssa, esim. Na-n-alkyyli-1-sulfonaatin, Na-hydroksibentsoaatin ja siitä johdetun happoanionin kanssa tai esim. Na-hydroksi-naftoaatin kanssa virtauksen kiihdyttäjinä. Vaikutus on silloin samanlainen kuin vaikutus, joka saavutetaan puhtailla tensidisuoloilla alkaliha-

5 logenideja lisäten. Myös seoksilla, jotka poikkeavat moolisuhteesta 1:1, kuten esim. 1:2, on vielä virtausta kiihdyttävä vaikutus. Maksimaalinen virtausta kiihdyttävä vaikutus on myös riippuvainen ajasta, joka on kulunut vesipitoisten tensidiliuosten valmistuksesta. Tensidiliuoksilla on tosin jo heti liuosten valmistamisen jälkeen virtausta kiihdyttävä vaikutus, mutta tämä vaikutus voi vielä selvästi muuttua yhden viikon sisällä. Aika, joka tarvitaan optimaalisen vaikutuksen saavuttamiseen, voidaan määrittää yksittäistapauksia varten helposti yksinkertaisia ko-

10 keita käyttäen. Useimmissa tapauksissa saavutetaan optimaalinen vaikutus viikon kuluttua. Vaikutuksen muuttumista tai paranemista ei sitten enää esiinny.

Joistakin tensideistä, kuten esim. heksadekyyli-pyridiniumsalisylaattista tiedetään [H. Hoffmann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 255], että ne muodostavat aivan määrätystä jokaiselle tensidille luonteenomaisesta konsentraatiosta, CMC_{II} :sta, alkaen suuria ei-kuulamaisia, useimmiten sauvamaisia misellejä yksittäisistä tensidi-ioneista ja vastaioneista.

20

25

Nyt todettiin yllättävästi, että tensidit ovat vesipitoisessa liuoksessa aina silloin virtauksen kiihdyttäjinä tehokkaita, kun ne muodostavat CMC_{II} :ta suuremmissa konsentraatioissa ei-kuulamaisia, edullisesti sauvamaisia misellejä. Ei-kuulamaisia edullisesti sauvamaisia misellejä esiintyy, jos tutkittaessa tensidiliuosta sähköisen kahtaistaittumisen menetelmän avulla käyttäen pulssitettua suorakulmaista sähkökenttää [E. Frédéricq ja C. Houssier, Electric Dichroism and Electric Birefringence, Claredon Press, Oxford 1973; H. Hoffmann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) s. 255] havaitaan mittasignaali,

30

35

jonka alenemisesta voidaan määrittää relaksaatioaika $\tau \geq 0,05 \mu s$. Alin konsentraatoraja, josta alkaen tensidi on vesipitoisessa liuoksessa virtauksen kiihdyttäjänä tehokas, määritetään sen vuoksi aina CMC_{II} :n, edullisesti

5 CMC_{II} :n 1,5-kertaisen konsentraatioarvon perusteella. CMC_{II} :n määrittäminen on mahdollista esim. mittaamalla tensidiliuoksen sähköinen johtokyky tensidikonsentraation funktiona, kuten on kuvattu julkaisussa H. Hoffmann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) s. 255). On

10 ilmennyt, että CMC_{II} -arvo on lämpötilasta riippuvainen ja siirtyy lämpötilan kohotessa suurempien tensidikonsentraatioiden suuntaan.

Määrittäessä pienin vaadittava tensidikonsentraatio, jolla saavutetaan riittävä vaikutus virtauksen kiihdyttäjänä määrättyllä lämpötila-alueella, on CMC_{II} :n määrittäminen käyttölämpötilassa sähköisen johtokyvyn avulla sopiva esikoe.

15

Mainittuja tensidejä tutkittiin niiden virtausta kiihdyttävän vaikutuksen suhteen useimmissa tapauksissa tavanomaisella tavalla siten, että kulloistakin tensidien vesipitoista liuosta varten mitattiin paineen aleneminen ΔP matkan L aikana poikkileikkauksen d omaavan putken läpivirtauksen aikana eri virtausnopeuksia u käyttäen. Näistä arvoista voidaan laskea dimensiottomat suureet, kitka-

20 kerroin ja Reynolds-luku Re :

25

$$\lambda = \frac{2 d}{\rho u^2} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

30

$$Re = \frac{u d}{\mu}$$

jolloin ρ on tiheys ja μ on kinemaattinen viskositeetti. Tavallisesti ρ :lle ja μ :lle käytetään kulloinkin puhtaan liuottimen, veden vastaavia arvoja. Näin saatuja tutkittujen tensidiliuosten arvoja (λ , Re) verrattiin käyttäen tavanomaista täyslogaritmista esitystä λ Re :n funktiona

35

vastaavien, puhtaan veden arvojen kanssa, jotka saadaan yhtälöstä

$$1/\sqrt{\lambda} = 2 \log \operatorname{Re} \sqrt{\lambda} - 0,8$$

5

Virtausta kiihdyttävä vaikutus tai myös kitkan väheneminen esiintyy silloin, kun $\lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_{\text{VK}} > 0$, tai kitkan väheminemisen suuruus prosentteina saadaan yhtälöstä

10

$$\alpha = \text{kitkan vähenemis-\%} = \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_{\text{VK}}}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$$

15

20

25

30

Kuten kuvioista 1 käy ilmi, vaikuttavat mainitut tensidiliuokset virtauksen kiihdyttäjänä siten, että prosentuaalinen kitkan väheneminen lisääntyy Reynoldsin luvun kohotessa, mutta laskee jälleen hyvin nopeasti sen jälkeen, kun on ylitetty määrätty Reynoldsin luku, $\operatorname{Re}_{\text{maks}}$, jossa esiintyy maksimaalinen prosentuaalinen kitkan väheneminen. Tensidiliuoksen vaikutusasteelle virtauksen kiihdyttäjänä käytetään seuraavassa tekstissä tunnusmerkkinä suuretta $\operatorname{Re}_{\text{maks}}$; tämän mukaisesti tensidiliuoksella, jonka $\operatorname{Re}_{\text{maks}} = 20000$, on parempi teho virtauksen kiihdyttäjänä kuin tensidiliuoksella, jonka $\operatorname{Re}_{\text{maks}} = 10000$. Tähän liittyvästä α -arvosta käytetään merkintää α_{maks} . Tensidiliuosten tutkimukset antoivat tulokseksi useimmiten ainoastaan silloin toistettavia tuloksia, kun tensidisuolojen vesipitoisia liuoksia oli säilytetty ennen mittauksia kulloinkin noin 1 viikon ajan mittaustilanteissa. Liuoksilla havaitaan tosin myös heti valmistuksen jälkeen virtausta kiihdyttävä vaikutus, joka voi kuitenkin muuttua vielä selvästi 1 viikon kuluessa.

35

Näin käsitellyille tensideille suoritettiin lukuisia testejä. Niinpä saatiin tulokseksi useampien päivien kestokokeista, kuten esimerkiksi 22 käy ilmi, että mainituilla tensideillä ei esiintynyt virtausta kiihdyttävän vaikutuksen alenemista mekaanisen tai kemiallisen hajoami-

sen vaikutuksesta. Edelleen osoittautui, että mainittujen tensidien virtausta kiihdyttävä vaikutus lisääntyy konsentraation kohotessa; tosin myös liuosten viskositeetti kohoaa, joten prosentuaalinen kitkan väheneminen tulee
5 pienempien Reynoldsin lukujen kyseessä ollessa huonommaksi, kuten kuviosta 1 voidaan nähdä.

Suoritetut tutkimukset osoittavat, että mainitut tensidisuolat soveltuvat virtauksen kiihdyttäjiksi kaikkialle, missä vettä pumpataan putkistojen läpi, mutta erityisesti paikkoihin, joissa vettä pumpataan jatkuvana
10 kiertona putkistossa, kuten esim. jäähdytyskiertosysteemeissä, koska tällöin vaaditaan virtauksen kiihdyttäjältä ehdottomasti korkeata pitkäaikaisstabiliteettia, jollainen mainituilla tensidisuoloilla on. Lisäksi jotkut mainituista tensideistä soveltuvat erityisesti kaukolämpöverk-
15 koon, koska nämä tensidit säilyttävät myös yli 90 °C:n lämpötilassa viikkoja kestävässä kuormituksessa (katso esimerkki 22) vaikutuksensa virtauksen kiihdyttäjinä.

Tensidisuolojen syöttäminen putkistojen läpi virtaavaan veteen voi tapahtua sekä konsentroituna tensidiliuoksena (1 - 10 paino-%) että myös lisäämällä puhtaita kiteisiä tensidisuoloja. Hyvän sekoittumistehon johdosta on edullisin paikka putkistoon syöttämiselle juuri ennen pumppua.

25 Esimerkki 1

42,0 g hopeanitraattia liuotetaan 175 g:aan vettä. Tämä hopeanitraattiliuos lisätään sekoittaen natronlipeään, joka on valmistettu 11,5 g:sta natriumhydroksidia (99-%:inen) ja 35 g:sta vettä. Muodostunut hopeahydroksidisakka imusuodatetaan ja pestään neljä kertaa vedellä ja
30 sitten neljä kertaa metanolilla. Suodatinkakku (metanolista kostea) lisätään liuokseen, jossa on 72,9 g setyylitrimetyyliammoniumbromidia (kaupallista) 600 ml:ssa metanolia. Lämmitetään hetkeksi (2 min.) 60 °C:seen, jäähdytetään
35 noin 10 °C:seen ja muodostunut hopeabromidi imusuodatetaan. Suodos on setyylitrimetyyliammoniumhydroksidin veden väri-

nen kirkas metanoliliuos. Se jaetaan kolmeen saman suuruisen osaan ja ensimmäinen kolmannes neutraloidaan lisäämällä 10,29 g m-kresotiinihappoa [4-metyyli-2-oksibentsoehappoa]. Sen jälkeen kun metanoliliuos on haihdutettu rotaatiohaihduttimessa saadaan 29,0 g väritöntä jauhetta, joka voidaan puhdistaa uudelleenkiteyttämällä toistuvasti etikkaesteristä (400 ml). Saadaan värittömiä levysinä. Tämä yhdiste voidaan titrata perkloorihapolla jääetikassa.

Esimerkit 1a ja 1b

Setyyli-*trimetyyliammoniumhydroksidi* voidaan neutraloida samalla tavalla myös 3-metyyli- (1a) ja 5-metyyli-2-oksibentsoehapolla (1b). Myös nämä aineet saadaan kiteyttämällä uudelleen etikkaesteristä värittöminä levysinä.

Esimerkki 2

Toinen kolmannes setyyli-*trimetyyliammoniumhydroksidiliuoksesta* voidaan neutraloida lisäämällä 12,71 g 3-oksi-2-naftoehappoa (titr. EP 190,6). Sen jälkeen kun tämä liuos on haihdutettu rotaatiohaihduttimessa kuiviin, saadaan 30,5 g lievästi ruskehtavaa jauhetta.

Kiteyttämällä uudelleen 300 ml:sta asetonia saadaan 3-oksi-2-naftoaatti vaaleankeltaisina kiteinä (titraus perkloorihapolla jääetikassa).

EP = ekvivalenttipaino

setyyli = heksadekyyli

Esimerkki 3

Viimeinen kolmannes setyyli-*trimetyyliammoniumhydroksidiliuoksesta* neutraloidaan 12,39 g:lla 4-etoksi-2-oksi-bentsoehappoa (jonka ekvivalenttipainoksi oli saatu 185,8 titraamalla 0,1 n natronlipeällä) sirottelemalla jauheena. Saatu keltainen metanoliliuos haihdutettiin kuiviin. Näin saatiin 31,1 g lievästi ruskehtavaa jäännöstä, joka voitiin puhdistaa uudelleenkiteyttämällä useita kertoja 300 ml:sta etikkaesteriä. Saadaan setyyli-*trimetyyliammonium-4-etoksisalisylaatti* (lievästi punertavina) ki-

teinä (titraus perkloorihapolla liuoksessa antaa tulokseksi odotetun ekvivalenttipainon).

Esimerkki 4

24,5 g heptaani-1-sulfonihappo -Na-monohydraattia
5 liuotetaan 35 g:aan vettä. Tämä liuos sekoitetaan liuokseen, jossa on 18,1 g hopeanitraattia 25 g:ssa vettä. Erottuva hopeasuola imusuodatetaan ja huuhdellaan kaksi kertaa pienellä määrällä metanolia. Kuivattamisen jälkeen saadaan 26,2 g (85,3 % teoreettisesta määrästä) hopea-
10 heptaani-1-sulfonaattia värittömänä kidejauheena.

Liuokseen, jossa on 37,74 g tetradekyyli-
ammoniumkloridia 250 ml:ssa metanolia, lisätään 37,2 g hopeaheptaani-1-sulfonaattia. Hetken lämmityksen jälkeen hopeakloridi imusuodatetaan; veden värinen suodos haihdutetaan rotaatiohaiduttimessa; saadaan 55,5 g raakatuotetta. Kiteyttämällä 350 ml:sta dikloorietaania saadaan tetradekyyli-
15 trimetyyliammoniumheptaani-1-sulfonaatti suurina värittöminä levysinä.

Esimerkki 5

20 64,2 g:sta natriumsalisylaattia ja 67,96 g:sta vedessä olevaa hopeanitraattia valmistetaan niukkaliukoinen hopeasalisylaatti. 110 g dokosyyli-trimetyyliammoniumbromidia lisätään 300 ml:aan metanolia. Siihen lisätään 59,6 g hopeasalisylaattia (hienoksi jauhettuna). Reaktioseos
25 lämmitetään hetkeksi 60 °C:seen, imusuodatetaan 15 °C:ssa ja haihdutetaan (122 g raakatuotetta). Uudelleenkiteyttämällä 500 ml:sta isopropanolia saadaan dokosyyli-
trimetyyliammoniumsalisylaatti värittöminä levysinä (jotka voidaan titrata perkloorihapolla jääetikassa).

Esimerkki 6

30 Valmistettiin konsentraatiosarja käyttäen 300, 500, 750, 1000, 1500 paino-ppm tetradekyyli-
trimetyyliammoniumheptaani-1-sulfonaattia (lyhennys: C₁₄TA-heptaani-1-sulfo-
naatti) E-vedessä siten, että vastaavat painomäärät 0,3;
35 0,5; 0,75; 1,0 ja 1,5 g C₁₄TA-heptaani-1-sulfonaattia punnittiin 1000 g:aan E-vettä.

Liukenemisen aikana liuokset kuumennettiin sekoit-
taen hetkeksi noin 90 °C:seen ja sen jälkeen kun ne oli j-
äähdytetty huoneen lämpötilaan (23 °C), niitä säilytettiin
1 viikon ajan sekoittamatta tässä lämpötilassa.

5 Kitkan vähenemisen tutkiminen tapahtui lopuksi tur-
bulenssireometrissa [Polymer Letters 9 (1971) s. 851, si-
ten, että vastaavasti kuin ruiskussa painetaan 1,5 litran
nestemäärä männän avulla mittausputken läpi. Männän liik-
kumista mittauksen aikana nopeutetaan, niin että koko vir-
10 tauskäyrä saadaan yhdessä mittauksessa, kuten kuviossa 1
on esitetty. Mittausputken läpimitta on 3 mm, mittausmatka
 ΔP :lle on 300 mm ja virtausmatka 1200 mm.

 Tässä laitteistossa mitattiin sama konsentraatio-
sarja $C_{14}TA$ -1-heptaani-sulfonaattia 23 °C:ssa ja 35 °C:ssa,
15 sen jälkeen kun liuosta oli ensiksi säilytetty samoin 1
viikon ajan 35 °C:ssa.

 Taulukot 1 ja 2 sisältävät kaikkien 23 °C:ssa ja
35 °C:ssa suoritettujen mittauksen tulokset esitettynä ar-
voina Re_{max} ja α_{max} .

20 Esimerkki 7

 Eri suuruusista määristä Na_2CO_3 :a valmistettiin yh-
dessä $C_{14}TA$ -heptaani-1-sulfonaatin kanssa esimerkissä 6
kuvatulla tavalla vesiliuokset, joiden $C_{14}TA$ -heptaani-1-
sulfonaatti-konsentraatio oli kulloinkin 750 ppm (1,72
25 moolia/l) ja Na_2CO_3 -konsentraatioiksi (mooli/l) valittiin
seuraavat: $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1,72 \cdot 10^{-3}$; 0,01 ja 0,1.
Taulukossa 3 ovat yhteenkoottuina turbulenssireometrissa
23 °C:ssa suoritettujen kitkan vähenemistä koskevat tutkimus-
tulokset. Kuten taulukosta 3 käy ilmi, ei Na_2CO_3 -lisäys pi-
30 toisuuteen $1,72 \cdot 10^{-3}$ moolia/l saakka saa aikaan minkään-
laista vaikutusta, ja 10-kertaisesta molaarisesta ylimää-
rystä lähtien se saa aikaan $C_{14}TA$ -heptaani-1-sulfonaatin
virtausta kiihdyttävän vaikutuksen huononemisen kohdalla.

Esimerkki 8

35 Valmistettiin eri konsentraatiot omaavat $C_{14}TA$ -hep-
taani-1-sulfonaatin vesiliuokset lisäämällä suoloja

C_{14} TA-Cl ja Na-heptaani-1-sulfonaatti molaarisessa sekoitussuhteessa 1:1, kokonaiskonsentraatioiden ollessa 500, 1000, 1500 ja 2000 ppm, esimerkissä 6 kuvatulla tavalla. Taulukko 4 sisältää yhteenkoottuina turbulenssireometrissa

5 suoritetut kitkan vähenemistä koskevat tutkimustulokset. Kuten taulukosta 4 käy ilmi, ei ekvimolaarisen NaCl-määrän lisäys vaikuta C_{14} TA-heptaani-1-sulfonaatin kitkan vähene-

miseen.

Esimerkki 9

10 Kuten esimerkissä 8 on kuvattu valmistettiin vesiliuokset n-alkyyli-*trimetyyliammonium-n-alkyyli-1-sulfonaateista*, joiden alkyyli-ryhmät olivat erilaisia, lisäämällä n-alkyyli-*trimetyyliammoniumkloridia* ja Na-alkyyli-1-sulfonaattia molaarisessa sekoitussuhteessa 1:1. Taulu-

15 kossa 5 ovat yhteenkoottuina turbulenssireometrissa eritensideille suoritetut kitkan vähenemistä koskevat tutkimustulokset. Liuosten lisäksi sisältämiä ekvimolaarisia määriä NaCl:a ei ole esitetty erikseen.

Esimerkki 10

20 Konsentraatiosarja, jossa oli 500, 750, 1000 ja 1500 paino-ppm tetradekyyli-*trimetyyliammonium-salisylaattia* (lyhennettynä C_{14} TA-Sal) valmistettiin ja esikäsiteltiin kuten esimerkissä 6 on kuvattu sekä mitattiin turbulenssireometrissa 23, 40 ja 45 °C:ssa. Taulukossa 6 ovat

25 yhteenkoottuina kitkan vähenemisen tutkimustulokset.

Esimerkki 11

Sekoitettiin eri suuruiset määrät Na_2CO_3 :a yhdessä C_{14} TA-Sal:n kanssa kuten esimerkissä 7 on kuvattu, ja tutkittiin turbulenssireometrissa 23 °C:ssa kitkan vähenemisen

30 suhteen. C_{14} TA-Sal-konsentraatio oli kulloinkin 750 ppm ($= 1,91 \cdot 10^{-3}$ moolia/l) ja Na_2CO_3 -konsentraatiot (mooleissa/l) olivat: $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1,78 \cdot 10^{-3}$; 0,01 ja 0,1. Taulukossa 7 ovat tulokset yhteenkoottuina.

Esimerkki 12

35 Kuten esimerkissä 6 on kuvattu, valmistettiin n-alkyyli-*trimetyyliammoniumsalisylaat*in [$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$]-salisy-

laatti, lyhenne: C_nTA-Sal) vesipitoiset liuokset, jolloin alkyyyliryhmät olivat kulloinkin erilaisia, ja niitä säilytettiin eri lämpötiloissa sekä tutkittiin turbulenssireometrissa kitkan vähenemisen suhteen. Lisäksi C₁₈TA-Sal-liuos, jonka konsentraatio oli 800 ppm säädettiin NaOH:lla pH-arvoon 11 ja toiseen pitoisuudeltaan 1000 ppm:n C₁₈TA-Sal-liuokseen lisättiin ekvimolaarinen määrä NaCl ($2 \cdot 10^{-3}$ moolia/l) ja molemmat liuokset tutkittiin samoin turbulenssireometrissa. Taulukosta 8, jossa tulokset ovat yhteenkoottuina, voidaan nähdä, että sekä pH:n kohottaminen että myös vieraselektrolyyttien lisääminen saavat aikaan selvän parannuksen virtausta kiihdyttävässä vaikutuksessa.

Esimerkki 13

n-heksadekyylitrimetyyliammonium-3-metyylisalisylaatin (lyhenne C₁₆TA-3-metyyli-Sal) vesipitoiset liuokset valmistettiin ja esikäsiteltiin kuten esimerkissä 6 on kuvattu, sekä tutkittiin turbulenssireometrissa eri lämpötiloissa kitkan vähenemisen suhteen. Taulukossa 9 ovat tulokset yhteenkoottuina. Kuviossa 1 on esitetty virtauskäyrät 50 °C:ssa C₁₆TA-3-metyyli-Sal:n 150, 300 ja 1000 ppm:n liuoksille. (1) on puhtaan veden mittauskäyrä.

Esimerkki 14

n-heksadekyylitrimetyyliammonium-4-metyylisalisylaatin (lyhenne C₁₆TA-4-metyyli-Sal) vesipitoiset liuokset valmistettiin ja esikäsiteltiin kuten esimerkissä 6 on kuvattu sekä tutkittiin turbulenssireometrissa eri lämpötiloissa kitkan vähenemisen suhteen. Kuten taulukkoon 10 yhteenkoottuista tuloksista käy ilmi, havaittiin kitkan väheneminen 24 °C:ssa jo 60 ppm:stä alkaen.

Esimerkki 15

Valmistettiin n-heksadekyylitrimetyyliammonium-4-etoksi-salisylaatin (lyhennys C₁₆TA-etoksi-Sal) vesipitoiset liuokset kuten esimerkissä 6 on kuvattu ja tutkittiin turbulenssireometriä käyttäen kitkan vähenemisen suhteen. Taulukko 11 sisältää tulokset yhteenkoottuina.

Esimerkki 16

Valmistettiin n-heksadekyylitrimetyyliammonium-3-oksi-4-metyylibentsoaatin (lyhennys $C_{16}TA$ -3-oksi-4-metyylibentsoaatti) vesipitoiset liuokset kuten esimerkiksi 6 on kuvattu ja tutkittiin turbulenssireometriä käyttäen 23 °C:ssa kitkan vähenemisen suhteen. Taulukko 12 sisältää tulokset yhteenkoottuina.

Esimerkki 17

Valmistettiin n-heksadekyylitrimetyyliammonium-2-hydroksi-1-naftoaatin ($C_{16}TA$ -2-hydroksi-1-naftoaatti) vesipitoiset liuokset kuten esimerkissä 6 on kuvattu ja tutkittiin turbulenssireometrissä 68 °C:ssa kitkan vähenemisen suhteen. Taulukko 13 sisältää tulokset yhteenkoottuina.

Esimerkki 18

n-heksadekyylitrimetyyliammonium-3-hydroksi-2-naftoaatin ($C_{16}TA$ -3-hydroksi-2-naftoaatti) vesipitoiset liuokset valmistettiin ja esikäsiteltiin kuten esimerkissä 6 on kuvattu sekä tutkittiin turbulenssireometrissä 68, 80 ja 93 °C:ssa kitkan vähenemisen suhteen. Taulukko 14 sisältää mittaustulokset yhteenkoottuina ja siitä voidaan todeta, että tällä tensidillä on myös yli 90 °C:n lämpötilassa hyvä vaikutus virtauksen kiihdyttäjänä.

Esimerkki 19

Sekoitettiin eri suuruiset määrät Na_2CO_3 :a yhdessä $C_{16}TA$ -3-hydroksi-2-naftoaatin kanssa kuten esimerkissä 7 on kuvattu $C_{16}TA$ -3-hydroksi-2-naftoaattikonsentraatio oli kulloinkin 200 ppm ($4,25 \cdot 10^{-4}$ moolia/l) ja Na_2CO_3 -konsentraatiot (mooleissa/l) olivat $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $4,24 \cdot 10^{-4}$; 0,005; 0,05 ja 0,5. Kahden muun $C_{16}TA$ -3-hydroksi-2-naftoaatin 200 ppm-liuoksen pH:t säädettiin NaOH:lla arvoihin 10,6 ja 11,4 ja sitten esikäsiteltiin samoin kuin esimerkissä 6 on kuvattu. Kaikki liuokset tutkittiin 65 °C:ssa turbulenssireometrissä kitkan vähenemisen suhteen. Taulukko 15 sisältää tulokset yhteenkoottuina.

Esimerkki 20

Kuten esimerkissä 8 on kuvattu, valmistettiin n-alkyyli-
trimetyyliammonium-3-hydroksi-2-naftoaatin (C_nTA -
3-hydroksi-2-naftoaatin) vesipitoiset liuokset, jolloin
5 alkyyli-ryhmät olivat kulloinkin erilaiset, käyttäen n-
alkyyli-
trimetyyliammonium-kloridia, 3-hydroksi-2-naftoe-
happoa ja NaOH:ta molaarisessa suhteessa 1:1:1 ja tutkit-
tiin turbulenssireometrissä kitkan vähenemisen suhteen.
Taulukko 16 sisältää tulokset yhteenkoottuina. Liuosten
10 lisäksi sisältämiä ekvimolaarisia määriä NaCl:a, ei ole
esitetty erikseen.

Esimerkki 21

Kuten esimerkissä 20 ja 8 on kuvattu, valmistet-
tiin eri tensidien, kuten $C_{14}TA$ -naftaliini-1-hydroksi-2-
15 sulfonaatin, $C_{14}TA$ -3-klooribentsoaatin, $C_{16}TA$ -4-metyyli-
bentsoaatin, $C_{16}TA$ -3-nitrobentsoaatin ja $C_{16}TA$ -naftaliini-1-hyd-
roksi-2-sulfonaatin vesipitoiset liuokset, käyttäen kul-
loinkin n-alkyyli-
trimetyyliammoniumkloridia, aromaattisia
happoja ja NaOH:ta molaarisessa suhteessa 1:1:1, ja tut-
20 kittiin turbulenssireometrissä kitkan vähenemisen suhteen.
Taulukko 17 sisältää tulokset yhteenkoottuina. Liuosten
sisältämiä ekvimolaarisia määriä NaCl:a ei ole esitetty
erikseen.

Esimerkki 22

Kitkan vähenemisen tutkimiseksi 84 - 90 °C:ssa kes-
25 tokokeessa käytettiin virtauslaitteistoa, joka koostui 400
litran varastoastiasta, keskipakopumpusta (tyyppi CPK 50-
250, firma KSB, roottorin kierrosluku 1450 kierrosta/min),
induktiivisesta virtausmittarista ja putkistosta, jonka
30 pituus on 20 m ja sisäläpimitta 29,75 mm. Paineen laskun
 ΔP määrittäminen tapahtuu 1 m:n mittausmatkan aikana. Termos-
tointiin käytetään uppokeitintä, joka kuumentaa nesteen
sähköisesti varastosäiliössä. Kestokokeen aikana neste
pumpataan jatkuvasti varastoastian pohjalta ja viedään
35 jälleen putkiston läpi varastosäiliöön. E-veden kohdalla

84 °C:ssa on pumpun teho 14,7 m³/h, joka vastaa virtausnopeutta $u = 5,88$ m/s, ja paineen lasku $\Delta P = 7000$ Pa.

Virtauksen kiihdyttäjän, n-heksadekyylitrimetyyliammonium-3-hydroksi-2-naftoaatin, kestostabiilisuus vesipitoisessa liuoksessa konsentraation ollessa 640 ppm määriteltiin tässä laitteistossa 84 - 90 °C:ssa. Tätä tarkoitusta varten lisättiin jatkuvatoimiseen laitteistoon 400 litraan 84 °C:eista E-vettä 198 g heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidia, 102 g 3-hydroksi-2-naftoehappoa ja 21,7 g NaOH; so. kaikkia kolmea suolaa lisättiin molaarissa sekoitussuhteessa 1:1:1. Lisäksi liuokseen punnittiin ekvimolaarinen määrä Na₂CO₃:a (57,6 g), minkä avulla pH saatettiin arvoon 10. Kierrätettäessä liuosta jatkuvasti pumpun avulla, ilmaantui jo 10 minuutin kuluttua suolojen lisäämisestä täydellinen vaikutus virtauksen kiihdyttäjänä, joka ilmeni siten, että pumpun teho kohosi 21 m³:iin/h, joka vastaa virtausnopeutta 8,5 m/s, ja lisäksi paineen lasku väheni mittausmatkan aikana arvoon $\Delta P = 4200$ Pa.

Kitkan vähenemis-% α laskettiin jo esitettyjen yhtälöiden mukaisesti (sivut 15-16), jolloin tosin puhtaan E-veden kitkakerroin, λ_{H_2O} , laskettiin teoreettisesti Re-luvulle, joka saatiin tulokseksi pumpun kohonneesta tehosta virtauksen kiihdyttäjän lisäämisen jälkeen.

Taulukossa 18 on esitetty kestokokeen tulokset, aika vuorokaudessa, lämpötila T, Reynoldsin luku Re ja kitkanvähenemis-% α yhteenkoottuina.

Kuten tulokset osoittavat, ei 14 päivän ajanjakson aikana 84-90 °C:n lämpötilassa todettu minkäänlaista virtausta kiihdyttävän vaikutuksen alenemista edes käytettäessä keskipakopumppua, joka kierrättää varastoastian sisällön 53,5 kertaa tunnissa eli 1284 kertaa vuorokaudessa.

Esimerkki 23

Yli 100 °C:n lämpötilassa tapahtuvia mittauksia varten valmistettiin esimerkissä 8 kuvattulla tavalla n-al-

kyylitrimetyyliammonium-3-hydroksi-2-naftoaatin (C_nTA -3-hydroksi-2-naftoaatti) vesipitoiset liuokset käyttäen n-alkyyli-
 5 trimetyyliammoniumkloridia, 3-hydroksi-2-naftoe-
 happoa ja NaOH:a molaarisessa suhteessa 1:1:1. Samoin val-
 mistettiin $C_{20/22}TA$ -salisylaatin liuos suoloista $C_{20/22}TA-Cl$
 ja Na-salisylaatti. Erotuksena esimerkkiin 6 nähden näitä
 liuoksia säilytettiin kuitenkin ainoastaan 20 tunnin ajan
 95 °C:ssa ja lopuksi ennen jokaista turbulenssireometrissa
 tapahtuvaa mittausta suoritettiin termostointi puolen tun-
 10 nin ajan kulloisessakin mittauslämpötilassa. Taulukossa 19
 ovat yhteenkoottuina turbulenssireometrissa suoritettut
 kitkan vähenemistä koskevat tutkimustulokset, joista käy
 ilmi, että lämpötila-alueella 110 - 130 °C havaittiin kit-
 kan pienenemistä. Myös sen jälkeen kun liuokset oli kuu-
 15 mennettu toistuvasti ja mitattu kulloisissakin lämpöti-
 loissa, säilyi virtausta kiihdyttävä vaikutus.

Esimerkki 24

Konsentraatiosarja, jossa oli 500, 750 ja 1500 pai-
 no-ppm heksadekyylitrimetyyliammonium-2-fenolisulfonaat-
 20 tia ($C_{16}TA$ -2-fenolisulfonaattia) valmistettiin ja esikäsi-
 teltiin kuten esimerkissä 6 on kuvattu, sekä mitattiin
 turbulenssireometrissa 50 °C:ssa. Liuos, jonka konsentraa-
 tio oli 3000 paino-ppm $C_{16}TA$ -2-fenolisulfonaattia vedessä,
 mitattiin 65 °C:ssa. Taulukko 20 sisältää tulokset yhteen-
 25 koottuina.

Esimerkki 25

Eri suuruiset määrät NaCl:a sekoitettiin yhdessä
 $C_{16}TA$ -2-fenolisulfonaatin kanssa kuten esimerkissä 7 on
 kuvattu ja tutkittiin turbulenssireometrissa 55 °C:ssa kit-
 30 kan vähenemisen suhteen. $C_{16}TA$ -2-fenolisulfonaatti-konsent-
 raatio oli kulloinkin 750 ppm ($= 2,27 \cdot 10^{-3}$ moolia/l) ja
 NaCl-konsentraatiot olivat kulloinkin (mooleissa/l):
 $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $2,27 \cdot 10^{-3}$; $6 \cdot 10^{-3}$ ja $1 \cdot 10^{-2}$. Taulukko
 21 käsittää tulokset yhteenkoottuina.

35

Taulukko 1C₁₄TA-heptaani-1-sulfonaatti

T [°C]	Konsentraatio [ppm]	Re _{max}	$\alpha_{\max}$ (Kitkan vähenemis-%)
23	300	6100 ± 600	60 ± 3
23	500	9800 ± 1000	65 ± 3
23	750	15100 ± 1500	68 ± 3
23	1000	19200 ± 1900	68 ± 3
23	1500	22700 ± 2300	71 ± 4

Taulukko 2C₁₄TA-heptaani-1-sulfonaatti

T [°C]	konsentraatio [ppm]	Re _{max}	$\alpha_{\max}$ (Kitkan vähenemis-%)
35	300	-	} ei vaikutusta
35	500	-	
35	750	12100 ± 1200	21 ± 1
35	1000	17000 ± 1700	42 ± 2
35	1500	19900 ± 2000	46 ± 2

Taulukko 3

Mittauslämpötila 23°C , C_{14}TA -heptaani-1-sulfonaattikonsentraatio: 750 ppm

Na_2CO_3 -konsentraatio [mol/l]	Re_{max}	α_{max}
$1 \cdot 10^{-4}$	14100 ± 1400	67 ± 3
$2 \cdot 10^{-4}$	15400 ± 1500	68 ± 3
$1 \cdot 10^{-3}$	14700 ± 1500	68 ± 3
$1,72 \cdot 10^{-3}$	15800 ± 1600	68 ± 3
0,01	12200 ± 200	67 ± 3
0,1	$6500 - 19000$	$20 - 30$

Taulukko 4

Mittauslämpötila 23°C , 1 : 1 molaariset seokset, jotka koostuvat C_{14}TACl :stä ja Na-heptaani-1-sulfonaatista

Seoksen konsentraatio [ppm]	Re_{max}	α_{max}
500	9900 ± 1400	67 ± 3
1000	16600 ± 1700	68 ± 3
1500	20800 ± 2100	68 ± 3
2000	23500 ± 2400	70 ± 4

Taulukko 5

Tensidi	Konsentraatio	$\angle$ ppm $\angle$	Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	Re_{max}	α_{max}
$\text{C}_{16}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		22	7900 ± 800	56 ± 3
$\text{C}_{18}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		22	4500 ± 500	24 ± 1
$\text{C}_{20/22}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		45	33600 ± 3400	70 ± 4
$\text{C}_{16}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^{\ominus}$	1000		45	13600 ± 1400	56 ± 3
$\text{C}_{18}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^{\ominus}$	1000		45	6700 ± 700	47 ± 2
$\text{C}_{20/22}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^{\ominus}$	1000		80	4000 ± 400	35 ± 2
$\text{C}_{14}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		45	18200 ± 1800	70 ± 4
$\text{C}_{16}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		45	41800 ± 4200	75 ± 4
$\text{C}_{18}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		80	46000 ± 4600	73 ± 4
$\text{C}_{20/22}\text{TA}^{\oplus} \text{C}_8\text{H}_{15}\text{SO}_3^{\ominus}$	2000		90	17800 ± 1800	68 ± 3

C_nTA^+ merkitsee kulloinkin $\angle \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}^{\oplus}$

Taulukko 6

 C_{14} TA-Sal

T [$^{\circ}$ C]	konsentraatio [ppm]	Re_{max}	α_{max}
23	500	12600 $\pm$ 1300	65 $\pm$ 3
23	750	15500 $\pm$ 1600	68 $\pm$ 3
23	1000	21000 $\pm$ 2100	69 $\pm$ 3
23	1500	27100 $\pm$ 2700	72 $\pm$ 3
40	500	7900 $\pm$ 800	13 $\pm$ 0,5
40	750	9000 $\pm$ 900	56 $\pm$ 3
40	1000	14100 $\pm$ 1400	68 $\pm$ 3
40	1500	21900 $\pm$ 2200	74 $\pm$ 4
45	1000	14000 $\pm$ 1400	20 $\pm$ 1
45	1500	18500 $\pm$ 1900	49 $\pm$ 2

Taulukko 7

Lämpötila 23 $^{\circ}$ C, C_{14} TA-Sal-konsentraatio: 750 ppm

Na_2CO_3 -konsentraatio [mol/l]	pH	Re_{max}	α_{max}
$1 \cdot 10^{-4}$	8,6	15000	65 $\pm$ 3
$2 \cdot 10^{-4}$	8,4	16100	68 $\pm$ 3
$1 \cdot 10^{-3}$	9,8	16700	68 $\pm$ 3
$1,78 \cdot 10^{-3}$	10,5	18400	69 $\pm$ 3
0,01	10,5	17800	70 $\pm$ 4
0,1	11	14000	67 $\pm$ 3

Taulukko 8

Tensidi	Konsentraatio [ppm]	T [°C]	Re _{max}	α _{max}
C ₁₂ TA-Sal	1500	23	21200 ± 2100	40 ± 2
C ₁₈ TA-Sal	800	60	4500 ± 500	31 ± 2
C ₁₈ TA-Sal *)	800	60	17300 ± 1700	71 ± 4
C ₁₈ TA-Sal	1000	60	5400 ± 500	35 ± 2
C ₁₈ TA-Sal **)	1000	60	18400 ± 1800	71 ± 4
C ₂₂ TA-Sal	500	90	18500 ± 1900	65 ± 3
C ₂₂ TA-Sal	1000	90	22000 ± 2200	60 ± 3

*) Liuksen pH saatettiin NaOH:lla arvoon 11

**) Liuos sisältää $2 \cdot 10^{-3}$ moolia/l NaCl

Taulukko 9

C₁₆TA-3-metyyli-Sal

T [°C]	Konsentraatio [ppm]	Re _{max}	α _{max}
23	100	6700 ± 700	59 ± 3
23	150	8700 ± 900	61 ± 3
23	300	8900 ± 900	63 ± 3
23	1500	12100 ± 1200	63 ± 3
50	150	9800 ± 1000	62 ± 3
50	300	16700 ± 1700	66 ± 3
50	1000	33800 ± 3400	74 ± 4
68	300	17900 ± 1800	65 ± 3
68	1000	34100 ± 3400	71 ± 4

Taulukko 10

C₁₆TA-4-metyyli-Sal

T [°C] konsentraatio [ppm]		Re _{max}		α _{max}
24	60	4400 ±	400	57 ± 3
24	80	6300 ±	600	56 ± 3
24	90	6900 ±	700	57 ± 3
22	100	6300 ±	600	58 ± 3
22	150	9000 ±	900	64 ± 3
22	300	10800 ±	1100	63 ± 3
22	1000	10900 ±	1100	64 ± 3
50	150	10100 ±	1000	61 ± 3
50	300	17100 ±	1700	67 ± 3
50	1000	34400 ±	3400	74 ± 4
68	300	15500 ±	1500	65 ± 3
68	1000	34200 ±	3400	72 ± 4

Taulukko 11

C₁₆TA-4-etoksi-Sal

T [°C] Konsentraatio [ppm]		Re _{max}		α _{max}
24	100	6000 ±	600	59 ± 3
24	150	9000 ±	900	58 ± 3
24	300	13200 ±	1300	68 ± 3
24	500	15700 ±	1600	66 ± 3
45	2000	45900 ±	4600	77 ± 4

Taulukko 12C₁₆TA-3-oksi-4-metyyli-bentsoaatti

T [°C] Konsentraatio (ppm)		Re _{max}		α _{max}
23	100	5800 ±	600	62 ± 3
23	150	6700 ±	700	60 ± 3
23	300	9400 ±	900	65 ± 3
23	1000	11700 ±	1200	65 ± 3
23	2000	17700 ±	1800	69 ± 4

Taulukko 13C₁₆TA-2-hydroksi-1-naftoaatti

T [°C] Konsentraatio (ppm)		Re _{max}		α _{max}
68	200	16000 ±	1600	67 ± 3
68	300	22100 ±	2200	70 ± 4
68	400	32800 ±	3300	72 ± 4
68	750	43400 ±	4300	72 ± 4
68	1000	60400 ±	6000	78 ± 4

Taulukko 14

C₁₆TA-3-hydroksi-2-naftoaatti

T [°C]	Konsentraatio [ppm]	Re _{max}	α _{max}
68	100	11000 ± 1200	59 ± 3
68	200	18800 ± 1900	68 ± 3
68	300	29700 ± 3000	72 ± 4
68	400	35300 ± 3500	75 ± 4
68	500	41700 ± 4200	75 ± 4
68	750	49800 ± 5000	77 ± 4
68	1000	59200 ± 6000	75 ± 4
80	200	14700 ± 1500	66 ± 3
80	300	21400 ± 2100	68 ± 3
80	400	29800 ± 3000	70 ± 4
80	500	35300 ± 3500	72 ± 4
80	750	48300 ± 4800	75 ± 4
80	1000	57000 ± 5700	75 ± 4
93	500	28000 ± 2800	77 ± 4
93	750	40000 ± 4000	79 ± 4
93	1000	52000 ± 5200	74 ± 4

Taulukko 15

Lämpötila 65°C, C₁₆TA-3-hydroksi-2-naftoaatti-konsentraatio: 200 ppm

Na ₂ CO ₃ -kons. [moolia/l]	pH	Re _{max}	α _{max}
1·10 ⁻⁴	7,6	18300 ± 1800	65 ± 3
2·10 ⁻⁴	10,1	19200 ± 1900	67 ± 3
4,24·10 ⁻⁴	10,3	20400 ± 2000	68 ± 3
5·10 ⁻³	10,8	19700 ± 2000	70 ± 4
0,05 *)	11,4	18100 ± 1800	68 ± 3
0,5 *)	11,7	15100 ± 1500	63 ± 3
NaOH-	10,6	20100 ± 2000	63 ± 3
lisäys	11,4	17300 ± 1700	65 ± 3

*) Liuokset sisälsivät vähäisiä määriä sakkaa.

Taulukko 16

C_nTA-3-hydroksi-2-naftoaatti + NaCl

C _n TA	T [°C]	Konsentraatio [ppm]	Re _{max}	α _{max}
C ₁₂ TA	45	2000	23200 ± 2300	47 ± 2
C ₁₄ TA	55	2000	52800 ± 5300	76 ± 2
C ₁₈ TA	90	300	21400 ± 2100	68 ± 3

C_nTA merkitsee kulloinkin [C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]⁺

Taulukko 17

Tensidi	Konsentraatio (ppm)	T °C	Re _{max}	α _{max}
C ₁₄ TA-3-klooribentsoaatti	2000	22	22700 ± 2300	71 ± 4
C ₁₄ TA-naftaliini-1-hydroksi-2-sulfonaatti	2000	22	23100 ± 2300	36 ± 2
C ₁₆ TA-4-metyyli-bentsoaatti	5000	22	25800 ± 2600	65 ± 3
C ₁₆ TA-3-nitro-bentsoaatti	5000	22	8600 ± 900	50 ± 3
C ₁₆ TA-naftaliini-1-hydroksi-2-sulfonaatti	2000	22	20300 ± 2000	69 ± 3

C_nTA merkitsee kulloinkin $C_n H_{2n+1} N(CH_3)_3^+$

Taulukko 18

Kestokoe käyttäen C₁₆TA-3-hydroksi-2-naftoaattia (640 ppm)

Aika /vrk/	Lämpötila (°C)	Re _{max}	α _{max}
0,01	84	727000	72 ± 4
4	85	740000	73 ± 4
5	84	732000	73 ± 4
6	90	773000	71 ± 4
7	90	773000	71 ± 4
10	90	769000	70 ± 4
12	90	765000	70 ± 4
14	90	729000	68 ± 3

Taulukko 19

Tensidi	T (°C)	Konsentraatio (ppm)	Re _{max}	α _{max}
C _{20/22} TA-salisylaatti	110	3000	5400 ± 500	44 ± 2
C ₁₈ TA-3-hydroksi-2-naftoaatti	110	1000	60600 ± 6100	70 ± 4
"	115	1000	42600 ± 4300	62 ± 3
C _{20/22} TA-3-hydroksi-2-naftoaatti	120	814	50200 ± 5000	60 ± 3
"	132	1000	34000 ± 3400	45 ± 2

C_nTA merkitsee kulloinkin $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+$

Taulukko 20C₁₆TA-2-fenolisulfonaatti

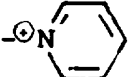
T [°C]	Konsentraatio [ppm]	Re _{max}	α _{max}
50	500	6700 ± 700	58 ± 3
50	750	8500 ± 900	60 ± 3
50	1500	16400 ± 1600	65 ± 3
65	3000	36600 ± 3700	71 ± 4

Taulukko 21Mittauslämpötila 55°C, C₁₆TA-2-fenolisulfonaatti-konsentraatio: 750 ppm

NaCl-konsentraatio [mol/l]	Re _{max}	α _{max}
5 · 10 ⁻⁵	7400 ± 700	65 ± 3
1 · 10 ⁻⁴	10100 ± 1000	64 ± 3
5 · 10 ⁻⁴	12200 ± 1200	67 ± 3
2,27 · 10 ⁻³	12100 ± 1200	71 ± 4
6 · 10 ⁻³	11600 ± 1200	44 ± 2
0,01	20200 ± 2000	70 ± 4
0,05	ei minkäänlaista kitkan vähenemistä	

Patenttivaatimus

Kaavan $R_1-K^{\oplus}A^{\ominus}$ mukaisten kvaternääristen ammoniumsuolojen käyttö virtauksen kiihdyttäjinä turbulenttisesti virtaavissa vesipitoisissa väliaineissa, jossa kaavassa R_1 on C_{12} - C_{26} -alkyyli;

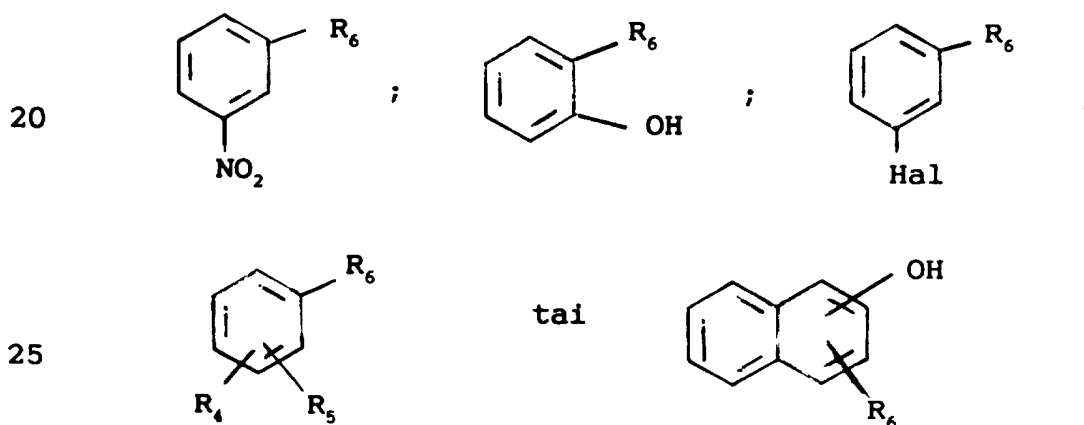
$K^{\oplus}$ on ryhmä  tai $-N^{\oplus}(R_2)_3$, jossa R_2 on C_1 - C_3 -

alkyyli, edullisesti metyyli; ja

$A^{\ominus}$ on anioni, jonka kaava on $R_3SO_3^{\ominus}$, jossa R_3 on C_6 - C_9 -alkyyli;

jolloin ryhmien R_1 ja R_3 hiiliatomien kokonaislukumäärä on vähintään 21;

tai $A^{\ominus}$ on anioni, jonka kaava on



joissa kaavoissa Hal on fluori, kloori, bromi tai jodi, R_4 on C_1 - C_5 -alkyyli tai C_1 - C_5 -alkoksi 3-, 4- tai 5-asemassa, R_5 on vety tai hydroksi 2- tai 3-asemassa, R_6 on $COO^{\ominus}$ tai $SO_3^{\ominus}$; sillä edellytyksellä, että $A^{\ominus}$ ei ole salisylaatti- tai m-halogeenibentsoaatti-ioni, kun $R_1-K^{\oplus}$ on C_{16} -alkyylipyridinium tai C_{16} -alkyyli-tri- C_1 - C_3 -alkyyliammonium.

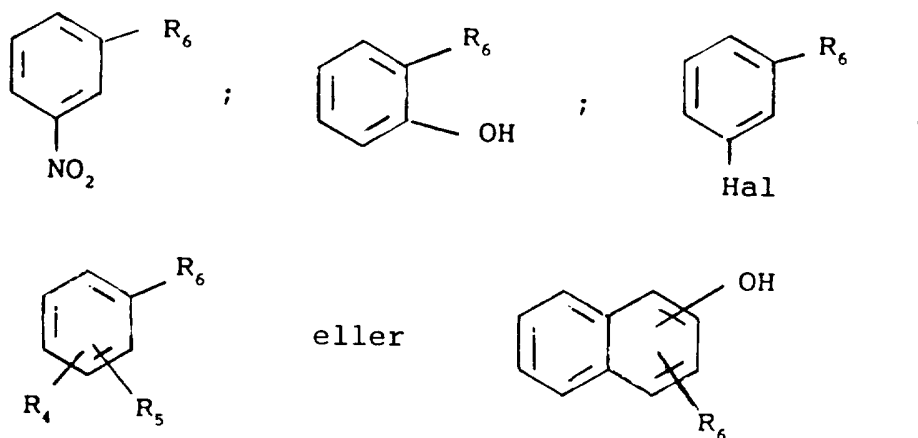
Patentkrav

Användning av kvartära ammoniumsalter med formeln
 $R_1-K^+A^\ominus$ såsom strömningsacceleratorer i turbulent strömmande
 5 vattenhaltiga medier,
 i vilken formel
 R_1 är C_{12} - C_{26} -alkyl;

$K^\oplus$ är en grupp $-\overset{\oplus}{N}$  eller $-\overset{\oplus}{N}(R_2)_3$, vari R_2 är C_1 - C_3 -

10 alkyl, företrädesvis metyl; och
 $A^\ominus$ är en anjon med formeln $R_3SO_3^\ominus$, vari R_3 är C_6 - C_9 -alkyl;
 varvid totalmängden av kolatomer i grupperna R_1 och R_3 är
 minst 21;

15 eller $A^\ominus$ är en anjon med formeln



i vilka formler Hal är fluor, klor, brom eller jod, R_4 är
 C_1 - C_5 -alkyl eller C_1 - C_5 -alkoxi i 3-, 4- eller 5-ställningen,
 30 R_5 är väte eller hydroxi i 2- eller 3-ställningen, R_6 är
 $COO^\ominus$ eller $SO_3^\ominus$; förutsatt, att $A^\ominus$ inte är salicylat- eller
 m-halogenbensoatjon då $R_1-K^\oplus$ är C_{16} -alkylpyridinium eller
 C_{16} -alkyl-tri- C_1 - C_3 -alkylammonium.

82685

